Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre IV:
Agrosphäre

Transport von Ethidimuron, Methabenzthiazuron und Wassertracern in einer Parabraunerde

Joachim Dressel

Jül-4162

Transport von Ethidimuron, Methabenzthiazuron und Wassertracern in einer Parabraunerde

Joachim Dressel

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4162
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre IV: Agrosphäre Jül-4162
D 98 (Diss., Bonn, Univ., 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Transport von Ethidimuron, Methabenzthiazuron und Wassertracern in einer Parabraunerde

Dipl.-Ing. sc. agr. Joachim Dressel

In einer typischen Parabraunerde aus Schwemmlöß (Jülich-Merzenhausen) wurden aufwendige Stofftransportexperimente durchgeführt, einerseits unter standardisierten Bedingungen in ungestörten Bodensäulen und andererseits unter natürlichen Witterungsbedingungen in 12 ungestört entnommenen Lysimetern (Profiltiefe 1,1 m) sowie auf einer circa 1 ha großen Fläche am Feldstandort (MRZ). Die Lysimeter waren bodeneben eingelassen, konnten über eine Siebplatte in eine Auffangwanne drainieren und ermöglichten so die quantitative Messung von Wasserfluß und Stofftransport. 6 Lysimeter waren direkt am Feldrand plaziert, 6 weitere etwa 10 km entfernt in der Forschungszentrum Jülich GmbH (IRA). In der Feldfläche wurden Wasserfluß und Stofftransport mit einer aktiven, kontinuierlichen Sickerwasserbeprobung durch je 30 Saugplatten a 0,06 m^2 mit bodentensionsgesteuertem Unterdruck in den Tiefen 0,4 m und 1,2 m erfaßt, die in fünf Schächten unter den ungestörten Boden installiert worden waren. Alle Versuchsglieder wurden bewuchsfrei gehalten, um den Einfluß von Pflanzen auf den Wasser-und Stofftransport auszuschließen. Insofern reflektieren die Ergebnisse nicht die für die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Praxis vorkommenden Bedingungen.

Im Versuchsverlauf wurden insgesamt vier Testsubstanzen eingesetzt. Die Feldfläche und die 12 Lysimeter erhielten eine Frühjahrsapplikation (03.03.1997) von 6,2 kg ha^{-1} Difluorbenzoesäure (DFB) sowie eine Herbstapplikation (13.11.1997) von 300 kg ha^{-1} Bromid, 1,4 kg ha^{-1} Ethidimuron (ETD) und 1,6 kg ha^{-1} Methabenzthiazuron (MBT). DFB und Bromid fungierten als Wassertracer, während die beiden Herbizidwirkstoffe ETD und MBT durch ihre mehr (ETD) oder weniger (MBT) ausgeprägte Persistenz im Boden eine längerfristige Beobachtung ihres Stofftransportes ermöglichten. Zusätzlich erlaubte ihre unterschiedlich starke Sorption an die Bodenmatrix eine differenzierte Betrachtung von Stofftransportphänomenen für Substanzen unterschiedlicher zu erwartender Verlagerungsgeschwindigkeiten. Der Wasser- und Wärmehaushalt des Bodens wurde durch Niederschlags- und Sickerwassermessungen sowie tiefenaufgelöste Bodenfeuchte-, Saugspannungs- und Bodentemperaturmessungen erfaßt.

Die Sickerwassermengen der Lysimeter an den beiden Standorten waren nahezu identisch, wobei am Standort MRZ 6,8 % weniger Niederschlag fiel. Die mittleren Sickerwassermengen der Saugplatten in 1,2 m Tiefe beliefen sich auf 67 % der Mengen in den Lysimetern. Die Bromid-Wiederfindungsraten zeigten dennoch im Mittel eine annähernd quantitative Erfassung des Wasserflusses an. Die Heterogenität der Sickerwassermengen war zwischen den einzelnen Saugplatten erheblich größer als die zwischen den einzelnen Lysimetern.

Sehr frühe Durchbrüche der applizierten Substanzen innerhalb der ersten Wochen nach Applikation (präferentieller Fluß) konnten in allen Systemen beobachtet werden, in den Perkolaten der Lysimeter jedoch ausgeprägter als in denen der Saugplatten in 1,2 m Tiefe. Die Perkolatkonzentrationen der Saugplatten in 0,4 m Tiefe zeigten keinen präferentiellen Fluß an, allerdings wies der Datensatz große Lücken auf. Alle ETD- und MBT-Austräge (<0,05 - 0,95 % in den verschiedenen Systemen) wurden wegen ihres Auftretens deutlich vor der aufgrund ihrer Sorptionseigenschaften erwarteten Ankunftszeit, größtenteils sogar vor Ausfluß eines Porenvolumens des Bodenwasservorrates, als präferentiell klassifiziert. Im ersten Versuchsjahr wurden für ETD Jahresmittelkonzentrationen von 3,3 (Lysimeter MRZ), 0,7 (Lysimeter IRA) und 0,14 $\mu g\ L^{-1}$ (Saugplatten 1,2 m Tiefe) gemessen, für MBT 2,8 (Lysimeter MRZ), 0,6 (Lysimeter IRA) und 0,05 $\mu g\ L^{-1}$ (Saugplatten 1,2 m Tiefe). Die Durchbruchskurven der Wassertracer DFB und Bromid wurden hingegen komplett (Lysimeter) beziehungsweise annähernd komplett (Saugplatten) erfaßt. DFB wurde in den Lysimeterperkolaten nur zu circa 53 % wiedergefunden. Wegen des wahrscheinlichen Abbaus im Boden kann es daher nicht als konservativer Wassertracer betrachtet werden. Die Tracer-Durchbruchskurven der einzelnen Saugplatten unterschieden sich stark voneinander.

Begleitend zu den Feld- und Lysimeterversuchen wurden Batch- und Bodensäulenversuche (4 Säulen, Durchmesser des Bodenkerns: 0,2 m, Länge: 0,4 m) zur Adsorption von ETD an den Oberboden der Parabraunerde durchgeführt. Adsorptionsisothermen von MBT sowie Informationen zum Abbau von MBT und ETD in der Parabraunerde lagen bereits in der Literatur vor. Der im Batchversuch bestimmte Adsorptionskoeffizient der Freundlich-Isotherme $K_{f,oc}$ betrug 27,7 L/kg, nahm jedoch während der drei Desorptionsschritte auf 144,8 L kg^{-1} zu. Im Bodensäulenversuch wurde mittels inverser Simulation der Durchbruchskurven ein durchschnittlicher $K_{f,oc}$ von 271,3 L kg^{-1} und eine ausgeprägte Kinetik der Sorption ermittelt. Eine gleichzeitige Schätzung des Sorptionskoeffizienten K_f und des Exponenten n^{-1} war jedoch nicht möglich, da die beiden Parameter hochkorreliert waren.

Simulationsrechnungen mit dem Verdunstungsmodell *Beklima* in Verbindung mit dem Wasser- und Stofftransportmodell *Hydrus* sowie dem Wasser- und Stofftransportmodell *Pelmo v3.0* und modellinterner Verdunstungsberechnung nach Haude konnten die Sickerwasserbildung der experimentellen Systeme annähernd (*Beklima/Hydrus*) beschreiben beziehungsweise überschätzten sie deutlich (*Pelmo*). Während *Hydrus* in der auf Porenvolumen normierten Darstellung eine gute Übereinstimmung mit den mittleren Bromid-Durchbruchskurven von Lysimetern und Saugplatten (1,2 m) aufwies, berechnete *Pelmo* verfrühte Substanzdurchbrüche. Unter Annahme einer Gleichgewichtssorption für ETD wurde der Durchbruch von ETD von beiden Modellen deutlich überschätzt. Bei Annahme der in den Bodensäulenversuchen ermittelten Sorptionskinetik berechnete *Hydrus* bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes keine Stoffausträge. Da *Hydrus* präferentiellen Stofftransport nicht vorhersagen kann, wird dieses Ergebnis durch die Messungen bestätigt.

Im Hinblick auf die Wirkstoffverlagerung im Boden lassen sich folgende Kernaussagen treffen:

- Die Adsorption von ETD wies eine deutliche Kinetik auf. Die vorhergesagte Verlagerung im Boden wurde hierdurch gegenüber Simulationen mit der in Batchversuchen ermittelten Adsorptionsisotherme deutlich verlangsamt.
- Alle gemessenen ETD- und MBT-Austräge wurden präferentiellem Fluß zugeordnet, der durch die Versuchsanlage ohne Pflanzenbewuchs wahrscheinlich sehr begünstigt wurde. Für MBT wurden in Lysimeteruntersuchungen im gleichen Boden und unter Bewuchs keine Hinweise auf derart ausgeprägten präferentiellen Fluß gefunden. Eine Verallgemeinerung der Ergebnisse auf Praxisbedingungen mit Bewuchs ist daher nicht statthaft.
- Die Beschreibung der aus den Messungen, insbesondere denen der Saugplatten, erkennbaren kleinräumigen Heterogenitäten in Wasserfluß und Stofftransport erfordert weitergehende Analysen, beispielsweise mit Hilfe mehrdimensionaler Simulationsmodelle.

Transport of Ethidimuron, Methabenzthiazuron and Watertracers in a Luvisol

Dipl.-Ing. sc. agr. Joachim Dressel

Extensive solute transport experiments were conducted in a typical Luvisol formed on alluvial loess (Jülich-Merzenhausen), under standardized conditions in undisturbed soil columns, under natural weather conditions in 12 undisturbed lysimeters (depth 1.1 m), and on a 1.1 ha field trial (MRZ). The lysimeters were placed level into soil buried sinks which allowed to collect the soil water percolating through their screen bottom and therefore quantify water flow and solute transport. 6 lysimeters were placed at the edge of the field trial and 6 in the Forschungszentrum Jülich GmbH (IRA). In the field trial water flow and solute transport was measured with an active, continuous sampling of the soil solution with 60 suction plates of 0.06 m^2 each. In 5 subsoil sampling pits the suction plates were installed beneath the undisturbed soil, 30 in a sampling depth of 0.4 m and 30 in a sampling depth of 1.2 m. The suction was automatically and continuously adjusted to soil tensiometer potential. To exclude the influence of a plant canopy on soil water flow and solute transport the lysimeters and the field trial were kept free of vegetation. Thus, the results of the experiments do not reflect realistic conditions for the use of plant protection products.

In the course of the experiments 4 test substances were applied to all plots with one spring application (03/03/1997) of approximately 6.2 kg ha^{-1} difluorobenzoic acid (DFB) and one autumn application (11/13/1997) of 300 kg ha^{-1} bromide as potassium bromide, 1.4 kg ha^{-1} ethidimuron (ETD) and 1.6 kg ha^{-1} methabenzthiazuron (MBT). DFB and bromide were used as water tracers to follow water flow in soil. The more (ETD) or less (MBT) pronounced persistence of the herbicidal active ingredients ETD and MBT allowed the observation of transport through soil over a long period. Also, their different adsorption affinity to soil permitted to analyze solute transport phenomena for substances of different expected transport velocity. Measurements of precipitation and percolate volumes as well as soil moisture, suction and temperature in different depths provided the possibility to calculate soil water and energy balances.

Average percolate volumes of the two sets of lysimeters at the two different trial sites were almost identical, but on the trial site MRZ 10.1 % less precipitation were recorded, after a correction calculation still 6.8 % difference remained. The average percolate quantity of the suction plates in 1.2 m sampling depth amounted to 67 % of the lysimeters' leachate quantity. Nevertheless, the average bromide recovery indicated that the water flow was sampled almost quantitatively. The heterogeneity of percolate amounts of the suction plates was considerably higher than that of the lysimeters.

Very early breakthrough of the applied substances within the first weeks after application (preferential flow) was observed in all experimental systems, more pronounced in the lysimeters than in the suction plates in 1.2 m depth. However, no preferential flow was observed in the suction plates in 0.4 m depth, the corresponding dataset was rather incomplete though. Due to their early arrival in the leachate, for the most part before one eluted pore volume of soil water, all leached ETD and MBT amounts (<0.05 - 0.95 % in the different systems) were classified as preferential. In the first experimental year annual average ETD leachate concentrations of 3.3 (lysimeters MRZ), 0.7 (lysimeters IRA), and 0.14 μg L^{-1} (suction plates 1.2 m) were calculated, for MBT 2.8 (lysimeters MRZ), 0.6 (lysimeters IRA), and 0.05 μg L^{-1} (suction plates 1.2 m). However, the breakthrough curves for the water tracers DFB and bromide were almost complete (suction plates) or complete (lysimeters). DFB recovery in the lysimeter leachates amounted only to 53 %, most probably caused by degradation in soil. Therefore it cannot be considered a conservative tracer. Moreover, the breakthrough curves of the tracer showed great differences between the single suction plates.

To complement the field- and lysimeter trials the adsorption of ETD to the field topsoil was determined in batch equilibrium experiments as well as in experiments with 4 undisturbed soil columns with soil cores of 0.2 m diameter and 0.4 m length. Adsorption isotherms of MBT and information on the degradation of MBT and ETD in the Merzenhausen soil were already available in the literature.

The measured batch equilibrium adsorption coefficient of the Freundlich isotherm $K_{f,oc}$ was 27.7 L kg^{-1} and increased in each of the 3 desorption steps to 144.8 L kg^{-1} in the final step. Inverse simulations of the ETD breakthrough curves of the 4 soil column experiments yielded an average $K_{f,oc}$ of 271.3 L kg^{-1} and gave strong indications of a pronounced adsorption kinetic. A simultaneous estimation of the adsorption coefficient K_f and its corresponding Freundlich exponent n^{-1} was impossible since they were highly correlated.

Simulations with the evaporation model *Beklima* in combination with the water flow and solute transport model *Hydrus* revealed a fairly acceptable description of the soil hydrology whereas the water flow and solute transport model *Pelmo v3.0* with an internal evaporation calculation showed great overestimations of the leachate amounts. While the bromide breakthrough curves simulated with *Hydrus* were in good agreement with the measured curves of lysimeters and suction plates (1.2 m) when plotted against cumulated pore volumes, the corresponding *Pelmo* calculations revealed an earlier breakthrough. Under the assumption of equilibrium sorption of ETD to soil the breakthrough of ETD was clearly overestimated by both models. Assuming the adsorption kinetics derived from the soil column experiments the model *Hydrus* simulated no elution of ETD within the observation period. Since *Hydrus* is not able to predict preferential flow this result is confirmed by the measurements.

With special reference to the translocation of the two active ingredients the following key messages could be gained:

- The adsorption of ETD to soil showed a pronounced kinetic behavior that slowed down its movement in soil in comparison to the expected displacement velocity.
- All measured ETD and MBT concentrations were assigned to preferential flow, a process that was presumably intensified by the experimental conditions without plant cover. Lysimeter trials with MBT in the same soil conducted under good agricultural practice including growing of regular crops did not give evidence of pronounced preferential flow processes. An extrapolation of the obtained results to realistic situations for plant protection products is therefore not allowed.
- The description of small scale heterogeneity of water flow and solute transport, especially obvious from the data of the suction plates, requires further analyses, e.g. using multidimensional simulation models.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **IX**

Tabellenverzeichnis **XIII**

Abkürzungen und Formelzeichen **XV**

Vorwort und Danksagung **XVII**

1 Einleitung **1**
1.1 Problemstellung . . . 1
1.1.1 Pflanzenschutz und Grundwasserschutz . . . 1
1.1.2 Lysimeter . . . 1
1.2 Wasser- und Stofftransport in Böden . . . 3
1.2.1 Wasserfluß . . . 3
1.2.2 Stofftransport . . . 5
1.2.3 Konservative Tracer . . . 11
1.3 Stofftransportversuche in Böden . . . 13
1.3.1 Räumliche Variabilität . . . 13
1.3.2 Skalen . . . 14
1.3.3 Stofftransportversuche in Feldböden . . . 14
1.3.4 Fazit . . . 22
1.4 FELS-Studie . . . 25
1.4.1 Gesamtkonzept: Skalenübergreifende Experimente . . . 25
1.4.2 Zielsetzung der Arbeit . . . 26
1.4.3 Standorte Merzenhausen und Forschungszentrum Jülich . . . 27
1.4.4 Testsubstanzen . . . 29

2 Abbau und Sorption der Testsubstanzen **39**
2.1 Abbau . . . 39
2.2 Sorption . . . 40
2.2.1 Batchversuche . . . 40
2.2.2 Säulenversuch . . . 41
2.3 Diskussion . . . 57
2.3.1 Säulenversuch . . . 57
2.3.2 Batchversuch versus Säulenversuch . . . 60
2.3.3 Fazit . . . 61

3 Feld- und Lysimeterexperimente 63
3.1 Experimentelle Durchführung . . . 63
3.1.1 Lysimeterversuch . . . 63
3.1.2 Feldversuch . . . 63
3.1.3 Applikation der Testsubstanzen . . . 76
3.1.4 Automatische Meßstationen für Wetter- und Bodenparameter . . . 79
3.2 Wasserhaushalt des Standorts . . . 94
3.2.1 Niederschlag . . . 94
3.2.2 Verdunstung . . . 97
3.2.3 Hydraulische Funktionen des Bodens . . . 106
3.2.4 Wassergehalt, Saugspannung sowie Temperatur des Bodens . . . 110
3.2.5 Sickerwasserbildung . . . 119
3.3 Stofftransport . . . 127
3.3.1 Wassertracer . . . 127
3.3.2 Wirkstoffe . . . 139
3.4 Diskussion . . . 156
3.4.1 Experimenteller Ansatz des Feldversuchs . . . 156
3.4.2 Konzept Saugplatte . . . 157
3.4.3 Wasserhaushalt des Standortes . . . 159
3.4.4 Stofftransport . . . 161

4 Modellierung von Lysimeter- und Feldversuch 165
4.1 Konzept . . . 165
4.2 Charakterisierung der Modelle . . . 165
4.2.1 Hydrus . . . 165
4.2.2 PELMO . . . 166
4.3 Szenarien und Parametrisierung . . . 167
4.3.1 Boden . . . 168
4.3.2 Sorption und Abbau . . . 169
4.3.3 Anfangs- und Randbedingungen . . . 170
4.3.4 Numerische Stabilität . . . 171
4.4 Wasser- und Wärmehaushalt . . . 174
4.4.1 Wassergehalt, Saugspannung sowie Temperatur des Bodens . . . 174
4.4.2 Sickerwasserbildung . . . 175
4.5 Simulation: Stofftransport . . . 178
4.5.1 Wassertracer . . . 178
4.5.2 Wirkstoffe . . . 184
4.6 Diskussion . . . 191
4.6.1 Berechnung des Wasserhaushaltes . . . 191
4.6.2 Simulation des Stofftransportes . . . 192

5 Zusammenfassung und Ausblick 195
5.1 Zusammenfassung . . . 195
5.2 Ausblick . . . 199

Literaturverzeichnis 203

Abbildungsverzeichnis

1.1 Lageplan des Versuchsfeldes und der Feld-Lysimeterstation auf der Parzelle *Im Brühl* in Jülich-Merzenhausen. 27
1.2 Geländemodell des Versuchsfeldes auf der Parzelle *Im Brühl* in Jülich-Merzenhausen 28
1.3 Angenommene Massenspektren des Tochterions von ETD und A-ETD . . 36

2.1 Entnahme der ungestörten Bodensäulen im Feld 42
2.2 Schematischer Aufbau der Laborsäulenanlage 43
2.3 Einzelteile der Edelstahl-Laborsäulenkonstruktion 44
2.4 Vorhersage der ETD-Durchbruchskurve in 4 Bodensäulen. 49
2.5 Durchbruchskurven von Bromid und ETD in 4 Bodensäulen 50
2.6 Gemessene und mit dem Modell Hydrus-1D angepaßte Durchbruchskurven von Bromid und ETD in 4 Bodensäulen (Ap-Horizont): Auftragung nach Porenvolumen. 51
2.7 Gemessene und mit dem Modell Hydrus-1D (Parameter n^{-1} fixiert auf 0.86) angepaßte Durchbruchskurven von Bromid und ETD in 4 Bodensäulen (Ap-Horizont): Auftragung nach Zeit. 53
2.8 Gemessene und mit dem Modell Hydrus-1D (Parameter n^{-1} fixiert auf 0.86) angepaßte Durchbruchskurven von Bromid und ETD in 4 Bodensäulen (Ap-Horizont): Auftragung nach Porenvolumen. 54
2.9 Tiefenprofile der ETD-Rückstände in 4 Bodensäulen 56

3.1 Einbau der Beprobungsnester in den Boden 66
3.2 Erstellung der radialen Tunnel für den Einbau keramischer Saugplatten . 67
3.3 Querschnitt durch ein Beprobungsnest 69
3.4 Beprobungsnest mit in die obere Galerieebene eingebauten Keramikplatten 70
3.5 Halterung der Keramikplatten 71
3.6 Funktion zur Berechnung des Soll-Unterdruckes in den Beprobungssystemen der Beprobungsnester 74
3.7 Einbau der Bodentemperatur- und TDR-Feuchtesensoren im Trench . . . 80
3.8 Anordnung der Bodentemperatur- und TDR-Feuchtesensoren im Trench . 80
3.9 Korrelationen von Niederschlag und Windgeschwindigkeit zwischen den Wetterstationen 83
3.10 Korrelationen von Lufttemperatur und Luftfeuchte zwischen den Wetterstationen 84
3.11 Korrelationen der Globalstrahlung zwischen den Wetterstationen IRA und MRZ 85

3.12 Kalibrierfunktionen für 2 TDR-Sondentypen 86
3.13 Kalibrierung der Perkolatmengenmessung des wägbaren Lysimeters am Standort IRA 89
3.14 Tagesniederschläge und Niederschlagsintensität für MRZ und IRA 94
3.15 Monatssummen des unkorrigierten Niederschlages für MRZ und IRA . . . 96
3.16 Hydraulische Funktionen aus direkten Feldmessungen mit Tensiometern und TDR 106
3.17 Hydraulische Funktionen aus Labormessungen 108
3.18 Abweichungen der Standortniederschläge sowie des Wassergehaltes der Lysimeter von dem des Trench (0,2-0,6 m Bodentiefe) 111
3.19 Abweichungen der Standortniederschläge sowie des Wassergehaltes der Lysimeter von dem des Trench (0,8-1,0 m Bodentiefe 112
3.20 Saugspannung und Wassergehaltes am Feldstandort MRZ 114
3.21 Globalstrahlung, Luft- und Bodentemperatur am Standort MRZ 116
3.22 Abweichungen der Bodentemperatur in den Lysimetern von der im Trench (0,05, 0,45, 0,80 m Bodentiefe) 117
3.23 Abweichungen der Bodentemperatur in den Lysimetern von der im Trench (0,20, 0,60, 1,00 m Bodentiefe) 118
3.24 Perkolatmengen der keramischen Platten und ihr Verhältnis zum Niederschlag 121
3.25 Perkolatmengen der keramischen Platten, Niederschlag und Evaporation (kumulativ) 122
3.26 Perkolatmengen der Lysimeter am Standort MRZ und ihr Verhältnis zum Niederschlag 124
3.27 Perkolatmengen der Lysimeter am Standort IRA und ihr Verhältnis zum Niederschlag 125
3.28 Häufigkeitsverteilung der normierten kumulierten Perkolatbildung der Saugplatten und Lysimeter 126
3.29 DFB-Konzentration im Perkolat der keramischen Platten 128
3.30 Bromid-Konzentration im Perkolat der keramischen Platten 129
3.31 Häufigkeitsverteilung der normierten DFB- und Bromid-Maximalkonzentrationen in den Perkolaten der Saugplatten und der Lysimeter 131
3.32 Häufigkeitsverteilung der normierten kumulierten DFB- und Bromidfrachten in den Perkolaten der Saugplatten und der Lysimeter 132
3.33 DFB- und Bromidkonzentrationen im Perkolat der Lysimeter am Standort MRZ 135
3.34 DFB- und Bromidkonzentrationen im Perkolat der Lysimeter am Standort IRA 136
3.35 Mittlere kumulative Fracht der beiden Tracer in Saugplatten und Lysimetern aufgetragen gegen die Sickerwassermenge in Porenvolumen 138
3.36 ETD-Konzentrationen im Perkolat der keramischen Platten 140
3.37 MBT-Konzentrationen im Perkolat der keramischen Platten 142
3.38 A-ETD-Konzentrationen im Perkolat der keramischen Platten 144
3.39 A-MBT-Konzentrationen im Perkolat der keramischen Platten 146
3.40 Konzentrationsverläufe der Testsubstanzen und Metaboliten im Perkolat der Lysimeter am Standort MRZ 148

3.41 Konzentrationsverläufe der Testsubstanzen und Metaboliten im Perkolat der Lysimeter am Standort IRA 150
3.42 Mittlere kumulative Fracht der beiden Wirkstoffe in Saugplatten und Lysimetern, aufgetragen gegen Sickerwassermenge in Porenvolumen 153

4.1 Bodentemperatur, Saugspannung und Wassergehalte in 0,4 m Bodentiefe: Messung versus Simulation 172
4.2 Bodentemperatur, Saugspannung und Wassergehalte in 1,0 m Bodentiefe: Messung versus Simulation 173
4.3 Kumulierte Sickerwassermengen in den Lysimetern und im Feld sowie Niederschlagsmengen 176
4.4 Gemessene und simulierte DFB-Konzentrationen in Lysimetern und Feld 179
4.5 Gemessene und simulierte Bromid-Konzentrationen in Lysimetern und Feld 180
4.6 Gemessene und simulierte kumulative Bromid- und DFB-Fracht in den Lysimetern in MRZ 181
4.7 Gemessene und simulierte kumulative Bromid- und DFB-Fracht in den Lysimetern am Standort IRA 181
4.8 Gemessene und simulierte kumulative Bromid- und DFB-Fracht im Feldversuch 184
4.9 Gemessene und simulierte ETD-Konzentrationen in den Lysimetern und im Feld sowie Niederschlagsmengen 185
4.10 Gemessene und simulierte ETD-Konzentrationen in den Lysimetern und im Feld sowie Niederschlagsmengen 186
4.11 Gemessene und simulierte MBT-Konzentrationen in den Lysimetern und im Feld sowie Niederschlagsmengen 187
4.12 Gemessene und simulierte kumulative ETD-Fracht in den Lysimetern in MRZ 188
4.13 Gemessene und simulierte kumulative ETD-Fracht in den Lysimetern am Standort IRA 188
4.14 Gemessene und simulierte kumulative ETD-Fracht im Feldversuch 190

Tabellenverzeichnis

1.1 Chemisch-physikalische Bodenparameter 28
1.2 Bodentextur der Parabraunerde 30
1.3 Chemisch-physikalische Eigenschaften von ETD 31
1.4 Chemisch-physikalische Eigenschaften von MBT 32
1.5 Chemisch-physikalische Eigenschaften von DFB 34
1.6 Chemisch-physikalische Eigenschaften von KBr 35
1.7 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von ETD, A-ETD, MBT und A-MBT 37

2.1 Abbauparameter von ETD und MBT 39
2.2 Sorptionsparameter für MBT und ETD 40
2.3 Kenndaten des Bodensäulenexperimentes 46
2.4 Parameter der Bromid-Durchbruchskurven in 4 Bodensäulen 47
2.5 Parameter der ETD-Durchbruchskurven in 4 Bodensäulen (Parameter n^{-1} frei) 48
2.6 Parameter der ETD-Durchbruchskurven in 4 Bodensäulen (Parameter n^{-1} fixiert auf 0.86) 52

3.1 Charakteristika der Lysimeter sowie die DFB-, $^{13/14}$C-ETD-, MBT- und Bromid-Applikationsmengen 64
3.2 Landwirtschaftliche Maßnahmen auf der Feldversuchsfläche Merzenhausen 65
3.3 Sorption von ETD und MBT sowie ihrer Hauptmetaboliten an der verwendeten Keramik 73
3.4 Initialbeläge von ETD, MBT und Bromid bei der Feldapplikation am 13.11.1997 77
3.5 Sensorausstattung der Wetterstationen 81
3.6 Parameter zur Ersetzung von Meßwerten für Windgeschwindigkeit, Lufttemperatur, Niederschlag und Globalstrahlung 83
3.7 Ergebnisse der Interpolation und Ersetzung fehlender Meßwerte der Wetterstationen 84
3.8 Mittlerer Windfehler des Niederschlages 90
3.9 Ergebnisse der Niederschlagskorrektur 92
3.10 Monatssummen der korrigierten und unkorrigierten Niederschlagsmessungen der Stationen MRZ, IRA und ASS 95
3.11 Monatliche Haudefaktoren zur Berechnung der täglichen potentiellen Verdunstung für Grasvegetation 99
3.12 Niederschlag sowie die Evaporationssummen für die angewandten Meß- und Schätzmethoden an den Standorten MRZ und IRA 104

3.13 Durchschnittliche jährliche Verdunstung im Raum Jülich: Literatur- sowie Meß- und Schätzergebnisse 104
3.14 Van-Genuchten-Parameter für die Merzenhausener Parabraunerde 107
3.15 Parameter des Mualem-van-Genuchten-Modells ($\theta_r = 0$) in 5 Tiefen der Parabraunerde Merzenhausen aus *Reinken* (2000a) 109
3.16 Mittlere Wassergehalte im Bodenprofil, daraus abgeleitete Porenvolumen sowie Wiederfindungsraten der Wassertracer 137
3.17 Maximalkonzentration und prozentualer Austrag aller Substanzen im Perkolat der Lysimeter am Standort MRZ. 149
3.18 Maximalkonzentration und prozentualer Austrag aller Substanzen im Perkolat der Lysimeter am Standort IRA. 151
3.19 Mittlere Stoffausträge von ETD und MBT sowie deren mittlere Jahresmittelkonzentration für das 1. Versuchsjahr. 152

4.1 Bodencharakterisierung in den Simulationsmodellen 168
4.2 Sorption und Abbau von ETD und MBT in der Simulation 169
4.3 Gemessene und simulierte Perkolatsummen in den Versuchsgliedern 175
4.4 Mittlere simulierte Wassergehalte im Bodenprofil und daraus abgeleitete Porenvolumen 182

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ADI	Acceptable daily intake, maximal tolerierbare Tagesaufnahme
amu	Atomic mass units, atomare Masseneinheiten
ASS	Abteilung für Sicherheit und Strahlenschutz
A-ETD	Desmethyl-Ethidimuron
A-MBT	Desmethyl-Methabenzthiazuron
CLT	Konvektiv-lognormale Transferfunktion
C_{org}	organischer Kohlenstoff
DFB	Difluorbenzoesäure
DOC	Dissolved organic carbon, gelöster organischer Kohlenstoff
DT_{50}	Disappearance Time, Zeit nach deren Ablauf 50% der applizierten Wirkstoffmenge analytisch nicht mehr nachweisbar sind.
EC_{50}	Konzentration, die bei 50% der Individuen Effekte zeitigt
ETD	Ethidimuron
EU	Europäische Union
FELS	*F*eld Lysim*e*ter *L*abor *S*imulation
HPLC	High performance liquid chromatography, Hochleistungsflüssigchromatographie
IRA	Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5: Radioagronomie
LC	Liquid chromatography, Flüssigchromatographie
LC/MS-MS	Analysensystem mit flüssigchromatographischer Trennung, massenspektrometrischer Fokussierung des Ionenstrahls und massenspektrometrischer Detektion
LC_{50}	Konzentration, die für 50% der Individuen letal ist
LD_{50}	Dosis, die für 50% der Individuen letal ist
LSC	Liquid Scintillation Counter (Flüssigkeits-Szintillationszähler)
MBT	Methabenzthiazuron
MRZ	Merzenhausen
MS	Massenspektrometrie, -meter
NOEC	No observable effect concentration. Konzentration, bei der keine Effekte beobachtbar sind.
WS	Wassersäule, verwendet als Druckeinheit

Formelzeichen

C	Konzentration [M L^{-3}]
C_w^r	volumengemittelte Konzentration in der Wasserphase [M L^{-3}]
D	Dispersionskoeffizient [-]
δ	Dispersivität [L]
γ	Abbaukonstante [T^{-1}]
H, h	hydraulische Höhe [L]
j_w	volumetrischer Wasserfluß [L T^{-1}]
K	hydraulische Leitfähigkeit [L T^{-1}]
K_0	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [L T^{-1}]
K_d	Verteilungskoeffizient zwischen adsorbierter und gelöster Stoffkonzentration ([L^3 M^{-3}])
K_f	Sorptionskonstante der Freundlich-Isotherme ([L^3 M^{-3}])
$K_{f,oc}$	Sorptionskonstante der Freundlich-Isotherme, normiert auf den C_{org}-Gehalt des Bodens ([L^3 M^{-3}])
P_e	Peclet-Zahl [-]
ϕ	Porosität [-]
R	Retardationsfaktor [-]
ρ_s	Lagerungsdichte des Bodens [M L^{-3}]
t	Zeit [T]
θ	volumetrischer Wassergehalt [-]
Θ	volumetrische Wassersättigung [-]
V	Porenwassergeschwindigkeit [L T^{-1}]
z	Länge, Distanz [L]

Vorwort und Danksagung

Vorwort

Diese Arbeit entstand als Teil eines großangelegten Projektes, der FELS-Studie des Institutes für Radioagronomie der Forschungszentrum Jülich GmbH. Das Kernprojekt, der experimentelle Vergleich des Stoff- beziehungsweise Pflanzenschutzmitteltransportes in 3 Versuchssystemen, wird von Herrn Dr. Thomas Pütz geleitet und wurde zunächst von 3 Doktoranden, Herrn Arndt Wüstemeyer, Herrn Ralf Kaiser und mir durchgeführt. Die vorgestellten Daten decken deshalb nur einen Teil des experimentellen Umfangs und der Laufzeit des Projektes ab. Deshalb wurde in dieser Arbeit auf die tabellarische Auflistung der vielen Wetter- und Analysendaten in Form eines Anhangs verzichtet. Herr Dr. Pütz plant, den gesamten Datensatz nach Beendigung des Gesamtprojektes zu veröffentlichen (Dr. Thomas Pütz, ICG-IV – Agrosphäre, 52425 Jülich, Deutschland, Telefon +49 2461 61 61 82, t.puetz@fz-juelich.de).

Dem Kernprojekt vorausgegangen waren in den 80er Jahren umfangreiche Arbeiten am Feldstandort Merzenhausen mit der Parabraunerde sowie mit der Testsubstanz Methabenzthiazuron.

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Fritz Führ danke ich sehr herzlich für die Überlassung des überaus interessanten Themas und die beständige Unterstützung während der Durchführung der Arbeit. Insbesondere danke ich ihm für die weitere Betreuung auch nach seiner Emeritierung.

Bei Herrn PD Dr. Gerd Welp bedanke ich mich für die kurzfristige Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Thomas Pütz danke ich für die engagierte Betreuung der Arbeit und seine enorme Unterstützung, die er mir auch nach meinem Weggang aus Jülich unverändert zukommen ließ.

Auch meinen beiden Mitdoktoranden, Herrn Dr. Arndt Wüstemeyer und Herrn Ralf Kaiser, statte ich den ihnen gebührenden Dank ab! Ohne sie wäre diese Arbeit in dieser Form nicht entstanden.

Die Bayer AG hat die FELS-Studie einerseits finanziell, andererseits auch personell bei der Planung, Betreuung und Durchführung stark gefördert. Stellvertretend möchte ich mich bei den Herren Dr. Björn Brumhard, Dr. Konrad Scholz, Dr. Helmut Schäfer und Dr. Herbert Sommer sowie Herrn Klaus Buchmüller bedanken.

Herr Weitz hat die Bewirtschaftungsmaßnahmen sowie die Feldapplikation der Testsubstanzen vorgenommen und sich weder durch unsere „Sonderwünsche“ noch durch die terminliche Unsicherheit beim Warten auf geeignetes Applikationswetter aus der Ruhe bringen lassen. Herzlichen Dank!

Vielen Dank auch an Roy Kasteel für die kritische Durchsicht des Modellierungs-Kapitels!

Allen Mitarbeitern des Institutes, allen voran Sabine Dohmen, Werner Mittelstaedt und Stephan Köppchen, sowie allen Lehrlingen, Praktikanten, Diplomanden und Mitdoktoranden danke ich herzlich für tatkräftige Mithilfe, Unterstützung, Diskussion und stete Hilfsbereitschaft.

Über das Institut hinaus stellt das Forschungszentrum Jülich eine exzellente Forschungsinfrastruktur zur Verfügung. Mein Dank gilt hier den Kollegen der Zentralwerkstätten, die auch ausgefallene Wünsche in bester Qualität erfüllten, Herrn Dr. Axel Knaps vom FZJ-Wetterturm, Herrn Michulitz von der zentralen Analytik sowie Herrn Prof. Dr. Harry Vereecken und seiner Gruppe für wertvolle Diskussionen und Hilfestellung bei Simulationsrechnungen.

Für die Bereitstellung des meteorologischen Modells BEKLIMA sowie einiger nicht selbst gemessener Wetterdaten wie Bewölkungsgrad bin ich Herrn Dr. Harald Braden zu großem Dank verpflichtet.

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

1.1.1 Pflanzenschutz und Grundwasserschutz

Chemischen Pflanzenschutz machten sich bereits die alten Griechen und Römer zunutze (*Smith und Secoy*, 1975). Seit Beginn des Aufblühens der Wissenschaft in Europa fand man —beginnend im Jahr 1650 mit der Salzwasserbeize (*Hoffmann et al.*, 1985)— immer wirksamere Methoden des chemischen Pflanzenschutzes. Erst als durch einerseits höhere und sicherere Erträge der Landwirtschaft der Hunger als Feind des Menschen an Bedeutung verlor, andererseits die eingesetzten Wirkstoffmengen zunahmen (Deutschland 1998: 33,6 kt $\approx$ 1,9 kg ha^{-1} landwirtschaftliche Nutzfläche (*Schmidt*, 2000)), begann man, über human- und ökotoxikologische Nebenwirkungen nachzudenken und regulierend einzugreifen. In Deutschland wurde mit dem Pflanzenschutzgesetz ab 1968 die Zulassungspflicht für Pflanzenschutzmittel geregelt. Die Folgegesetze von 1986 und 1998 spiegeln differenziert und detailliert die Gesamtentwicklung wider.

Da Pflanzenschutzmittel gezielt in die Umwelt ausgebracht werden und implizit auch Nichtzielorganismen und -kompartimente treffen (*Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft*, 2001), zählen sie heute zu den am umfassendsten untersuchten Chemikalien überhaupt. Während maximal zulässige Gehalte an Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Lebensmitteln seit 1966 in der Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung auf Basis toxikologischer Erkenntnisse geregelt sind, hat der Gesetzgeber für das bedeutendste Lebensmittel, Trinkwasser, einen politischen Grenzwert festgelegt (*Anonym*, 1980, 1991, 1990), der 0,1 μg L^{-1} für den Einzelwirkstoff und 0,5 μg L^{-1} für die Summe aller Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und ihre toxischen Hauptabbauprodukte beträgt und ab 2003 für alle Biozidprodukte gilt (*Schmitz*, 2001; *Anonym*, 2001). Dieser Grenzwert oder eine noch niedrigere toxikologisch begründete Konzentration findet Anwendung auf die in Deutschland vorwiegend verwendete Trinkwasserquelle, das Grundwasser, und ist daher Gegenstand der Prüfung im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel (*Winkler et al.*, 1999).

1.1.2 Lysimeter

Zum Nachweis, ob ein Wirkstoff ein Grundwassergefährdungspotential birgt, dient in Deutschland ein abgestuftes Vorgehen: Versickerungsberechnungen mit dem Simulationsmodell Pelmo v3.0 mit dem Bodenszenario Borstel und dem Wetterszenario Hamburg, Versickerungsexperimente im Feld oder Lysimeter (*Winkler et al.*, 1999; *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, 1990; *Schinkel*, 1991) sowie Grundwassermonitoringprogramme (*Aden et al.*, 2002). Während die Möglichkeit, Grundwassermonitoringprogramme als zulassungsbegleitende Auflage durchzuführen, erst in der

Novellierung des Pflanzenschutzgesetzes von 1998 (*Anonym*, 1998) eingeführt wurde, besteht mit Lysimeterstudien sowohl experimentell als auch im regulatorischen Umfeld reichhaltige Erfahrung, die 1992 und 1998 in Monographien umfassend dargestellt wurde (*Führ und Hance*, 1992; *Führ et al.*, 1998).

Eine Studie zum direkten Vergleich der realen Versickerung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen im Feld mit der in Lysimetern auf einem Sandboden ist bekannt (*Jene*, 1998b), jedoch waren die insgesamt applizierte Feldfläche sehr klein und die Witterungsverhältnisse zwischen Feld- und Lysimeterstandort recht unterschiedlich. Weiterhin wurde nur der Bodentyp (>70 % Sand) verwendet, der derzeit in Deutschland in Versickerungsstudien vorgeschrieben ist (*Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, 1990). Die FELS-Studie der Forschungszentrum Jülich GmbH, zu der die vorliegende Arbeit gehört, ergänzt diese Studie mit einer größeren Feldfläche, direkt benachbarten Versuchsgliedern und einem Boden der Bodenart schluffiger Lehm.

Der Begriff Lysimeter

Der Begriff Lysimeter —vom griechischen Wortstamm würde er als „Lösungsmesser“ übersetzt— wird in der Literatur auf verschiedene Weise verwendet, insbesondere für

- Saugkerzen („suction lysimeters“, zum Beispiel in *Steenhuis et al.* (1990)), mit denen per Unterdruck Bodenlösung gewonnen werden kann,
- annähernd waagrecht in Feldböden eingebrachte Sickerwassersammelplatten mit Sickerwasserabfluß („pan lysimeters“),
- für Bodenblöcke jedweder Größe, deren austretende Bodenlösung Untersuchungsgegenstand ist. Die Untersuchungen können bloße Mengenbestimmungen für hydrologische Zwecke sein (Wasserbilanz) oder Bestimmungen von Konzentration und Fracht von Stoffen (zum Beispiel Nähr- und Schadstoffe, DOC, Schwermetalle, human- oder phytopharmazeutische Wirkstoffe).

Der Begriff wird in dieser Arbeit ausschließlich im Sinne eines großen ($\geq$0,5 m^3) Bodenblockes verwendet, der unter Freilandbedingungen zu Stofftransportversuchen eingesetzt wird. Kleinere Blöcke, insbesondere bei Verwendung im Labor, werden als „Bodensäule“ bezeichnet.

Bedeutung im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel

Praxisgerechte, mindestens 2-jährige Lysimeterstudien im Freiland sind die von den deutschen Behörden bevorzugten experimentellen Untersuchungen zur Abschätzung der Grundwassergefährdung durch bestimmungsgemäßen und sachgerechten Einsatz von Pflanzenschutzmitteln (*Winkler et al.*, 1999). Die höchste mittlere Jahreskonzentration im Sickerwasser eines Lysimeters mit ungestörtem, 1 bis 1,3 m mächtigen Bodenkern mit $\geq$70 % Sand- und <10 % Tonanteil bei $\leq$1,5 % C_{org} dient als regulatorischer Endpunkt (*Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, 1990).

Die Vorlage von Feldversickerungsstudien ist in Deutschland jedoch ebenfalls möglich. Forschungsarbeiten zum Vergleich der Ergebnisse aus Lysimeterstudien mit den Werten

von Felduntersuchungen sind lediglich für einen Sandboden vorhanden (*Jene*, 1998b). Die FELS-Studie ergänzt den Kenntnisstand um Untersuchungen auf einem landwirtschaftlich hochrelevanten, da intensiv genutzten, strukturierten Boden, einer Parabraunerde aus Löß.

1.2 Wasser- und Stofftransport in Böden

1.2.1 Wasserfluß

Flußgesetz

Die Modellierung des Wasserflusses in porösen Medien ist die Basis der Modellierung des Stofftransportes. Aus Versuchen mit wassergesättigten vertikalen Sandsäulen leitete Darcy Mitte des 19. Jahrhunderts das nach ihm benannte Gesetz ab. Es drückt den Wasserfluß j_w aus in Abhängigkeit von der Wasserleitfähigkeit K des Mediums und dem hydraulischen Gradienten aus Druck (hydraulische Höhe ΔH) und der Distanz Δz, über die die Druckdifferenz am porösen Medium anliegt:

$$j_w = -K\frac{\Delta H}{\Delta z} \tag{1.1}$$

In ungesättigten porösen Medien ist die Wasserleitfähigkeit K eine Funktion seines volumetrischen Wassergehaltes θ (Wasserleitfähigkeitsfunktion), der seinerseits eine Funktion des Druckes in der Wasserphase ist, hier als hydraulische Höhe h (Wasserretentionsfunktion). Der konzeptionelle Ansatz führt unter Einbeziehung der gegenseitigen funktionalen Abhängigkeiten von K, θ und h, der sogenannten hydraulischen Eigenschaften oder hydraulischen Funktionen, zur Richards-Gleichung (*Roth*, 1996):

$$C_w\frac{\partial}{\partial t}h - \frac{\partial}{\partial z}\left[K(h)\left[\frac{\partial}{\partial z}h + 1\right]\right] = 0 \tag{1.2}$$

mit der spezifischen Bodenwasserkapazität

$$C_w := \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}h} \tag{1.3}$$

Mit dieser hochgradig nicht-linearen partiellen Differentialgleichung wird in sehr vielen Simulationsmodellen der Wasserfluß in einem zu definierenden Bodenvolumen beschrieben, der räumlich und zeitlich transient sein kann. In diesem Bodenvolumen werden die Zustandsvariablen des Bodens an festzulegenden Raumpunkten (räumliche Diskretisierung) zu bestimmten Zeiten (zeitliche Diskretisierung) berechnet. Zum Zeitpunkt 0 der Simulation muß der Wert aller Zustandsvariablen vorgegeben werden (Anfangsbedingungen). Ebenso muß definiert werden, welche Einflüsse von außerhalb auf die Zustandsvariablen im betrachteten Bodenvolumen einwirken (Randbedingungen).

Ein weiterer Ansatz zur Modellierung des Wasserflusses in Böden ist ein sogenanntes Kapazitätsmodell. Das Konzept basiert auf dem Begriff der Bodenwasserkapazität beziehungsweise Feldkapazität, die nach *Scheffer et al.* (1992) als der Wassergehalt eines Bodens ein bis zwei Tage nach länger anhaltenden Niederschlägen bezeichnet wird. Dies

wird in der deutschen Bodenkunde mit dem Volumenanteil der Bodenporen mit einem maximalen Porendurchmesser von circa 10 bis 50 μm beziehungsweise mit einem Druck in der Bodenwasserphase von -60 bis -300 cm Wassersäule (pF 1,8-2,5) in Verbindung gebracht. Andere Länder arbeiten mit anderen Definitionen. In den USA ist die Feldkapazität zum Beispiel als der Wassergehalt bei einer Saugspannung von 1/3 bar (-333 cm Wassersäule) definiert (*Scheffer et al.*, 1992).
Zur Abschätzung des pflanzenverfügbaren Wasservolumens eines Standortes ist der jeweilige Bezugspunkt Feldkapazität sicher geeignet. In den in diesem Abschnitt behandelten Simulationsmodellen wird dieses Konzept zur Vorhersage der Wasserbewegung im Boden herangezogen. Auch hier erfolgt eine räumliche Diskretisierung in Bodenschichten. Für jede Bodenschicht muß eine Feldkapazität vorgegeben werden. Ein Wasserflußereignis in die darunterliegende Schicht wird ausgelöst, wenn der Wassergehalt der betrachteten Schicht die Feldkapazität übersteigt. Damit ist klar, daß ein aufwärtsgerichteter Wasserstrom durch Austrocknung der Bodenoberfläche nicht vom Modell abgebildet werden kann. Der Vorteil dieser Modelle lag zu der Zeit ihrer Entwicklung in den relativ geringen Anforderungen an die Rechenleistung der Computer.

Beide Ansätze zur Beschreibung der Wasserbewegung im Boden erfordern eine gute Beschreibung des Bodens durch die gewählten Materialfunktionen (Wasserleitfähigkeitsfunktion und Wasserretentionsfunktion) beziehungsweise Materialkonstanten (Feldkapazität) für das gesamte betrachtete Bodenvolumen. Hier liegt eine Hauptschwierigkeit, denn Boden ist heterogen. Diese Tatsache wird jedoch beim Einsatz eindimensionaler Modelle vernachlässigt. Es können zwar meist unterschiedliche Parametersätze für die verschiedenen Bodentiefen angegeben werden. Die Auswirkungen einer Heterogenität der hydraulischen Eigenschaften innerhalb dieser Schichten können jedoch nicht implizit berücksichtigt werden.

Hydraulische Funktionen

Die Charakterisierung der hydraulischen Eigenschaften von Böden erfolgt in der klassischen Bodenkunde, die stark an pflanzenbaulichen Fragestellungen orientiert ist, durch die Angabe von Feldkapazität und permanentem Welkepunkt, in der modernen Bodenphysik mit zwei grundlegenden Materialfunktionen:

- Die Wasserretentionsfunktion (Saugspannungskurve, pF-WG-Kurve) beschreibt die gegenseitige Abhängigkeit des durch Adsorptions- und Kapillarkräfte bestimmten Anteils am Energiezustand des Bodenwassers (Matrixpotential) und des Bodenwassergehaltes. Prinzipiell läßt sich an dieser Funktion die Feldkapazität des jeweiligen Bodens ablesen, die als der Wassergehalt bei Saugspannungen von etwa 100 cm Wassersäule (pF 2) mit einem weiten Schwankungsbereich von 63 cm (pF 1,8) bis 300 cm (pF 2,5) angegeben wird (*Scheffer et al.*, 1992). Sie ist somit ein unscharfer Begriff, der zudem in verschiedenen Ländern unterschiedlich definiert ist. Der permanente Welkepunkt ist der Wassergehalt bei einer Saugspannung von 158,5 m Wassersäule (pF 4,2).

- Die Leitfähigkeitsfunktion beschreibt die Beziehung zwischen der Wasserleitfähigkeit und dem Wassergehalt des Bodens.

In der Literatur sind mehrere Modelle für die einzelnen Funktionen zu finden. Die Kopplung des Modells für die Wasserleitfähigkeit von *Mualem* (1976) mit einem Wasserretentionsmodell, die *van Genuchten* (1980) erstmals vorschlug, zum Mualem-Van-Genuchten-Modell (MVG) ist sehr verbreitet (*Roth*, 1996) und findet auch Anwendung in auf der Richardsgleichung basierenden Simulationsmodellen (zum Beispiel Swap, Hydrus). Deshalb wird die Darstellung im folgenden auf dieses Modell beschränkt. Die van-Genuchten-Parametrisierung der Wasserretention in der folgenden Form beschreibt die Wassersättigung Θ als Funktion der hydraulischen Höhe h:

$$\Theta(h) = [1 + [\alpha h]^n]^{-m} \tag{1.4}$$

wobei α, n und m positive Parameter sind. Für den Parameter m wird häufig folgende Abhängigkeit von n angenommen, die *van Genuchten* (1980) als Bedingung für eine analytische Lösung bei der Kopplung der Modelle von Mualem und van Genuchten fand:

$$m = 1 - \frac{1}{n} \tag{1.5}$$

Van Genuchten definiert die Beziehung der Wassersättigung Θ zum volumetrische Wassergehalt θ mit

$$\Theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \tag{1.6}$$

wobei θ_s der Sättigungswassergehalt und θ_r der Residualwassergehalt ist. θ_s sollte theoretisch der Porosität des Bodens entsprechen, ist in der Praxis durch eingeschlossene Luftblasen und andere Effekte meist kleiner. θ_r wird als stark adsorbiertes Wasser beschrieben.
Die Wasserleitfähigkeitsfunktion des MVG-Modells lautet

$$K(\Theta) = K_0 \Theta^\tau \left[1 - \left[1 - \Theta^{n/[n-1]}\right]^{1-1/n}\right]^2 \tag{1.7}$$

mit der Wasserleitfähigkeit K, der Wasserleitfähigkeit des wassergesättigten Bodens K_0 und dem freien Parameter τ.

1.2.2 Stofftransport

Roth (1996) zeigte für den konvektionsdominierten Stofftransport im Boden, daß für die Gültigkeit des meistverwendeten Stofftransportmodells, des Konvektions-Dispersions-Modells, eine Mindesttransportdistanz notwendig ist, die man *a priori* jedoch nicht kennt. Während dieser Transportdistanz führt die hydrodynamische Dispersion dazu, daß jedes Molekül der Stofffront das gesamte Geschwindigkeitsfeld der Moleküle erfährt (Durchmischung). Für Transportdistanzen, die deutlich kürzer sind, gilt die sogenannte stochastische Konvektion als Transportprozeß. Die stochastische Konvektion wird als Superposition des Stofftransportes durch ein Bündel einzelner Röhren mit jeweils unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten beschrieben. Ein Molekül erfährt also für die Transportdistanz nur die Fließgeschwindigkeit in seiner Röhre (Fließbahn), ohne daß es in eine

andere Fließbahn wechseln kann. In der vorliegenden Arbeit wurden Simulationsmodelle verwendet, die auf dem Konvektions-Dispersions-Modell basieren. Die Konvektions-Dispersions-Gleichung ist im folgenden für die volumengemittelte Substanzkonzentration in der Bodenlösung C_w^r mit linearer Gleichgewichtssorption und Substanzabbau erster Ordnung formuliert:

$$R\frac{\partial}{\partial t}C_w^r + V\frac{\partial}{\partial z}C_w^r - D\frac{\partial^2}{\partial z^2}C_w^r + \gamma C_w^r = 0 \tag{1.8}$$

mit

$$R := 1 + \frac{\rho_s K_d}{\theta} \tag{1.9}$$

Hierbei ist R der sogenannte Retardationsfaktor, $V = j_w\theta^{-1}$ die Porenwassergeschwindigkeit, D der Dispersionskoeffizient, γ die effektive Abbaukonstante, ρ_s die Lagerungsdichte des Bodens und K_d der Verteilungskoeffizient zwischen adsorbierter und gelöster Stoffkonzentration. Für nichtlineare Adsorption kann R als Funktion der Konzentration formuliert werden.
Da zur Durchmischung durch die hydrodynamische Dispersion (unterschiedlich schneller konvektiver Transport in verschiedenen Fließbahnen) konvektiver Stofftransport stattfinden muß, leitet sich eine bodenabhängige Transportdistanz L ab, in der jedes Molekül das Geschwindigkeitsfeld einmal durchwandern konnte. Demzufolge ist eine Mindesttransportdistanz $l \gg L$ zur Gültigkeit der Konvektions-Dispersions-Gleichung nötig. L ist nicht direkt meßbar, deshalb bringt man es mit einer Materialeigenschaft jedes Bodens, der sogenannten Dispersivität λ in Verbindung, die, ursprünglich für gesättigte Medien entwickelt (Grundwasserleiter) (*Pfannkuch*, 1963), meist als konstant angenommen wird.

$$\lambda = \frac{D}{V} \tag{1.10}$$

Für λ geben *Jury et al.* (1991) typische Werte von 0,5-2 cm für gepackte Laborbodensäulen und 5-20 cm im Feld an. *Beven et al.* (1993) stellte in einer Literaturübersicht gemessene Dispersivitäten in Bodensäulen (0,8 bis 13,9 cm) und Feldversuchen (1,7 cm bis 2,7 m) zusammen. *Roth* (1996) erhielt aus Experimenten Hinweise darauf, daß λ mit θ ansteigt, also nicht als konstant angenommen werden kann. Die Konvektions-Dispersions-Gleichung gilt für konvektionsdominierten Stofftransport. Als Maßzahl gilt hierfür die sogenannte Peclet-Zahl P_e, die für eine Gültigkeit der Konvektions-Dispersions-Gleichung deutlich größer als 1 sein muß:

$$P_e = \frac{Vl}{D} \tag{1.11}$$

Setzt man nun die unbekannte, nicht meßbare Länge L mit der Dispersivität λ gleich, ergibt sich folgende Forderung zur Gültigkeit der Konvektions-Dispersions-Gleichung:

$$P_e = \frac{l}{\lambda} \gg 1 \tag{1.12}$$

Diese Einleitung soll zeigen, daß man selbst für homogene poröse Medien keinesfalls von einer generellen Gültigkeit des mit dem Begriff Konvektion-Dispersion umschriebenen Stofftransportprozesses ausgehen kann. Legt man eine Dispersivität von 1 cm zugrunde und nimmt man an, daß der Bedingung $P_e \gg 1$ durch $P_e = 30$ genüge getan sei, muß

ein Stofftransportexperiment eine Mindesttransportstrecke von 30 cm aufweisen, um mit der Konvektions-Dispersions-Gleichung beschrieben werden zu können.
Für die Auswertung von Stofftransportexperimenten ist die Frage nach der Identifizierbarkeit eines Stofftransportprozesses und seiner Parameter entscheidend. Generell gilt, daß man sowohl das Konvektions-Dispersions-Modell als auch das Modell der stochastischen Konvektion gleich gut an eine in einer bestimmten Bodentiefe gemessene Durchbruchskurve anpassen kann. Extrapolationen auf andere Bodentiefen unterscheiden sich jedoch erheblich (*Roth*, 1996). Deshalb sind zur Prozeßidentifikation immer Durchbruchskurven aus mindestens zwei Tiefen erforderlich (*Jury und Sposito*, 1985) oder Durchbruchskurven aus einer Tiefe mit mindestens zwei unterschiedlichen Flußregimen.

Präferentieller Fluß

Der präferentielle Fluß oder englisch „preferential flow“ ist ein in der Literatur häufig gebrauchter Begriff für Stofftransportereignisse, bei denen ein Teil des applizierten Stoffes mit relativ geringen Wassermengen in sehr kurzer Zeit in größere Bodentiefen gelangen kann (*Jury et al.*, 1991). Ein weiteres Anzeichen von präferentiellem Fluß ist das zeitgleiche Auftreten von Stoffen unterschiedlicher Reaktivität im Sickerwasser nach Bodenpassage (*Kladivko et al.*, 1991). Der Begriff wird oft mit dem Begriff Makroporenfluß gleichgesetzt, der den Wasserfluß durch Risse beziehungsweise Wurzelkanäle und Regenwurmgänge umfaßt (*Lawes et al.* (1882) sprachen von „open channels“), der bei Wassersättigung des Bodens oder Niederschlagsereignissen, die die Infiltrationskapazität der Bodenmatrix übersteigen, auftritt. Böden mit niedriger Infiltrationskapazität und hoher Dichte an kontinuierlichen Makroporen, also schwerere, strukturierte Böden wie Lehme und Tone, sind demzufolge besonders anfällig für Makroporenfluß. Darüber hinaus gibt es zwei weitere wichtige Prozesse, die bevorzugte Fließbahnen *innerhalb* der Bodenmatrix generieren, ohne daß Extremereignisse erforderlich sind:

- Einerseits wird in vielen Farbtracerexperimenten, zum Beispiel von *Flury et al.* (1994), *Forrer* (1997) und *Reinken* (2000a), das sogenannte Fingering beobachtet, eine Teilung der Stoffinfiltrationsfront in mehrere, fingerförmige Ausläufer. Von verschiedenen Autoren (*Hill und Parlange*, 1972; *Glass und Steenhuis*, 1984; *Starr et al.*, 1986; *Glass et al.*, 1988, 1989a,b,c; *Baker und Hillel*, 1990; *Liu et al.*, 1994) wurde Fingering als ubiquitär auftretende Instabilität einer Infiltrationsfront identifiziert, die insbesondere an Textursprüngen von feinem zu gröberem Sand untersucht wurde. Die Langzeitstabilität der einmal gebildeten Finger konnte auf die Hysterese der Wasserretentionskurve zurückgeführt werden. Andere Autoren fanden als weitere Ursachen für die Entstehung von Fingering mangelnde Benetzbarkeit des Bodens (*Dekker und Ritsema*, 1995; *Ritsema und Dekker*, 1996; *Ritsema et al.*, 1997; *Bauters et al.*, 1998) beziehungsweise Luftdruckeffekte bei einer wassergesättigten Infiltrationsfront, durch die die Luft den Boden nicht verlassen kann (*White et al.*, 1976).
- Andererseits fanden *Kung* (1990a,b,c, 1993) sowie *Ju und Kung* (1997) den sogenannten Funnel Flow (Trichterfluß), der durch horizontale Ableitung versickernden Wassers an geneigten Grobsandlinsen im sandigen Lehm des Feldversuchs das

wasserdurchflossene Bodenvolumen in drei beziehungsweise sechs Metern Tiefe auf unter 10 % beziehungsweise unter 1 % reduzierte.

Neben den vielen Prozeßstudien über die Entstehung von präferentiellem Fluß wäre eine operative Definition wünschenswert, die die Bewertung von Durchbruchskurven und Tiefenverteilungen im Rahmen von Stofftransportversuchen erleichtert. *Lennartz* (1997) legt hierzu zur Klassifizierung von 58 Bodensäulenexperimenten fest, daß ein Experiment als durch präferentiellen Fluß dominiert gilt, wenn die Durchbruchskurve eines konservativen Tracers einen Konzentrationspeak vor 0,35 ausgeflossenen Porenvolumen aufweist. Eine alternative Bewertungsmethode könnte statt auf einem Konzentrationspeak auf dem aus der Durchbruchskurve berechneten Massenschwerpunkt basieren, der für einen konservativen Tracer theoretisch bei einem Porenvolumen liegen müßte. Jede Durchbruchskurve eines konservativen Tracers, die ihren Masseschwerpunkt im Rahmen der Meßgenauigkeit vor einer ausgeflossenen Perkolatmenge von einem Porenvolumen hat, würde dann als ‚präferentiell' klassifiziert werden. Dieses Verfahren ist bei sorbierenden Stoffen nicht anwendbar, da meist nur ein kleiner Teil der Stoffmasse präferentiell verlagert wird, die Durchbruchskurven aus Gründen begrenzter Versuchszeiten oft unvollständig bleiben und ein langes Tailing den Masseschwerpunkt erheblich beeinflußt. Ein weiteres Kriterium kann der im übernächsten Abschnitt vorgestellte Parameter des immobilen Wassergehaltes sein. Weicht dieser Parameter nach einer Parameteranpassung an eine Durchbruchskurve wesentlich von 0 ab, könnte man bereits von präferentiellem Fluß sprechen. *Lennartz* (2001) lehnt die Einbeziehung dieses physikalischen Nichtgleichgewichtsphänomens in die Definition von präferentiellem Fluß ab, da das Wasser hier durch die Bodenmatrix fließt und sorbierende Substanzen Zeit zur Interaktion mit der Bodenmatrix hätten.
Eine weitere Eigenschaft von präferentiellen Fluß-Phänomenen könnte zur Diagnose solcher Ereignisse herangezogen werden: Da es sich um sehr schnelle Prozesse handelt, hat die Sorption an die Bodenmatrix eine untergeordnete Bedeutung. Dies hat zur Folge, daß bei Ereignissen präferentiellen Flusses stark und schwach sorbierende Substanzen in ähnlichen Anteilen an der applizierten Menge verlagert werden, während sie beim Transport durch die Bodenmatrix chromatographisch aufgetrennt werden.
Alle Kriterien haben ihre Berechtigung, wobei das Kriterium von Lennartz von der tatsächlichen Form der Durchbruchskurve am unabhängigsten ist. Eine Durchbruchskurve eines konservativen Tracers, bei der zum Beispiel ein Peak bei 0,1 Porenvolumen eine Stoffmasse von 3 % aufweist, jedoch einen Masseschwepunkt bei einem Porenvolumen hat, würde nur nach diesem Kriterium als ‚präferentiell' eingestuft. Ein schmaler, symmetrischer und eingipfliger Peak bei 0,4 Porenvolumen würde hingegen fälschlicherweise als ‚nicht-präferentiell' eingestuft. Deshalb sollten verschiedene der genannten Kriterien zur Bewertung von potentiellen Ereignissen präferentiellen Flusses herangezogen werden.

Sorptionsisotherme

„Adsorption (or desorption) is the process by which a net accumulation (or loss) of a substance occurs at an interface between two phases" (*Sposito*, 1994). Fast jede Substanz geht mit der stationären Phase des Bodens Wechselwirkungen ein. Diese sind neben chemischen Reaktionen hauptsächlich physikalische Adsorptionsvorgänge. Es bildet sich

entsprechend der Affinität der Substanz zur Bodenmatrix beziehungsweise zur Bodenlösung ein Konzentrationsgleichgewicht aus, das man mit einer sogenannten Isotherme beschreibt. Im einfachsten Fall, der linearen Isotherme, wird dieses Gleichgewicht zwischen sorbierter Stoffkonzentration und Konzentration in der Bodenlösung über einen Proportionalitätsfaktor, den in Gleichung 1.9 bereits eingeführten Verteilungskoeffizienten K_d, charakterisiert und in der Regel durch eine Verteilung zwischen Boden und einer wässrigen $CaCl_2$-Lösung in einem Schüttelexperiment (Batchversuch) bestimmt. Im Unterschied zu natürlich gelagerten Böden sind hier alle überhaupt verfügbaren Sorptionsplätze durch die mit der Aufschlämmung des Bodens verbundene Zerstörung von Bodenaggregaten und die intensive Durchmischung von wässriger und fester Phase in kurzer Zeit für die sorbierenden Moleküle erreichbar. Unter Transportbedingungen befinden sich sicher nicht alle Sorptionsplätze in den Poren, die bei dem gerade vorliegenden Wassergehalt des Bodens bevorzugt von Bodenlösung durchströmt werden.

Offensichtlich haben nicht alle Sorptionsplätze im Boden die gleiche Affinität zu einer bestimmten Substanz, denn bei vielen Untersuchungen zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des bestimmten K_d-Wertes von der eingesetzten Stoffkonzentration, was zu einer nichtlinearen Isotherme führt. Bei Pflanzenschutzmittelwirkstoffen kann typischerweise eine Isotherme nach Freundlich verwendet werden:

$$C_{sorbiert} = K_f C_{gelöst}^{1/n} \tag{1.13}$$

mit der Sorptionskonstanten K_f und dem sogenannten Freundlich-Exponenten $1/n$. Für $1/n = 1$ ergibt sich eine lineare Sorptionsisotherme. Für $1/n \neq 1$ ergibt sich eine seltsame Einheit für K_f, was korrekterweise durch eine Überführung der Lösungskonzentration in eine dimensionslose Zahl durch Normierung auf eine beliebige Konzentration umgangen werden kann (*Roth*, 1996). Die in dieser Arbeit für K_f angegebene Einheit [L kg^{-1}] folgt weiten Teilen der Literatur und ist daher eher als Konvention denn als korrekte Einheit zu betrachten.

Viele organische Substanzen, darunter die meisten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, adsorbieren vorwiegend an der organischen Substanz des Bodens. Deshalb wird der Verteilungskoeffizient oft ausschließlich auf den C_{org}-Gehalt des Bodens bezogen und als K_{oc} bezeichnet. Zur in der Literatur nicht immer praktizierten klaren Trennung wird der C_{org}-normierte Freundlich-Koeffizient im folgenden $K_{f,oc}$ genannt, während K_{oc} der C_{org}-normierte Verteilungskoeffizient der linearen Isotherme sei. Die Normierung auf den C_{org}-Gehalt ist eine Methode, um auf andere Horizonte beziehungsweise andere Böden extrapolieren zu können, ist aber nicht immer verwendbar. Ändern sich die Substanzeigenschaften, wie zum Beispiel die Ladung des Moleküls mit dem pH-Wert, ist eine deutliche Abhängigkeit der Adsorptionseigenschaften und -parameter vom pH-Wert des jeweiligen Bodens zu erwarten. Außerdem sorbieren manche Substanzen offensichtlich vorwiegend an Tonmineralen wie zum Beispiel der Herbizidwirkstoff Thiazafluron (*Cox et al.*, 1994), was den Ansatz, den K_{oc}-Wert als substanzspezifische Konstante zu verwenden, ebenfalls in Frage stellt. Dennoch gilt, daß die Normierung von Sorptionskoeffizienten auf den C_{org}-Gehalt des Bodens für viele Pflanzenschutzmittelwirkstoffe die geeignetste Methode ist, die Substanz bezüglich ihres Verlagerungsverhaltens in verschiedenen Böden einzuschätzen.

Kinetik

Der Zeitraum des Nichtgleichgewichts vor der Gleichgewichtseinstellung kann als Sorptionskinetik (auch: chemisches Nichtgleichgewicht) mit vom Konzentrationsgradienten abhängiger Austauschgeschwindigkeit beschrieben werden, zum Beispiel als Kinetik erster Ordnung bei einer linearen Abhängigkeit. Im Batchversuch nimmt man an, daß sich das Gleichgewicht bei Sorptionsexperimenten mit Pflanzenschutzmittelwirkstoffen eingestellt hat, wenn sich die Stoffkonzentrationen in der wässrigen Phase durch Verlängerung der Schüttelzeit nur noch im Rahmen der Meßgenauigkeit ändern. Meist ist dies bereits nach wenigen Stunden der Fall, weshalb eine Sorptionskinetik meist als vernachlässigbar betrachtet wurde. *Chen und Wagenet* (1997) fanden jedoch in Batchexperimenten mit 1, 3, 24, 48, 115 und 237 Stunden für Atrazin eine beständig zunehmende Adsorption, deren Rate allerdings mit zunehmender Zeit sehr klein wurde. *Boesten und van der Pas* (1988) konnten die Adsorption und die Desorption von Cyanazin und Metribuzin in einem Batchexperiment sehr gut mit zwei Typen von Sorptionsplätzen beschreiben, die durch zwei Sorptionskinetiken —die eine auf der Zeitskala von Minuten, die andere auf der Zeitskala von Stunden— parametrisiert wurden. In natürlich gelagerten Böden ist die durchschnittliche Geschwindigkeit, mit der ein Molekül einen Sorptionsplatz erreicht, sicher geringer als im Schüttelversuch. Der Transport ins Innere eines Bodenaggregates oder der organischen Substanz geschieht vorwiegend auf dem Wege der Diffusion. Wenn diese Rate nahe 0 ist, sind einige Sorptionsplätze unter Transportbedingungen praktisch nicht verfügbar, wohingegen eine sehr große Rate eine annähernd sofortige Gleichgewichtseinstellung umschreibt.

Wenn man die Sorptionskinetik allgemeiner als Bewegung von Molekülen in Regionen mit einer sehr geringen Transportgeschwindigkeit bezeichnet, beobachtet man ein ähnliches Phänomen bei nichtsorbierenden Substanzen. Dies ist darin begründet, daß es im Boden Bereiche mit sehr geringen Porenwassergeschwindigkeiten gibt, deren Stoffaustausch mit den Bereichen der schnellen Wasserbewegung einer Kinetik unterliegt. Dies führte zur Einführung des Mobil-Immobil-Modells (*Coats und Smith*, 1964), in dem der Stofftransport in der immobilen Wasserphase allein durch molekulare Diffusion und in der mobilen Phase durch Konvektion und Dispersion beschrieben wird. Man bezeichnet dies auch als physikalisches Nichtgleichgewicht, dessen mathematische Beschreibung identisch ist mit der des chemischen Nichtgleichgewichts (*Nkedi-Kizza et al.*, 1984).

Bei der Umsetzung der Sorptionskinetik in Simulationsmodelle werden die vielen denkbaren Bodenkompartimente (zum Beispiel Aggregate, organische Substanz) üblicherweise zu einem Kompartiment zusammengefaßt, das durch zwei Parameter charakterisiert wird. Dies ist einerseits der Anteil der Sorptionsplätze des Kompartimentes mit Nichtgleichgewichtssorption an der Gesamtzahl der Sorptionsplätze und andererseits die Sorptionsrate, die die Geschwindigkeit der Sorption an Nichtgleichgewichtssorptionsplätze kennzeichnet (*Simunek et al.*, 1998a).

1.2.3 Konservative Tracer

Einführung

Da physikalische Bodeneigenschaften wie Dispersivität *a priori* nicht bekannt sind und auch nicht von sonstigen Bodeneigenschaften abgeleitet werden können, werden sie typischerweise durch Stofftransportexperimente in Bodensäulen unter kontrollierten Bedingungen oder im Feld gemessen. Ideal wäre eine Substanz, deren Moleküle exakt das Verhalten von Wassermolekülen zeigen (Wassertracer), wodurch aus der Durchbruchskurve auf die Transporteigenschaften des Bodens geschlossen werden kann. In der Realität treten alle gelösten Substanzen in eine Wechselwirkung mit der Bodenmatrix, die die Messung der physikalischen Transporteigenschaften überlagert, weshalb man zu Substanzen greift, deren Wechselwirkungen mit der Bodenmatrix sehr gering sind. Zur Beobachtung beziehungsweise Messung der Wasserbewegung eignet sich demzufolge eine Isotopenmarkierung des Wassers am besten, da derart markiertes Wasser ein bis auf Dichteeffekte aufgrund des veränderten Molekulargewichtes identisches Verhalten wie die natürliche Isotopenzusammensetzung des Wassers hat.
Da in mitteleuropäischen Böden der isoelektrischer Punkt meist bei niedrigen pH-Werten liegt und die Oberflächenladung der Bodenmatrix negativ ist, werden die in der Bodenlösung gut löslichen Anionen wie Nitrat, Chlorid oder Bromid nicht adsorbiert. Wenn sie sich nicht zu anderen Verbindungen umsetzen und geringe Umweltkonzentrationen aufweisen, eignen auch sie sich als Indikatorsubstanz für die Wasserbewegung im Boden, als sogenannte konservative Wassertracer.

Geeignete Substanzen

In der Praxis reicht oft die Laborausstattung für die Durchführung von Isotopenanalysen nicht aus. Bei den anionischen Substanzen treffen alle genannten Kriterien am ehesten auf Bromid zu, denn andere einwertige Anionen sind chemisch reaktiv (Nitrat, Fluorid, Jodid) oder weisen, zum Teil durch die praxisübliche Düngung von Ackerflächen, bereits hohe Konzentrationen im Boden auf (Chlorid). Da man für ausgefeiltere Experimente oft mehr als einen oder zwei konservative Tracer benötigt, wurden eine Reihe von Tracermethoden — zunächst im Grundwasser- und Oberflächenwasserbereich — auf ihre Eignung untersucht. *Davis et al.* (1980) nennen in ihrem Übersichtsartikel die Wassertemperatur, feste Partikel, Viren, Bakterien, Kationen (zum Beispiel Li^+, NH_4^+, K^+), chelatisierte Kationen, Stabilisotope (^2H, ^{13}C, ^{15}N, ^{18}O), Radioisotope (zum Beispiel ^3H, ^{32}P, ^{51}Cr, ^{60}Co, ^{82}Br, ^{85}Kr, ^{131}I, ^{198}Au), organische Farbstoffe (zum Beispiel Fluorescein, Eosin, Rhodamin WT, Lissamin FF) und Fluorkohlenwasserstoffe (zum Beispiel CCl_3F, CCl_2F_2, CBr_2F_2). Da viele Tracer entweder retardiert werden, teuer in Beschaffung beziehungsweise Analyse sind oder unter heutigen Umweltgesichtspunkten nicht für Feldversuche geeignet sind, bleiben laut *Davis et al.* (1980) allein stabilisotopenmarkiertes Wasser mit den oben genannten Einschränkungen sowie Anionen (Cl^-, Br^-, I^-) als prinzipiell geeignete konservative Wassertracer. Im Boden kommen Chlorid und Jodid meist nicht in Frage (siehe oben), weshalb man in den 80er Jahren organische Anionen evaluierte, speziell die fluorierten Benzoesäurederivate. Diese Verbindungen weisen auffallende Ähnlichkeit mit den Herbizidwirkstoffen 2,3,6-Trichlorbenzoesäure und Dicamba

auf, die von *Phillips* (1967) und *Pearson et al.* (1996b) im Boden als sehr mobil bezeichnet wurden, wobei 2,3,6-Trichlorbenzoesäure darüber hinaus auch sehr persistent im Boden sei. Die Adsorption von 2,3,5-Trichlorbenzoesäure an Boden wurde von *Hamaker und Thompson* (1972) als sehr gering bis nicht vorhanden bezeichnet.

Wassertracer in der Praxis

Die negative Oberflächenladung der Bodenmatrix führt in den meisten europäischen Böden zur Abstoßung der Anionen, so daß diese nie in Wasserschichten nahe der Grenzschicht Bodenlösung/Wasser vordringen (Anionenexklusion). Dieser von den Anionen nicht durchströmbare Anteil am Bodenwasser nimmt mit zunehmender Oberfläche je Volumeneinheit Boden zu und erlangt in fein texturierten Böden Relevanz für den Transport dieser Stoffe. Verschiedentlich wurde dieser Effekt in Stofftransportexperimenten durch eine beschleunigten Anionentransport gegenüber isotopenmarkiertem Wasser nachgewiesen (*McMahon und Thomas*, 1974; *Schulin et al.*, 1987b). Für Bromid konnte jedoch auch eine gegenüber Chlorid selektive Sorption an Ferrihydrit (*Brooks et al.*, 1998), ein häufig im Boden anzutreffendes, amorphes Eisenoxid (*Scheffer et al.*, 1992), beziehungsweise eine Retardation in stark verwittertem Sediment (*Seaman*, 1998) nachgewiesen werden, so daß Bromid nur mit einigen Einschränkungen als konservativer Tracer gelten kann. Doch auch Wasser tritt in chemische Wechselwirkung mit der Bodenmatrix. Einer der schnellsten Prozesse, der daher für die üblichen im Zeitmaßstab der Bodengenese sehr kurzfristigen Stofftransportexperimente relevant sein könnte, ist der Austausch von H^+- oder OH^--Ionen mit der Bodenmatrix, ihrem in verschiedenen Formen gebundenen Wasser und der Bodenluft. Für Tritium ist dieser Effekt nur beim Transport durch Tone nachweisbar, wird jedoch gegenüber anderen Faktoren des Wasserflusses als vernachlässigbar angesehen (*Stewart*, 1973). Für ^{18}O ist ein meßbarer Austauscheffekt auf dieser Zeitskala nicht zu erwarten (*O'Neil und Kharaka*, 1976). Ein gravierender Nachteil des isotopenmarkierten Wassers ist seine schwierige Handhabbarkeit bei Stofftransportversuchen im Feld, da es nach einer Pulsapplikation zu erheblichen Anteilen verdunsten kann, wenn es nicht sofort mittels Beregnung in den Boden eingespült und der Boden danach abgedeckt wird (*Matthess et al.*, 1978). Untersuchungen zur Evapotranspiration machen sich dies zunutze (*Walker et al.*, 1988; *Barnes und Walker*, 1989; *Walker und Brunel*, 1990; *Hsieh et al.*, 1998). Die Aussagekraft der Tracer über die Wasserbewegung im Boden nimmt stark ab, wenn die Versuche unter Pflanzenbewuchs durchgeführt werden, denn die Wurzelaufnahme läßt keine Zuordnung dieser Substanzmenge zu einer bestimmten Bodentiefe zu. Zudem läßt sich isotopenmarkiertes Wasser meist nur noch als Bilanzlücke erfassen, da es zum überwiegenden Anteil die Pflanze mit dem Transpirationsstrom wieder verläßt. Bromid hingegen wird in der Pflanze angereichert beziehungsweise kann über absterbende Pflanzenteile wieder auf die Bodenoberfläche gelangen, wie *Kung* (1990b,c) in einem Feldversuch unter Kartoffeln sowie *Reinken* (2000a) in einem Lysimeterversuch unter Schwarzbrache mit nachgebautem Mais feststellten. Der von Pflanzen aufgenommene Anteil (11-53%) kann jedoch prinzipiell in die Stoffbilanz einfließen.
Beim Einsatz in Feldversuchen ist eine Evaluierung der Tracer bezüglich ihrer toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften notwendig. Deuteriertes Wasser sollte sich

in der Toxizität/Ökotoxizität von leichtem Wasser nicht nennenswert unterscheiden, wohingegen tritiiertes Wasser aufgrund der Radioaktivität für Feldversuche nicht in Frage kommt. Angaben zu 2,6-Difluorbenzoesäure und Bromid sind dem Abschnitt 1.4.4 zu entnehmen.

1.3 Stofftransportversuche in Böden

Stofftransportversuche in Böden haben —bei sich wandelnden Zielen— eine lange Tradition. In der Landwirtschaft nutzten *Lawes* und *Gilbert* bereits früh (1843) drainierte Felder (*Rothamsted Research*, 2003) zur Bilanzierung von Pflanzennährstoffen in Effizienzversuchen. Die gleichen Ziele verfolgte *Fraas* mit Lysimetern (*von Liebig*, 1865). Seit die Bedeutung von Umwelt- und insbesondere Grundwasserschutz politisch umgesetzt wurde, liegen die Schwerpunkte der Stofftransportversuche bei der Gefährdungsabschätzung für Umweltchemikalien einerseits beziehungsweise bei grundlagenorintierten Prozeßstudien andererseits.

Methodisch ist man heute bezüglich der Versuchsanstellung prinzipiell kaum weiter als 1843: Je nach Forschungsziel werden Substanzen als Mischung oder in zeitlichen Abständen auf die Bodenoberfläche einer Bodensäule, eines Lysimeters oder eines Feldes ausgebracht und ihr Verbleib in Abhängigkeit von Randbedingungen (zum Beispiel Niederschlag/Beregnung) anhand einer Beprobung des Bodens, der Bodenlösung oder des das betrachtete Bodenvolumen verlassenden Sickerwassers, wenn möglich in hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung, beobachtet. Die Meßtechnik jedoch und ganz besonders die modellgestützte Versuchsauswertung hat sich über die Jahre erheblich verbessert. Für einige spezielle Versuchsanordnungen gilt die provokative Eingangsthese aufgrund dieses meßtechnischen Fortschrittes nicht mehr. So kann zum Beispiel mittels TDR die elektrische Leitfähigkeit des Bodens, mit elektrischer Widerstandstomographie der Transport geladener Moleküle hochauflösend und zerstörungsfrei gemessen werden sowie mit Hilfe von Positronen-Emissions-Tomographen (PET) der Transport eines Positronenstrahlers verfolgt werden. Für die grundlagenorientierten Prozeßstudien bedeuten diese Verfahren große Fortschritte. Allgemein anwendbar sind diese Verfahren hingegen nicht. Sie sind extrem aufwendig (PET) oder auf bestimmte Substanzklassen beschränkt oder für relevante Konzentrationsbereiche nicht empfindlich genug. Dennoch sind sie wertvolle Ergänzungen des eingangs beschriebenen experimentellen Instrumentariums.

1.3.1 Räumliche Variabilität

Die Erkenntnis, daß Wasserfluß- und Stofftransportprozesse in Böden sehr vielfältig sind und meist von der einfachen Vorstellung des eindimensionalen chromatographischen Transportes abweichen, hat zu aufwendigen Versuchsanordnungen geführt, die zeitlich und räumlich hochauflösende Meßwerte liefern, zum Beispiel ‚grid lysimeter' (*Andreini und Steenhuis*, 1990; *Reinken et al.*, 1998; *de Rooij und Stagnitti*, 2000), Bodensäulen mit räumlich hochauflösender Sickerwassergewinnung am unteren Rand. Andere Autoren führten klassische Bodensäulenexperimente in großer Anzahl durch (*Lennartz*, 1997; *Gupte et al.*, 1996), um einen Eindruck von der Heterogenität eines Bodens bezüglich des Stofftransportes zu bekommen. Innovativ waren in der letzten Dekade

- Farbtracerversuche in Verbindung mit Bildverarbeitung zur mehrdimensionalen Visualisierung der Fließwege von Wasser und sorbierendem Stoff (*Flury et al.*, 1994; *Natsch et al.*, 1996; *Forrer*, 1997),
- Multitracerversuche mit verschiedenen Applikationszeitpunkten oder einem Spektrum von Stoffeigenschaften zur Erfassung des Einflusses von unterschiedlich starker Sorption auf den Stofftransport (*Kung et al.*, 2000b) oder zur Erfassung zeitlicher Änderungen der Stofftransporteigenschaften von Böden (*Dressel*, 1995; *Kung et al.*, 2000a),
- der Einsatz von zerstörungsfreien Meßtechniken aus anderen Disziplinen wie Röntgen- oder Kernspintomographie (*Amin et al.*, 1999) (Messung von Wassergehalt und -fluß in Bodensäulen),
- Bodenradar (Ground Penetrating Radar, GPR) (*Kung und Donohue*, 1991; *Chanzy et al.*, 1996; *Weiler et al.*, 1998) und Messung des elektrischen Widerstandes (Resistivity) (*al Hagrey und Michaelsen*, 1999) in Verbindung mit bildgebenden Verfahren in Feldversuchen,
- sowie die Kombination möglichst vieler Meßmethoden, wie dies zum Beispiel *al Hagrey und Michaelsen* (1999) in einem Feld-Tracerversuch unter Einsatz von TDR, Tensiometern und bildhafter Darstellung des elektrischen Widerstandes (Resistivity Imaging) zeigten. *Inman et al.* (2002) stellten die Ergebnisse von Messungen elektromagnetischer Induktion (EMI), GPR und klassischer Bodencharakterisierung (Bohrkerne) gegenüber und identifizierten EMI und GPR als geeignete Techniken, um gezielt Beprobungen durchzuführen.

1.3.2 Skalen

Roth et al. (1999) sehen Boden als hierarchisches heterogenes Medium, das auf allen Skalenebenen von Millimetern bis Kilometern Strukturen zeigt, die Einfluß auf die Stofftransporteigenschaften haben. Das vorgestellte Konzept des „Scaleway“ beinhaltet, daß *a priori* unklar ist, wie man stofftransportrelevante Parameter (Materialeigenschaften *et cetera*) einer Skala aus denjenigen der nächstkleineren Skala ableitet.
In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von Bodensäulenversuchen (Skala 0,1 m, Laborskala) und Lysimetern (Skala 1 m, Lysimeterskala) mit Ergebnissen einer Feldversickerungsstudie (Skala 100 m, Feldskala) mit Hilfe von eindimensionalen Simulationsmodellen verglichen. Diese Zuordnung der Skalenbegriffe zu ihrer räumlichen Ausdehnung wurde willkürlich festgelegt. Die unterschiedlichen Skalen der Experimente wurden nicht explizit berücksichtigt, sondern waren ein Element der Fragestellung des Gesamtprojektes.

1.3.3 Stofftransportversuche in Feldböden

Feldversuche berücksichtigen implizit alle auf dieser Skala relevanten Umwelteinflüsse und liefern daher realitätsnahe Ergebnisse. Die Durchführung bringt einige experimentelle Unwägbarkeiten (Witterung, Diebstahl, Vandalismus) mit sich und ist mit erheblichem Aufwand verbunden. Zudem erschwert die Zahl und Variabilität der Einflußgrößen

eine prozeßorientierte Versuchsauswertung, die einen Transfer der Ergebnisse auf andere Standorte ermöglicht. Jeder Versuchsansteller muß sich je nach Fragestellung bezüglich Umfang und Art der durchzuführenden Experimente und Messungen beschränken. Im folgenden werden aus der Literatur bekannte, in Feldböden durchgeführte Stofftransportversuche vorgestellt, um anschließend die verwendeten Methoden und die erzielten Ergebnisse zusammenzuführen. Nur wenige Versuche erreichen von ihrer Größe her die Feldskala, jedoch tragen auch die kleinerskaligen Experimente wertvolle Informationen zu einem Gesamtbild des Stofftransportes in Böden bei. Sie zeigen die wichtigsten im Gebrauch befindlichen Beprobungsmethoden, die sich im wesentlichen dadurch unterscheiden, ob tatsächlich versickertes Wasser beprobt wird (Bestimmung der flußgemittelten Konzentration oder „flux concentration“) oder Boden oder Bodenwasser beprobt wird (Bestimmung der volumengemittelten Konzentration oder „resident concentration“). Eine Grundwasserkonzentration stellt bezüglich der Bodenpassage eine Art „flux concentration“ dar, ist in dem porösen System Grundwasserleiter, der eine andere Haupttransportrichtung hat, aber eine „resident concentration“.

Beprobung von Drainagesickerwässern

Drainierte Felder integrieren die räumliche Heterogenität und die Charakteristik des Feldbodens bezüglich präferentiellem Fluß (*Richard und Steenhuis*, 1988).

Steenhuis et al. (1990) verglichen die bewirtschaftungsabhängige Neigung eines tonigen Lehms zu präferentiellem Fluß auf 2 etwa 0,25 ha großen, in circa 0,8 m Tiefe drainierten Maisparzellen unter Einsatz von 3 Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (Carbofuran, Alachlor, Atrazin) und Bromid sowie, auf einer weiteren Parzelle, verschiedenen Farbtracern. Es wurde gezeigt, daß die Parzelle, die ohne Bodenbearbeitung bewirtschaftet wurde, präferentiellen Fluß zeigte, während die konventionell bewirtschaftete Parzelle — bedingt durch die Zerstörung von Wurm- und Wurzelgängen bei der Bodenbearbeitung— keinen präferentiellen Fluß zeigte.

Kladivko et al. (1991) untersuchten die Verlagerung von 6 Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (Atrazin, Cyanazin, Alachlor, Carbofuran, Terbufos, Chlorpyrifos) auf 7 ha eines in circa 0,75 m Tiefe drainierten schluffigen Lehms über 3 Jahre, ebenfalls unter Maisbewuchs. 4 der eingesetzten Wirkstoffe wurden gleichzeitig innerhalb der ersten 3 Wochen nachgewiesen, wobei die Konzentration die unterschiedlichen Sorptionskoeffizienten der Substanzen widerspiegelte. Die innerhalb der ersten 3 Wochen drainierte Wassermenge entsprach auf die drainierte Fläche bezogen weniger als 20 mm.

Radcliffe et al. (1996) führten auf je 0,04 ha eines in circa 1 m Tiefe drainierten sandigen Lehms auf 2 Teilflächen Stofftransportversuche mit Chlorid unter konstanter Beregnung durch. Die Autoren fanden unter diesen Bedingungen keine Hinweise auf präferentiellen Fluß. Jedoch zeigte sich durch Parameteranpassung an die Durchbruchskurve mittels eines Zweischicht-Transferfunktionenmodells für beide Teilflächen, daß circa 30 % des Bodenwassers immobil waren, also nicht am Stofftransport teilnahmen. In den begleitend durchgeführten Versuchen mit 38 ungestörten Bodensäulen (*Gupte et al.*, 1996), die zur Bewässerung überstaut wurden, wiesen die Bromid-Durchbruchskurven trotz ihrer ausgeprägten Heterogenität nicht auf präferentiellen Fluß hin. Durch Anfärbung des

Bodens mit Methylenblau konnten trotz im Oberboden vorhandener Makroporen präferentielle Fließwege erst im Bt1-Horizont (>45 cm Bodentiefe) identifiziert werden. Dort waren eher gewisse Bereiche der Bodenmatrix (auch wiederverfüllte, ehemalige Makroporen) angefärbt als die offenen Makroporen.

Lennartz et al. (1999) führten einen 4-jährigen Feldversuch (0,5 ha) mit insgesamt 3 Herbstapplikationen (25.11.91, 15.12.93, 07.11.94) des konservativen Tracers Bromid am Standort Bokhorst (Bodenart Lehm) sowie einen 1-jährigen Feldversuch (0,2 ha) am Standort Hohn (Applikation 22.11.91, Bodenart Sand) (*Wichtmann et al.*, 1998) durch. Nach jeder Applikation wurde das über das Drainagesystem abgeleitete Wasser mehrere Monate lang quantifiziert und analysiert. In Bokhorst wurden jeweils bis zum Ende der Dränperiode (Mai) in den 3 Jahren 71%, 52 % und 48 % des applizierten Bromid im Drainagewasser wiedergefunden, in Hohn waren es nur 33%. Im letzten Versuchsjahr in Bokhorst war die Bilanzierung der ausgetragenen Bromidfracht wegen noch vorhandener Bromid-Bodenrückstände von der Vorjahresapplikation unsicherer. An beiden Standorten konnte das Verhalten des Tracers mit einem auf Richards- und Konvektions-Dispersions-Gleichung basierenden Drainagemodell nicht nachvollzogen werden. In den 3 Versuchsjahren zeigte der Standort Bokhorst sehr unterschiedliche Abflußregime, jedoch konnte in allen 3 Versuchsjahren präferentieller Fluß festgestellt werden, woraufhin dem Feldstandort präferentieller Fluß als intrinsische Eigenschaft zugeschrieben wurde. Der Anteil am Gesamtstofftransport hänge jedoch stark von der zeitlichen Abfolge der Niederschlags- beziehungsweise Abflußereignisse insbesondere während der ersten 2 Monate nach Applikation ab. Mehr Zeit zwischen den ersten Abflußereignissen fördere die Equilibrierung der Substanzkonzentration zwischen Bodenmatrix und der präferentiellen Fließdomäne und verringere den Anteil des präferentiellen Flusses am Gesamtstofftransport.

Kung et al. (2000b) zeigten an 2 benachbarten, in 0,9 m Tiefe drainierten und ohne beziehungsweise mit Bodenbearbeitung bewirtschafteten 0,12-ha-Parzellen (Horizonttexturen von Ton bis zu kiesigem Sand), daß 2 bei 7,5 beziehunsweise 5 mm h^{-1} Beregnung (Dauer 7,5 h) nach 1,2 und 5,2 h applizierte Pulse aus konservativem Tracer (Bromid) und sorbierendem Farbstoff (Rhodamine WT) präferentiell verlagert wurden (Versuchsdauer 3 d). Ein Peak des nichtsorbierenden und des sorbierenden Tracers erreichte die Drainage jeweils gleichzeitig in 24 und 96 min nach der Applikation des ersten Pulses und 13 min nach der Applikation des zweiten Pulses. Präferentieller Fluß dominierte die erste Phase des in ein simuliertes Starkregenereignis applizierten Stoffpulses, bei der Parzelle ohne Bodenbearbeitung etwas ausgeprägter. Der Transport durch präferentielle Fließwege nimmt bei steigender Wassersättigung des Bodens stark zu.

Ähnliches berichteten *Kung et al.* (2000a) bei einem 10-tägigen Multitracerversuch auf einer 0,144 ha-Parzelle (schluffiger Lehm, Drainage in 0,75 bis 0,9 m Bodentiefe) mit 4 sequentiell applizierten konservativen Tracern, Bromid vor Beginn und 3 Fluorbenzoate 2, 4 und 6 h nach Beginn einer 10-h-Beregnung mit 3 mm h^{-1}. Die Wiederfindungen der 4 zuvor als konservativ getesteten Substanzen im Drainagewasser betrugen in der Reihenfolge ihrer Applikation 7, 14, 19 und 20%. Diese Werte deuten, auch bei vergleichsweise moderater Beregnung von 30 mm in 10 h, auf die Zunahme der Bedeutung präferentieller Fließwege für den Wasserfluß im Boden bei steigender Wassersättigung des Bodens hin.

Novak et al. (2001) verglichen die Austräge des Herbizidwirkstoffes Metolachlor auf 2 benachbarten, in 0,9 m Tiefe drainierten Parzellen (2,83 ha: schluffiger Lehm; 1,85 ha: Ton) in 2 Versuchsjahren unter natürlichem Niederschlag. Der erste Niederschlag fiel im ersten Jahr 8 d (9,8 mm) und im zweiten Jahr 11 d (2 mm) nach Applikation. In den nach unterdurchschnittlichen Niederschlägen auf beiden Flächen von Mai bis August insgesamt angefallenen, circa 20 mm Drainageabfluß im ersten beziehungsweise 13 (schluffiger Lehm) und 7 mm (Ton) im zweiten Versuchsjahr wurden Spitzenkonzentrationen von 19 und 172 μg L^{-1} (schluffiger Lehm) beziehungsweise 131 und 395 μg L^{-1} (Ton) gemessen. Die Gesamtausträge betrugen 0,08 und 0,18 % (schluffiger Lehm) beziehungsweise 0,59 und 0,41 % (Ton).

Beprobung des Bodens

Eine Reihe von Feldstudien sind bekannt, bei denen die Verlagerung der applizierten Substanzen im Boden einige Zeit nach Applikation durch eine intensive Beprobung des Bodens untersucht wurde. Experimentell wurde dies einerseits durch räumlich hochauflösende Entnahme von Bodenproben mit anschließender Extraktion und Analyse und andererseits durch Photographie und Bildauswertung nach Applikation eines Farbtracers durchgeführt. Zum Teil wurden beide Methoden kombiniert.

Jury et al. (1986) analysierten 36 beziehungsweise 19 bis in 3 m Bodentiefe reichende, auf einem 0,64 ha Versuchsfeld (lehmiger Sand) gewonnene Bodenkerne in 0,1 m-Segmenten auf Chlorid beziehungsweise Napropamid (Herbizidwirkstoff), nachdem die Substanzen praxisüblich appliziert und das Feld 2 Wochen lang allmorgendlich mit 20 mm, also insgesamt 280 mm beregnet worden war. Parallel wurden mit 36 am gleichen Standort ungestört entnommenen Laborbodensäulen Stofftransportversuche (Beregnung 40 mm d^{-1}) sowie mit zusätzlich an den 36 Entnahmestellen gewonnenen Bodenproben Adsorptionsisothermen bestimmt. Die in Säulen- und Batchversuchen ermittelten Sorptionskoeffizienten stimmten im Mittel sehr gut überein. Die Ergebnisse der beiden Methoden für die in direkter Nachbarschaft entnommenen Proben korrelierten jedoch nicht. Im Säulen- wie im Feldversuch wurde häufig ein der Hauptmasse vorauseilender Napropamid-Peak gefunden. Napropamid wurde unter den herrschenden kontinuierlichen Starkregenbedingungen zu mehr als 1 % bis in 1,5 m und vereinzelt bis in 1,8 m Tiefe verlagert. Das durchschnittliche Verhalten der Gesamtmasse war jedoch konsistent mit dem Verhalten bei angenommener Gleichgewichtssorption.

Bowman und Rice (1986a) führten auf einem 0,62 ha Versuchsfeld (sandiger Lehm) einen Multitracerversuch mit mehreren fluorierten Benzoesäurederivaten als konservative Tracer sowie dem herbiziden Wirkstoff Bromacil unter sehr intensiver (3 x 75 mm) Beregnung durch und analysierten die nach 56 d und 225 mm Beregnung an 98 Punkten in 0,3 m-Abschnitten bis auf 2,7 m Tiefe genommenen Bodenkerne auf die eingesetzten Substanzen. Nach einer Parameteranpassung der eindimensionalen Konvektions-Dispersionsgleichung an die Daten zeigte sich, daß circa 60 % des Bodenwassers immobil waren und nicht am Stofftransport teilnahmen und sich Bromacil trotz eines Retardationsfaktors von 1,8 gegenüber Pentafluorbenzoesäure schneller durch den Boden bewegt hatte, als man es mit der Konvektions-Dispersions-Gleichung für den konservativen Tracer vorhergesagt hätte.

Schulin et al. (1987a) applizierten auf 94 m^2 einer grasbewachsenen Fläche auf einem sehr steinigen Boden in 6-monatigem Abstand die beiden Tracersubstanzen Bromid und Chlorid und beprobten die Wand eines nach weiteren 6 Monaten eigens hierfür ausgehobenen Grabens intensiv bis in 2 bis 3 m Tiefe. Nach Abdeckung der Profilwand erfolgte nach 17 Monaten eine weitere Beprobung. In diesem grob texturierten Boden wurde eine relativ gleichmäßige Tiefenverlagerung beider Substanzen mit einer ausgeprägten horizontalen Umverteilung der Stoffmasse zu fingerähnlichen Strukturen gezeigt. Die Anpassung der Parameter der Konvektions-Dispersions-Gleichung an die feldgemittelte Tiefenverteilung beider Stoffe gelang sehr gut. Die sehr einfachen Modellansätze zur Vorhersage am zweiten Beprobungstermin versagten, da die jahreszeitlich schwankende Wasserbilanz im Versuchsverlauf nicht berücksichtigt wurde.

Flury et al. (1994) untersuchten die Neigung zur Ausbildung von präferentiellem Fluß bei Starkregen in 14 Böden: Sie applizierten auf je 2 unbepflanzte Parzellen (1,4×1,4 m) mit unterschiedlichem Anfangswassergehalt innerhalb von 8 h 40 mm einer Farbstofflösung. Die Farbmuster der jeweils 2 mit 0,2 m horizontalem Abstand in die Parzellen angeordneten Profilwände eines einen Tag nach der Applikation ausgehobenen Grabens wurden photographiert und manuell digitalisiert. Zusätzlich wurde mit derselben Methodik an 5 Standorten überstauende und nicht-überstauende Bewässerung verglichen. Die überstauende Bewässerung verursachte in jedem Fall eine tiefere Verlagerung des Farbstoffes. Je strukturierter der Boden war, desto ausgeprägter war die Verlagerung. Die Farbstoffverlagerung unter den simulierten Starkregenereignissen (40 mm d^{-1}) zeigte ähnliche Tendenzen: je strukturierter der Boden, desto tiefer die Farbstofffront.

Jabro et al. (1994) führten überstauende Doppelringinfiltrationsexperimente mit in 100 mm Wasser gelöstem Bromid an 9 Standorten (schluffiger Lehm) durch. Sie entnahmen je acht 0,8 m lange Bodenkerne, die in 0,2 m-Segmenten auf Bromid analysiert wurden. Sie fanden, daß die Größe der Massenbilanzlücke mit der gemessenen Infiltrationsrate des jeweiligen Experimentes korrelierte, und postulierten, daß bei zunehmenden Infiltrationsraten präferentieller Fluß durch Makroporen zunehmend relevant wurde. Im Durchschnitt konnte ein Modell, basierend auf der Konvektions-Dispersions-Gleichung, das Verhalten des Tracers jedoch recht gut beschreiben.

Flury et al. (1995) untersuchten die präferentielle Verlagerung von Bromid, Chlorid und 3 Herbizidwirkstoffen (Triasulfuron, Atrazin, Terbuthlyazin) auf je 6 Parzellen (1,4×1,4 m) an 2 Standorten (Bodenarten schluffiger Lehm und lehmiger Sand). Zur Einstellung verschiedener Anfangswassergehalte waren je 3 Parzellen eines Standortes einen Monat vor Versuchsbeginn abgedeckt worden. Beginnend einen Tag nach der Stoffapplikation wurden die Parzellen 1, 2 oder 3 Tage mit einer Rate von 30 mm d^{-1} beregnet und anschließend durch horizontale Entnahme von 0,1 m tiefen Bodenproben aus der Profilwand einer eigens ausgehobenen Grube beprobt. Der Farbstofftracer Brilliant Blue FCF wurde zur Reduktion der Gesamtprobenzahl verwendet, indem vorzugsweise gefärbtes Bodenmaterial beprobt wurde. Die Eindringtiefe der Stoffe nach den simulierten Starkniederschlagsereignissen war im schluffigen Lehm deutlich höher als im lehmigen Sand, der eine fast ideale Infiltrationsfront bildete. Ein hoher Anfangswassergehalt beschleunigte die offensichtlich präferentielle Stoffverlagerung im schluffigen Lehm gegenüber der trockeneren Variante. Die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe wurden im lehmigen Sand chromatographisch entsprechend ihrer K_{oc}-Werte aufgetrennt und drangen maximal 0,3 m

in den Boden ein, während sie im schluffigen Lehm bis in Tiefen von 1 m in geringen Anteilen der Gesamtmasse nachgewiesen werden konnten. Die Eindringtiefe und die Bodenkonzentrationen in der Tiefe nahmen tendenziell mit steigendem K_{oc} ab.

Ellsworth et al. (1996) beprobten einen 9 m^3-Block (2×2×2,25 m) eines 16 m^2-Feldexperimentes (sandiger Lehm) mit Saugkerzen und nach Versuchsende erschöpfend durch Aushub des Bodenvolumens. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten wurden die anionischen Tracer Chlorid, Bromid und Nitrat appliziert. Der Versuch dauerte 27 d unter konstanter Beregnung von 13 mm d^{-1}. Die Saugkerzenmethode (je 12 Saugkerzen in 0,25 und 0,65 m Tiefe) unterschätzte die Verlagerungsgeschwindigkeit gegenüber der Bodenbeprobungsmethode (9×9×22 Proben) deutlich, unter Umständen verursacht durch die circa 27 % geringere Wiederfindung, die bei der Bodenbeprobung bei circa 100 % lag. 18 % des Bodenwassers war immobil. Der Stofftransport konnte mit dem Convective Lognormal Transfer Function Modell (CLT) besser als mit dem Konvektions-Dispersions-Modell beschrieben werden.

Natsch et al. (1996) zeigten in einem fast identischen experimentellen Ansatz wie *Flury et al.* (1994), daß auf einem tonigen Lehm nach einem Starkregen (40 mm in 8 h) neben Bromid und Farbtracer auch Bakterien entlang von Makroporen bis in ≥1,5 m Bodentiefe verlagert wurden.

Forrer (1997) und *Kasteel* (1997) zeigten in einem prinzipiell ähnlichen Ansatz die Ausbreitung eines als schmalen Streifen applizierten Step-Pulses eines Farbtracers in Abhängigkeit von der Beregnungsintensität (5 und 25 mm d^{-1}) anhand von vertikalen Profil-Serienschnitten. Bei beiden Infiltrationsraten wurden fingerförmige Flußinstabilitäten gefunden, jedoch glich der Stofftransport bei der niedrigen Infiltrationsrate annähernd einer homogenen Infiltrationsfront, während der Stofftransport bei hoher Infiltrationsrate deutlich anzeigte, daß beträchtliche Stoffmassen, klar beeinflußt durch die Stauschicht Pflugsohle, präferentiell verlagert wurden.

Zander (1998) führte auf einem 0,86 ha großen Versuchsfeld (lehmiger Sand) einen Stofftransportversuch mit versetzter Applikation von Bromid und dem Herbizid Chlortoluron zu Wintergerste im Herbst durch (*Zander et al.*, 1999). Die Tiefenverlagerung von Bromid wurde einen Monat nach der Applikation durch Bodenprobenahmen in 0,1 m Segmenten an 26 Punkten eines 10×12 m-Beprobungsrasters bis in 1 m Tiefe bestimmt. Die Tiefenverlagerung von Chlortoluron wurde zu 4 Zeitpunkten (4, 33, 61 und 136 d nach Applikation) an 62 Punkten am ersten und an 30 Punkten an den folgenden Terminen bis in 0,1 m (4 d) beziehungsweise 0,3 m (33, 61 und 136 d) Tiefe (0,03 m Segmentdicke) untersucht. Sowohl bei Bromid als auch bei Chlortoluron zeigte sich eine große Variabilität in der Tiefenverlagerung. 33 d nach Applikation wurden an 9 Punkten Chlortoluron-Frachten von 0,5 bis 9 % (Durchschnitt: 2,4%) der Masse im jeweiligen Bohrkern unterhalb von 0,24 m festgestellt und mit präferentiellem Fluß begründet. Simulationen mit einer in Batchexperimenten bestimmten mittleren Adsorptionsisotherme überschätzte den Stofftransport. Eine Sorptionskinetik mit deutlich höheren Gleichgewichts-Sorptionskoeffizienten und deutlich längerer Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung wurde aufgrund der Feldmessungen und einem zweistufigen Sorptionsmodell festgestellt.

Wessolek et al. (2000) führten auf einem heterogenen (Sandkeile) lehmigen Sand einen Stofftransportversuch mit Bromid unter natürlichem Niederschlag durch (Applikations-

fläche 3×30 m). Nach 165 d Versuchsdauer und 255 mm Niederschlag wurde entlang des zentralen vertikalen Schnittes ein Graben ausgehoben, dessen Profilwand bis in 2 m Bodentiefe beprobt wurde, nachdem die Bodenstruktur abgezeichnet worden war. Die deutlich erkennbare horizontale Umverteilung der Stofffront zu fingerähnlichen Strukturen mit sporadisch tief verlagertem Bromid konnte durch eine 2-dimensionale Simulation mit transientem Wasserfluß und für beide Horizonte heterogenen Wassercharakteristiken des Bodens qualitativ nachgebildet werden (*Hammel et al.*, 1999).

Beprobung der Bodenlösung

In diesem Abschnitt sind Feldexperimente zusammengefaßt, die Stoffkonzentrationen in der Bodenlösung direkt durch Gewinnung mittels Unterdrucksonden oder indirekt durch Bestimmung der Änderung der Leitfähigkeit des Bodens ermittelten.

Biggar und Nielsen (1976) beprobten 240 auf 20 Parzellen eines 150-ha-Schlages in 6 Tiefen bis 1,8 m Tiefe verteilte Keramiksaugkerzen und analysierten die gewonnene Bodenlösung auf die mit 75 mm überstauender Beregnung ausgebrachten Substanzen Chlorid und Nitrat, während weiter überstauend bewässert wurde. Diese erste großskalige Studie stellte eine lognormale Verteilung der Porenwassergeschwindigkeit bei beträchtlicher Variabilität fest. Die gemessene Verlagerungsgeschwindigkeit stimmte mit der berechneten gut überein. Die Autoren schlossen, daß Punktmessungen an einer Drainage, mittels Saugkerzen, in Brunnen oder in Bodenproben erst nach statistischer Betrachtung größerer Anzahlen quantitative Aussagen liefern, Einzelmessungen also zu Fehleinschätzungen führen können.

Bowman und Rice (1986b) führten auf einer 37 m^2-Parzelle eines unbewachsenen tonigen Lehms ein 10-monatiges Multitracer-Stofftransportexperiment (Bromid und 4 Fluorbenzoesäuren) unter intermittierender, überstauender Bewässerung (100 mm pro Woche) durch. Die Bodenlösung wurde mit 28 Saugkerzen bis in 3 m Bodentiefe beprobt. Im Durchschnitt war die Tiefenverlagerung der Tracer um 60 % tiefer als vorhergesagt.

Butters et al. (1989) berichteten über eine Bromid-Translokationsstudie auf der Feldskala (0,64 ha, lehmiger Sand). Die Tiefenverlagerung wurde unter quasistationärer, ungesättigter Infiltration (15-25 mm jeden zweiten Tag) 9 Monate lang (circa 2500 mm Gesamtberegnung) durch je 16 Saugkerzen in 5 Tiefen von 0,3 bis 3 m sowie 6 Saugkerzen in 4,5 m Tiefe beobachtet. Nach weiteren 12 Monaten und 325 mm natürlichen Niederschlags wurden 6 Bodenproben bis zu 26 m Tiefe genommen. Eine große Heterogenität der Durchbruchskurven wurde festgestellt. Ein stochastisch-konvektives Modell (CLT) konnte die Tiefenverlagerung bis in 3 m Tiefe gut beschreiben. Es wurde jedoch ein Skaleneffekt beobachtet, denn der mittlere Stofftransport mit einer Transportdistanz > 3 m wurde durch die Konvektions-Dispersions-Gleichung beschrieben (*Butters und Jury*, 1989).

Hall et al. (1991) untersuchten auf einem schluffig-tonigen Lehm 5 Jahre lang Oberflächenabfluß und Versickerung von 4 Maisherbiziden (Wirkstoffe: Simazin, Atrazin, Cyanazin, Metolachlor) auf 2 Parzellen (je 0,26 ha), die ohne Bodenbearbeitung einerseits und mit konventioneller Bodenbearbeitung andererseits bewirtschaftet wurden. Die Versickerung wurde in 1,2 m Tiefe mit „pan-lysimeters“ gemessen (siehe Abschnitt 1.1.2, Seite 2). Der Bereich des Sickerwasseraustrags der Wirkstoffe lag bei <0,01 bis 1,05 %

(Variante mit konventioneller Bodenbearbeitung) und 0,05 bis 6,16 % (Variante ohne Bodenbearbeitung) der applizierten Menge. Generell bestimmten die gewonnene Perkolatmenge und die Zeit zwischen Applikation und Versickerungsereignis die gemessene Fracht.

Roth et al. (1991) beschrieben einen Chlorid-Feldversickerungsversuch auf einem gemüsebaulich genutzten Lehm, bei dem die Verlagerung bis 2,4 m Tiefe mit 110 in die Profilwand eines 12 m langen und 2,4 m tiefen Tunnels installierten Saugkerzen sowie der Wasserhaushalt mit 99 Tensiometern und 8 TDR-Sonden beobachtet wurden. Der Transport von Chlorid zeigte einen langsam wandernden Hauptpuls und mehrere vorauseilende, kleinere Pulse. Nach 13 d und 31 mm Niederschlag war ein Puls bereits in 2,2 m Tiefe, während der feldgemittelte Hauptpeak nach 147 und 853 mm erst 0,84 m erreicht hatte. Die gemittelte Tiefenverlagerung ohne Berücksichtigung der Peaks präferentiellen Flusses ließ sich mit dem eindimensionalen Konvektions-Dispersions-Modell beschreiben.

Schneider et al. (1992) (siehe auch *Schneider* (1995)) führten auf einem circa 1 ha großen Kartoffelschlag (lehmiger Sand) eine Feldversickerungsstudie mit 2 Herbizidwirkstoffen (Bentazon, Metobromuron) unter Einsatz eines im Feld installierten, überpflügbaren Lysimeters (Profiltiefe 1,5 m), 4 von einem Schacht beprobbarer Saugplatten (Durchmesser 220 mm, 0,5 bis 1,8 m Tiefe), 7 Monitoringbrunnen sowie regelmäßiger Bodenprobenahmen bis 3 m Tiefe durch. Nach circa 6 Wochen trat nach 38 mm Niederschlag im Lysimeterperkolat die maximal beobachtete Konzentration beider Wirkstoffe auf, in der Höhe abgestuft nach ihrem K_{oc}-Wert (Fracht: 0,05 und 0,01%).

Holden et al. (1995) charakterisierten Wasser- und Stoffffluß in einem freigegrabenen 5,4×3,4×1,2 m großen, beregneten (10 mm h^{-1}) Bodenblock mit je 54 horizontal eingebauten Tensiometern, TDR-Sonden und Saugkerzen und den Tracern Chlorid, Nitrat und Deuterium. 3 Typen von Durchbruchskurven wurden in allen Tiefen beobachtet: (I) Hoher, sehr früher Peak, (II) niedriger, langgezogener Peak, (III) Kombination aus (I) und (II).

Schlüter et al. (1996) führten auf zwei 9 m^2-Parzellen eine Herbstapplikation von Chlorid beziehungsweise Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat durch und beprobten beide Parzellen im Abstand von jeweils 2 Wochen für die Dauer von 6 Monaten mit je 36 Saugkerzen bis in 1,8 m Tiefe. Zusätzlich wurden alle 2 Monate 5 Bohrkerne von 1,5 m Länge gewonnen. Durch das für jeden Beprobungstermin vorgenommene Vereinigen der Proben einer Entnahmetiefe konnte zwar keine räumliche Heterogenität, jedoch ein mittleres Verhalten beobachtet werden. Die durch Saugkerzen und Bodenproben ermittelten Bodenlösungskonzentrationen von Chlorid, Bromid und Nitrat stimmten gut überein. Die gemessene Tiefenverlagerung eilt der mittels Konvektions-Dispersions-Modell simulierter jedoch etwas voraus und läßt einen Anteil immobilen Wassers vermuten.

Jene et al. (1996) und *Jene* (1998b) zeigten Ergebnisse eines Stofftransportversuches mit Bromid und einem Herbizidwirkstoff in 3 Feldparzellen (lehmiger Sand), deren Sickerwasser durch eine mit 218 Saugkerzen bestückte Stahlplatte (Saugboden) in 1,2 m Tiefe mit einer räumliche Auflösung von circa 0,03 m^2 beprobt wurde. Zusätzlich wurden direkt benachbart zu 3 Zeitpunkten je 20 Bodenkerne genommen, Sorptions- und Abbauversuche sowie Transportversuche mit Laborbodensäulen und Lysimetern durchgeführt. In allen

Transportversuchssystemen konnte präferentieller Fluß festgestellt werden, im Saugbodensystem zusätzlich eine klare räumliche Heterogenität, unter anderem durch einen Färbeversuch bestätigt. Die am Stofftransport teilnehmenden Bodenvolumina waren für die beiden Substanzen unterschiedlich und änderten sich je nach Flußrate des Bodenwassers. Transportzeit und Transformationsrate waren in des verschiedenen Fließwegen unterschiedlich.

Beprobung des Grundwassers

Isensee et al. (1990) und *Gish et al.* (1991) verglichen in 2 Publikationen zu demselben 3-jährigen Experiment den Einfluß der Bodenbearbeitung auf die Verlagerung von 4 Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (Atrazin, Alachlor, Cyanazin, Carbofuran) in das in 1,5-3 m Tiefe anstehende Grundwasser. Je 2 Parzellen auf einem mit 34 Monitoringbrunnen ausgestatteten 1,28 ha-Schlag (schluffiger Lehm) wurden mit konventioneller oder gänzlich ohne Bodenbearbeitung mit Mais bestellt. Besonders hohe Wirkstoffkonzentrationen konnten klar präferentiellen Fließereignissen nach ergiebigen Niederschlägen zugeordnet werden, insbesondere auf den Parzellen ohne Bodenbearbeitung oder wenn diese in der Nähe des Applikationstermins stattfanden.

Komor und Emerson (1994) führten je zwei 4-monatige Feldexperimente auf 10×10 m Parzellen an einem lehmigen-Sand- und einem sandigen-Lehm-Standort mit Bromid und Atrazin durch. Sowohl durch Grundwasserkonzentrationen (Grundwasserstand 4,7 m) als auch durch Bodenproben bis in 4,5 m Tiefe wurde präferentiellr Fluß für beide Substanzen nachgewiesen.

1.3.4 Fazit

Die beschriebenen Stofftransportversuche im Feld, nur wenige gehen über 0,1 ha hinaus, ergeben in der Zusammenschau trotz sehr unterschiedlicher Ansätze ein Bild, wie sich Stoffe in natürlich gelagerten Böden verhalten:

- Es ist eher die Regel als die Ausnahme, daß Teile des Bodenvolumens unter bestimmten Bedingungen nicht am Stofftransport teilnehmen und Stoffe schneller in die Tiefe verlagert werden, als man es mit der Modellannahme eindimensionalen, konvektiv-dispersiven Transportes erwarten würde.

- Präferentieller Fluß ist nicht nur in strukturierten, schweren Böden sondern auch in sandigen Böden anzutreffen, wohingegen ein chromatographischer, mit eindimensionalen Modellannahmen gut beschreibbarer Stofftransport eher auf sandigen Böden vorkommt.

- Die Größe des am Stofftransport teilnehmenden Bodenvolumens wird stark von der Geschwindigkeit des Wasserflusses (Niederschlagsintensität, Infiltrationsrate) bestimmt: Hohe Geschwindigkeiten bewirken, daß geringere Bodenvolumina den Hauptteil des Wasserflusses ableiten. Hohe Bodenwassergehalte zum Zeitpunkt der Applikation eines Stoffes verstärken diesen Effekt.

- Dieser beschleunigte Wasser- und Stofftransport durch Bodenbereiche mit hoher Wasserleitfähigkeit kann unterschiedliche Ursachen haben:

  - ein Teil des Porenwassers ist kaum mobil („dead-end“ Poren). Bei schnellem Transport ist der diffusive Stoffaustausch zwischen mobilem und immobilem Wasser nicht im Gleichgewicht (physikalisches Nichtgleichgewicht).
  - Böden haben sichtbare Strukturen: Makroporen (Wurm- und Wurzelgänge, Schrumpfrisse), Bodenaggregate, geneigte Schichtungen, Sand- oder Tonlinsen beziehunsweise -keile zeigen unterschiedliche Wasserleitfähigkeiten bei den herrschenden Flußraten. Insbesondere der Einfluß der Bodenbearbeitung (bei Bewirtschaftung ohne Bodenbearbeitung reichen durchgängige Wurmröhren von der Bodenoberfläche bis in größere Bodentiefen) auf präferentiellen Fluß ist deutlich.
  - Böden haben unsichtbare Strukturen: Heterogenitäten der Wasserleitfähigkeit, beispielsweise durch Hysterese der Wasserretentionskurve, oder andere kleinskalige Heterogenitäten.

- Viele Versuche wurden mit gegenüber natürlichen Verhältnissen deutlich erhöhten Flußraten (Beregnung, Überstau) durchgeführt, um mit geringem Aufwand oder in endlicher Zeit zu Ergebnissen zu gelangen oder um die präferentiellen Fließphänomene gezielt zu erzeugen. In der Realität ist davon auszugehen, daß bei starken Niederschlägen der im präferentiellen Fließweg verfügbare Stoffanteil beschleunigt verlagert wird. Bei reaktiven Stoffen, um die es sich bei den meisten Umweltchemikalien handelt, ist der Effekt umso kleiner, je mehr Zeit (Abbau, Diffusion in immobile Bereiche, kinetische Sorption) zur Wechselwirkung der Stoffe mit dem Boden vor dem präferentiellen Fließereignis vergangen ist. In den meisten Fällen bewegt sich der präferentiell verlagerte Massenanteil in der Größenordnung von <0,1 bis 1%, in Ausnahmefällen bis zu 5 % der applizierten Stoffmasse, wie *Flury* (1996) in einer Literaturübersicht zum Transport von Pflanzenschutzmitteln in Feldböden fand.

- Skala: Durch Superposition der durch viele lokale Messungen bestimmten, heterogenen Durchbruchskurven oder Konzentrations-Tiefenprofile konnte in vielen Fällen eine mittlere Feld-Durchbruchskurve beziehungsweise ein mittleres Konzentrations-Tiefenprofil errechnet werden, das mit einem eindimensionalen Modellansatz mit einer gegenüber den lokalen Parameteranpassungen höheren Dispersion beschreibbar war.

- Die Gültigkeit der Konvektions-Dispersions-Gleichung ist an eine bodenabhängige Mindesttransportdistanz geknüpft, unterhalb derer meist ein stochastisch-konvektiver Modellansatz besser zur Beschreibung des Stofftransportes geeignet ist. Diese Distanz kann nicht direkt gemessen werden.

- Trotz des Einsatzes verschiedener Beprobungstechniken konnte die Wiederfindung der applizierten Substanz im Bereich von 100 % nur in wenigen Versuchen erreicht werden. Versuche mit kleinskaligen Beprobungstechniken (Bohrkerne, Saugkerzen)

kommen nur mit einem großen beprobten Bodenvolumen, also vielen Wiederholungen, zu befriedigenden Ergebnissen. Deshalb werden Feldversuche oft unter möglichst kontrollierten Bedingungen als riesige Bodensäulenexperimente durchgeführt.

- Die Charakterisierung des Wasserflusses im Boden anhand von Zustandsgrößen (Wassergehalt, Saugspannung) und Randbedingungen (Nettoinfiltration) ist wesentliche Voraussetzung für eine prozeßnahe Modellierung beziehungsweise Parameterschätzung.

Für einen neu anzulegenden Feld-Stofftransportversuch galt, daß man nur mit einem sehr umfassenden Datensatz prozeßorientierte und unter natürlichen Bedingungen relevante Ergebnisse erzeugen kann. Hierzu gehört

- eine ausreichende, die Feldskala tatsächlich repräsentierende Größe der Versuchsfläche,
- Vermeidung von gegenüber der landwirschaftlichen Praxis überhöhten Infiltrationsraten,
- die genaue Charakterisierung des Feldstandortes, insbesondere des Bodens,
- der Einsatz mehrerer sich in ihren Eigenschaften unterscheidender Substanzen, möglichst zu mehreren Applikationsterminen. Zusätzlich sollte zu jedem Applikationstermin auch ein konservativer Tracer zur Erfassung der Wasserbewegung appliziert werden.
- die genaue Charakterisierung der Wechselwirkung der Substanzen mit dem Versuchsboden (Abbau, Sorption),
- die Messung von Durchbruchskurven und Konzentrations-Tiefenprofilen und/oder Konzentrations-Zeitreihen in Drainage- oder Grundwasser in großer räumlicher und zeitlicher Auflösung,
- die Charakterisierung des Wasserhaushaltes: *in situ* Messung meteorologischer Parameter, des Bodenwassergehaltes, der Bodensaugspannung, Labormessungen der Wassercharakteristik und ihrer Heterogenität,
- die Gewinnung von Zusatzinformation durch kleinerskalige Färbeversuche, geoelektrische und Georadarmessungen, Bodensäulentransportversuche, tomographische Verfahren zur Messung der Bodenstruktur.

Prozeßorientierte Messungen am Feldboden werden durch Pflanzenbewuchs erschwert. Pflanzen sind eine entscheidende Einflußgröße des Bodenwasserhaushaltes, die sich je nach Wachstumsphase des Pflanzenbestandes stark verändert. Die Messung dieser Einflußgröße ist sehr schwierig. Zudem umwachsen Pflanzenwurzeln Meßinstrumente (zum Beispiel Tensiometer) und machen deren Meßwerte unbrauchbar. Andererseits gehört Pflanzenbewuchs gerade aufgrund seines großen Einflusses auf das Gesamtsystem zu einem Versuch unter natürlichen Bedingungen. Dieser Widerspruch läßt sich nicht lösen,

in der Zielsetzung jedes Versuches muß der Schwerpunkt festgelegt werden, entweder auf möglichst genaue Messung von Wasser- und Stofftransportprozessen oder auf größtmögliche Realitätsnähe.

1.4 FELS-Studie

Die Zielsetzung der FELS-Studie war, mit dem Vergleich von Feld- und Lysimeterstudie einen Beitrag zur Validierung des Lysimeters als Instrument zur Risikoabschätzung bezüglich der von Umweltchemikalien und speziell Pflanzenschutzmitteln ausgehenden Grundwassergefährdung zu leisten sowie die wesentlichen Stofftransportprozesse meßtechnisch zu erfassen und mittels Computersimulation nachzuvollziehen. Der Begriff Grundwassergefährdung beinhaltet keine toxikologischen oder ökotoxikologischen Überlegungen, sondern bezieht sich auf den EU-weit geltenden Trinkwassergrenzwert (siehe Abschnitt 1.1), der in Deutschland und anderen EU-Mitgliedsländern auch auf Grundwasser angewendet wird.

Eine umfangreiche Erfahrung mit praxisnahen Lysimeterstudien, insbesondere mit der Parabraunerde vom Feldstandort Merzenhausen, war im durchführenden Institut für Radioagronomie (IRA), später integriert ins Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre der Forschungszentrum Jülich GmbH, vorhanden (zum Beispiel *Führ und Hance* (1992); *Führ et al.* (1998); *Dust* (1995); *Pütz* (1993); *Brumhard* (1991); *Kubiak* (1986); *Printz* (1995); *Minten* (1996)).

1.4.1 Gesamtkonzept: Skalenübergreifende Experimente

Auf der Parzelle „Im Brühl“ in Jülich-Merzenhausen (MRZ) wurde in direkter Nachbarschaft des bisherigen Lysimetergewinnungs-Standortes Merzenhausen (MRZ) ein 2 bis 3-jähriger, etwa 1 ha großer Feldversuch mit intensiver Bodenwasser- und Bodenbeprobung sowie eine Feld-Lysimeterstation (6 Einheiten) und ein Kleinparzellenversuch (3 Einheiten) mit ^{14}C-Umgangsgenehmigung durchgeführt (Abbildung 1.1). Das Konzept des Kleinparzellenversuchs war ursprünglich mit der Staatlichen Lehr- und Forschungsanstalt Neustadt/Weinstraße entwickelt worden und dort „field plot with grid suction base“ (*Jene*, 1998b) genannt. Weiterhin wurden 6 weitere Lysimeter in der Lysimeteranlage des IRA mit identischer Behandlung und Merzenhausener Boden geführt. Auf vorhandene, detaillierte Informationen zum Boden (Bodenansprache, Textur, bodenchemische Kenndaten, Wassercharakteristik und ihre Heterogenität (*Kaiser*, 1995; *Reinken*, 2000a)) sowie auf vorhandene Infrastruktur am Feldstandort (Spannungsversorgung aus öffentlichem Netz, Telefonanschluß) konnte so zurückgegriffen werden. Begleitende Untersuchungen im Labor (Sorption und Stofftransport (*Zetler*, 1998) sowie Abbau (*Wüstemeyer*, 2000) der Testsubstanzen, Tomographie (*Reinken et al.*, 1995a; *Reinken*, 2000a)), Lysimeter und Feld (Färbeversuche (*Reinken*, 2000a; *Waldispühl*, 1996)) ergänzten die Feld-, Lysimeter- und Kleinparzellenversuche. Demzufolge wurden experimentelle Untersuchungen auf mehreren Längenskalen, der Laborskala (0,1 m), der Lysimeterskala (1 m) sowie der Feldskala (100 m) vorgesehen. Die jeweiligen Ergebnisse sollten durch Simulationsrechnungen miteinander verglichen werden.

Als Testsubstanzen wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Metabolismusforschung und Rückstandsanalytik der Bayer AG (Monheim) die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Methabenzthiazuron und Ethidimuron identifiziert. Auswahlkriterien waren hier,

- daß die Substanzen in ausreichender Menge als Handelsprodukt (Feldversuch) und als radioaktiv markierter Wirkstoff (Lysimeter, Kleinparzellen) verfügbar waren,
- daß mit Methabenzthiazuron eine langjährige Erfahrung und gute Datenbasis in Feld- (*Kubiak*, 1986), Lysimeter- (*Pütz*, 1993; *Brumhard*, 1991) und Bodenabbauversuchen (*Brumhard*, 1991) vorhanden war,
- daß die Substanzen eine möglichst lange Bodenhalbwertszeit hatten, um über längere Zeit tatsächliche Verlagerung messen zu können und
- daß sich die Substanzen in ihren Sorptionseigenschaften deutlich unterschieden.

Zusätzlich wurde der konservative Tracer Bromid ausgewählt. Chlorid war auf den Versuchsgliedern aufgrund des bevorzugten Einsatzes chloridhaltiger Dünger (Zuckerrübenstandort) nicht einsetzbar. Für einen Vorversuch wurde der alternative konservative Tracer 2,6-Difluorbenzoesäure ausgewählt, mit dem es allerdings in der Literatur keine Erfahrung in Langzeitstudien, hingegen sehr wohl Ergebnisse von Bodenabbauversuchen gab (siehe Abschnitt 1.4.4).

1.4.2 Zielsetzung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sollte ein 2- bis 3-jähriger Feldversickerungsversuch auf einer Feldfläche von 1 ha mit den beiden unterschiedlich stark an Boden adsorbierenden Herbizidwirkstoffen Ethidimuron und Methabenzthiazuron sowie dem konservativen Tracer Bromid durchgeführt werden und mittels Computersimulation mit den Ergebnissen der anderen beiden Versuchsglieder verglichen werden, einem Lysimeterversuch mit 12 Lysimetern und einem Kleinparzellenversuch mit 3 Wiederholungen. Hierzu sollte eine Feldbeprobungseinrichtung für perkolierendes Bodenwasser geplant, installiert und betrieben werden. Da es sich um eine prozeßorientierte Studie handelt, wurde in den verschiedenen Versuchsgliedern bewußt auf Bewuchs verzichtet.

Zur Charakterisierung des Sorptionsverhaltens von Ethidimuron unter Transportbedingungen sollte eine Bodensäulenanlage gebaut und ein Experiment durchgeführt und mittels inverser Simulation ausgewertet werden.

Zur Simulation mit eindimensionalen Modellen war die Aufbereitung der im Laufe der Studie erhobenen wasserhaushaltsrelevanten Meßdaten sowie die Zusammenführung und kritische Evaluierung von den Feldboden oder die eingesetzten Substanzen charakterisierenden Daten (Wassercharakteristik, Sorption und Abbau der Testsubstanzen) aus älteren und aus parallel laufenden Arbeiten (*Wüstemeyer*, 2000; *Kaiser*, 2002, 1995; *Reinken*, 2000a; *Brumhard*, 1991; *Zetler*, 1998) Grundvoraussetzung. Das mit allen verfügbaren, unabhängig erhobenen Daten erzielte Simulationsergebnis sollte unter Berücksichtigung der unterschiedlichen unteren Randbedingungen der verschiedenen Versuchsglieder mit den experimentellen Befunden verglichen werden.

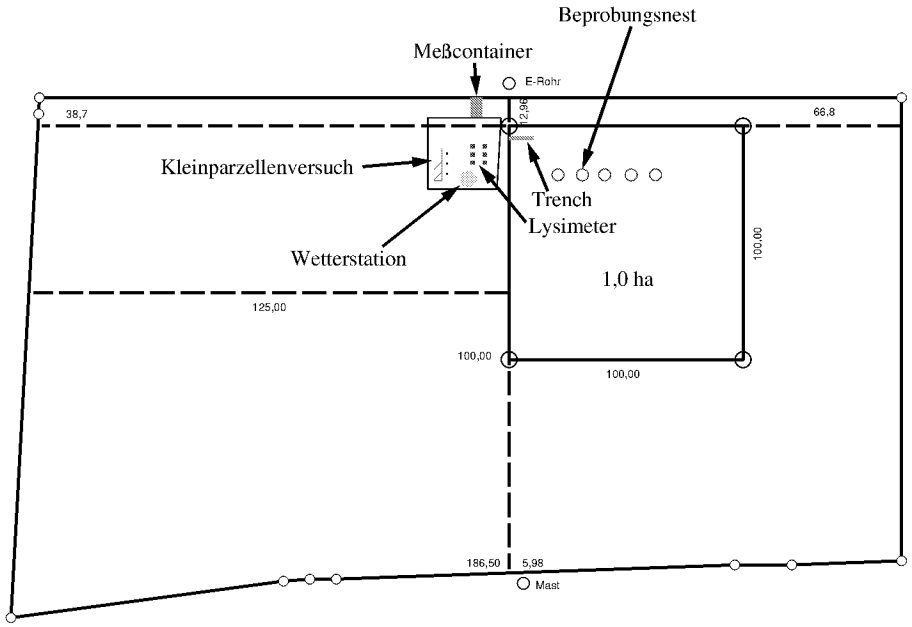


Abb. 1.1: Lageplan des Versuchsfeldes und der Feld-Lysimeterstation auf der Parzelle *Im Brühl* in Jülich-Merzenhausen.

1.4.3 Standorte Merzenhausen und Forschungszentrum Jülich

Für die vergleichenden Lysimeterexperimente zwischen den Standorten Merzenhausen und Forschungszentrum Jülich sind die Abweichungen im Witterungsgeschehen durch die Entfernung von circa 10 km und durch die Waldlage der Lysimeterstation im Forschungszentrum relevant. Die Bodenmonolithe der Lysimeter stammten allesamt aus direkter Nachbarschaft der Feldversuchsfläche. Die relevanten Witterungsparameter wurden an beiden Standorten gemessen und werden in Abschnitt 3.1.4 ab Seite 79 detailliert dargestellt.

Geologie

Die Versuchsfläche (1 ha) war Teil der Parzelle *Im Brühl* (7,5 ha) im Flurstück *Maulweg* der Gemarkung Jülich-Merzenhausen. Abbildung 1.1 ist eine Lageskizze der Fläche, die insbesondere auch die Lage der Versuchsglieder Beprobungsnester, Lysimeter und Kleinparzellen kennzeichnet. Zwei diagonal gegenüberliegende Eckpunkte der Parzelle sowie die geographische Höhe wurden von der Vermessungsabteilung des Forschungszentrums bestimmt: 6°17'46" östlicher Länge und 50°55'47" nördlicher Breite sowie 6°17'55" östlicher Länge 50°55'53" nördlicher Breite, 93 m über NN. Die Versuchfläche weist geringfügige Gefälle auf, die in Abbildung 1.2 auf Basis der Vermessungen als Geländemodell dargestellt sind. Die folgenden Angaben wurden der ausführlicheren Beschreibung von *Kaiser* (1995) entnommen: Das Ausgangsgestein der Bodenbildung an diesem Standort ist Löß, der den jüngsten Flugstaubablagerungen des Jungpleistozän während

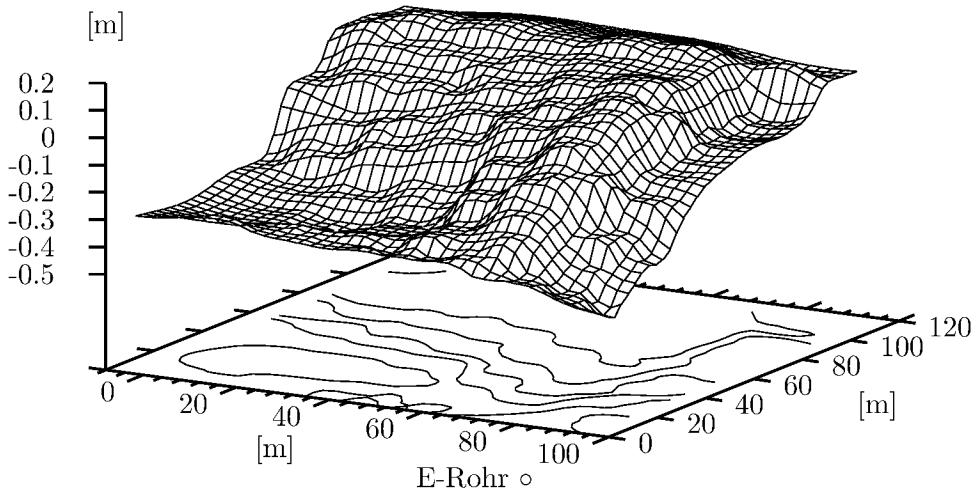


Abb. 1.2: Geländemodell der Parzelle *Im Brühl* in Jülich-Merzenhausen (der Orientierungspunkt *E-Rohr* findet sich auch in Abbildung 1.1).

Tab. 1.1: Chemisch-physikalische Bodenparameter aus Untersuchungen von *Burkhardt* (1999) und *Pütz* (1993) sowie C_{org}-Messungen in der zentralen Analytik des Forschungszentrums; ρ_s: Lagerungsdichte, ϕ: Porosität.

Tiefe [cm]		pH ($CaCl_2$)	*(KCl)*	C_{org} [Gew.-%]		ρ_s [kg L^{-1}]		ϕ [%]	
1 - 5		6,9			1,43	1,52			
6 - 10		7,0			1,21	1,52		42,5	
16 - 20	*0-39*	7,1	*7,2*	*1,22*	1,17	1,57	*1,57*	40,9	*46,3*
26 - 30		7,2			1,19	1,54		42,1	
36 - 40		7,1			0,74	1,47		44,4	
46 - 50	*39-55*	7,2	*6,9*	*0,41*	0,36	1,50	*1,59*	43,4	*48,0*
56 - 60		7,2				1,56		41,1	
66 - 70	*55-77*	7,2	*6,8*	*0,35*		1,56	*1,66*	41,3	*43,1*
76 - 80		7,3				1,57		40,8	
86 - 90	*77-98*	7,3	*6,7*	*0,35*		1,56	*1,68*	41,0	*41,8*
96 -100		7,2				1,58		40,4	
106 -110	*98-119*	7,2	*6,5*	*0,29*		1,58	*1,69*		*41,0*

des Weichsel-Glazials entstammt und beim Übergang zum Holozän fluviatil umgelagert wurde (Schwemmlöß). Die Mächtigkeit schwankt in dieser Gegend zwischen 2,5 und 6 m und wurde an einem unweiten Bohrprofil des Pegels 6422/3 (Projekt 7/610 Merzenhausen, Bohrung 7/106/66 (1966), Lage 20722,75R43987,37L) der Firma Rheinbraun auf 4,6 m bestimmt. Der Löß ist bis zu einer Tiefe von circa 2 m zu Lößlehm verwittert. Der Grundwasserstand wurde am oben genannte Pegel zuletzt im Oktober 1991 gemessen: 15,1 m unter Geländeoberkante.

Boden

Auf der Parzelle *Im Brühl* wurden zwei Bodenansprachen durchgeführt (*Pütz*, 1993; *Burkhardt*, 1999), die den Boden einerseits als *typische Parabraunerde* und andererseits als *Braunerde-Parabraunerde* typisierten. Die für Abbau und Verlagerung von Substanzen wichtigsten Informationen (Textur, C_{org}-Gehalt, pH-Wert) sowie Lagerungsdichte ρ_s und Porosität ϕ sind in den Tabellen 1.1 und 1.2 aus diesen beiden Untersuchungen sowie — im Falle des organischen Kohlenstoffgehaltes C_{org} — aus eigenen Untersuchungen zusammengestellt. Auffällig sind einige Diskrepanzen in der Bodendichte und in der Porosität, die insbesondere unterhalb des Pflughorizontes nicht auf unterschiedliche Bodenbearbeitung beziehungsweise den Zeitversatz der Beprobungen von 10 Jahren zurückgeführt werden können und daher auf Standortunterschiede innerhalb des Schlages hinweisen. Vor dem Hintergrund, daß der Boden in den letzten Jahrhunderten nicht nur intensiv landwirtschaftlich genutzt wurde, sondern auch stellenweise zur kleinskaligen Mergelgewinnung und durch Schützengräben im zweiten Weltkrieg anthropogen umgelagert wurde, zeigt sich eine relativ geringe Heterogenität. Zudem können diese Meßwerte durch die zahlreichen Regenwurmgänge mehr oder weniger stark schwanken.

Burkhardt (1999) ließ auch die Mineralogie des Bodens untersuchen und fand über alle untersuchten Tiefen in der Sand- und Schlufffraktion Quarz als dominierendes Mineral (knapp 90%), während in der Tonfraktion Illit mit 70 % im Ap, 60 % im Al+Bt und 54 % im Bv vorherrschte. Chlorit/Vermiculit, Kaolinit und Smectit traten in allen Tiefen mit Anteilen von je circa 10 bis 20 % auf.

1.4.4 Testsubstanzen

Als Testsubstanzen kamen die zwei herbiziden Wirkstoffe Ethidimuron (ETD) und Methabenzthiazuron (MBT) und die Wassertracer Bromid und Difluorbenzoesäure zum Einsatz. In den Lysimeterversuchen wurde [Thiadiazol-2-$^{13/14}$C]ETD in einer mit dem Handelsprodukt identischen Formulierung eingesetzt, während im Feldversuch unmarkierter Wirkstoff als Handelsprodukt appliziert wurde. Die anderen Testsubstanzen wurden unmarkiert eingesetzt.

Ethidimuron

ETD ist der Wirkstoff im Handelsprodukt Ustilan®[1] 70 WP, einem Totalherbizid mit ausgeprägter, langanhaltender Bodenwirkung (*Moore*, 1976) für Nichtkulturland ohne

[1] eingetragenes Warenzeichen der Bayer AG Leverkusen

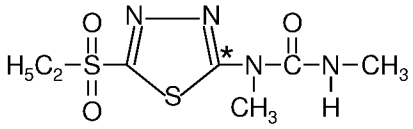
Tab. 1.2: Bodentextur (Skelett in Gewichts-% vom Gesamtboden; Sand, Schluff und Ton in Gewichts-% vom Feinboden) der Parabraunerde am Standort Merzenhausen aus den Untersuchungen von *Burkhardt* (1999) und *Pütz* (1993) sowie aus der Aufarbeitung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *Säulenversuche* (siehe auch Abschnitt 2.2.2).

Tiefe [cm]		Horizont		Bodenart		*Skelett*	Sand [%]					Schluff [%]					Ton [%]	
						[%]	g	m	f	Σ		g	m	f	Σ			
1 - 5						*3,1*	0,5	1,4	2,1	4,0		55,7	20,3	4,8	80,8		15,2	
6 - 10						*0,8*	0,5	1,0	1,5	3,0		56,1	20,1	4,7	80,9		16,1	
16 - 20	*0-39*	Ap	*Ap*	Ut3	*sL*	*1,0*	0,5	1,3	1,5	3,3	*6,4*	55,8	21,1	4,3	81,2	*78,2*	15,5	*15,4*
26 - 30						*0,4*	0,5	1,0	1,5	3,0		56,8	20,2	4,3	81,3		15,7	
36 - 40						*0,0*	0,0	0,0	1,5	1,5		52,6	19,7	3,8	76,1		22,4	
46 - 50	*39-55*	Al+Bt	*Al*	Ut4	*sL*		0,0	0,0	1,3	1,3	*1,0*	53,3	18,5	3,9	75,7	*77,1*	23,0	*21,9*
56 - 60							0,0	0,3	1,3	1,6		54,9	17,6	2,9	75,4		23,0	
66 - 70	*55-77*	Bvt	Bt_1	Ut4	*s'L-L*		0,0	0,0	0,8	0,8	*0,1*	56,7	17,3	2,5	76,5	*73,4*	22,7	*26,5*
76 - 80							0,0	0,0	1,0	1,0		57,9	17,0	2,4	77,3		21,7	
86 - 90	*77-98*	Bv	Bt_2	Ut4	*L*		0,0	0,3	0,8	1,1	*0,8*	58,6	17,4	2,3	78,3	*74,1*	20,6	*25,1*
96 -100							0,0	0,0	1,3	1,3		58,9	16,8	2,7	78,4		20,3	
106 -110	*98-119*		Bt_3		*suL*		0,0	0,0	1,5	1,5	*0,7*	54,2	19,3	3,3	76,8	*72,2*	21,7	*26,6*

Baumbewuchs wie Industrieflächen, Gleisanlagen, Wege und Plätze, der nach Wurzelaufnahme im Xylem akropetal verlagert wird und als Photosynthesehemmer am Photosystem II wirkt (*Trebst und Harth*, 1974). Die empfohlene Aufwandmenge liegt bei 3,5-7 kg Aktivsubstanz je Hektar. Die chemisch-physikalischen Daten finden sich in Tabelle 1.3.

Der Wirkstoff aus der Gruppe der Harnstoffderivate ist nicht bienengefährlich, verfügt über sehr eine geringe akute und subchronische Warmblütertoxizität sowie eine geringe Fischtoxizität und zeigt keine mutagenen und teratogenen Wirkungen (*Anonym*, 1975). Die Metabolisierung im Boden verläuft sehr langsam, überwiegend über Abspaltung der

Tab. 1.3: Chemisch-physikalische Eigenschaften von ETD (*Jarczyk*, 1979; *Anonym*, 1975; *Industrieverband Agrar e. V.*, 1990; *Worthing und Hance*, 1991). Die [$^{13/14}$C]-Markierungsposition ist mit * gekennzeichnet.

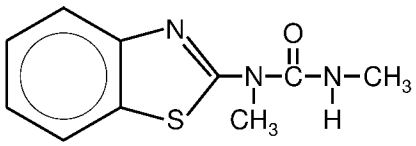
Wirkstoff	Ethidimuron	
IUPAC-Name	1,3-Dimethyl-3-(5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-harnstoff	
CAS-Nummer	30043-49-3	
Struktur		
Summenformel	$C_7H_{12}N_4O_3S_2$	
Molekulargewicht	264,3 g mol^{-1}	
Schmelzpunkt	155,9-156,0 °C	
Dampfdruck(20 °C	$8{,}0 \cdot 10^{-8}$ Pa	
Löslichkeit (20 °C) [g L^{-1}]	Wasser:	3,04
	Aceton:	240
	Dichlormethan:	10-20
	Chloroform:	10,8
	Methanol:	2,0
	n-Hexan:	< 0,1
log K_{ow}	0,43 (20 °C)	
Hydrolyse	wäßriger Puffer: bei pH 5, pH 7 und pH 9 stabil wäßrige NaOH: 70 % in 24 h	
Photostabilität	UV-empfindlich	
Thermostabilität	Stabil bei Raumtemperatur, Zersetzung bei 217,8 °C	
Herkunft	Bayer, Leverkusen	
radiochemische Reinheit	> 97%	
Markierungsposition	Thiadiazol-2-$^{13/14}$C	
spezifische Aktivität	Bodensäulenversuch	2,62 MBq mg^{-1}
	Lysimeter IRA	2,00 MBq mg^{-1}
	Lysimeter MRZ	0,87 MBq mg^{-1}

endständigen Methylgruppe des Harnstoffs zu Desmethyl-ETD (A-ETD). *Hawkins et al.* (1979) fanden in einem 32-wöchigen Standard-Laborabbauversuch bei 25 °C nur 12,3 % des applizierten Radiokohlenstoffs als A-ETD und 0,14 % als $^{14}CO_2$. Die Adsorption des Wirkstoffs an Oberböden ist schwach (*Kerpen*, 1978), was die von *Puhl und Hurley* (1978) bestimmten Freundlich-Sorptionsisothermen mit K_f-Werten von 2,37 und 0,91 in einem Lehm- und einem Sandboden unterstreichen.

Methabenzthiazuron

MBT ist der Wirkstoff im Breitbandherbizid Tribunil®[1] 70 WP, das in Aufwandmengen von 2-5 kg ha^{-1} sowohl im Vorauflauf als auch im Nachauflauf in Getreide-, Gemüse- und Grassamenbau eingesetzt wurde. Auch MBT wird vorwiegend über die Wurzeln aufgenommen, im Xylem akropetal transloziert und greift am Photosystem II an (*Anonym*, 1982). Die chemisch-physikalischen Daten sind in Tabelle 1.4 zusammengefaßt.
Auch MBT, wie ETD ein Wirkstoff aus der Gruppe der Harnstoffderivate, verfügt über

Tab. 1.4: Chemisch-physikalische Eigenschaften von MBT (*Anonym*, 1982; *Industrieverband Agrar e. V.*, 1990; *Kidd und James*, 1991).

Wirkstoff	Methabenzthiazuron	
IUPAC-Name	1-Benzothiazol-2-yl-1,3-dimethylharnstoff	
CAS-Nummer	18691-97-9	
Struktur		
Summenformel	$C_{10}H_{11}N_3OS$	
Molekulargewicht	221,3 g mol^{-1}	
Schmelzpunkt	119-121 °C	
Dampfdruck(20 °C)	$5{,}9 \cdot 10^{-6}$ Pa	
Löslichkeit (20 °C) [g L^{-1}]	Wasser:	0,059
	Isopropanol:	20-50
	Methanol:	66
	Aceton:	115,9
	Dichlormethan:	> 200
	Chlormethan:	560
	Toluol:	50-100
	n-Hexan:	1-2
log K_{ow}	2,64 (20 °C)	
Hydrolyse	wäßriger Puffer: bei pH 5, pH 7 und pH 9 stabil	
Photostabilität	stabil	
Thermostabilität	stabil	
Herkunft	Bayer, Leverkusen	

eine geringe akute Warmblütertoxizität und ist nicht bienengefährlich (*Anonym*, 1982). In der ausführlichen Literaturübersicht von *Brumhard* (1991) zeigt sich, daß der Wirkstoff, der im Boden cometabolisch mikrobiell abgebaut wird, einerseits relativ stabil ist, andererseits über eine geringe Mobilität verfügt. In Feld-, Lysimeter- und Laborstudien wurden DT_{50}-Werte zwischen 50 und 240 Tagen, in einer Laborstudie von 42 bis 1274 Tagen ermittelt (*Pestemer und Auspurg*, 1987), wobei eine ausgeprägte Abhängigkeit von Bodenfeuchte und -temperatur festgestellt wurde. Diese Ergebnisse wurden durch eine neuere Untersuchung (*Bucher-Pekrun*, 1998) ergänzt, in der Halbwertszeiten von 82 (bei 20 °C und 80 % der maximalen Wasserhaltekapazität) und 285 d (bei 10 °C und 80 % der maximalen Wasserhaltekapazität) im Oberboden und von 984 d (bei 10 °C und 80 % der maximalen Wasserhaltekapazität) im Unterboden ermittelt wurden. Die Halbwertszeit für Feldversuche lag im Mittel bei 300 Tagen nach Herbst- und bei 120 Tagen nach Frühjahrsapplikation. Als Hauptmetabolit gilt das durch Demethylierung der endständigen Methylgruppe des Harnstoffs entstehende Desmethyl-MBT (A-MBT).
Die Mobilität von MBT in geschütteten Bodensäulen mit extremer Beregnung (*Brumhard*, 1991) und Lysimetern unter praxisgerechter Bewirtschaftung erwies sich mit Eindringtiefen von zehn bis 20 Zentimetern als gering (*Pütz*, 1993). Lediglich in einem zehnjährigen Versuch unter Brache mit zum Teil mehreren Applikationen pro Jahr waren im Sickerwasser erhöhte Wirkstoffkonzentrationen von im Jahresmittel 0,7 bis 6,4 μg L^{-1} nachzuweisen (*Jarczyk*, 1987). Die K_{oc}-Werte liegen meist zwischen 400 und 800 L kg^{-1} (*Brumhard*, 1991). *Bucher-Pekrun* (1998) führte Sorptions-Experimente mit einem humusarmen Sandboden (Mainz-Finthen) nach *OECD* (1981) durch und erhielt Freundlich-Koeffizienten K_f von 3,04 und 0,17 L kg^{-1} und Freundlich-Exponenten n^{-1} von 0,72 und 0,62 für Ober- und Unterboden. Normiert auf den C_{org}-Gehalt der entsprechenden Bodenschichten ergeben sich $K_{f,oc}$-Werte von 475 und 121 L kg^{-1}. Der C_{org}-Gehalt des tatsächlich verwendeten Laborbodens wurde allerdings nicht bestimmt, schwankte aber bei den 3 Bestimmungen um den Faktor 1,4 (Oberboden) beziehungsweise 3,5 (Unterboden) weshalb die errechneten $K_{f,oc}$-Werte nur orientierenden Charakter haben können. Auf die von *Brumhard* (1991) durchgeführten Sorptionsexperimente zur Ermittlung einer Freundlich-Isotherme im Merzenhausener Boden wird in Abschnitt 2.2 ab Seite 40 (Tabelle 2.2) eingegangen.

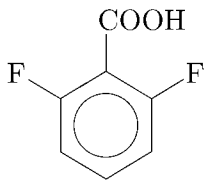
Wassertracer Difluorbenzoesäure

In Labor- und Feldexperimenten wurden diverse mehrfachsubstituierte fluorierte Benzoesäurederivate als gut geeignete konservative Tracer bewertet (*Bowman*, 1984; *Bowman und Rice*, 1986b; *Bowman und Gibbens*, 1992; *Jaynes und Rice*, 1993; *Jaynes*, 1994; *Benson und Bowman*, 1994; *Pearson et al.*, 1996a,b; *Seaman*, 1998; *Corban*, 1998). *Reeves et al.* (1996) klassifizierten die Substanzen in dem verwendeten Lehmboden als zu 90 % konservativ und vermuteten, daß Koelutions- und Komplexierungseffekte für den nichtkonservativen Anteil verantwortlich sein könnten. 2,6-substituierte Verbindungen gelten aufgrund einer sterischen Hinderung eines Angriffes an der Carboxylgruppe als chemisch sehr stabil (*Webster und Worobey*, 1979; *Miguez et al.*, 1990) und Substanzen mit niedrigen pK_a-Werten als nicht sorptiv (*Seaman*, 1998). Die Gegenwart von Pflanzen führte bei *Bowman et al.* (1997) zu einem Massenbilanzdefizit, das auf Abbau im Boden oder, nach Pflanzenaufnahme, in der Pflanze zurückgeführt wurde.

Auf Basis dieser Literaturfunde wurde 2,6-Difluorbenzoesäure (DFB) zur Durchführung eines Vorversuches ausgewählt (siehe Tabelle 1.5), obwohl aufgrund der langen zu erwartenden Verweilzeit im Boden ein Abbau der Substanz nicht auszuschließen war. Denn eine Feld-Langzeitstudie mit Fluorbenzoesäuretracern war bisher nicht durchgeführt worden. Bei den bekannten Feldversuchen (*Bowman*, 1984; *Bowman und Rice*, 1986b; *Pearson et al.*, 1996b) auf einem schluffig-tonigen Lehm beziehungsweise schluffigen Lehm mit Versuchsdauern von 69, 70, 91 und 100 d unter mehreren Beregnungsregimes (zum Beispiel 100 mm pro Woche) wurde kein Abbau der eingesetzten Fluorbenzoat-Tracer festgestellt. Hieraus kann sicherlich nicht auf das Verhalten von DFB bei einem mehrjährigen Feldversuch unter natürlichen Niederschlagsbedingungen extrapoliert werden.
DFB ist Hauptmetabolit verschiedener Insektizidwirkstoffe (Diflubenzuron: *Metcalf et al.* (1975); *Nimmo et al.* (1984). Flufenoxuron: *Clarke und Jewess* (1990). Teflubenzuron: *Crowe und O'Connor* (1998)). *Nimmo* (1990) stellte in zwei Böden aus landwirtschaftlicher Nutzung in einer Laborabbaustudie DT_{50}-Werte von 9 und 12 d bei 24 °C fest, *Verloop und Ferrell* (1977) weniger als 4 Wochen. DT_{50}-Werte in dieser Größenordnung hätten allerdings in den genannten Feldversuchen bemerkt werden müssen. *Metcalf et al.* (1975) stellten in einem Laborversuch ebenfalls keinen nennenswerten DFB-Bodenabbau (Drummer soil, 17,4 % gravimetrische Bodenfeuchte) bei 26,7 °C fest, was jedoch von *Verloop und Ferrell* (1977) auf eine ungeeignete Versuchsdurchführung zurückgeführt wurde.

Zur Warmblütertoxizität von DFB ist aus der Literatur nichts zu entnehmen, wohingegen einige Angaben zur Ökotoxizität vorliegen. *Julin und Sanders* (1978) untersuchten die akute Fischtoxizität und ermittelten LC_{50}-Werte von 69 mg L^{-1} für *Pimephales promelas* (Amerikanische Dickkopfelritze) und >100 mg L^{-1} für *Onchrhynchus mykiss* (Regenbogenforelle), *Ictalurus punctatus* (Marmorwels) und *Lepomis macrochirus* (Sonnenbarsch)

Tab. 1.5: Chemisch-physikalische Eigenschaften von DFB (*Benson und Bowman*, 1994).

IUPAC-Name	2,6-Difluorbenzoesäure
CAS-Nummer	385-00-2
Struktur	
Summenformel	$C_7H_4F_2O_2$
Molekulargewicht	158,1 g mol^{-1}
pK_s-Wert	2,85
Wasserlöslichkeit (20 °C)	$\approx$ 2,0 g L^{-1}
Diffusionskoeffizient (20 °C)	in Wasser: $7{,}6 \cdot 10^{-10}$ m^2s^{-1}
Reinheit	98%
Herkunft	Lancaster Synthesis GmbH, Mülheim

sowie ergänzend einen EC_{50}-Wert von >100 mg L^{-1} für *Chironomus plumosus* (Zuckmückenart). Der von *Seuferer et al.* (1979) durchgeführte Ames-Test lieferte für DFB falschpositive Resultate aufgrund seiner Toxizität auf die Testmutanten von *Salmonella typhimurium*. Die Autoren folgerten hieraus eine ausgeprägte akute Toxizität von DFB auf Bodenmikroorganismen.

Wassertracer Bromid

In den Versuchen zu dieser Arbeit wurde Bromid in Form von Kaliumbromid eingesetzt, das für die Säulenversuche von Merck (Darmstadt) und für den Feldversuch über Bayer (Leverkusen) bezogen wurde. Die chemisch-physikalischen Daten sind in Tabelle 1.6 zusammengefaßt.
Über die Toxizität von Bromid haben *Flury und Papritz* (1993) eine umfassende Zusammenstellung der Literatur vorgenommen, die von Vorkommen in der Umwelt über akute (LD_{50} (Ratte): 3,5 g kg^{-1}) und chronische Warmblütertoxizität (ADI: 0,1 mg kg^{-1}) bis zur Ökotoxizität (NOEC *Daphnia magna*: 2,3-91 mg L^{-1}) reicht. Die akute und die chronische Toxizität werden als gering eingestuft. Dennoch kamen bei einem Tracerversuch mit einer Aufwandmenge von 168 kg ha^{-1} Bromid auf Grünland in Ohio (USA) 19 von 25 erwachsenen Rindern aufgrund einer Bromidvergiftung ums Leben (*Owens et al.*, 1985). *Vujevic et al.* (2000) konnten für $CaBr_2$-Konzentrationen in der Nährlösung bis 0,1 mol L^{-1} keinen Unterschied zu entsprechenden $CaCl_2$-Konzentrationen bezüglich des Wachstums von *Lemna minor* feststellen. Das für beide Substanzen festgestellte unterschiedliche Wachstum bei verschiedenen Konzentrationen wurde osmotischen Effekten zugeschrieben. Der Chlorophyllgehalt nahm bei 0,1 mol L^{-1} gegenüber der Kontrolle circa um den Faktor 2,5 zu. Eine Phytotoxizität ist demnach bis zu Konzentrationen von 0,1 mol L^{-1} (16 g L^{-1}) nicht gegeben.
In der Literatur wurde für Grundwasser ein Qualitätskriterium von 1 mg L^{-1} etabliert. In dem genannten Grünlandversuch wurde diese Konzentration im Ausfluß aus dem Wasse-

Tab. 1.6: Chemisch-physikalische Eigenschaften von KBr (*Anonym*, 2000b; *Freyberg*, 1986).

Name	Kaliumbromid	
CAS-Nummer	7758-02-3	
Summenformel	KBr	
Molekulargewicht	119,0 g mol^{-1}	
Schmelzpunkt	730 °C	
Dampfdruck	1,3 hPa (795 °C)	
Löslichkeit (20 °C)	Wasser:	650 g L^{-1}
	Ethanol:	schwer löslich
Diffusionskoeffizient (20 °C)	in Wasser: 2,08 · 10^{-9} m^2s^{-1}	
Herkunft (Reinheit)	Säulenversuch:	Merck, Darmstadt (> 99,5%)
	Feldversuch:	Bayer, Leverkusen (technische Ware)

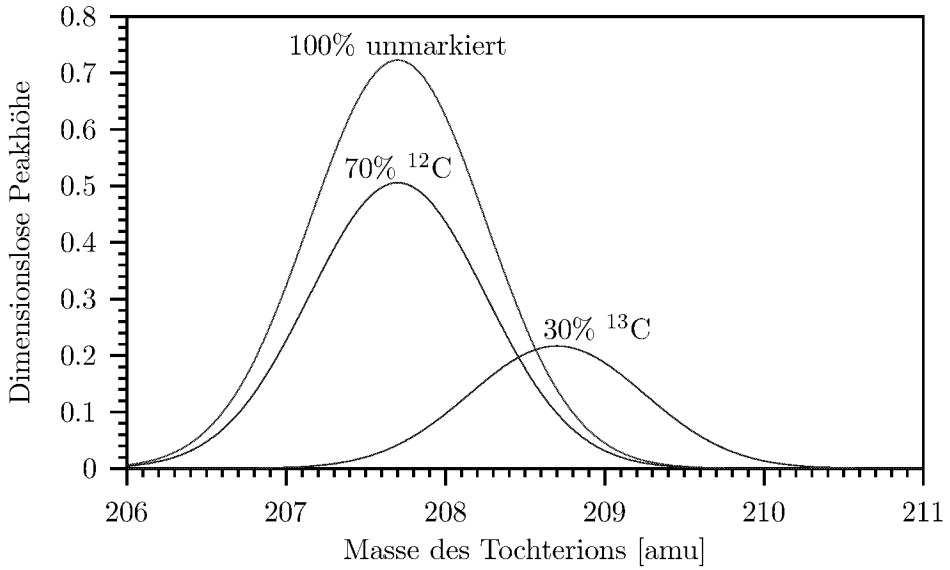


Abb. 1.3: Mit der Gaußfunktion auf Basis der LC/MS-MS-Methodenbeschreibung approximierte Massenspektren des Tochterions von ETD und A-ETD für die unmarkierten Substanzen (207.7 amu), mit denen kalibriert wurde, sowie für die an der Markierungsposition zu 30 % ^{13}C-angereicherte Substanz, die auf die Lysimeter appliziert wurde.

reinzugsgebiet selbst nach vier Jahren nicht annähernd unterschritten (4 bis 6 mg L^{-1}). Ein Bromid-Tracerversuch stellt also eine langanhaltende Kontaminationsquelle für das Grundwasser dar.
In *Anonym* (2000b) wird eine orale LD_{50} (Ratte) von 3,07 g kg^{-1} und eine Fischtoxizität (LC_{50}) bei *Onchorhynchus mykiss* von 3,2 g L^{-1} angegeben. Trotz der für die geprüften Arten als gering eingestuften Ökotoxizität konnte *Wüstemeyer* (2000) einen negativen Effekt von Bromid auf ETD- und MBT-Bodenabbau nachweisen, wobei eine Aufwandmenge von 560 mg kg^{-1} für den gesamten Versuchszeitraum von 120 d in der Probe vorlag. Dies entspricht einer Feldaufwandmenge von 280 kg Br^- ha^{-1} unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung auf die obersten 5 cm.

Probenlagerung und -analyse

Den wäßrigen Proben wurden nach der Probenahme und gravimetrischer Volumenbestimmung circa 150 mL-Aliquote entnommen und in 250 mL-Duran-Glasflaschen bis zur Analyse bei 3-5 °C im Dunkeln gelagert. Wenn die Analyse nicht sofort erfolgen konnte, wurden die Proben bei -20 °C im Dunkeln gelagert.
Die Analyse der Sickerwasserproben auf die Wirkstoffe und ihre Hauptmetabolite wurde von der Bayer AG, Landwirtschaftszentrum Monheim mittels HPLC-MS/MS mit Electrospray-Interface durchgeführt (*Sommer*, 2000). Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie die Masse/Ladung-Verhältnisse der Mutterionen sowie der erzeugten Tochterionen sind in Tabelle 1.7 zusammengefaßt.

Circa 1,5 % (3,4 %) der ETD-Moleküle sind bei der verwendeten spezifischen Aktivität von 0,87 GBq g^{-1} (2 GBq g^{-1}) radioaktiv markiert. Dies wird bei der massenspezifischen Quantifizierung mittels LC/MS-MS vernachlässigt. Da die LC/MS-MS Messungen nach Kalibrierung mit externen unmarkierten Standards durchgeführt wurden und das auf die Lysimeter applizierte Ethidimuron zusätzlich eine [Thiadiazol-2-^{13}C]-Anreicherung auf 30 % der Moleküle enthielt, war eine Korrektur dieser Meßwerte nötig. Bei der aus den verwendeten Geräteeinstellungen resultierenden Peakbreite auf halber Peakhöhe von 1,3 amu und einer angenommenen gaußschen Peakform ergibt sich eine Gaußfunktion mit σ =0,5521. Eine Überlagerung zweier Gaußkurven mit μ =207,7 beziehungsweise 208,7 amu und einem Flächenverhältnis von 70:30 (siehe Abbildung 1.3) resultiert in einem nicht vom Detektor erfaßten Anteil der Stoffmenge von 14,1%. Dies ergibt für die Ergebnisse der aus den Lysimetern gewonnenen Proben einen Korrekturfaktor von 1,165, der für die Ermittlung der korrekten ETD- und A-ETD-Konzentrationen in Lysimetersickerwässern sowie für die jeweilige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen als Multiplikator wirkt.
Die Analyse der Sickerwasserproben auf Bromid und DFB erfolgte ionenchromatographisch im Zentralinstitut für Chemische Analysen (ZCH) der Forschungszentrum Jülich GmbH sowie im Chromatographielabor des Instituts. Die Methoden sind bei *Wüstemeyer* (2000) aufgeführt und beinhalten eine direkte Bestimmung der Konzentrationen aus dem Perkolat. Die Probenvorbereitung bestand für Lysimetersickerwasser aus der Filtration des Aliquots. Für die Perkolate der Saugplatten wurde keine Probenvorbereitung durchgeführt. Die Bestimmungsgrenzen betrugen 0,05 und 0,10 mg L^{-1} für Bromid und DFB. Die vor der jeweiligen Applikation im Sickerwasser gemessene Hintergrundkonzentration betrug im Mittel 0,19 mg L^{-1} für Bromid. Für DFB lag sie unter der Nachweisgrenze.
Die Analysen der Bodenschichten der Bodensäulen auf Radioaktivität wurde durch Veraschung von 500 mg Boden und Radioaktivitätsbestimmung im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (LSC) bestimmt (*Wüstemeyer*, 2000).

Tab. 1.7: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von ETD, A-ETD, MBT und A-MBT sowie die Masse/Ladung-Verhältnisse (m/z) ihrer Mutter- und Tochterionen (*Sommer*, 2000).

		ETD	A-ETD	MBT	A-MBT
Nachweisgrenze	[μg L^{-1}]	0,05	0,1	0,01	0,01
Bestimmungsgrenze	[μg L^{-1}]	0,2	0,3	0,05	0,05
m/z Mutterion	[amu]	264,9	250,9	221,8	207,8
m/z Tochterion	[amu]	207,7	207,7	164,8	164,8

2 Abbau und Sorption der Testsubstanzen

2.1 Abbau

Der Abbau der beiden Wirkstoffe ETD und MBT in der Merzenhausener Parabraunerde wurde von *Wüstemeyer* (1996, 2000) detailliert untersucht. Bei einem Vergleich unterschiedlicher Labormethoden stellten sich der Standardversuch (*Anderson*, 1975) mit Einmischung der Wirkstoffe in gesiebten Boden im Erlenmeyerkolben und ein Stechzylinderansatz mit Oberflächenapplikation auf ungestörten Boden als weitgehend gleichwertig heraus. Mit dem erwähnten Standardversuch wurde der Einfluß von Entnahmetiefe, Feuchte und Temperatur des Bodens auf den Stoffabbau herausgearbeitet und parametrisiert. Hier wurde nach üblichen Ansätzen verfahren und eine Abbaukinetik erster Ordnung mit der Konzentration C, der Zeit t und der Abbaurate k,

$$C(t) = C(0) \quad e^{-kt} \tag{2.1}$$

und ihrer korrespondierenden Halbwertszeit $t_{0.5}$,

$$t_{0.5} = ln(2)/k \tag{2.2}$$

Tab. 2.1: In Standardversuchen mit gesiebtem Boden ermittelte Parameter zum Abbau von ETD und MBT. Die maximale Wasserhaltekapazität WK_{max} betrug für die Bodenschichten 0-5 cm und 70-80 cm 45,8 und 47,1 Gewichts % (*Wüstemeyer*, 2000). $T_{0.5}$: Halbwertszeit der Substanz, Q_{10}-Faktor: Faktor, um den die Abbaugeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C zunimmt.

Parameter	Einheit	ETD	MBT
Bodenschicht 0-5 cm			
$t_{1/2}$ (25 °C , 40 % WK_{max})	[d]	197,8	44,6
Arrhenius-Frequenzfaktor A	[10^6 d^{-1}]	86,9	0,0129
Aktivierungsenergie E_a	[kJ mol^{-1}]	59,2	33,8
Q_{10}-Faktor		2,37	1,63
Walker-Faktor B	[10^{-3} d^{-1}]	(23,7)	33,4
Walker-Exponent C		(0,875)	1,345
Bodenschicht 70-80 cm			
$T_{1/2}$ (25 °C , 40 % WK_{max})	[d]	373,0	
Arrhenius-Frequenzfaktor A	[10^6 d^{-1}]	10,7	
Aktivierungsenergie E_a	[kJ mol^{-1}]	55,7	
Q_{10}-Faktor		2,24	

eine Abhängigkeit der Abbaurate k von der Temperatur T nach Arrhenius mit der Aktivierungsenergie E_a, dem Arrhenius Frequenzfaktor A und der allgemeinen Gaskonstanten R,

$$k(T) = A \quad e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{2.3}$$

sowie eine Abhängigkeit der Abbaurate k von der gravimetrischen Bodenfeuchte θ_g nach *Walker* (1974) mit dem Proportionalitätsfaktor B und dem Feuchteexponenten C bestimmt,

$$k(\theta_g) = B \quad \theta_g^C \tag{2.4}$$

deren Parameter in Tabelle 2.1 zusammengefaßt sind. Die Walker-Parameter, die in Tabelle 2.1 in Klammern gesetzt sind, wurden aus den Daten von *Wüstemeyer* (2000) neu berechnet, lieferten jedoch eine schlechte Anpassung. Bei einer Wiederholung einer Studie konnte auch eine Abhängigkeit des erzielten Abbaus vom Termin der Bodenentnahme im Feld festgestellt werden, was mit jahreszeitlich unterschiedlicher biologischer Aktivität des Bodens erklärt werden konnte.

2.2 Sorption

2.2.1 Batchversuche

Zetler (1998) und *Brumhard* (1991) bestimmten in der Merzenhausener Parabraunerde für die Wirkstoffe MBT und ETD Adsorptions-Isothermen nach dem Freundlich-Modell, die in Tabelle 2.2 zusammengefaßt sind. Für die beiden Hauptmetaboliten A-MBT und A-ETD liegen keine Informationen vor.

Die Freundlich-Isotherme von ETD für den A_p-Horizont wurde über einen sehr großen Konzentrationsbereich, von 0,0003 bis 10 % der Wasserlöslichkeit des Wirkstoffes, bestimmt. Es ergab sich ein Adsorptions-$K_{f,oc}$ von 27,7 L kg^{-1}. Die $K_{f,oc}$-Werte der 3 Desorptionsschritte stiegen von 32,8 auf 144,8 L kg^{-1} an.

Tab. 2.2: In Batchexperimenten ermittelte Parameter der Sorptionsisotherme nach Freundlich (Gleichung 1.13) für die Substanzen MBT (*Brumhard*, 1991) und ETD (*Zetler*, 1998) in der Parabraunerde Merzenhausen. Der angegebene Konzentrationsbereich bezieht sich auf die Konzentrationen der Angebotslösungen; B:L bezeichnet das verwendete Boden:Lösung-Verhältnis.

Boden-horizont	Tiefe [cm]	Substanz	Konzentrations-bereich [μg L^{-1}]	B:L 1:	Konzentrations-stufen	K$_f$ [L kg^{-1}]	n^{-1}
A_p	0-38	ETD	10 - 300000	2	5	0,332	0,860
A_p	0-38	MBT	3000 - 30000	5	4	7,01	0,69
B_{t3}	98-119	MBT	3000 - 30000	5	4	1,90	0,88
A_p	0-38	MBT	3000 - 30000	2	4	6,68	0,68
B_{t3}	98-119	MBT	3000 - 30000	2	4	1,93	0,79

Bei MBT ergaben sich bei der Normierung der beiden für die Horizonte A_p und B_{t3} gemessenen K_f-Werte auf den jeweiligen Gehalt an organischem Kohlenstoff praktisch identische $K_{f,oc}$-Wert von 637,3 und 633,3 L kg^{-1} für ein Boden:Lösung-Verhältnis von 1:5 sowie 607,3 und 643,3 L kg^{-1} für ein Boden:Lösung-Verhältnis von 1:2. Dies ergibt für die beiden Boden:Lösung-Verhältnisse mittlere Werte von 635,3 und 625,3 L kg^{-1}, die so nah beieinander liegen, daß die Simulationsrechnungen mit einem Wert von 630 L kg^{-1} durchgeführt wurden. Problematischer war die Ermittlung eines einheitlichen Freundlich-Exponenten. Im folgenden wurde mit der pragmatischen Lösung gearbeitet, daß MBT bei derartigen $K_{f,oc}$-Werten nur in geringsten Mengen den A_p Horizont verlassen würde. Deshalb fand der Freundlich-Exponent des A_p-Horizontes Anwendung. Leider deckte der verwendete Konzentrationsbereich (5-50 % der Wasserlöslichkeit) nicht die deutlich geringeren Konzentrationen ab, die in tieferen Bodenschichten zu erwarten sind.

2.2.2 Säulenversuch

Konzept

Durchbruchskurven aus Stofftransportversuchen in Bodensäulen erlauben die Berechnung von Sorptionsisothermen. *Bürgisser* (1994) zeigte anhand von Säulenexperimenten, daß man unter den Bedingungen wassergesättigter Verhältnisse, einer vernachlässigbaren Dispersion und einer vollständig reversiblen Sorption mit Hilfe der Theorie der nichtlinearen Chromatographie direkt, das heißt mit einer analytischen Lösung, die Sorptionsisothermen berechnen kann. Da diese Voraussetzung von praxisrelevanten Versuchsbedingungen nicht erfüllt werden, wurde im Rahmen der FELS-Studie ein Stofftransportversuch in ungestörten Bodensäulen (Durchmesser: 20 cm, Länge: 40 cm) mit A_p-Boden der Merzenhausener Parabraunerde durchgeführt und die Parameter der Sorptionsisotherme durch inverse Modellierung numerisch ermittelt. Die obere Fluß- und die untere Druckrandbedingung wurden elektronisch geregelt. Der Versuch sollte bei 2 verschiedenen Flußraten mit je 2 Bodensäulen durchgeführt werden, um auch die Sorptionskinetik schätzen zu können. Die geplanten hohen Flußraten von 16 und 32 mm d^{-1} ergaben sich aus der antizipierten Versuchsdauer von 100 Tagen. Die gewählten Flußraten sollten den Einfluß einer Sorptionskinetik des Wirkstoffs ETD nachweisen, die bei der hohen Flußrate aufgrund der kürzeren Kontaktzeit prononcierter erwartet wurde. Aus der Durchbruchskurve des konservativen Tracers Bromid sollten ein mögliches physikalisches Nichtgleichgewicht sowie die bei der gewählten Flußrate herrschende Dispersion abgeleitet werden. Um die geplante numerische Parameteranpassung mittels inverser Simulation (*Simunek et al.*, 1998b) zu vereinfachen, wurde das Experiment bei 5 °C durchgeführt, so daß der Wirkstoffabbau in der Modellierung nicht berücksichtigt werden mußte.
Da nur eine Durchbruchskurve in einer Tiefe gemessen werden sollte, war die Versuchsanordnung nicht zur Identifikation des Transportprozesses geeignet (Abschnitt 1.2.2). Die Gültigkeit des Konvektions-Dispersions-Modells wurde angenommen. Der Versuch wurde zur Parameterschätzung durch inverse Modellierung durchgeführt. Diese Parameter wurden für eine Vorhersagemodellierung verwendet (Abschnitt 4.5).



Abb. 2.1: Entnahme der ungestörten Bodensäulen im Feld: Senkrechtes Eintreiben durch einen Hydraulikzylinder mit einem mit Bodenankern fixierten Doppel-T-Träger als Widerlager. Danach: Freigraben, Abstechen des Bodens unterhalb der Säule, Transport ins Labor, Präparieren eines ebenen unteren und oberen Randes der Bodensäule, Einbau in die Apparatur.

Experimentelle Durchführung

Die Entnahme der ungestörten Bodensäulen am Feldstandort Merzenhausen erfolgte im Rahmen einer Diplomarbeit (*Zetler*, 1998) durch senkrechtes Einpressen der am unteren Rand angeschärften, 45 cm langen Edelstahlröhren (Durchmesser 20 cm) mit einem Hydraulikzylinder und einem über Bodenanker fixierten Doppel-T-Träger als Widerlager (Abbildung 2.1). Danach wurden die Säulen freigegraben und der Bodenkern unterhalb der Röhre abgestochen. Nach dem Transport ins Labor wurden am unteren und oberen Ende der Bodenkerne ebene Flächen präpariert und die Bodensäule in die in Abbildung 2.2 schematisch dargestellte Apparatur eingebaut. Die obere Fläche wurde zum Schutz vor Erosion durch die fallenden Tropfen der Beregnungslösung mit circa 5 mm Quarz-Feinkies überschichtet. Im Detail wurde dies von *Zetler* (1998) beschrieben.

In den Säulenversuchen wurde [Thiadiazol-2-$^{13/14}$C]ETD in einer Aufwandmenge von 1,1 kg ha^{-1} (circa 3,8 mg je Säule) eingesetzt, Kaliumbromid mit 295,4 kg Bromid ha^{-1} (circa 904 mg je Säule). Es erfolgte eine einmalige quasi-Pulsapplikation, indem ETD in

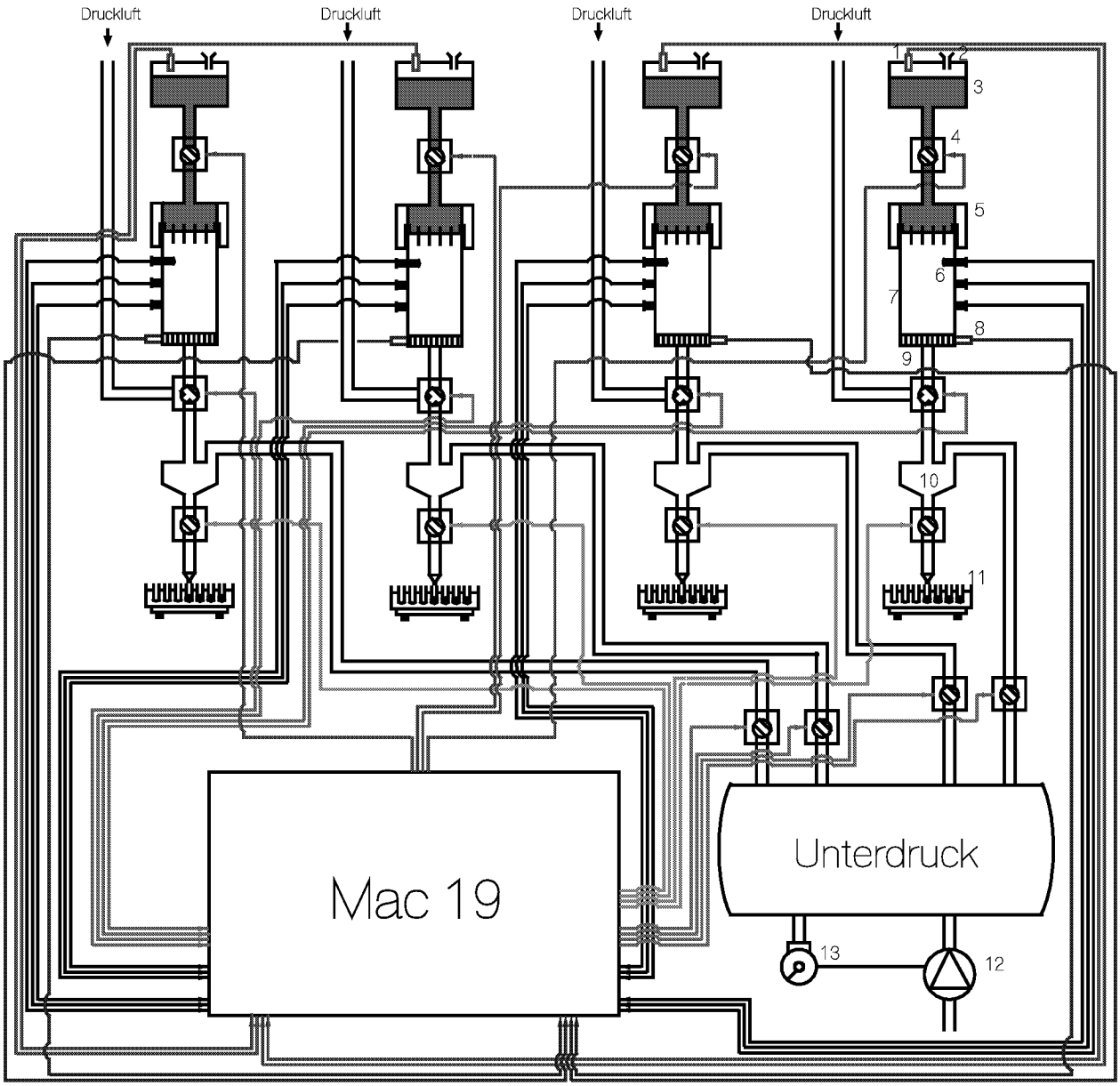


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau der Laborsäulenanlage. 1: Ultraschall-Füllstandssensor, 2: Einfüllstutzen, 3: Vorratsbehälter Beregnungslösung, 4: Magnetventil, 5: Beregnungskopf, 6: Tensiometer, 7: Bodensäule, 8: Drucksensor, 9: Säulenfuß mit Stahlsinterplatte, 10: Sammelbehälter und Druckschleuse, 11: Fraktionensammler, 12: Vakuumpumpe, 13: Druckschalter.

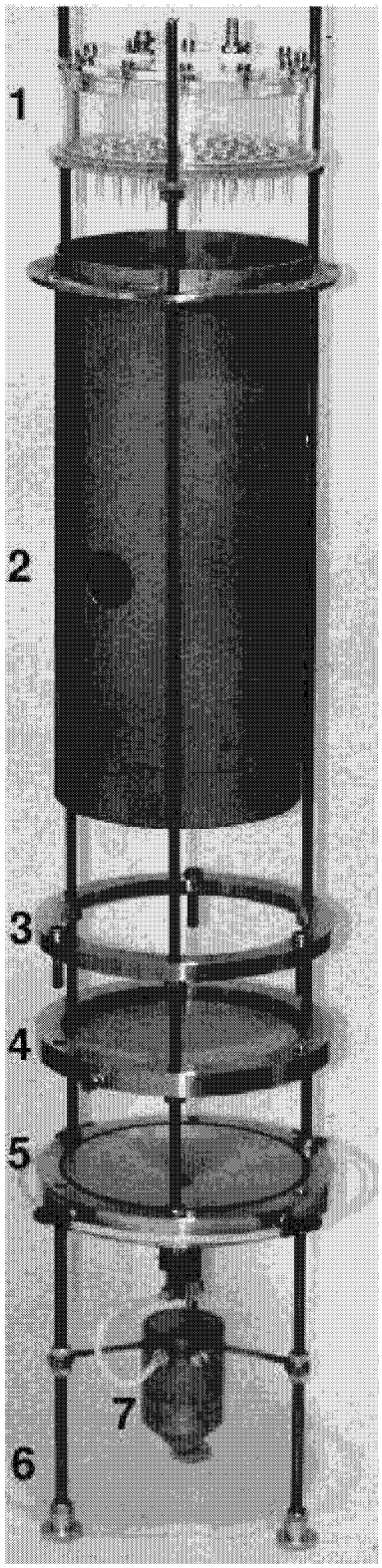


Abb. 2.3: Darstellung der Einzelteile der Edelstahl-Säulenkonstruktion. 1: Beregnungskopf aus Plexiglas mit Injektionskanülen, 2: Bodensäule mit Installationsöffnung, 3: Druckring zum Anpressen eines O-Rings, 4: Stahlsinterplatte, 5: trichterförmige Bodenplatte mit Luftdruck-Ringverteiler und Druckaufnehmer, 6: Standfüße, 7: Sammelbehälter beziehungsweise Druckschleuse.

2,4 mL Isopropanol (entspricht 0,076 mm) und danach Bromid in 2 x 5 mL (entspricht 2 x 0,159 mm) destilliertem Wasser manuell mit einer Glaskolbenspritze gleichmäßig auf die Bodenoberfläche getropft wurde. Für die Gesamtdauer der Applikation von circa 1,5 h für die 4 Säulen wurde die Beregnung ausgesetzt.

Aus einem Vorratsbehälter wurden die Säulen über hydrostatischen Druck (Schwerkraft) mit 0,01 M $CaCl_2$-Lösung beregnet. Die Beregnung wurde mit Hilfe eines Ultraschall-Füllstandssensors und eines Magnetventils geregelt (Abbildung 2.2). Der Unterdruck wurde an den Boden über eine poröse Stahlsinterplatte angelegt und mit einem Druckaufnehmer und 2 Magnetventilen geregelt. Das Perkolat wurde in der Druckschleuse gesammelt und in regelmäßigen Abständen mit Druckluft zum Fraktionensammler überführt. Die Wirkstoffanalytik beschränkte sich weitgehend auf die Radioaktivitätsbestimmung im Sickerwasser und, nach der bei Versuchsende in Schichten zu je 5 cm erfolgten vollständigen Aufarbeitung der Bodensäulen, im Boden. Stichpunktartige Analysen des Sickerwassers mittels Radio-HPLC fanden innerhalb der ersten 50 Tage nur bei Säule 2 den Hauptmetaboliten (A-ETD) in einem Anteil von knapp 5% der Gesamtradioaktivität der Probe. Bromid-Analysen wurden mittels Ionenchromatographie durchgeführt (*Zetler*, 1998). Die wesentlichen Kenngrößen des Versuches sind für alle 4 Säulen in Tabelle 2.3 zusammengefaßt.

Während der Versuchsdurchführung traten vereinzelt geringe Mengen Bodenlösung an den nicht vollständig abdichtbaren Einbauöffnungen der Bodensäulen aus. Säule 1, die bereits in der Equilibrierungsphase bei einer Beregnung von 16 mm d^{-1} einen Überstau zeigte und daraufhin auf 8 mm d^{-1} equilibriert wurde, zeigte einige Tage nach der Wirkstoffapplikation erneut einen Überstau, so daß die Flußrate auf 4 mm d^{-1} reduziert werden mußte. Die Gesamtwiederfindung der applizierten Radioaktivität in Sickerwasser und Boden belief sich in 3 der 4 Säulen auf circa 115%, in Säule 1 auf 101 % (Tabelle 2.4). Da hier Fehler bei der Herstellung oder Vermessung der Applikationslösungen vermutet wurden, wurden die wiedergefundenen Radioaktivitätssummen gleich 100 % gesetzt. Alle Radioaktivitätskonzentrationen wurden in Wirkstoffäquivalentkonzentrationen ausgedrückt.

Parameterschätzung

Nach Vorgabe der entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen sowie einer Parametrisierung der Bodenhydraulik nach Mualem-van-Genuchten (Abschnitt 1.2.1, Tabelle 3.15) wurden an den Durchbruchskurven von ETD und Bromid Parameterschätzungen mit dem Simulationsprogramm HYDRUS-1D (*Simunek et al.*, 1998b) durchgeführt, das inverse Simulation unter Minimierung der Abweichungsquadrate nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus unterstützt. Bromid wurde als idealer Tracer (Retardationsfaktor $R = 1$, siehe Gleichungen 1.8 und 1.9) angenommen. Als Anfangsbedingungen wurde ein Matrixpotential von -1 kPa sowie eine der Hintergrundkonzentration des Bodens entsprechende Bromid-Konzentration in der Bodenlösung (0,2 mg L^{-1}) gewählt, während als ETD-Anfangskonzentration 0 vorgegeben wurde. Die räumliche Diskretisierung wurde auf einen Knotenabstand von einheitlich 1 cm festgesetzt. Als obere Randbedingung wurde der gemessene Wasserfluß (quasistationär außer bei Säule 1) und als konstante untere Druckrandbedingung wurden -4 kPa vorgegeben. Als Diffusionskoeffizient von

Tab. 2.3: Kenndaten des Experimentes mit 4 Bodensäulen.

	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Säule 4
Beginn der Beregnung nach Applikation	11.03.98 17:00	11.03.98 17:00	11.03.98 17:00	11.03.98 17:00
Ende der Beregnung	11.09.98 13:00	03.09.98 13:00	09.07.98 10:20	09.07.98 10:20
letzte Wasserprobe	21.09.98 09:30	21.09.98 09:30	17.07.98 15:30	17.07.98 15:30
Gesamtversuchsdauer [d]	193,7	193,7	127,9	127,9
$\theta_{EndeBeregnung}$ [%]	37,9	39,3	38,5	39,2
Porenvolumen* [L]	4,77	4,94	4,83	4,93
Gesamtberegnung [mm]	1330,8	3381,3	4150,4	4270,2
Mittlere Tagesberegnung [mm d^{-1}]	4,8	14,7	32,1	28,6
Gesamtberegnung [PV]	6,0	16,6	25,1	21,9
Applizierte Masse Bromid [mg]	894,5	909,3	899,3	912,1
Applizierte Masse Bromid [kg ha^{-1}]	284,7	289,4	286,3	290,3
Wiederfindung im Perkolat [%]	95,8	97,0	109,0	107,7
Anzahl Konzentrationsmeßwerte	308	160	250	469
Applizierte Radiaktivität [MBq]	8,841	8,840	8,844	8,844
Gesamtwiederfindung [%]	101,0	115,0	114,9	115,3
Nach Korrektur auf 100%:				
Radioaktivität im Perkolat [%]	42,3	86,3	90,5	90,2
Applizierte Masse ^{14}C-ETD [mg]	3,408	3,880	3,878	3,891
Applizierte Masse ^{14}C-ETD [kg ha^{-1}]	1,085	1,235	1,234	1,239
Anzahl analysierter Proben	356	387	667	685
Bodendichte [kg L^{-1}]	1,353	1,414	1,450	1,492

* berechnet aus $\theta_{EndeBeregnung}$ und Gesamtbodenvolumen

Bromid in Wasser bei 5 °C wurde nach *Lide* (1993) 1,940 · 10^{-9} m^2 s^{-1} berechnet und vorgegeben. Für ETD wurde 4,63 · 10^{-11} m^2 s^{-1} verwendet (*Jury et al.*, 1983). Da die zeitliche Meßwertdichte im Versuchsverlauf unterschiedlich war, wurden die Meßwerte proportional zur Länge des jeweiligen Beprobungsintervalls gewichtet. Mehrere Startwertkombinationen wurden für die inverse Simulation verwendet. Die beste Anpassung wurde anhand des Regressionskoeffizienten bestimmt.

Durchbruchskurven

Bromid. Die Ergebnisse der Anpassung einer numerischen Lösung der eindimensionalen Richards-Gleichung sowie der Konvektions-Dispersion-Gleichung mit HYDRUS-1D an die Bromid-Durchbruchskurven sind für die 4 Säulen in Tabelle 2.4 zusammengefaßt und in Abbildung 2.4 graphisch dargestellt. Die Durchbruchskurven der Säulen 1 und 2 lassen sich mit einem immobilen Wassergehalt von 4,5 und 6,7 % (siehe Abschnitt 1.2.2 auf Seite 10) ohne Stoffaustausch zwischen mobilem und immobilem Wasseranteil recht gut beschreiben. Dies deutet unter Umständen auf zu hohe aus der Wasserretentionskurve berechnete Wassergehalte hin. Für die Durchbruchskurve von Säule 3 reichten die Beschreibungsmöglichkeiten eines eindimensionalen Konvektions-Dispersions-Modells nicht aus, denn es zeigte sich ein Doppelpeak. Offensichtlich gab es 2 Fließregime: Der erste Peak kennzeichnete schnelle Fließwege, die wahrscheinlich einen größeren Teil des Beregnungswassers ableiteten, wodurch das zweite Fließgebiet nur vergleichsweise langsam floß, wie das lange Tailing des Bromid-Peaks anzeigte. Die in der Säule ablaufenden Transportprozesse sind nicht im Konvektions-Dispersions-Modell implementiert. Dennoch wurde eine Parameterschätzung durchgeführt. Die ermittelten Parameter können somit nur als effektive Parameter verstanden werden. Es wurde eine annehmbare Anpassung erzielt, wobei ein immobiler Wassergehalt von 9,3 % bestimmt wurde, um den schnellen Anstieg der Durchbruchskurve zu erklären und andererseits eine Dispersivität von 21,2 cm das lange Tailing erklären konnte. Bei Säule 4 bewegt sich die Dispersivität wieder im Normalbereich, jedoch ist der immobile Wassergehalt mit 20,6 % enorm hoch. Im Unterschied zu den Säulen 1 bis 3 wird hier durch die Parameteranpassung ein Stoffaustausch zwischen mobiler und immobiler Wasserphase postuliert (physikalisches Nichtgleichgewicht).

Tab. 2.4: Durch inverse Simulation mit HYDRUS-1D ermittelte Stofftransportparameter der Bromid-Durchbruchskurven in den 4 Bodensäulen ± einer halben Spannweite des 95%-Konfidenzbereiches ($\theta_{immobil,neq}$: immobiler Wassergehalt; α_{neq}: Austauschparameter zwischen mobilem und immobilem Wasser; r^2: Regressionskoeffizient).

	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Säule 4
Dispersivität λ [cm]	4,66 ± 0,09	1,41 ± 0,03	21,15 ± 3,79	4,14 ±0,15
$\theta_{immobil,neq}$ [Vol.-%]	4,50 ± 0,10	6,71 ± 0,20	9,27 ± 2,09	20,57 ±0,19
α_{neq} [% d^{-1}]	0,0	0,0	0,0	3,8 ±0,1
r^2	0,995	0,996	0,860	0,992

Durch ihre Anwendung wurde die Gültigkeit der Konvektions-Dispersions-Gleichung angenommen. Das in Gleichung 1.12 (Seite 6) aufgestellte Gültigkeitskriterium, daß die Peclet Zahl deutlich größer als 1 sein muß, wurde von Säule 3 klar verfehlt (P_e =1,9) und von den Säulen 1 und 2 mit P_e =8,6 und 28,4 sowie 9,7 für die Säule 4 mehr (Säule 2) oder weniger (Säulen 1 und 4) erfüllt.

Die Parametersätze der 4 Bromid-Durchbruchskurven besitzen eine sehr hohe Variabilität. Säule 1 und 2 wiesen in der Dispersivität (siehe Gleichung 1.10 auf Seite 6) deutliche Unterschiede auf, während der immobile Wassergehalt ähnlich war und in beiden Säulen kein physikalisches Nichtgleichgewicht beobachtet wurde. Demgegenüber zeigten die beiden Säulen mit hohen Flußraten deutliche Abweichungen vom eindimensionalen, konvektiv-dispersiven Modell, indem sie in den abfallenden Flanken der Konzentrationsverläufe Schulterpeaks aufwiesen.

Vorhersage der ETD-Durchbruchskurve. Mit den anhand der Parameterschätzung für die Bromid-Durchbruchskurven erfaßten Stofftransporteigenschaften der 4 Bodensäulen und der im Batchversuch ermittelten ETD-Sorptionsisotherme (Tabelle 2.2) wurde die ETD-Durchbruchskurve vorhergesagt. Es wurden die Parameter der Freundlich-Isotherme verwendet und Gleichgewichtssorption angenommen. Das Ergebnis (Abbildung 2.4) zeigt eine deutliche Überschätzung der ETD-Transportgeschwindigkeit durch die Bodensäule sowie seiner Konzentration im Eluat. Die in der Modellierung des Transports von Pflanzenschutzmitteln im Boden oft angewendete Praxis, in Batch-Versuchen ermittelte Sorptionsparameter unter der Annahme einer Gleichgewichtssorption zu verwenden, führte unter den Bedingungen dieses Versuches zu einer völligen Fehleinschätzung des Verlagerungsverhaltens des Wirkstoffes ETD.

ETD. Jede ETD-Durchbruchskurve wurde unter Einbeziehung der aus den Bromid-Durchsbruchkurven ermittelten Stofftransportparameter der 4 Bodenkerne ebenfalls ei-

Tab. 2.5: Durch inverse Simulation mit Hydrus-1D ermittelte Stofftransportparameter (Parameter n^{-1} frei) der ETD-Durchbruchskurven in den 4 Bodensäulen ± einer halben Spannweite des 95%-Konfidenzbereiches (N_{eqs}: Anteil der Sorptionsplätze mit Gleichgewichtssorption; β: Austauschkoeffizient für nichtlineare Sorption; K_f: Freundlich-Verteilungskoeffizient; $K_{f,oc}$: K_f normiert auf einen durchschnittlichen Kohlenstoffgehalt im Oberboden (0-39 cm) von 1,15 % (Tabelle 1.1); n^{-1}: Freundlich-Exponent).

	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Säule 4
N_{eqs} [%]	39,6 ± 0,6	49,5 ± 1,2	48,4 ± 0,8	34,7 ± 1,9
β [% d^{-1}]	2,9 ± 0,1	4,1 ± 0,2	24,6 ± 0,8	10,3 ± 0,3
K_f [L kg^{-1}]	0,61 ± 0,03	0,92 ± 0,11	5,34 ± 0,37	0,55 ± 0,12
$K_{f,oc}$ [L kg^{-1}]	53,1 ± 2,61	80,1 ± 9,58	465,2 ±32,23	47,9 ±10,45
n^{-1}	1,29 ± 0,01	1,16 ± 0,02	0,73 ± 0,02	1,16 ± 0,05
r^2	0,997	0,984	0,991	0,944

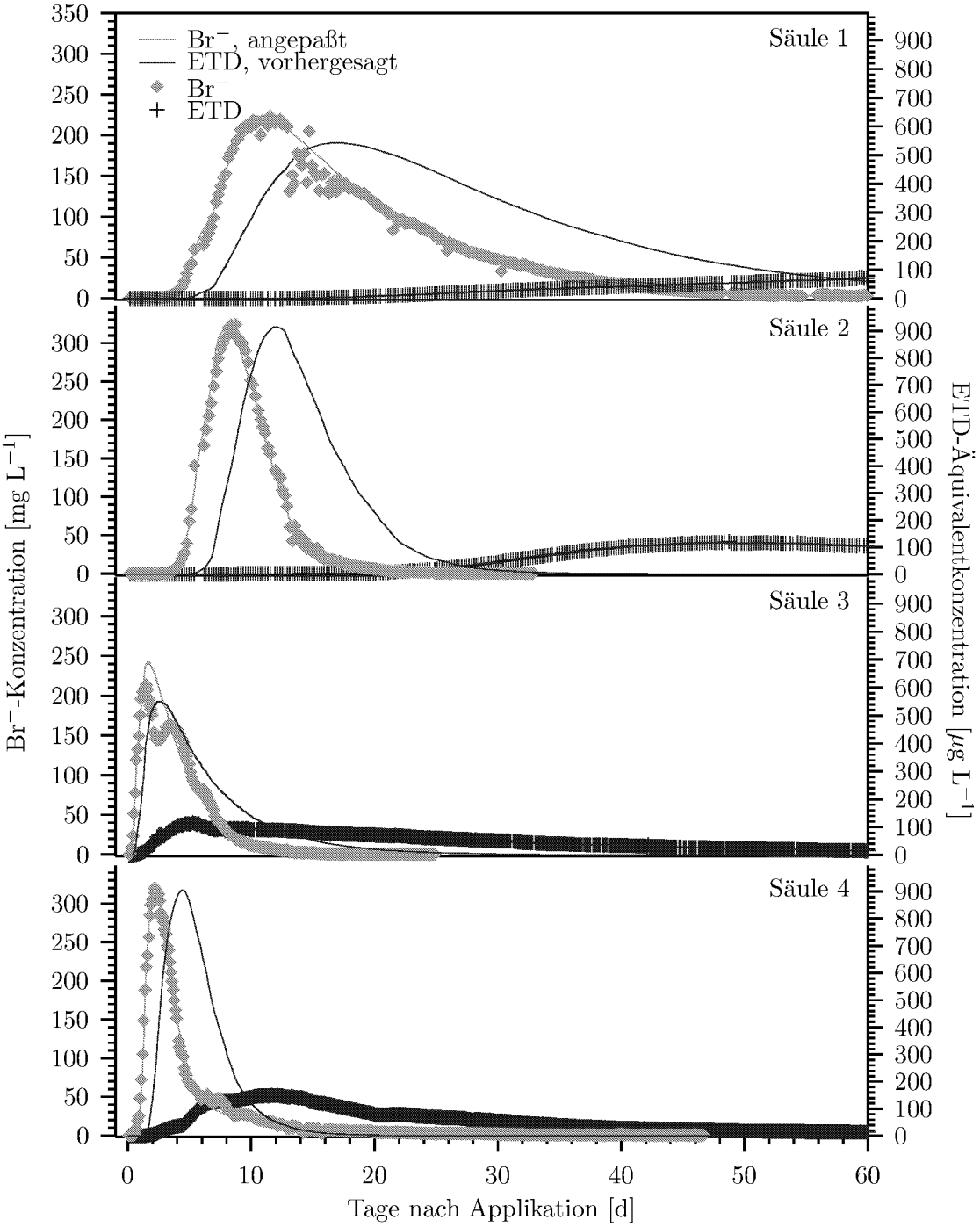


Abb. 2.4: Vorhersage der ETD-Durchbruchskurven aus den angepaßten Bromid-Durchbruchskurven und den Sorptionsparametern von ETD (Tabelle 2.2) in 4 Bodensäulen (Ap-Horizont).

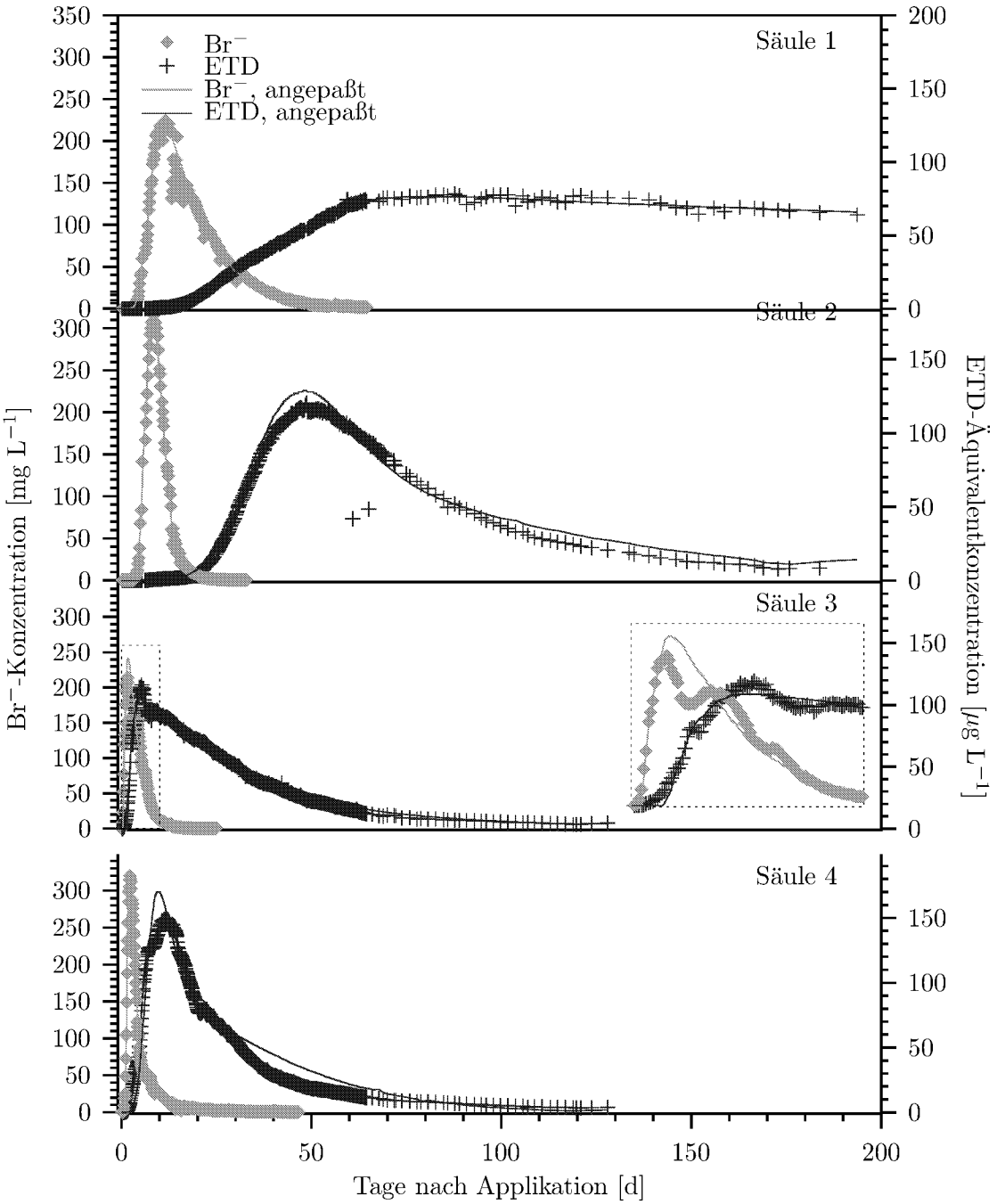


Abb. 2.5: Gemessene und mit dem Modell Hydrus-1D angepaßte Durchbruchskurven von Bromid und ETD in 4 Bodensäulen (Ap-Horizont).

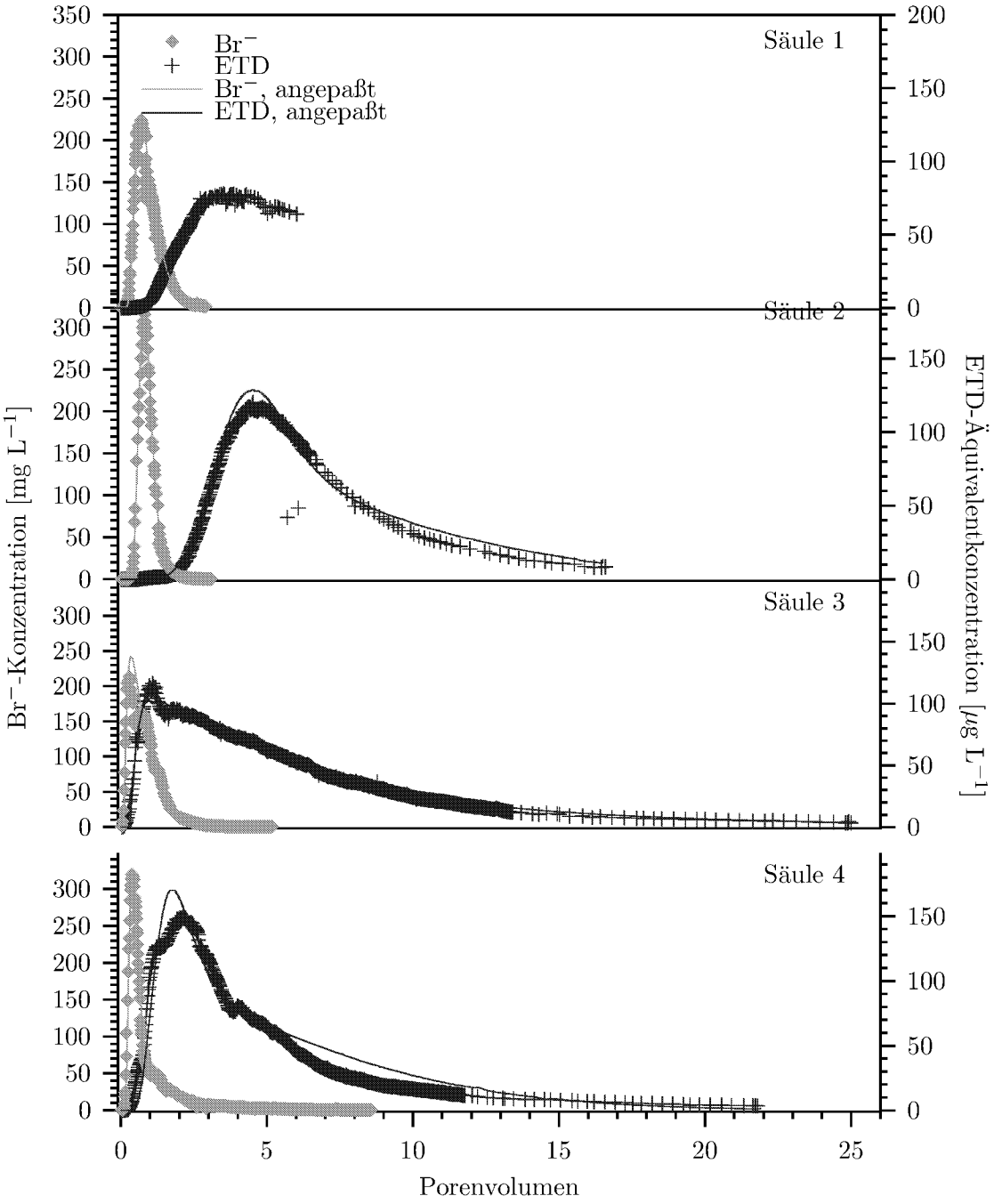


Abb. 2.6: Gemessene und mit dem Modell Hydrus-1D angepaßte Durchbruchskurven von Bromid und ETD in 4 Bodensäulen (Ap-Horizont): Auftragung nach Porenvolumen.

ner Parameteranpassung unterzogen. Es wurden 4 Parameter optimiert: der Anteil der Sorptionsplätze mit Gleichgewichtssorption N_{eqs}, Freundlich-Parameter K_f und n^{-1} sowie der Stoffaustauschkoeffizient β zwischen Nichtgleichgewichts-Sorptionsplätzen und Bodenlösung. Hier erwies sich der Optimierungsalgorithmus als weit weniger zielsicher als bei den Bromid-Durchbruchskurven, denn erst mit sehr vielen manuellen Optimierungsschritten der Startwertvorgaben wurden die Minima der Summe der Abweichungsquadrate ermittelt. Insbesondere geringfügige Abweichungen bei den Startwertvorgaben für den Freundlich-Exponenten führten oft zu schlechten Anpassungen. Die ermittelten Parametersätze für die 4 Säulen sind in Tabelle 2.5 zusammengefaßt. Die aus ihnen resultierenden Kurvenverläufe sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Für die Säulen 2 und 4 war keine perfekte Anpassung möglich, denn insbesondere im Bereich des Peaktailing konnte das Modell die Konzentrationsverläufe nicht völlig richtig wiedergeben. Bei Säule 1 gelang eine nahezu ideale Anpassung, jedoch fehlt dieser Durchbruchskurve der bei den vorgenannten Säulen problematische Tailing-Teil weitgehend. Den die Bromid-Durchbruchskurve von Säule 3 dominierenden Doppelpeak bildet die ETD-Durchbruchskurve mit angemessener Retardation nach. Es handelte sich hier nicht um einen bevorzugten, schnellen Fließweg, der üblicherweise einen Substanzpeak beim oder sogar vor dem Peak des konservativen Wassertracers mit sich bringen würde. In den oben postulierten 2 mobilen Fließbereichen mit unterschiedlichen Flußraten liefen jedoch offensichtlich jeweils reguläre Sorptionsprozesse ab.

Neben der Auftragung der gemessenen und simulierten Durchbruchskurven nach Zeit ist in Abbildung 2.6 zur besseren visuellen Vergleichbarkeit der bei unterschiedlichen Flußraten entstandenen Durchbruchskurven eine Normierung der Abszisse auf Porenvolumen vorgenommen worden. Die Porenvolumen sind aus den Summen der thermogravimetrisch bestimmten Wassergehalte der Bodensäulen bei Versuchsende und den zwischen dem jeweiligen Ende der Beregnung und Versuchsende gebildeten Perkolaten berechnet worden. Für Säule 1 bis 4 betragen sie: 4,77 L, 4,94 L, 4,83 L und 4,93 L (Tabelle 2.3).

Die durch hohe Bestimmtheitsmaße von r^2=0,944 bis 0,997 gekennzeichnete, gute Anpas-

Tab. 2.6: Durch inverse Simulation mit Hydrus-1D ermittelte Stofftransportparameter (Parameter n^{-1} fixiert auf 0.86) der ETD-Durchbruchskurven in den 4 Bodensäulen ± einer halben Spannweite des 95%-Konfidenzbereiches (N_{eqs}: Anteil der Sorptionsplätze mit Gleichgewichtssorption; β: Austauschkoeffizient für nichtlineare Sorption; K_f: Freundlich-Verteilungskoeffizient; $K_{f,oc}$: K_f normiert auf einen durchschnittlichen Kohlenstoffgehalt im Oberboden (0-39 cm) von 1,15 % (Tabelle 1.1); n^{-1}: Freundlich-Exponent).

	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Säule 4
N_{eqs} [%]	48,7 ± 0,7	63,1 ± 1,0	44,1 ± 0,7	45,6 ± 1,0
β [% d^{-1}]	5,1 ± 0,2	4,5 ± 0,3	24,1 ± 0,8	12,6 ± 0,5
K_f [L kg^{-1}]	3,7 ± 0,04	3,7 ± 0,06	2,9 ± 0,02	2,1 ± 0,04
$K_{f,oc}$ [L kg^{-1}]	322,0 ± 3,48	325,1 ± 5,23	255,7 ± 1,74	182,2 ± 3,48
r^2	0,986	0,972	0,993	0,953

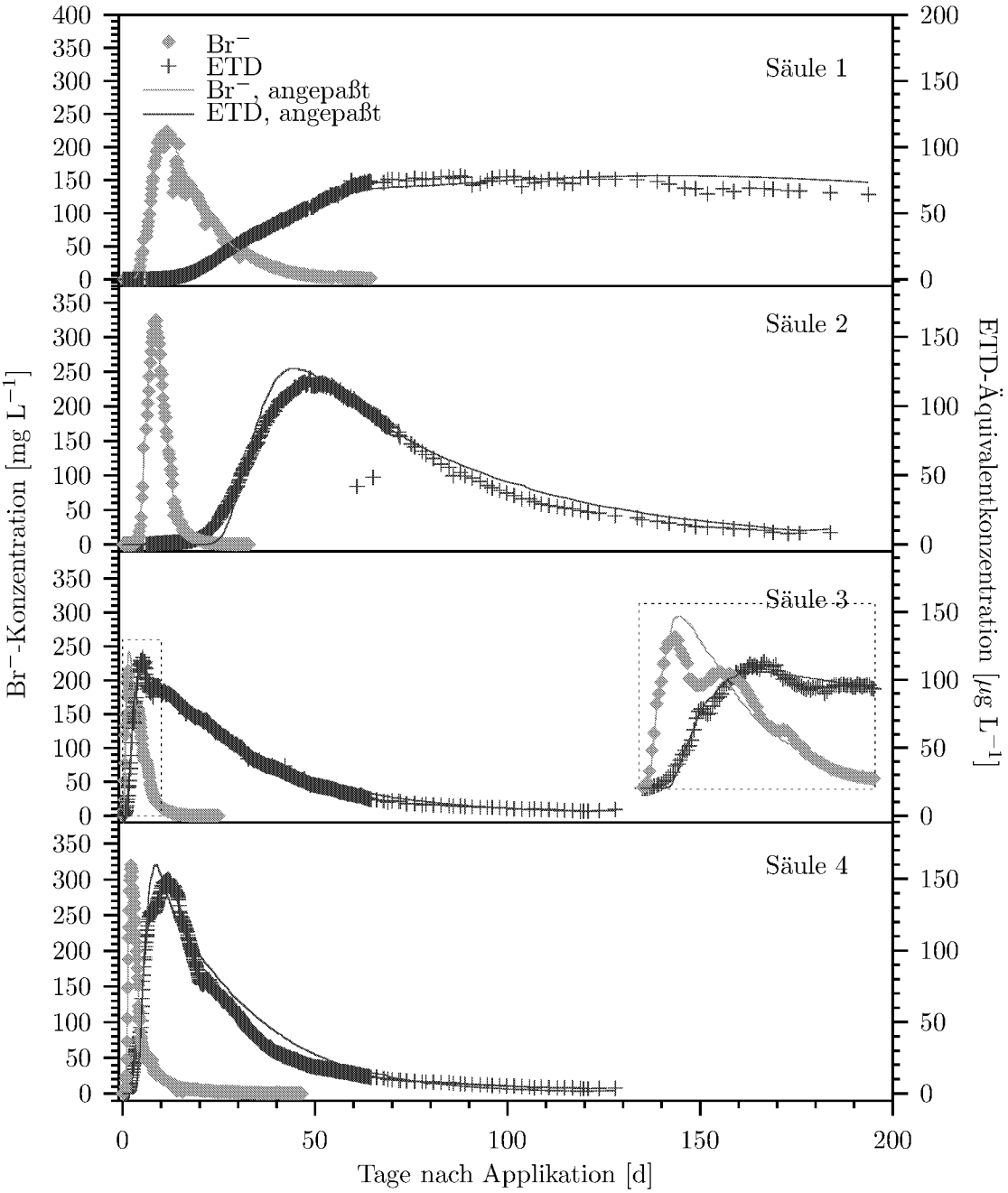


Abb. 2.7: Gemessene und mit dem Modell Hydrus-1D (Parameter n^{-1} fixiert auf 0.86) angepaßte Durchbruchskurven von Bromid und ETD in 4 Bodensäulen (Ap-Horizont): Auftragung nach Zeit.

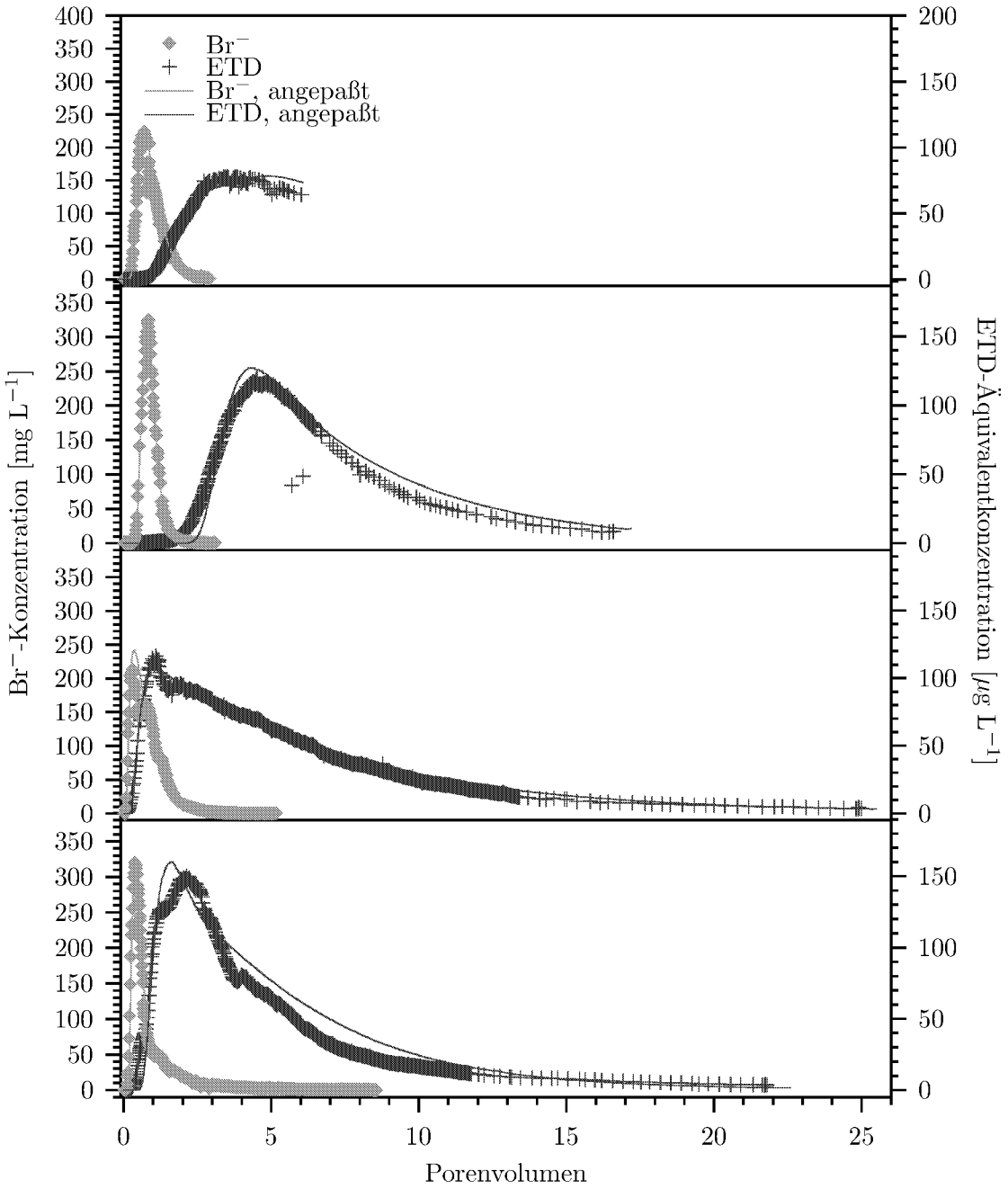


Abb. 2.8: Gemessene und mit dem Modell Hydrus-1D (Parameter n^{-1} fixiert auf 0.86) angepaßte Durchbruchskurven von Bromid und ETD in 4 Bodensäulen (Ap-Horizont): Auftragung nach Porenvolumen.

sung der Durchbruchskurven ergab widersprüchliche Parametersätze, denn in drei Säulen wurde vom Optimierungsprogramm eine konkave Freundlich-Isotherme ($n^{-1} > 1$) mit niedrigem K_f und in Säule 3 eine konvexe Freundlich-Isotherme ($n^{-1} < 1$) mit hohem K_f geschätzt. Die Korrelationsmatrix identifizierte genau diese beiden Parameter K_f und n^{-1} als stark negativ korreliert (Korrelationskoeffizienten von -0,965 (Säule 1); -0,979 (Säule 2); 0,997 (Säule 3) und 0,991 (Säule 4)).
Eine weitere Parameteranpassung wurde durchgeführt, bei der der Freundlich-Exponent n^{-1} auf den von *Zetler* (1998) bestimmten Wert von 0,86 fixiert (siehe Tabelle 2.2) wurde. Eine ähnlich gute Anpassung mit hohen Bestimmtheitsmaßen von r^2=0,953 bis 0,993 konnte erzielt werden, wie die Abbildungen 2.7 (Auftragung nach Zeit) und 2.8 (Auftragung nach Porenvolumen) sowie Tabelle 2.6 zeigen. Die Korrelationsmatrix zeigte, daß alle geschätzten Parameter unkorreliert waren.
Die erzielten Parametersätze waren etwas einfacher zu interpretieren: Der Anteil der Sorptionsplätze mit Gleichgewichtssorption N_{eqs} lag im Mittel bei circa 50 %, in Säule 2 lag der Anteil mit 63 % höher als in den anderen Säulen. Die Austauschrate β lag mit circa 5 % d^{-1} für die Säulen mit geringerer Beregnungsrate (Säulen 1 und 2) deutlich niedriger, als mit 24 und 13 % d^{-1} für die Säulen 3 und 4. Die K_f-Werte lagen zwischen 2,1 und 3,7 L kg^{-1}. Auch hier lassen sich die Säulen nach der Beregnungsintensität gruppieren: Säulen 1 und 2 zeigen einen praktisch identischen Wert von 3,7 L kg^{-1}, während für die Säulen 3 und 4 geringere Werte geschätzt wurden. Im direkten Vergleich mit den Parametern der ersten Anpassung wurde durch die Fixierung des Freundlich-Exponenten auf den im Batchversuch gemessenen Wert ein deutlich kleinerer und somit konsistenterer Wertebereich für K_f erzielt. Der Anteil der Sorptionsplätze mit Gleichgewichtssorption N_{eqs} lag in der ersten Anpassung im Durchschnitt circa 10 % niedriger. Die Austauschrate β wurde für die Säulen 1 und 4 je circa 2 % d^{-1} niedriger geschätzt als in der zweiten Parameteranpassung, während β für die Säulen 2 und 3 fast gleich blieb.

Die in Abbildung 2.9 dargestellten Tiefenprofile der ETD-Äquivalentkonzentrationen zu Versuchsende zeigen alle ein deutliches Maximum bei 20-25 cm Profiltiefe. Da bei allen Säulen die Konzentrationsmaxima der Durchbruchskurven bereits während des Versuchs erreicht wurde, lassen sich diese Tiefenprofile unter den Modellannahmen eines homogenen porösen Mediums nicht erklären und wurden demzufolge vom Modell —beide Parameteranpassungen lieferten ähnliche simulierte Konzentrations-Tiefenprofile zu Versuchsende— in keinem Fall vorhergesagt. Daher ist eine Hypothese, daß die Intensität der Wirkstoffsorption über die Länge des Bodenkerns unterschiedlich ist. Da die dominierende Bodenfraktion für die Sorption von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen die organische Substanz ist, kann man vermuten, daß das Tiefenprofil des C_{org}-Anteils in den Bodensäulen ähnlich verlief wie das Tiefenprofil der Äquivalentkonzentrationen. Die Überprüfung durch eine tiefenaufgelöste C_{org}-Bestimmung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr vorgenommen werden.
Bei der Extraktion von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen aus Böden bleibt in der Regel ein nichtextrahierbarer, sogenannter gebundener Rückstand im Boden, dessen Identität oft unbekannt und mit reversibler Adsorption nicht erklärbar ist. Deshalb ist eine weitere Hypothese zur Erklärung der Konzentrations-Tiefenprofile, daß es sich um sehr langsam wandernde gebundene Rückstände handeln könnte.
Die absolute Höhe der Bodenrückstände (57,7; 13,7; 9,5 und 9,8 % der applizierten Ra-

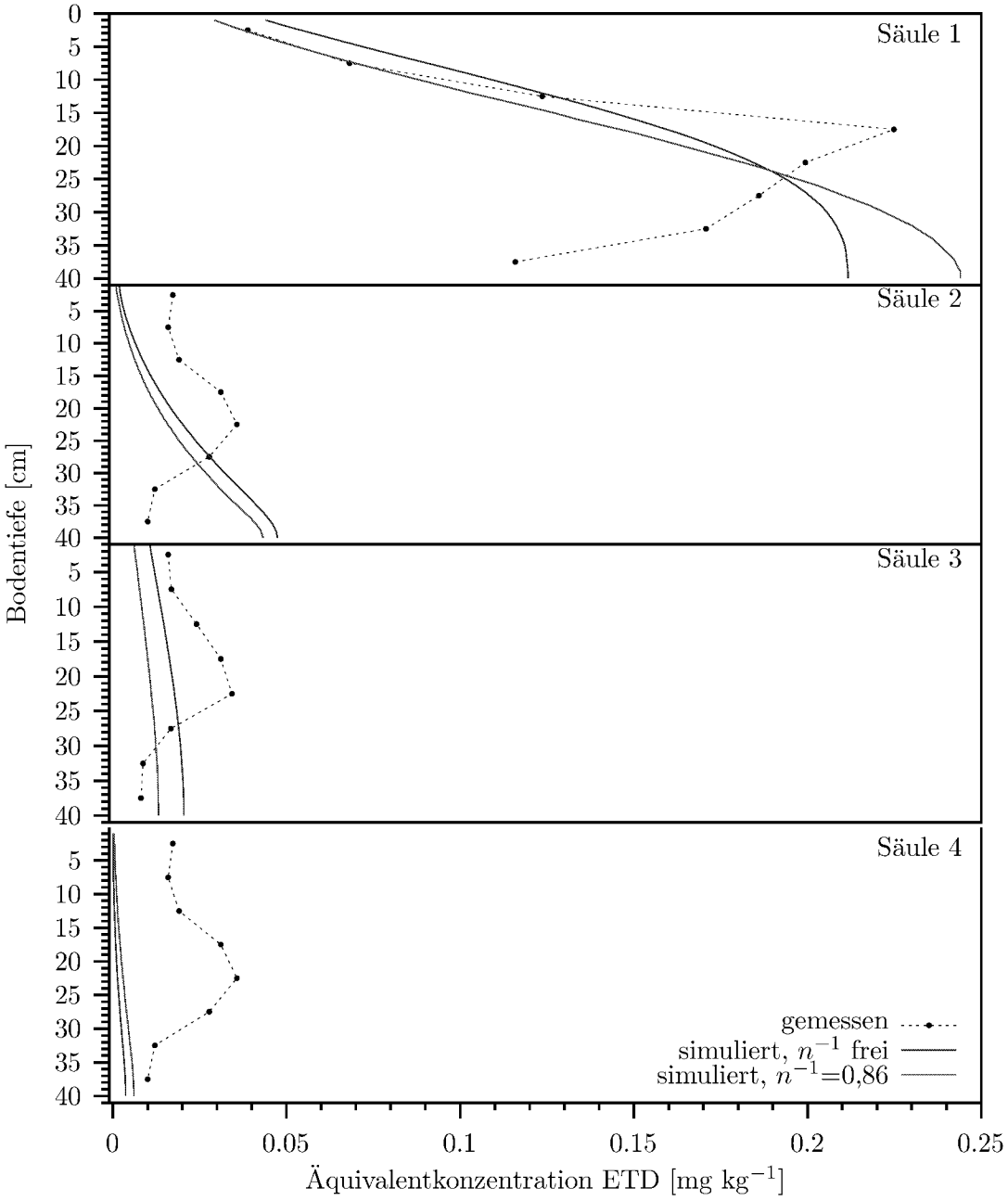


Abb. 2.9: Tiefenprofile der Äquivalentkonzentrationen von ETD sowie der nach mathematischer Anpassung der Durchbruchskurven mit HYDRUS-1D vorhergesagten Konzentration in den 4 Bodensäulen bei Versuchsende.

dioaktivität in den Säulen 1 bis 4) wurde vom Modell stets etwas unterschätzt, spiegelt jedoch die Rangfolge der 4 Säulen bezüglich der eluierten Porenvolumen wider. Die ETD-Rückstände im Boden in den Säulen 3 und 4 liegen geringfügig höher als die von *Wüstemeyer* (2000) in einem Abbauversuch bei 5 °C nach 120 d festgestellten, nicht extrahierten ETD-Bodenrückstände (7,6 %).

2.3 Diskussion

2.3.1 Säulenversuch

Die Kurven der Säulen 1 und 2 verlaufen deutlich ähnlicher zueinander als zu den Kurven der Säulen 3 und 4. Sowohl Bromid als auch ETD zeigen in den Säulen 1 und 2 in der normierten Darstellung ein späteres Konzentrationsmaximum als die Säulen 3 und 4. Die beobachtete größere Dispersion der Substanzpeaks von Säule 1 gegenüber Säule 2 kann nicht mit dem durch den langsameren Fluß bedingten größeren Anteil der molekularen Diffusion an der Dispersion erklärt werden. Die molekulare Diffusion wurde bei der Schätzung der Dispersivität des Bodens berücksichtigt.

Läßt man die Säule 3, bei der mit dem Doppelpeak weitere Stofftransportprozesse eine Rolle spielten, bei einer Analyse der Ergebnisse der Parameterschätzungen unberücksichtigt, so zeichnet sich trotz der visuell sehr verschiedenen Durchbruchskurven ein recht konsistentes Bild vom Stofftransportverhalten des Bodens ab. Die aus den Bromid-Durchbruchskurven geschätzten Dispersivitäten (Tabelle 2.4) von 4,7 cm, 1,4 cm und 4,1 cm entsprechen als Ergebnis von Versuchen mit ungestört entnommenen Bodensäulen dem in Abschnitt 1.2.2 dargestellten Bereich von 1 bis 14 cm für ungestörte Bodensäulen. Säule 3 liegt mit 21 cm deutlich über diesem Bereich, was jedoch durch die aufgrund des Doppelpeaks vermuteten 2 Fließregime, die im Modell nur als *ein* Fließregime mit *einem* Parametersatz abgebildet werden können, erklärbar scheint. Der immobile Wassergehalt nahm bei zunehmender Flußrate von 4,5 auf 20,6 % zu, der Anteil des am Wasser- und Stofftransport beteiligten Bodenwassers bei einem durchschnittlichen Wassergehalt von 39,2 % (Tabelle 2.3) demzufolge auf bis zu 47 % ab. Ähnliche Beobachtungen machten *Clothier et al.* (1995) nach einer Bromid-Applikation auf einen feinsandigen Lehmboden. 41 % des Bodenwassers waren bei 2 cm (nahe Wassersättigung), 50 % bei 4 cm und 64 % bei 15 cm Saugspannung mobil. *Henderson et al.* (1996) stellten bei 14 Säulenexperimenten mit einem Lehmboden Anteile des mobilen Wassers am Gesamtwassergehalt von 33 bis 100 % fest (Median: 54.5%). Die Schätzung von 4,5 und 6,7 % immobilem Wasser für die Säulen 1 und 2, für das vom Modell kein Stoffaustausch ermittelt wurde ($\alpha_{neq} = 0$), deutet aufgrund von Anionenexklusion für Bromid auf unzugängliche Wasseranteile des Bodens von etwa 5 % hin. Eine weitere Erklärung könnte sein, daß die unabhängig ermittelte Parametrisierung der Wassercharakteristik des Bodens auf den Boden in den Bodensäulen nicht vollständig zutraf.

Die Ergebnisse der beiden Parameteranpassungen für die ETD-Durchbruchskurven zeigen, daß eine gleichzeitige Bestimmung der Parameter der Freundlich-Isotherme für die vorliegenden Datensätze nicht möglich war, da die beiden Parameter in hohem Maße negativ korreliert waren. Deshalb werden im folgenden ausschließlich die Ergebnisse der Anpassung diskutiert, bei der der Freundlich-Exponent auf den im Batch-

Adsorptionsexperiment ermittelten Wert von 0,86 festgesetzt worden war. Die 3 durchgeführten Batch-Desorptionsexperimente zeigen Werte von 0,85 bis 0,91, die Auswahl des Freundlich-Exponenten der Adsorptionsisotherme war also willkürlich. Es ist unklar, ob die Eigenschaft, daß die Parameter der Freundlich-Isotherme nicht eindeutig bestimmbar sind, ein Problem der Versuchsanlage oder des Parameterschätzalgorithmus oder sogar ein prinzipielles Problem der Freundlich-Isotherme ist.

Die für ETD bestimmten Anteile der Sorptionsplätze mit Gleichgewichtssorption N_{eqs} (Tabelle 2.5) liegen bei 49, 63 und 45 % für die 3 Flußraten. Berücksichtigt man den Ratenparameter β, so findet man Anteile der Nichtgleichgewichtssorption an der Gesamtsorption von 51 und 37 % mit einer Austauschrate von 5% d^{-1} für die Säulen 1 und 2, sowie einen Nichtgleichgewichtssorptionsanteil von 55 % mit einer Austauschrate von 24 und 13 % für die Säulen 3 und 4. Der geschätzte Anteil der Nichtgleichgewichtssorption weist eine deutliche Varianz auf, die jedoch nach den vorliegenden Ergebnissen nicht mit der Wasserflußrate in den Säulen korreliert. Die Austauschrate β hingegen ist für die Säulen mit hoher Wasserflußrate (Säulen 3 und 4) deutlich höher als in denen mit niedrigerer Wasserflußrate (Säulen 1 und 2). Nach *Boesten* (2000) kann man sehr oft neben dem Anteil der Gleichgewichtssorptionsplätze von etwa 50 % 2 Typen von Nichtgleichgewichtssorptionsplätzen bestimmen, die durch Austauschraten von circa 1 % d^{-1} und circa 10 % d^{-1} charakterisiert sind. Da in den vorliegenden Ergebnissen nur ein Typ von Sorptionsplätzen berücksichtigt wurde, spiegeln die bestimmten Parameter eine Superposition der beiden erwarteten Sorptionskinetiken wider und liegen mit Ausnahme von Säule 3 in dem erwarteten Bereich.

Die Sorptionsisotherme wurde übereinstimmend bei allen 3 Säulen mit dem Freundlich-Exponenten von 0,86 als konvexe Isotherme festgelegt. Die K_f-Werte streuen mit 2,1 bis 3,7 L kg^{-1} mäßig und deuten auf eine Abhängigkeit von der Wasserflußrate hin. Bei den beiden Säulen mit höherer Beregnung (3 und 4) wurden niedrigere K_f-Werte bestimmt als bei den Säulen 1 und 2. Dies könnte damit erklärt werden, daß —wie von *Boesten* (2000) postuliert— *ein* Typ von Nichtgleichgewichtssorptionsplätzen zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens einer Substanz nicht ausreicht und dies bei Experimenten mit unterschiedlichen Flußraten zutage tritt. Diese Hypothese konnte nicht überprüft werden, da ein geeignetes Simulationsmodell nicht zur Verfügung stand.

Die Transportprozesse in den Säulen 3 und 4 (hohe Flußrate) weichen vom eindimensionalen Konvektions-Dispersions-Modell ab. Sichtbarer Hinweis ist die jeweils nicht vom Modell beschreibbare Form der Spitze des ETD-Konzentrationsverlaufes: In Säule 3 ist sie als Doppelpeak und in Säule 4 als deformierte Spitze ausgeprägt. Dies könnte unter anderem die Folge von Lufteinschlüssen bei der hohen Wassersättigung sein, bei der das Experiment durchgeführt wurde. Deutliche Luftdruckschwankungen durch infiltrierendes Wasser wurden von *Parlange und Hill* (1979) in Bodensäulen und von *Renault et al.* (1998) im Feld nachgewiesen. Die Richards-Gleichung setzt voraus, daß die Luftphase vollständig aus dem Porenraum entweichen kann, was im Experiment bei hoher Wassersättigung nicht uneingeschränkt gilt. Eine horizontale Umverteilung versickernden Wassers durch eingeschlossene Luft kann die Richardsgleichung nicht abbilden. Andererseits haben verschiedene Autoren bei sehr unterschiedlichen Experimenten ähnliche Phänomene beobachtet. So fanden *Ma und Selim* (1994) in Versuchen mit gepackten, wassergesättigten Bodensäulen mit 15 cm Länge für verschiedene Böden Doppel- be-

ziehungsweise Schulterpeaks in Tritium-Durchbruchskurven, die bei höheren Flußraten deutlich ausgeprägter waren. Da für alle Flußraten eine vollständige Wassersättigung des porösen Mediums vorlag, können die zuvor diskutierten, bei höherem Wassergehalt zunehmenden Lufteinschlüsse nicht zur Begründung beitragen. Da die Versuche zudem nacheinander an denselben Säulen durchgeführt wurden, müssen allein die Eigenschaften des porösen Mediums für die flußabhängigen Transportphänomene verantwortlich gewesen sein.

Lennartz (1997) klassifizierte die Bromid-Durchbruchskurven von insgesamt 58 Experimenten (Länge und Durchmesser der Säulen: 15 cm) mit ungestört entnommenen Bodensäulen zweier verschiedener Böden (sandiger Lehm und Lehm), die bei einer Flußrate von 8 mm d^{-1} durchgeführt wurden, in 2 Typen: Der ‚präferentielle'-Typ hatte im Unterschied zum ‚nicht-präferentiellen'-Typ ein Konzentrationsmaximum vor einer kumulierten Perkolatmenge von 0,35 Porenvolumen. Von 35 und 23 untersuchten Bodensäulen der beiden Böden wurden mit 8 und 5 Säulen je etwa 22 % als ‚präferentiell'klassifiziert. Eine Säule wies einen klaren Doppelpeak auf, eine nicht genannte Zahl zeigte Schulterpeaks.

Vanderborght et al. (1997a) fanden in einem quasistationären, also mit täglich einmaliger Beregnung mit konstanter Rate durchgeführten Stofftransportexperiment in 2 ungestört entnommenen Lysimetern (1 m Profiltiefe, 0,8 m Durchmesser) für einen der Merzenhausener Parabraunerde ähnlichen Boden (schluffiger Lehm, Typic Hapludalf), daß bei der Variante mit der niedrigeren Beregnung (5 mm d^{-1}) ein ‚recht homogener' Stofftransport zu beobachten war. Bei dem an beiden Lysimetern durchgeführten Experiment mit einer Beregnung von 10 mm d^{-1} war die Heterogenität im Stofftransport ‚drastisch'höher. Dies äußerte sich einerseits in mehrgipfligen Tiefenprofilen der mittels TDR über die elektrische Leitfähigkeit des Bodens gemessenen Tiefenprofile des Wassertracers Chlorid über die Zeit und andererseits in sehr frühen Ankunftszeiten (präferentieller Fluß) in Verbindung mit einem langen Tailing der Durchbruchskurve. Die mit den Konzentrations-Zeitreihen in mehreren Tiefen durchgeführte Prozeßidentifikation zeigte, daß ein stochastisch-konvektiver Ansatz (konvektiv-lognormale Transferfunktion) zur Beschreibung des Stofftransportes besser geeignet war als die Konvektions-Dispersions-Gleichung, denn die Parameteranpassungen für die Konvektions-Dispersions-Gleichung an die einzelnen Konzentrations-Zeitreihen der verschiedenen Tiefen ergab bei beiden Flußraten eine Zunahme der Dispersivität mit der Transportdistanz. Zugleich lagen die Dispersivitäten für die niedrigere Flußrate zwischen 0,25 und 4 cm, für die hohe Flußrate jedoch deutlich höher (zwischen 1,2 und 11 cm). Daraus errechnen sich für 90 cm Bodentiefe nach Gleichung 1.12 Peclet-Zahlen von 45 beziehungsweise 9 bis 13 für die niedrige beziehungsweise die hohe Flußrate.

Schröder (1999) führte 2 Versuche mit ungestört entnommenen Bodensäulen (Länge 0,3 m, Durchmesser 0,2 m) mit dem Oberboden eines sandigen Lehms, den Substanzen Kaliumbromid und Metamitron sowie einer Beregnungsrate von 4 mm d^{-1} durch. Eine der beiden Säulen zeigte neben einem Ereignis präferentiellen Stofftransportes von Metamitron einen Bromid-Doppelpeak bei 0,4 Porenvolumen. Die Metamitron-Durchbruchskurve wies ebenfalls einen Doppelpeak bei 2,6 bis 4 Porenvolumen auf. Die andere Säule zeigte für Bromid und Metamitron chromatographische Peaks. Die Bromid-Peakkonzentration lag bei circa 0,7 Porenvolumen. Der Wassergehalt der beiden Säulen war für einen Boden mit circa 73 % Sand bei einer Beregnung von 4 mm d^{-1} mit 35,6 und 38,7 % sehr

hoch. Die Doppelpeaks entstanden bei der Säule mit dem höheren Wassergehalt.
Das Auftreten dieser konsistenten Doppelpeaks bei Bromid und Wirkstoff in einem Versuch, der dem in dieser Arbeit vorgestellten Bodensäulenversuch sehr ähnelt, belegt, daß der in Säule 3 beobachtete, nichtchromatographische Stofftransport keine Ausnahmeerscheinung ist.
Die Ergebnisse aus der Literatur zeigen, daß

- Stofftransport im Boden nur zum Teil durch vergleichsweise einfache Prozeßmodelle wie dem eindimensinalen Konvektions-Dispersions-Modell beschrieben werden kann (*Lennartz*, 1997; *Vanderborght et al.*, 1997b; *Schröder*, 1999),
- das Konvektions-Dispersions-Modell auch bei Transportdistanzen von einem Meter in ungestörtem Boden nicht notwendigerweise Gültigkeit hat (*Vanderborght et al.*, 1997b),
- präferentielle Stofftransportphänomene bei höheren Flußraten regelmäßig auftreten. Besonders deutlich wurde dies durch Versuche mit verschiedenen Flußraten an denselben Bodensäulen (*Ma und Selim*, 1994; *Vanderborght et al.*, 1997b).

Die hier präsentierten Ergebnisse der Säulenversuche werden durch die Literatur bestätigt und spiegeln die Heterogenität der Merzenhausener Parabraunerde bezüglich Stofftransport wider. Das in allen Säulen beobachtete Maximum der Konzentrations-Tiefenprofile zwischen 20 und 25 cm Profiltiefe ist mit der Annahme eines homogenen Mediums nicht zu vereinbaren und müßte durch tiefenaufgelöste C_{org}-Analysen noch begründet werden. Auswirkungen auf die Parameterschätzung durch inverse Simulation sind nicht ausgeschlossen.

2.3.2 Batchversuch versus Säulenversuch

Die geschätzten Parameter für K_f von 2,1 bis 3,7 L kg^{-1} (Tabelle 2.5, entsprechend $K_{f,oc}$-Werten von 182,2 bis 322,0 L kg^{-1}) bewegen sich um einen Faktor 6 bis 11 über dem im Batchversuch für die Adsorption bestimmten von 0,33 L kg^{-1} (Tabelle 2.2, entsprechend einem $K_{f,oc}$-Wert von 27,7 L kg^{-1}). *Zetler* (1998) hat zusätzlich zur Adsorptionsisotherme 3 Desorptionsisothermen bestimmt, die K_f-Werte von 0,39, 0,79 und 1,74 L kg^{-1} (entsprechend $K_{f,oc}$-Werten von 32,8 bis 144,8 L kg^{-1}) lieferten. Die Stoffmengen, die sich im Eluat der Bodensäulen wiederfanden, waren alle Resultat eines einer Adsorption folgenden Desorptionsprozesses. Diese Daten belegen einen starken Anstieg des K_f mit zunehmender Dauer des Experimentes. Deshalb ist der Wertebereich der im Säulenversuch gefundenen K_f-Werte nicht unplausibel. Bei einer vorliegenden Sorptionshysterese scheinen die Desorptionsäste der Isotherme die relevanteren für den Stofftransport zu sein. Aufgrund der beschriebenen Korrelation der beiden Parameter der Freundlich-Isotherme, K_f und n^{-1}, sind die während der Parameterschätzung ermittelten K_f-Werte in hohem Maße davon abhängig, daß die im Batchexperiment ermittelte und vom Parameter n^{-1} beschriebene Krümmung der Isotherme für die Sorption in ungestörtem Boden zutreffend ist. Der im Batchexperiment ermittelte Wertebereich von 0,85 (1. Desorption) bis 0,91 (3. Desorption) für die Adsorptions- und alle Desorptionsisothermen bewirkt bereits eine erhebliche Unsicherheit in der Schätzung der K_f-Werte.

Er liegt zumindest in einem laut *Hock et al.* (1995) für Pflanzenschutzmittel üblichen Bereich von 0,7 bis 1 (konvexe Isotherme). Der der Parameterschätzung zugrunde gelegte Wert für n^{-1} aus der Adsorptionsisotherme von 0,86 liegt am unteren Ende des für die Ad- und Desorptionsisothermen bestimmten Wertebereiches. Ein Wert für n^{-1} von 0,91 hätte deutlich niedrigere Schätzungen der K_f-Werte zur Folge.

2.3.3 Fazit

Im Vergleich der Sorptionsexperimente als Batchversuch und als Säulenversuch konnte der erhebliche Einfluß der Zeitabhängigkeit der Sorption von ETD an der Parabraunerde für den Stofftransport gezeigt werden. Die kurze Schütteldauer (16 h) des Batchadsorptionsexperimentes gab die Charakteristik der Sorptionsprozesse nicht vollständig wieder, denn die weitere Zunahme des adsorbierten Substanzanteils ist sehr langsam und macht sich erst auf der Zeitskala von Tagen und Wochen deutlich bemerkbar. Darauf weist auch der bei der dreimaligen, als Batchexperiment durchgeführten Desorption ermittelte Anstieg des K_f-Wertes hin. Die Durchbruchskurven von ETD konnten nur durch im Vergleich zu den Ergebnissen der Batchexperimente erheblich höhere K_f-Werte beschrieben werden. Zwischen den Säulen variierten die ermittelten K_f-Werte vor allem zwischen den Säulen mit niedrigerem Wasserfluß (Säulen 1 und 2: K_f= 3,7 L kg^{-1}) und den Säulen mit hohem Wasserfluß (Säulen 3 und 4: K_f= 2,9 und 2,1 L kg^{-1}).
Die Modellierung des in allen Säulen ausgeprägten Tailings war nur unter Hinzunahme des Prozesses kinetische oder Nichtgleichgewichts-Sorption möglich. Vom Modell wurde ein mittlerer Anteil von 50 % der Sorptionsplätze geschätzt, der offenbar unabhängig von der Wasserflußrate ist. Die Austauschrate des Nichtgleichgewichtskompartimentes mit dem Gleichgewichtskompartiment hingegen ist bei den Säulen mit hoher Wasserflußrate (Säulen 3 und 4: β=24 und 13 % d^{-1}) deutlich höher als bei den Säulen 1 und 2 (β=5 % d^{-1}). Die Abhängigkeit von K_f und β von der Wasserflußrate deutet darauf hin, daß auch ein Modell mit einem Typ von Nichtgleichgewichtssorptionsplätzen die Charakteristik der Sorptionsprozesse nicht vollständig beschreiben kann. Inwiefern dies für die Vorhersage des Stofftransportes unter Feldbedingungen relevant ist, wurde nicht analysiert.
Durch die hohe negative Korrelation der beiden Parameter der Freundlich-Isotherme bei der Parameterschätzung aus den Durchbruchskurven der Säulenversuche konnte nur unter Hinzunahme eines im Batchversuch ermittelten Parameters der Freundlich-Isotherme —hierzu wurde $n^{-1} = 0,86$ ausgewählt— eine verläßliche Schätzung der Sorptionsparameter durchgeführt werden. Da die Auswahl $n^{-1} = 0,86$ aus dem Wertebereich der bestimmten Adsorptions- und drei Desorptionsisothermen willkürlich war, unterliegen auch die durch inverse Simulation bestimmten Werte für K_f einer Unsicherheit. Der Säulenversuch zeigt zwar, daß Batchexperimente zur Bestimmung der Langzeit-Sorptionscharakteristik von ETD nicht ausreichen, bietet jedoch in der vorgestellten Form der Durchführung und Auswertung keine verläßliche Alternative, da die Parameter der für Pflanzenschutzmittel üblicherweise verwendeten Sorptionsisotherme nach Freundlich nicht gleichzeitig bestimmbar sind.

3 Feld- und Lysimeterexperimente

3.1 Experimentelle Durchführung

Der Feldversuch bildete den Schwerpunkt des experimentellen Teils dieser Arbeit. Die Ergebnisse des parallel durchgeführten Lysimeterversuches fließen in die vorliegende Arbeit ein. Die experimentelle Durchführung wurde bereits ausführlich von *Wüstemeyer* (2000) beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden die experimentellen Randbedingungen zum Lysimeterversuch daher nur kurz zusammengefaßt.

3.1.1 Lysimeterversuch

Im Lysimeterversuch wurden insgesamt 12 über eine Siebplatte drainierende, in einen im Boden versenkten Außenbehälter bodeneben eingesetzte Lysimeter mit ungestörten Bodenmonolithen mit einer Profiltiefe von 1,1 m vom Standort Jülich-Merzenhausen verwendet. Direkt am Rande des Feldversuches waren 6 quadratische Lysimeter mit 1 m^2 Oberfläche positioniert, während weitere 6, davon 4 mit 1 m^2 und 2 mit 0,5 m^2 Oberfläche, in der Lysimeterstation des Forschungszentrums betrieben wurden. Die Versuche wurden über den gesamten Versuchszeitraum ohne Pflanzenbewuchs durchgeführt. Maßnahmen zur Unkrautbekämpfung wurden weitgehend parallel zu den Maßnahmen auf der Feldfläche durchgeführt (Tabelle 3.2). Im Unterschied zu den Darstellungen von *Wüstemeyer* (2000) wurden die Witterungsdaten aufwendig bearbeitet und fehlerbehaftete Wassergehaltsmessungen rechnerisch korrigiert (Abschnitt 3.1.4). Die Applikation von 2,6-DFB zur ersten Versuchsphase sowie [$^{13/14}$C]ETD, MBT und Bromid zum Hauptversuch erfolgten zeitgleich zur Wirkstoffapplikation auf der Feldfläche. Die netto applizierten Stoffmengen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

3.1.2 Feldversuch

Der Feldversuch wurde auf einer Fläche von 1,1 ha (100 x 110 m) durchgeführt. Nach der Weizenernte im August 1996 wurde die Fläche, wie auch die Lysimeter, für die gesamte Versuchsdauer bewuchsfrei gehalten. Dies wurde durch Behandlungen mit dem Totalherbizid Roundup sowie durch flache Bodenbearbeitung sichergestellt. Die Behandlungen der Feldfläche sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Über die gesamte Versuchsdauer wurden auf der Feldfläche Bodenproben bis zu einer maximalen Tiefe von 1,25 m genommen (*Kaiser*, 2002). Bei der Bodenprobenahme wurde der Bereich um die Beprobungsnester (circa 8 m) ausgenommen, um nicht in unmittelbarer Nachbarschaft der in den Beprobungsnestern installierten Sickerwasserbeprobungsstellen bevorzugte Fließbahnen für Wasser- und Stofftransport zu schaffen.

Tab. 3.1: Charakteristika der 12 Lysimeter sowie die Applikationsmengen von DFB, $^{13/14}$C-ETD, MBT und Bromid (*Wüstemeyer*, 2000).

Lysimeter-nummer	Standort	wägbar, TDR-Sonden	Oberfläche [m^2]	03.03.97 DFB		13.11.97 Bromid		13.11.97 $^{13/14}$C-ETD		13.11.97 MBT	
				[mg]	[kg ha^{-1}]	[g]	[kg ha^{-1}]	[mg]	[kg ha^{-1}]	[mg]	[kg ha^{-1}]
813	MRZ	+	1,0	6088,6	60,9	29,49	294,9	123,33	1,23	174,79	1,75
913	MRZ	–	1,0	6203,4	62,0	29,70	297,0	156,14	1,56	172,69	1,73
914	MRZ	–	1,0	6202,0	62,0	29,55	295,5	174,17	1,74	182,73	1,83
915	MRZ	–	1,0	6204,9	62,0	28,92	289,2	181,01	1,81	171,46	1,72
918	MRZ	–	1,0	6070,3	60,7	29,38	293,8	144,26	1,44	177,72	1,78
919	MRZ	–	1,0	6097,3	61,0	29,95	299,5	168,20	1,68	160,67	1,61
204	IRA	–	0,5	3097,0	61,9	16,51	330,2	75,95	1,52	81,16	1,62
205	IRA	–	0,5	3091,1	61,8	16,48	329,6	59,42	1,19	79,03	1,58
211	IRA	–	1,0	6076,7	60,8	32,61	326,1	161,37	1,61	182,70	1,83
212	IRA	–	1,0	6192,7	61,9	32,61	326,1	125,63	1,26	177,71	1,78
213	IRA	–	1,0	6196,3	62,0	32,55	325,5	179,86	1,80	176,24	1,76
214	IRA	+	1,0	6188,4	61,9	32,65	326,5	184,55	1,85	175,17	1,75
Mittelwert					61,6		311,2		1,56		1,73
Variationskoeffizient [%]					0,9		5,5		15,1		4,8

Beprobungsnester

Einbau. Die Beprobungsnester wurden als unterirdische, zum Sammeln von Wasserproben begehbare Hohlräume konzipiert und mit senkrecht in den Boden eingerüttelten Stahlrohren von 1,60 m Außendurchmesser und 10 mm Wandstärke realisiert (Abbildungen 3.1 und 3.2). Die Einrüttelprozedur erfolgte mit einem Spezialbagger, der sich ausschließlich auf sogenannten Matratzen — massive Holzplatten zur Reduzierung des Bodendruckes — bewegte. Die obere Kante des Rohres wurde bis auf 40 cm unter Flur abgesenkt. Es wurden insgesamt 5 Beprobungsnester linear in einem Abstand von jeweils 10 m auf der Feldfläche angeordnet (Abbildung 1.1). Anschließend wurden in jeder Röhre, korrespondierend zu den angestrebten Beprobungstiefen von 40 und 120 cm Bodentiefe, 2 Galerien von je 6 äquidistant angeordneten rechteckigen Fenstern in die Stahlwandung geschnitten, die den Einbau von Saugplatten ermöglichen sollten. Anschließend wurden die Nester mit Deckeln verschlossen, die mit Einstiegsröhren (0,6 m Durchmesser, 0,5 m Höhe) versehen waren. Die Deckel wurden mit Oberboden abgedeckt, so daß an der Bodenoberfläche lediglich die Einstiegsluken sichtbar waren.

Zur Ableitung des auf die Fläche des Nestdeckels (circa 2 m^2) treffenden Sickerwassers waren Bohrungen im Nestdeckel vorhanden, durch die jedoch kein Sickerwasser ins Beprobungsnest eintrat. Das versickernde Wasser wurde offensichtlich seitlich in den die Beprobungsnester direkt umgebenden Boden abgeleitet. Da die in diesem Bereich geplante Sickerwasserbeprobung dadurch verfälscht worden wäre, wurde im Oktober 1997 der den Deckel bedeckende Boden abgetragen, ein ringförmiger, bis über die Bodeno-

Tab. 3.2: Landwirtschaftliche Maßnahmen auf der Feldversuchsfläche Merzenhausen.

Maßnahme	Datum	Bemerkung
Weizenernte	18.08.96	
Stoppelbearbeitung	05.09.96	Schwergrubber
flache Bodenbearbeitung	24.10.96	Kreiselegge
flache Bodenbearbeitung	12.11.96	Saatbettkombination
Applikation DFB	03.03.97	auf 600 m^2
Herbizidbehandlung	02.05.97	Roundup, 4 L ha^{-1}
Herbizidbehandlung	08.06.97	U46 M, Einzelpflanzenbehandlung
Herbizidbehandlung	02.07.97	Roundup, 4 L ha^{-1}
flache Bodenbearbeitung	01.09.97	Saatbettkombination
flache Bodenbearbeitung	24.10.97	Kreiselegge + Sämaschine (leer)
flache Bodenbearbeitung	12.11.97	Saatbettkombination
Applikation ETD, MBT, KBr	13.11.97	auf 1,1 ha
flache Bodenbearbeitung	01.09.98	Saatbettkombination
flache Bodenbearbeitung	18.05.99	Saatbettkombination
Bodenbearbeitung (circa 10 cm tief)	01.09.98	Schwergrubber + Scheibeneggennachläufer
Herbizidbehandlung	05.11.99	Roundup, 4 L ha^{-1}



Abb. 3.1: Einbau der Beprobungsnester in den Boden: Links oben: Versenkung der Stahlröhre durch einen Bagger mit Rüttelvorsatz; rechts: Versenkte Stahlröhre mit ausgeschnittenen Fenstern; links unten: Aufsetzen des mit Vlies ausgelegten Deckels mit Einstiegsluke auf ein Stahlrohr.

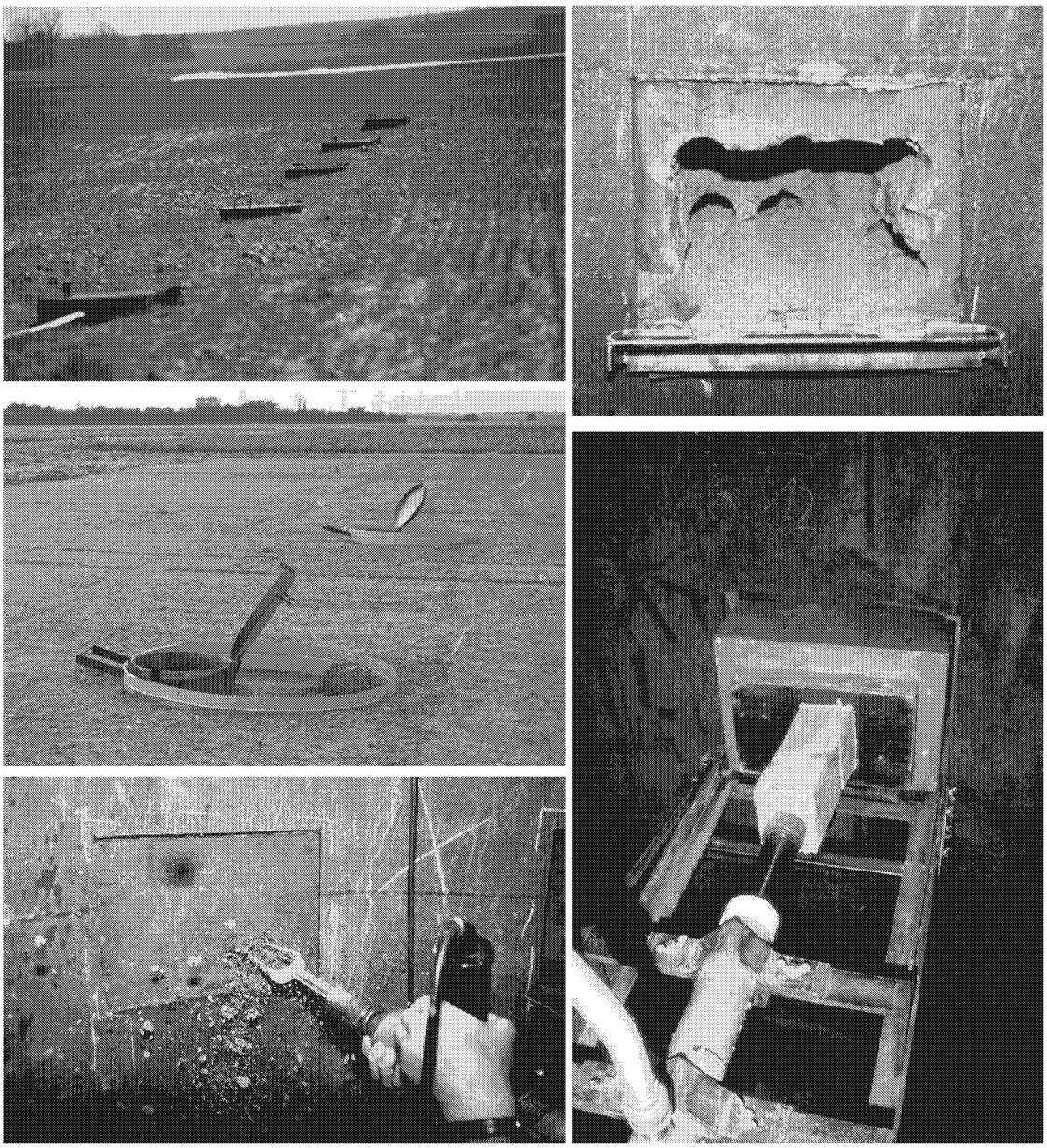


Abb. 3.2: In die Feldfläche eingebaute Beprobungsnester sowie Vortrieb der radialen Tunnel für die Sickerwasserbeprobung: Links oben: Einstiegsluken der Beprobungsnester; links mitte: Beprobungsnester nach zusätzlichem Einbau der ‚Kränze'; links unten: Vorbohrungen für die Radialtunnel mit einem Edelmannbohrer; rechts oben: Für den Stechvorgang vorbereiteter Radialtunnel mit eingehängtem Widerlager für den Führungsschlitten des Stechrahmens; rechts unten: Stechvorgang eines Radialtunnels mit einem hydraulisch verpressten Stechrahmen.

berfläche reichender Kranz (in Abbildung 3.3 als Metallzylinder bezeichnet) aus 2 mm dickem Stahlblech aufgesetzt und mit dem Deckel verklebt. Anschließend wurde der Boden rückverfüllt. Durch diese hydraulische Trennung des Bodens auf dem Deckel vom umgebenden Boden tropfte das Sickerwasser der Deckelfläche fortan in das Beprobungsnest und versickerte dort im Boden.

Ausbau. Durch die 6 Fenster einer jeden Galerieebene der 5 Nester wurde je ein radial angeordneter, etwa 70 cm langer Tunnel gegraben, um die Beprobungseinrichtungen für das durch die Tunneldecke eintretende Sickerwasser (keramische Platten) möglichst weit von der Wandung der Stahlröhre entfernt einbauen zu können. Die keramischen Platten erforderten eine plane Fläche, die durch ein zweistufiges Vortreiben von Stechrahmen erreicht wurde (Abbildung 3.2). Mit einem auf einen Schlagschrauber montierten Edelmann-Bohrer (Firma Eijkelkamp, Giesbeeck, Niederlande) wurden mehrere waagerechte, circa 35 cm tiefe Löcher gebohrt und mit einem kleinen Spaten zu einem Tunnel von circa 20 x 30 x 35 cm erweitert. Anschließend wurde ein Widerlager an der unteren Kante des jeweiligen Fensters in die Stahlwandung eingehängt und ein Führungsschlitten für den vorn nach innen angeschärften Stechrahmen daran befestigt. Beim waagrechten Einpressen des Stechrahmens in den Boden mit einem Hydraulikzylinder konnte so der Druck überwiegend nach innen abgeleitet werden, wo der Boden in den vorbereiteten Hohlraum fallen konnte. Auf diese Weise konnten die Tunnel mit minimaler Störung des umgebenden Bodens vorgetrieben werden. Nach Herausziehen des Stechrahmens mit einem Kettenzug und Einsetzen eines Stützrahmens aus Stahl wurde durch diesen Stützrahmen in gleicher Weise mit einem im Stechquerschnitt etwas kleineren Stechrahmen die zweite Stufe des Tunnels vorgetrieben. Der Stützrahmen und der etwas kleinere Stechquerschnitt des hinteren Tunnelteils sind in Abbildung 3.4 (oben) zu erkennen.

Die durch den Stechvorgang bedingte dünne Verschmierungsschicht an der Tunneldecke wurde mit einem Spachtel mit Sägezahnkante flächig aufgerauht und entfernt. Danach wurde die mit einer Schlammpackung aus dem in der Einbautiefe anstehenden Boden überschichtete Keramikplatte mit dem Keramikplattenständer vorsichtig an die Tunneldecke gepreßt. Die in Abbildung 3.4 (oben) erkennbare, über die Plattenhalterung quellende Schlammpackung weist auf einen guten Bodenanschluß hin. Das Ventil in der Keramikplattenhalterung diente zur Belüftung des im Betrieb unter Unterdruck befindlichen Systems. Alle Tunnel waren zur Reduzierung von Wasser- und Wärmeaustausch mit Dämmplatten verschlossen (Abbildung 3.4 unten). Abbildung 3.3 zeigt einen Querschnitt durch ein voll ausgebautes Beprobungsnest.

Keramische Platten

Die zur Gewinnung des Sickerwassers verwendeten runden porösen keramischen Platten (Soilmoisture Equipment Corp., Goleta, CA, USA) waren vom Typ *High Flow* mit folgenden Kenndaten: Durchmesser 27,6 ± 0,3 cm, Dicke 9,5 ± 0,8 mm, Lufteintrittswert 1 bar, Porosität 45 %, Wasserleitfähigkeit $8{,}6 \cdot 10^{-8}$ m s^{-1}. Die Keramikplatten wurden in Halterungen eingespannt, die von den Werkstätten des Forschungszentrums angefertigt worden waren (Abbildung 3.5). Die Dichtringe bewirkten einen luftdichten seitlichen Abschluß des Hohlraumes zwischen Keramikplatte und der Bodenplatte der Halterung.

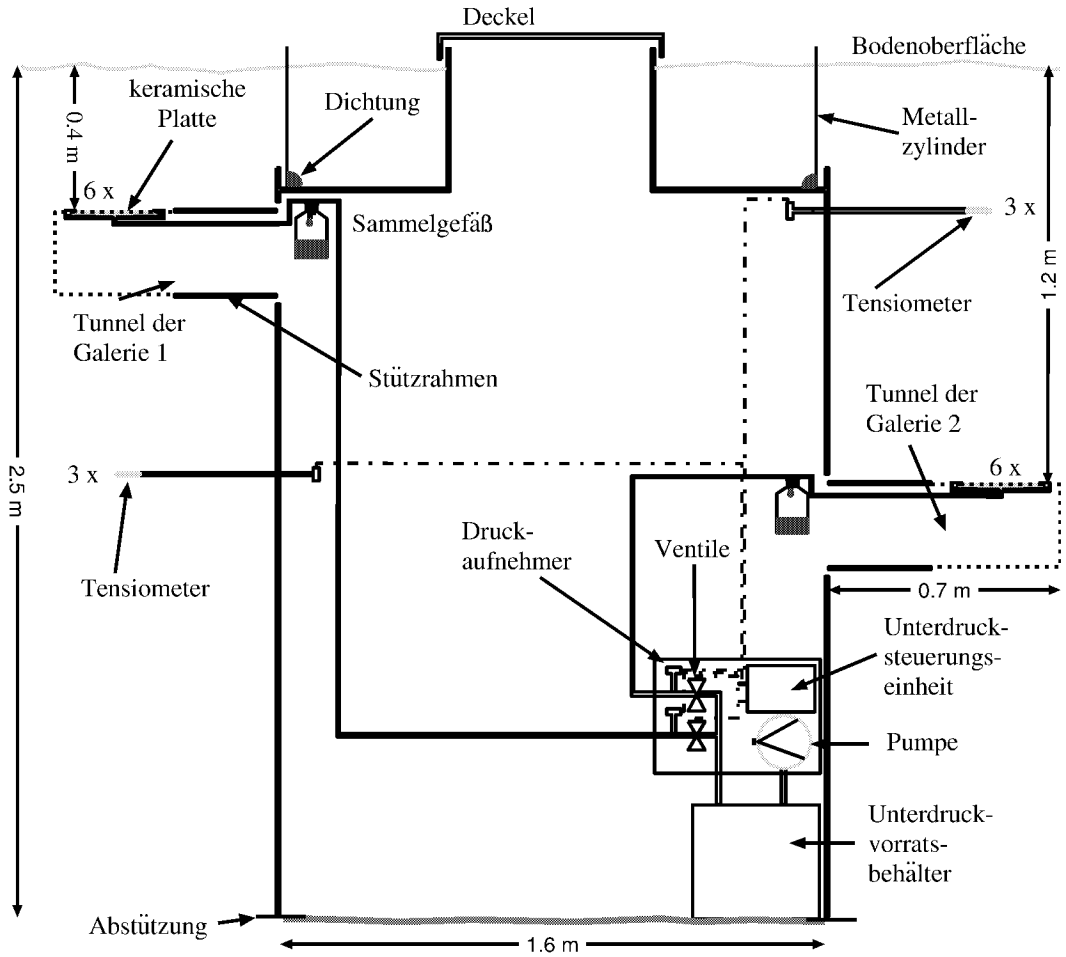


Abb. 3.3: Querschnitt durch ein Beprobungsnest.

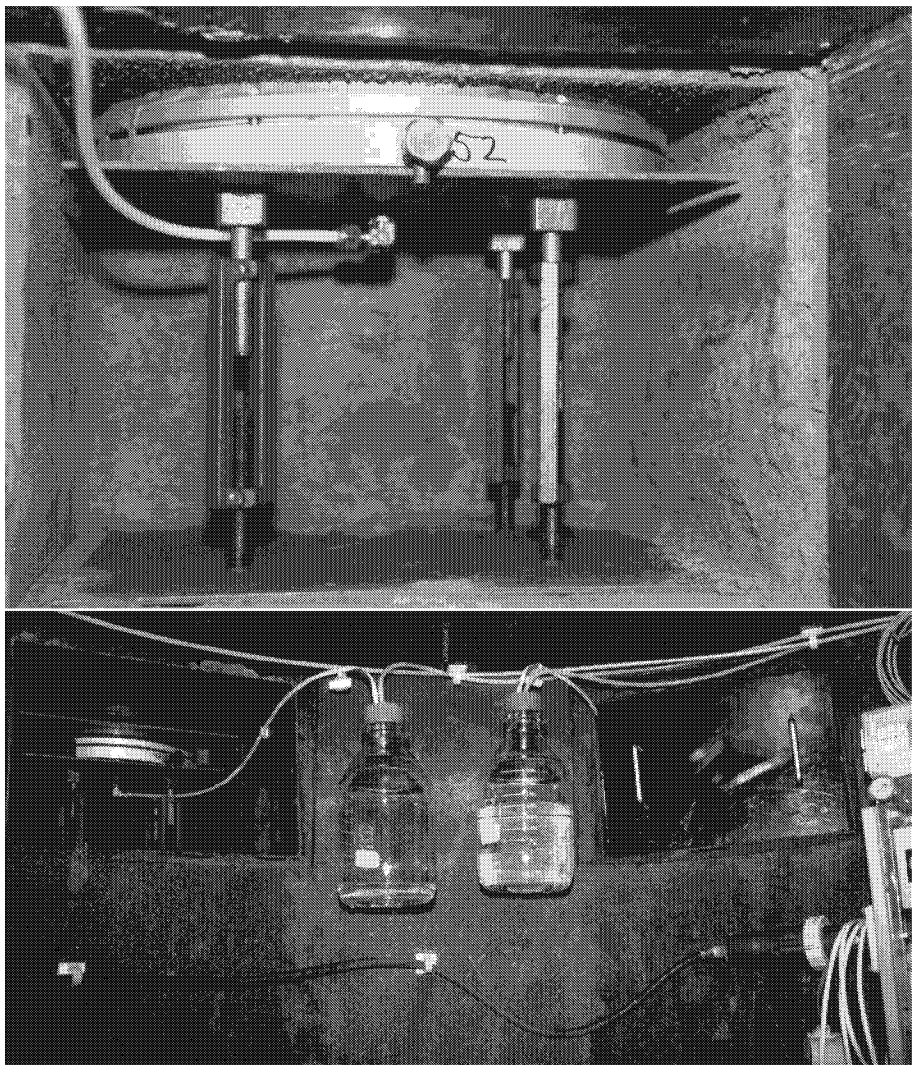


Abb. 3.4: Beprobungsnest mit in die obere Galerieebene eingebaute Keramikplatten. Oben: Keramikplatte nach dem Anpressen mit dem Anpressständer. Unten: Innenansicht eines Beprobungsnestes.

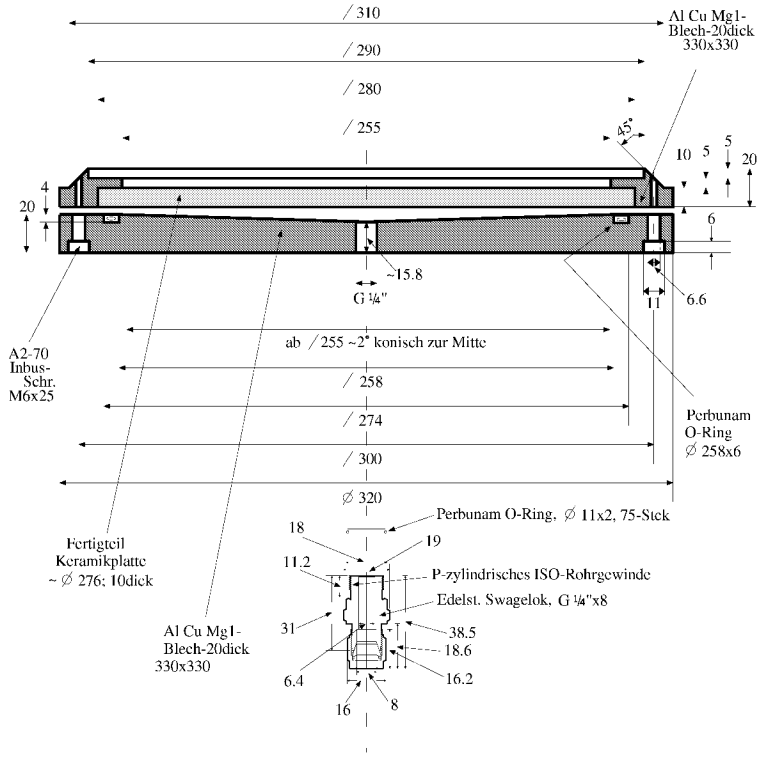


Abb. 3.5: Halterung der Keramikplatten (alle Maße in mm).

Nach dem Einbau in die Beprobungsnester wurde über die Öffnung im Boden der Halterungen mit einer Swagelok-Verschraubung ein PTFE-Schlauch (6 mm Durchmesser, 1 mm Wandstärke) angeschlossen. Einerseits wurde über diesen Schlauch der Beprobungsunterdruck an die Unterseite der keramischen Platte angelegt, andererseits leitete der Schlauch das durch die Platten tretende Perkolat zur Sammelflasche ab (Abbildung 3.4).

Die offensichtlich chargenabhängige, zum Teil schlechte Planparallelität (mehrere Millimeter Abweichung) der Platten bereitete beim Einspannen in die in Abbildung 3.5 gezeigten, eigens angefertigten Halterungen aus Aluminium Probleme, die zum Bruch einiger Platten führten.

Bei deren Aus- und Wiedereinbau konnten auf den eloxierten Aluminiumhalterungen Korrosionserscheinungen, insbesondere vereinzelter Lochfraß festgestellt werden. Nachfragen beim Hersteller ergaben, daß ein wirksamer Korrosionsschutz mittels Opferanode beziehungsweise anzulegender Spannung in Medien mit *a priori* unbekanntem und zudem variablem Redoxpotential, das der Boden darstellt, sehr schwierig sei. Deshalb vertraute man für den Rest der Laufzeit der Studie darauf, daß die gewählte Materialstärke der Korrosion ausreichend Einhalt bot.

Hydraulische Leitfähigkeit. Etwa die Hälfte der keramischen Platten wurde vor dem Einbau in eine modifizierte Plattenhalterung eingespannt und mit Wasser überstaut, um ihre hydraulische Leitfähigkeit zu messen. Zuvor wurden sie in einem Exsikkator in demineralisiertem Wasser für mehrere Stunden bei einem Absolutluftdruck von etwa 5 kPa

mit Wasser gesättigt. Über das seitliche Belüftungsventil der Plattenhalterung wurde nach dem Einspannen der wassergesättigten Platte der Hohlraum zwischen Platte und Bodenplatte der Halterung entlüftet. Der gesamte an die keramischen Platten angelegte hydraulische Gradient setzte sich einerseits aus einem konstanten Überstau von wenigen Zentimetern und andererseits aus einer hängenden Wassersäule in einem Silikonschlauch zusammen. Er wurde für jede Messung bestimmt und betrug im Mittel circa 62 cm. Die 33 vermessenen Platten wiesen eine Dicke von 10,4±0,28 mm auf, hatten eine Porosität von 35,1±11,2 % und eine hydraulische Leitfähigkeit von $6{,}8{\cdot}10^{-8} \pm 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ m s^{-1}. Aufgrund der geringen Varianz der Leitfähigkeiten mit einem Variationskoeffizienten von 25,7 % wurde darauf verzichtet, alle Platten zu vermessen und die Einzelmesswerte in spätere Auswertungen mit einzubeziehen. Der Einfluß der Schlämmpackung auf die Leitfähigkeit des Gesamtsystems wurde exemplarisch untersucht. Eine auf die keramischen Platten aufgebrachte 9 mm dicke Schlammpackung aus Unterboden ergab für das Gesamtsystem Schlammpackung + keramische Platte eine Reduktion der Leitfähigkeit auf $18,2 \pm 2,5$ % der Leitfähigkeit der keramischen Platten. Der analoge Versuch mit 12 mm dicken Schlammpackungen aus Oberboden zeigte für das Gesamtsystem eine deutlich geringere Reduktion der Leitfähigkeit auf $90,0 \pm 25,9$ % der Leitfähigkeit der keramischen Platten.

Sorption der Testsubstanzen an den keramischen Platten. Die Bewertung der Durchbruchskurven der betrachteten Substanzen setzt voraus, daß man ihre Wechselwirkungen mit dem Beprobungssystem respektive der keramischen Platte kennt. Idealerweise sollten keine Wechselwirkungen bestehen. *Wessel-Bothe et al.* (2000) fanden ein erhebliches Sorptionspotential von P80-Keramik für Pflanzenschutzmittel mit hohen K_{ow}-Werten sowie für gelösten organischen Kohlenstoff (DOC). Die dort veröffentlichten Meßwerte für Pendimethalin sind wahrscheinlich zum Teil nicht valide, denn zum Beispiel macht eine Untersuchung im Konzentrationsbereich der Wasserlöslichkeit wenig Sinn. Insbesondere der Verlustpfad Volatilisierung dürfte hier eine scheinbar hohe Sorption ergeben haben, zumal mit Unterdrücken von 30-50 kPa gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der direkten Pflanzenschutzmittelsorption sind bei der Vielzahl der auf dem Markt befindlichen Keramikwerkstoffe sicher nicht vollständig übertragbar. Eine Abschätzung auf Basis der Untersuchungen von *Wessel-Bothe et al.* (2000) läßt sich für die in dieser Arbeit verwendeten Wirkstoffe jedoch vornehmen: Der Wirkstoff ETD hat einen um einen Faktor 70 kleineren K_{ow}-Wert als Chlortoluron, der Substanz mit dem niedrigsten K_{ow}-Wert unter den untersuchten Substanzen, während MBT über einen 2,25-fach höheren K_{ow}-Wert verfügt. Auf dieser Basis wäre an P80-Keramik für ETD praktisch keine und für MBT eine Sorption von unter 10 % zu erwarten.

Das Problem der Sorption oder Filtration von gelöstem oder kolloidalem organischen Kohlenstoff der Bodenlösung an der Keramik ist nicht zu vernachlässigen, denn jegliche Anreicherung von Kohlenstoffverbindungen auf der Oberfläche oder innerhalb der Keramikplatte führt indirekt zu einer Erhöhung der Sorptionskapazität der Keramikplatte für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe. Da die Autoren lediglich die Sorption von vorfiltrierten DOC-Lösungen untersuchten, ist es möglich, daß sie die wahre Erhöhung der Sorptionskapazität der keramischen Platte noch unterschätzen. Allerdings fehlen auf der anderen Seite Untersuchungen zur Sorptionsstärke und zur Irreversibilität der DOC-Sorption.

Diese Informationen sind für eine Bewertung der Bedeutung dieses Prozesses für die Beprobung von Bodenlösung mit dem Ziel der Analyse auf Pflanzenschutzmittel notwendig.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Sorption der beiden Wirkstoffe ETD und MBT und ihrer Hauptmetaboliten in je einem Batchexperiment mit gemahlenen Bruchstücken einer fabrikneuen Keramikplatte bei den Konzentrationen der Angebotslösung von circa 0,5 μg L^{-1} und circa 20 μg L^{-1} untersucht. Die Schütteldauer in einem Horizontalschüttler bei 175 min^{-1} betrug 16 h. Das Masseverhältnis des Sorbenten zur wässrigen Lösung betrug 1:5. Der Versuch wurde mit unmarkierten Standardsubstanzen durchgeführt. Die Ergebnisse, die in Tabelle 3.3 zusammengefaßt sind, zeigten bei der niedrigen Konzentration eine Verringerung der Lösungskonzentration um circa 5 % während bei der hohen Konzentration keine Sorption festgestellt werden konnte. Aufgrund der nur geringfügigen Sorption wurde sie bei der Auswertung der Durchbruchskurven der Testsubstanzen als vernachlässigbar angesehen.

Der diskutierte Effekt der DOC-Sorption wurde nicht untersucht. Da *Anonym* (2000a) für die Platten eine annähernde Freiheit von ionischen Sorptionsstellen spezifiziert, wurde auf Sorptionsexperimente mit den anionischen Tracersubstanzen verzichtet.

Instrumentierung

Unterdruckregelung. Zur Beaufschlagung der keramischen Platten mit Unterdruck zur aktiven Beprobung des Sickerwassers wurde eine Unterdruckregeleinrichtung SCS-6 konzipiert und von der Firma UMS GmbH (München) gebaut. Die beiden Regelkreise der SCS-6 bestanden aus einem Mikrocontroller, 2 Druckaufnehmern als Sensoren und 4 Magnetventilen als Aktoren. Zusätzlich wurde über eine 12-V-Vakuumpumpe und einen einfachen Druckschalter in einem leeren 20-L-Edelstahltank ein Vorratsunterdruck von circa −50 kPa erzeugt, aus dem die Regelkreise durch je ein Magnetventil mit Unterdruck versorgt wurden, während durch die beiden anderen Magnetventile Atmosphärendruck zur Verfügung stand. Damit wurde für jede Galerieebene ein getrennter Unterdruck geregelt, der von der durch Tensiometer gemessenen Saugspannung des Bodens abhängig war. Aus 3 Tensiometermeßwerten je Galerieebene wurde das arithmetische Mittel gebildet, nachdem sie eine Plausibilitätsprüfung anhand eines definierbaren Abstandskriteriums des Einzelmeßwertes vom Median der Meßwerte durchlaufen hatten. Das Kriterium war

Tab. 3.3: In einem Batchversuch ermittelte Sorption der Wirkstoffe ETD und MBT sowie ihrer Hauptmetaboliten A-ETD und A-MBT an der in den Feld-Probenahmesystemen verwendeten Keramik.

	ETD		A-ETD		MBT		A-MBT	
Konzentration der Angebotslösung [μg L^{-1}]	0,6	24,0	0,4	16,0	0,6	24,0	0,4	16,0
Wiederfindung [%]	95,4	101,1	96,5	101,6	95,3	100,7	97,1	100,8
Variationskoeffizient [%]	1,2	4,4	2,0	4,3	0,7	4,5	1,5	4,4

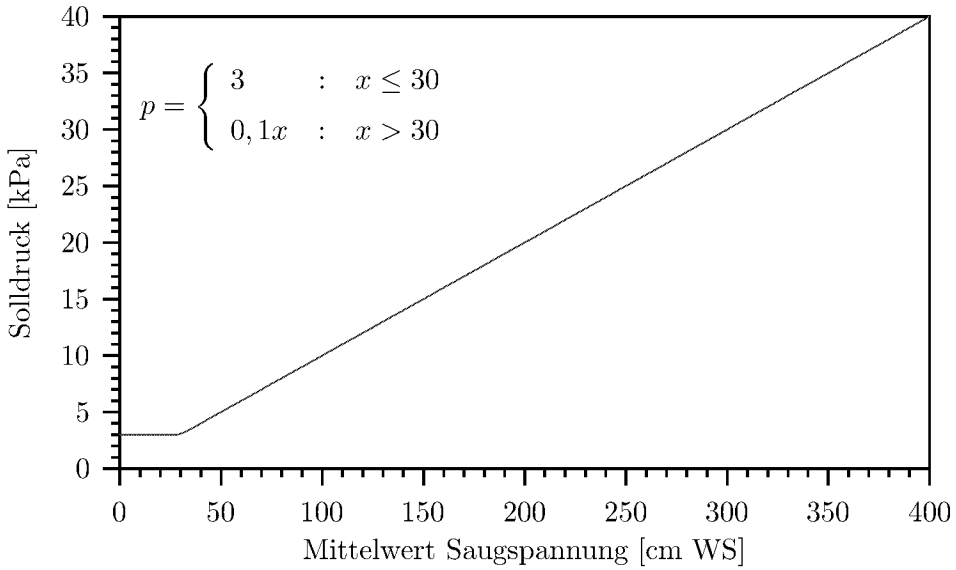


Abb. 3.6: Funktion zur Berechnung des Soll-Unterdruckes in den Beprobungssystemen der Beprobungsnester aus dem Mittelwert der gemessenen Saugspannung des Bodens.

erfüllt und der Einzelmeßwert wurde bei der Mittelwertbildung berücksichtigt, wenn er sich sowohl weniger als 5 kPa als auch weniger als 25 % vom Median unterschied. Aus dem Mittelwert wurde über eine abschnittsweise definierbare, lineare Funktion der Solldruck berechnet (Abbildung 3.6), der in der Folge an die keramischen Platten angelegt wurde. Da die Beprobungssysteme keine zusätzlichen Potentialgradienten im Boden erzeugen sollten, wurde jeweils der der Saugspannung des Bodens entsprechende Unterdruck an die Systeme angelegt. Die Wasserleitfähigkeit des Systems keramische Platte mit Schlämmpackung war jedoch geringer als die gesättigte Leitfähigkeit des Bodens, so daß im Saugspannungsbereich nahe der Wassersättigung des Bodens ein konstanter Unterdruck von 3 kPa festgelegt wurde. Eine Messung der Saugspannung sowie die Regelung der Unterdrücke erfolgte einmal pro Minute, der Solldruck wurde im Zehnminutentakt aus den Meßwerten der vergangenen 10 Minuten ermittelt.

Neben der Messung der Saugspannung und Regelung des anzulegenden Unterdruckes fungierte der erwähnte Mikrocontroller auch als Datenlogger für alle Meßwerte. Hierbei wurde zur Speicherschonung ein Datensatz aus den zehnminütigen Mittelwerten der Meßwerte aller Kanäle nur dann abgespeichert, wenn sich der Mittelwert mindestens eines Kanales gegenüber dem letzten um mehr als 0,6 kPa oder 4 % verändert hatte. Mindestens wurde jedoch alle 12 Stunden ein Datensatz gespeichert. Auf diese Weise liegen die Meßwerte bei starken Veränderungen der Saugspannung des Bodens oder auch bei Undichtigkeiten des Unterdrucksystems zum Teil im Zehnminutentakt vor, während über große Zeiträume, in denen die Meßwerte nur geringfügigen Veränderungen unterlagen, nur 2 Datensätze pro Tag erfaßt wurden.

Tensiometer. In jedem Beprobungsnest wurde eine SCS-6 mit je 3 Tensiometern pro Beprobungstiefe eingesetzt. Demzufolge wurden in den 5 Beprobungsnestern insgesamt 15 Druckaufnehmertensiometer (UMS, München) in jeder der beiden Beprobungstiefen (40 und 120 cm) betrieben. Die Schaftlänge der Tensiometer betrug einheitlich 75 cm, die horizontale Einbautiefe circa 65 cm, also in etwa dem Abstand der Mitte der Keramikplatten von der Stahlwand der Beprobungsnester. Die jeweils zwischen 2 Tunneln erforderlichen Einbauöffnungen in der Wand der Beprobungsnester wurden vor der Instrumentierung der Nester von der Abteilung ZAT des Forschungszentrums mittels Schweißbrenner erstellt. Je ein Tensiometer in der Einbautiefe 40 cm in Nest 3 und Nest 5 war mit Füllstandssensor ausgerüstet.

Gewinnung von Sickerwasserproben. Zum Auffangen des Sickerwassers wurde für jede Keramikplatte eine Duran-Glasflasche (Schott, Mainz) mit einem Fassungsvermögen von 2 L zwischen den PTFE-Saugschlauch und die Unterdruckleitung geschaltet. Das aus dem Boden gewonnene Sickerwasser kam nur mit der Keramik, der Aluminium-Legierung (AlCuMg1) der Plattenhalterung, mit den Dichtringen aus Perbunan, Edelstahl, PTFE und Glas in Berührung. Die Sorption der applizierten Wirkstoffe an der verwendeten Keramik wurde untersucht (Abschnitt 3.1.2), die anderen Werkstoffe gelten für die untersuchten Wirkstoffe als nicht sorptiv (*Pestemer und Nordmeyer*, 1988) beziehungsweise kamen allenfalls in geringem Umfang mit der beprobten Bodenlösung in Berührung (Perbunan).

Die Probenflaschen wurden zur Vermeidung von Unterdruckunterschieden durch etwaige hängende Wassersäulen mit Klemmhalterungen an der Nestwandung derart befestigt, daß die Auslauföffnung des Saugschlauches auf gleicher Höhe mit der Tunneldecke war. Dies war bei der oberen Galerieebene nicht möglich, da der Abstand zum Nestdeckel zu gering war. Hier wurden die Flaschen 8 cm unter der genannten Referenzhöhe angebracht. Da beim Vortrieb der Tunnel geringfügige Richtungsabweichungen unvermeidlich waren, ergaben sich geringfügige Höhenunterschiede zwischen den Tunneldecken und somit der Sammelflaschen, wie dies im unteren Bild in Abbildung 3.4 zu erkennen ist. Die Klemmhalterungen wurden an Gewindebolzen befestigt, die mit einem Bolzenschweißgerät an der Nestwandung befestigt wurden.

Ein Wechsel der Probenflaschen erfolgte zeitgleich mit der Gewinnung der Lysimetersickerwässer. Die Intervalle richteten sich weitgehend nach dem Sickerwasseranfall, wobei die aktiven Beprobungssysteme ganzjährig Sickerwasser lieferten, bei den Lysimetern aber an den Sommerterminen oft kein Sickerwasser anfiel.

Zum Vergleich der gewonnenen und gravimetrisch quantifizierten Perkolatmengen mit denen der Lysimeter und mit dem Niederschlag wurden die Perkolatmengen auf eine Einzugsfläche des Beprobungssystems mit dem Durchmesser 266 mm normiert, so daß die Angaben in der Einheit Millimeter vorliegen. Der Festlegung dieses effektiven Durchmessers des vom Probenahmesystem erfaßten Querschnitts von 266 mm basiert auf der Annahme, daß die Hälfte des vom oberen Anpreßrahmen der Plattenhalterung auf 255 mm reduzierten effektiven Plattendurchmessers noch zum Einzugsbereich des Beprobungssystems gehört (Abbildung 3.5). Diese Festlegung entsprang der Überlegung, daß das Sickerwasser, das auf den undurchlässigen Rand des Beprobungssystems trifft, nach innen in Richtung des Beprobungssystems oder nach außen in Richtung des umgebenden

Bodens abgeleitet wird. Wo diese Wasserscheide zwischen 255 und 290 mm Durchmesser anzunehmen war, konnte mit vertretbarem Aufwand auf experimentellem Wege nicht ermittelt werden, weshalb sie willkürlich auf 266 mm festgelegt wurde.

3.1.3 Applikation der Testsubstanzen

Die Applikation der Testsubstanzen wurde auf Feld und Lysimeter am 3. März 1997 mit DFB und am 13. November 1997 (Hauptapplikation) mit ETD, MBT und Bromid durchgeführt. Die Applikationen auf die Lysimeter wurden detailliert in *Wüstemeyer* (2000) beschrieben.

Durchführung der Feldapplikationen

Beide Feldapplikationen wurden mit einer praxisüblichen Anbau-Feldspritze (Douven, Typ B30.07.000; Baujahr 1994, Behältervolumen 1000 L, Arbeitsbreite 21 m) von Herrn Dipl. Ing. agr. H.-G. Weitz, dem die Fläche bewirtschaftenden Landwirt, durchgeführt. Die Feldspritze verfügte über eine gültige Prüfplakette, wurde jedoch vor der Hauptapplikation mit den zu verwendenden Düsen erneut erfolgreich auf die Gleichmäßigkeit der Querverteilung geprüft (Firma Oepen, Düren). Die Spritzbrühe wurde an der Hofstelle mit Leitungswasser angesetzt und vor der Applikation mindestens 30 min mit dem hydraulischen Rührwerk gemischt. Die Fahrgassen waren jeweils vom Vermessungstrupp des Forschungszentrums präzise eingemessen worden und mittig mit einer weißen Schnur markiert. Es erwies sich als notwendig, das Spritzgestänge kontinuierlich manuell in der Waagerechten zu führen, da der Pendelmechanismus des Spritzgestänges Pendelbewegungen nur recht langsam auszugleichen vermochte.

DFB-Applikation (3. März 1997). DFB wurde lediglich auf eine Teilfläche von 600 m^2 appliziert, nämlich auf einen Streifen von 12 m Breite und 50 m Länge, der über den Beprobungsnestern zentriert war. Das 21 m breite Spritzgestänge mit seinen 7 einzeln zuschaltbaren Teilbreiten ermöglichte eine Applikation ohne Befahren der Applikationsfläche, indem beiderseits der Applikationsfläche je eine Fahrgasse eingemessen wurde. Um zu vermeiden, daß der Überlappungsbereich der beiden Teilbreiten, bei dem naturgemäß eine geringere Genauigkeit der Applikation zu erwarten war, direkt über den Beprobungsnestern lag, wurden Teilbreiten von 9 m und 3 m verwendet. Am Applikationstag herrschte zwischen 8 und 16 Uhr eine mittlere Windgeschwindigkeit von 2,4 m s^{-1}. Aufgrund der verwendeten Düsen war visuell praktisch keine Abdrift wahrnehmbar.
Unter Berücksichtigung der Wasserlöslichkeit von DFB wurden für die angestrebte Applikationsrate von 6,3 g m^{-2} 2 Tankfüllungen der Spritze (= 2000 L) benötigt, dies entspricht einem Niederschlag von circa 3,3 mm. DFB wurde aufgrund seiner mäßigen Wasserlöslichkeit in Ethanol vorgelöst. Hierzu wurden 4 Stammlösungen mit je 945 g in 7080 mL Ethanol angesetzt. Vor dem bei laufendem Rührwerk durchgeführten, langsamen Zudosieren von je 2 Stammlösungen in den vollständig gefüllten Spritzbehälter wurden sie 5 min sonifiziert (Sonorex super RK510, Bandelin Electronic, Berlin) .
Die Spritze wurde mit der Spritzlösung auf den verwendeten Teilbreiten ausgelitert. Mit der verwendeten Grobspritzdüse mit Dosierscheibe (Typ 4916/72, Tecnora) waren insgesamt 14 Überfahrten zur Ausbringung der 2000 L notwendig.

Der Initialbelag wurde mit 2 Methoden bestimmt:

- Auf der Applikationsfläche wurden 36 mit je 350 g Trockenboden gefüllte Edelstahlschalen (Grundfläche 144 cm^2, Kantenhöhe 2 cm) paarweise bündig mit der Bodenoberfläche plaziert. Nach der Applikation wurde der Boden jeder Schale in eine 1 L-Polyethylenflasche überführt und mit 700 mL zweifach deionisiertem Wasser 16 h in einem Horizontalschüttler bei 220 min^{-1} extrahiert. Ein 100-mL-Aliquot wurde zentrifugiert und filtriert (0,45 μm, Minisart RC25, Sartorius).
- Zusätzlich wurden mit einem sogenannten Tulpenstecher 48 Bodenkerne mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Tiefe von 10 cm entnommen, einzeln in Gefrierbeutel verpackt, bei 105 °C getrocknet und analog zum Boden der Bodenschalen aufgearbeitet.

Aus den Konzentrationen der Extrakte errechnete sich ein Initialbelag von 6,27 g m^{-2} (Variationskoeffizient 15,2 %) für die Bodenschalenmethode und 4,73 g m^{-2} (Variationskoeffizient 39,3 %) für die Tulpenstechermethode. Da diese Diskrepanz beim Hauptversuch ebenfalls auftrat, wurde die Bodenschalenmethode als zuverlässiger beurteilt. Diese Ergebnisse wurden für die weiteren Berechnungen verwendet.

Hauptapplikation (13. November 1997). Die 3 Testsubstanzen ETD, MBT und Kaliumbromid wurden in 3 Tankmischungen mit dem Düsentyp 110SD08 ausgebracht. Angestrebt wurde eine vollständig parallele Applikation der Substanzen in einer Tankmischung. Da die wässrigen Suspensionen der verwendeten WP-Handelsformulierungen der beiden Produkte Ustilan® und Tribunil® jedoch bei den erforderlichen Kaliumbromid-Konzentrationen nicht mehr stabil waren, wurde eine Gesamtfläche von 111 × 104 m

Tab. 3.4: Initialbeläge der Testsubstanzen ETD, MBT und Bromid bei der Feldapplikation am 13.11.1997.

	ETD	MBT	Br^-
Konzentration Spritzbrühe [g L^{-1}]			
1. Überfahrt (885 L)	0,6156	0,6420	78,40
2. Überfahrt (880 L)	0,6175	0,7073	79,20
3. Überfahrt (815 L)	0,1139	0,1346	148,05
(Restmenge 60 L)			
Applikationsrate [kg ha^{-1}]	1,02	1,13	225,0
Filterpapierschalen			
Applikationsrate [kg ha^{-1}]	1,23	1,39	249,3
Variationskoeffizient [%]	17,8	19,2	12,2
Tulpenstecher			
Applikationsrate [kg ha^{-1}]	0,34	0,23	–
Variationskoeffizient [%]	56,5	66,6	–

(Versuchsfläche plus Randbereiche) mit 3 unterschiedlichen Tankmischungen je einmal überfahren (Tabelle 3.4). Die zweite und dritte Tankfüllung wurde auf die Restmenge der jeweils vorhergehenden Tankfüllung gefüllt. Alle Komponenten wurden über die Einspülschleuse der Spritze zudosiert. Lediglich bei der letzten Tankfüllung gab es hier aufgrund der mit den hohen Kaliumbromid-Mengen verbundenen starken Abkühlung der Spritzlösung geringfügige Probleme beim Lösen des Salzes. Während der Applikation dieser dritten Tankfüllung konnte beim Öffnen der Ventile am Beginn jeder Spritzbahn eine Verzögerung festgestellt werden, was auf eine durch Salzgehalt und niedrige Temperatur (circa 1,5 °C) deutlich erhöhte Viskosität der Spritzlösung zurückgeführt wurde. Am Applikationstag herrschte zwischen 8 und 16 Uhr eine mittlere Windgeschwindigkeit von 2,0 m s^{-1}. Visuell war eine leichte, bei Böen deutliche Abdrift festzustellen.

Zur Bestimmung des Initialbelages wurden zusätzlich zu 38 Edelstahlschalen, die im Unterschied zur DFB-Applikation mit Filterpapier statt mit Boden gefüllt waren (im folgenden: Filterpapierschalen), und den Tulpenstechern Stoffbilanzen auf Basis gemessener Konzentrationen der Spritzbrühe der 3 Tankfüllungen, der ausgebrachten Wassermenge und dem Volumen der Restmenge berechnet. Bis zur Analyse wurden die Edelstahlschalen und die Bodenproben bei -20 °C dunkel gelagert. Die Extraktion der Filterpapiere und der mit dem Tulpenstecher entnommenen Bodenproben erfolgte als Wirbelstrom-Heißextraktion mit dem Gerät fexIKA (IKA-Werke, Staufen). Hierbei wurden im Basisgefäß 70 mL Aceton und im Extraktionsgefäß das Extraktionsgut und 50 mL Wasser vorgelegt und eine dreifache Extraktion durchgeführt. Die zerschnittenen Filterpapiere einer Bodenschale wurden jeweils komplett extrahiert. Die Schalen wurden gründlich mit Aceton gespült. Die Spüllösung wurde mit dem Filterpapierextrakt vereinigt. Von den Tulpenstecherproben wurden nach gründlicher manueller Durchmischung jeweils Aliquote von 100 g Feuchtboden extrahiert. Unter Zuhilfenahme des Gesamtgewichts jeder Bodenprobe und ihres parallel bestimmten gravimetrischen Wassergehaltes konnte nach Einengen der Probe unter einem Luftstrom (Turbovap, Firma Zymark, Idstein) zur Trockene, Aufnahme in einem Aceton-Wassergemisch (1:1, v/v), Druckfiltration (0,45 μm), erneutem Einengen zur Trockene und Aufnahme in 2 mL eines Acetonitril-Wassergemisches (1:1, v/v) und chromatographischer Analyse der Initialbelag berechnet werden (Tabelle 3.4). Die bereits angesprochene Diskrepanz zwischen der Tulpenstechermethode und der Schalenmethode konnte nicht aufgeklärt werden. Die Bilanzmethode wurde aufgrund des fehlenden exakten Flächenbezuges und der nicht sehr genauen Bestimmung des applizierten Volumens lediglich als Methode zur überschlägigen Kontrolle der Exaktmethoden verwendet. Da sie die Ergebnisse der Filterpapierschalen in etwa bestätigte, wurden die Ergebnisse der Filterpapierschalen als Initialbelag betrachtet.

Alle mit den Filterpapierschalen ermittelten Initialbeläge weisen einen Variationskoeffizienten von circa 16 % auf. Allein die zulässige Abweichung in der Querverteilung einer Pflanzenschutzspritze, die auf einem Prüfstand ermittelt wird, beträgt ±15 % vom Mittelwert (*Wenner et al.*, 1986). Unter Berücksichtigung der Feldbedingungen (Abdrift, schwankende Fahrgeschwindigkeit etc.) ist die Applikation sehr gleichmäßig gelungen.

3.1.4 Automatische Meßstationen für Wetter- und Bodenparameter

Sensoren und Datenerfassung

Am Feldstandort Merzenhausen und im Freigelände des Institutes für Radioagronomie befand sich je eine Wetterstation zur Erfassung relevanter Witterungs- und Bodenmeßgrößen. Die Bestückung der beiden Stationen mit Sensoren ist aus Tabelle 3.5 zu entnehmen. Alle Meßwerte, für die in Tabelle 3.5 ein Meßintervall von 10 min angegeben ist, wurden von je einem Datenlogger MAC19 (Schuehle, Ravensburg) pro Standort in Zykluszeiten von 5 bis 10 Sekunden gemessen und als Mittelwert beziehungsweise Summe (Niederschlag) über 10 min gespeichert. Eine Ausnahme bildet das Lysimetergewicht am Standort Merzenhausen, das mittels eines PC in Intervallen von 6 s digital aus dem Meßverstärker ausgelesen und als 10-min-Mittelwert gespeichert wurde. Für alle Sensoren und Meßgeräte wurden die Kalibrierungen der Hersteller verwendet. Die Geräte wurden gemäß Spezifikation vom Hersteller/Vertreiber rekalibriert. Zusätzlich zu den in Tabelle 3.5 aufgeführten Meßgrößen wurde der Luftdruck von der Wetterstation des Forschungszentrums bezogen und verwendet.

Die Bodenfeuchte wurde an beiden Standorten mit dem Meßprinzip der Time Domain Reflectometry (TDR) unter Verwendung der im Gerät vorgegebenen Kalibration für Mineralböden gemessen. In je einem Lysimeter an den Standorten MRZ und IRA wurden je 2 Sonden für Bodentemperatur und Bodenfeuchte in den Tiefen 45, 60, 80 und 100 cm waagerecht durch Aussparungen in den gegenüberliegenden Seitenwänden installiert und danach mit Dichtmasse (Elch Technik P1, 1K-Polyurethan-Kleber, Rhône-Poulenc Silicon GmbH, Leverkusen) versiegelt. In den Tiefen 5 und 20 cm wurden die Sonden später von der Bodenoberfläche aus waagerecht eingebaut. Der am Standort IRA verwendete Sondentyp *buriable coated* unterscheidet sich von dem in allen anderen Versuchsgliedern verwendeten Typ *buriable uncoated* durch eine Kunststoffummantelung des mittleren Stabes und erforderte eine andere geräteinterne Kalibration (Abbildung 3.12).

Am Rande des Versuchsfeldes waren Ende 1995 in die Wand eines eigens zur Sensorinstallation ausgehobenen und anschließend rückverfüllten Grabens (Abbildungen 3.7 und 1.1, bezeichnet als Trench) 21 Temperaturfühler und 102 TDR-Sonden waagerecht in einem zweidimensionalen Raster installiert worden (Abbildung 3.8). Auch hier wurden die Sonden, die flacher als 45 cm eingebaut werden sollten, wegen einer folgenden tiefen Bodenbearbeitung erst später mittels eines etwa 25 cm tiefen Grabens waagerecht installiert.

Auswertung der Wetterdaten

Die Rohdaten der Datenlogger wurden auf PCMCIA-Steckkarten gespeichert und in regelmäßigen Abständen zum Arbeitsplatzrechner transferiert, wo sie in ein PC-lesbares Format konvertiert und in Monatstabellen abgelegt wurden. Aus mehreren Gründen (Stromausfälle, Blitzeinschläge, Defekte) waren an beiden Stationen Datenausfälle zu verzeichnen. Da zusätzlich ebenfalls in zehnminütiger Auflösung ein Vergleichsdatensatz der offiziellen Wetterstation des Forschungszentrums (Abteilung ASS) zur Verfügung stand, konnte die Auswertung auf Basis von 3 Datensätzen in zehnminütiger Auflösung erfolgen. Die Auswertung bestand in

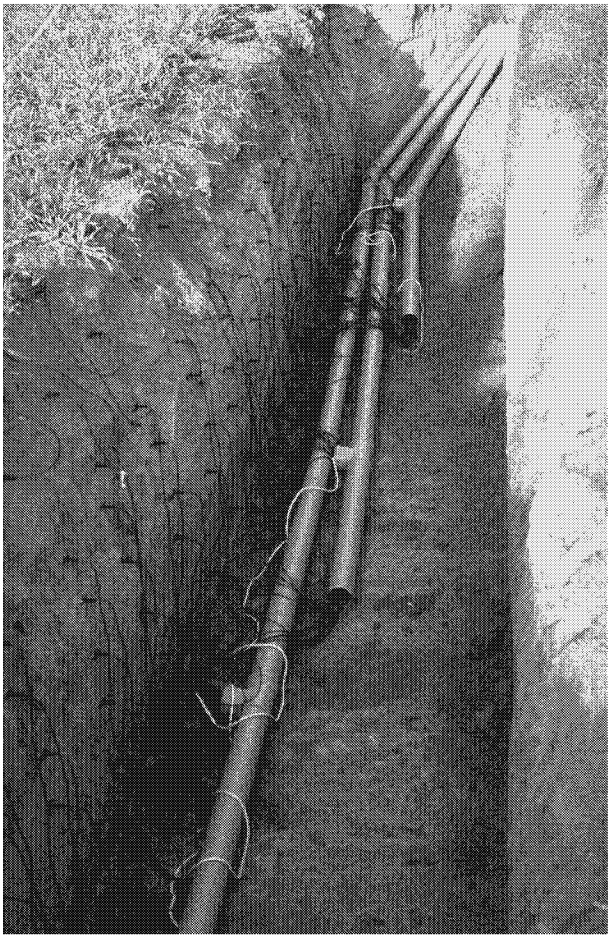


Abb. 3.7: Einbau der 21 Bodentemperatur- und 102 TDR-Feuchtesensoren im Trench am Feldversuchsstandort Merzenhausen.

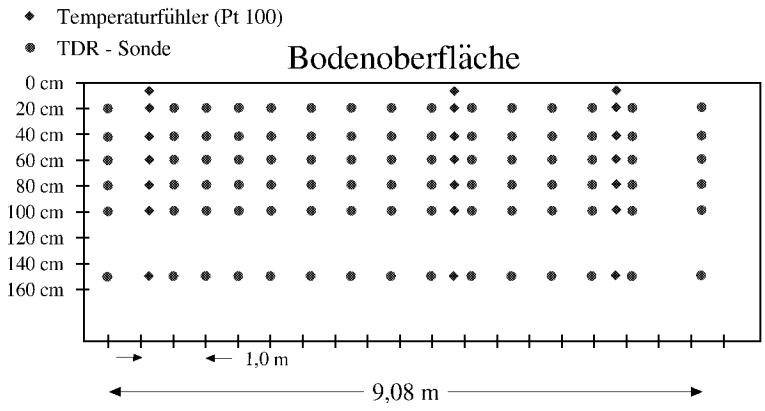


Abb. 3.8: Anordnung der 21 Bodentemperatur- und 102 TDR-Feuchtesensoren im Trench.

Tab. 3.5: Sensorausstattung der Wetterstationen an den Standorten Merzenhausen (MRZ) und Forschungszentrum (IRA), ihre Installationshöhe über Bodenniveau sowie die Dauer der Meßintervalle Δt.

Meßgröße	Meßgerät	Hersteller/Vertreiber	MRZ	IRA	Δt
Windgeschwindigkeit	Schalenanemometer Porton A100	Walz,Effeltrich	0,2 und 2 m	2 m	10 min
	Hitzedrahtanemometer Typ 8470	TSI, Aachen	0,02 m		10 min
Niederschlag	Niederschlagsgeber	Thies, Göttingen	1 m	1 m	10 min
Globalstrahlung	Pyranometer LI-200SA	LI-COR, Lincoln, USA	2 m	2 m	10 min
Lufttemperatur und Luftfeuchte	Psychrogeber	Thies, Göttingen	2 m	2 m	10 min
Bodenoberflächen-temperatur	Infrarotthermometer R20A	Ultrakust, Gotteszell	2 m		10 min
Bodenwärmestrom	Heat Flux Plate MF-81	EKO Instruments, Tokio, Japan	-0,02 m		10 min
Bodentemperatur	Temperaturgeber Pt100	Thies, Göttingen	*Feld:* -0,05 bis -1,5 m		10 min
			Lysimeter: -0,05 bis -1 m	*Lysimeter:* -0,05 bis -1 m	10 min
Bodenfeuchte	TDR-Gerät Trase	Soilmoisture, Santa Barbara, USA	*Feld:* -0,2 bis -1,5 m		6 - 24 h
			Lysimeter: -0,2 bis -1 m *Sonden:* 3-Stab, 20 cm, buriable uncoated	*Lysimeter:* -0,2 bis -1 m *Sonden:* 3-Stab, 20 cm, buriable coated	6 - 24 h
Füllstand Lysimeter-wanne	Ultraschall Abstands-sensor 945-L4Y-2D-1C0	Honeywell, Offenbach		wägbares Lysimeter	10 min
Lysimetergewicht	3 Wägezellen Z6, Meßverstärker MGC	HBM, Darmstadt	1 Lysimeter	1 Lysimeter	10 min

- einer vergleichenden graphischen Auftragung von Meßwerten der Sensoren der 3 Wetterstationen MRZ, IRA und ASS und einer nachträglichen Elimination von offensichtlichen Meßfehlern,
- einer Interpolation der Meßwerte für Windgeschwindigkeit (2 m), Lufttemperatur (2 m) und Luftfeuchte (2 m) der Stationen MRZ und IRA sowie Luftdruck der Station ASS für Datenlücken bis zu 90 Minuten,
- einer Ersetzung der fehlenden Meßwerte mit Werten der beiden anderen Stationen für Windgeschwindigkeit (2 m), Lufttemperatur (2 m), Luftfeuchte (2 m), Niederschlag (1 m) und Globalstrahlung (2 m) für größere Datenlücken,
- der Neuberechnung der Luftfeuchte, Berechnung der Sickerwassermenge in der Lysimeterwanne des wägbaren Lysimeters an der Station IRA, der Korrektur der Bodenfeuchtemessungen in 20 cm Tiefe in den Lysimetern und der rechnerischen Korrektur des Meßfehlers bei der Niederschlagsmessung.

Im Laufe der Auswertung zeigte sich, daß eine Erkennung von Meßfehlern auf der Basis von 10-min-Mittelwerten sehr schwierig ist. Für eine automatisierte Auswertung ist die Plausibilitätskontrolle der Einzelwerte durch den Datenlogger unabdingbar. In den folgenden Abschnitten wird die Vorgehensweise bei der Wetterdatenauswertung detailliert beschrieben.

Ersetzung fehlender Meßwerte. Die fehlenden zehnminütigen Meßwerte für Windgeschwindigkeit (2 m), Lufttemperatur (2 m), Luftfeuchte und Niederschlag (1 m) wurden bei den beiden Wetterstationen MRZ und IRA zunächst mit Werten aus dem Datensatz der Station ASS ersetzt, wobei eine Korrektur verwendet wurde, die in je einer linearen Regression ermittelt wurde (Tabelle 3.6 und Abbildungen 3.9, 3.10 und 3.11). Da die Station ASS sehr geschützt in einer Waldlichtung liegt, wurden, soweit verfügbar, zu den Regressionen Meßwerte von Sensoren verwendet, die am Wetterturm auf Höhe der Baumwipfel (Vegetationsoberfläche, circa 20 m) oder darüber lagen: Windgeschwindigkeit (30 m), Lufttemperatur (2 m), relative Luftfeuchte (20 m) und Niederschlag (1 m). Im Falle eines Ausfalls des entsprechenden Sensors der Station ASS wurde auf Werte der jeweils verbleibenden Station zurückgegriffen. Meßwerte der Globalstrahlung konnten nur zwischen den Stationen MRZ und IRA ausgetauscht werden, da die Station ASS nicht über einen entsprechenden Sensor verfügte.

Die Ergebnisse von Interpolation und Ersetzung der Meßwerte sind in Tabelle 3.7 zusammengefaßt. Dargestellt ist für jede Meßgröße die Summe der Zeiträume der einzelnen Datenlücken und deren Anteil am gesamten Betrachtungszeitraum von 1033 Tagen, die entweder mit Interpolation oder Ersetzung gefüllt werden konnten. Besonders sticht der hohe Anteil an fehlerbehafteten Meßwerten der Luftfeuchte an beiden Standorten hervor. Dies war auf mehrere Ursachen zurückzuführen, die sich aufsummierten:

- Defekte Temperaturfühler entweder der Feucht- oder der Trockentemperatur.
- Längere Frostperioden: Da die beim verwendeten Psychrometertyp nach Frankenberger erforderliche Nachlieferung von Wasser in den das Feuchtthermometer

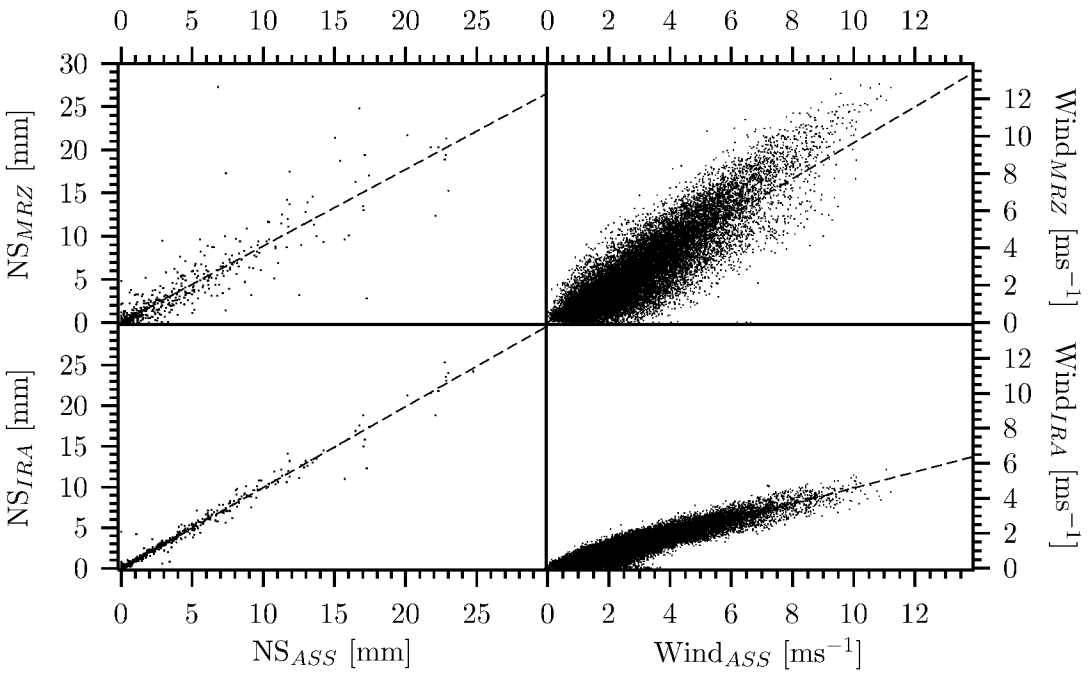


Abb. 3.9: Korrelationen zwischen den Tagessummen des Niederschlags (NS) sowie stündlichen Mittelwerten der Windgeschwindigkeit der Stationen ASS, IRA und MRZ.

Tab. 3.6: Ermittelte Korrelationskoeffizienten (r) und Schätzparameter der linearen Regressionen ($f(x) = ax + b$) der Meßwerte für Windgeschwindigkeit, Lufttemperatur, Niederschlag und Globalstrahlung zwischen den Stationen MRZ, IRA und ASS zum Zwecke der Nutzung bei Datenlücken (n: Anzahl der Datenpaare). Siehe hierzu auch die Abbildungen 3.9, 3.10 und 3.11.

Meßgröße	Stationen	a	b	r	n
Wind	ASS/IRA	0,4583	–	0,9157	24216
	ASS/MRZ	0,9632	–	0,8812	23470
Lufttemperatur	ASS/IRA	1,0046	0,2827	0,9971	23742
	ASS/MRZ	1,0064	−0,8142	0,9927	23332
Luftfeuchte	ASS/IRA	0,9477	4,4075	0,9461	12289
	ASS/MRZ	0,7438	17,65	0,7850	15561
Niederschlag	ASS/IRA	0,9928	–	0,9934	1027
	ASS/MRZ	0,8858	–	0,9255	1027
Globalstrahlung	MRZ/IRA	0,9461	1,8049	0,9750	23318

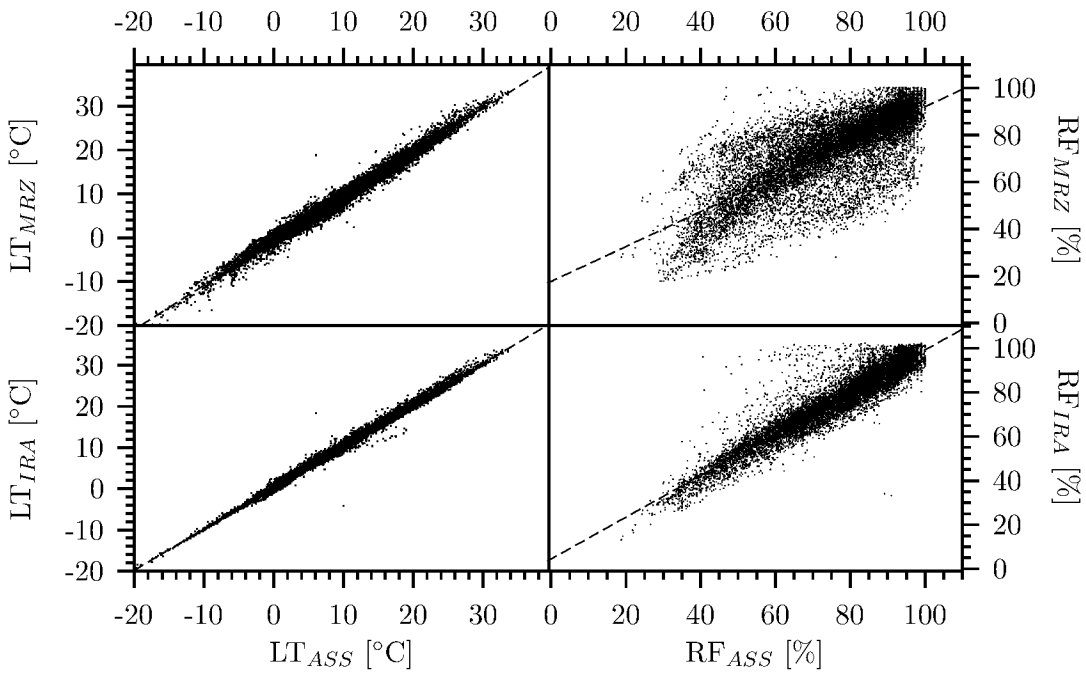


Abb. 3.10: Korrelationen zwischen stündlichen Mittelwerten der Lufttemperatur (LT) sowie stündlichen Mittelwerten der relative Luftfeuchte (RF) der Stationen ASS, IRA und MRZ.

Tab. 3.7: Summarische Ergebnisse der Interpolation und Ersetzung fehlender Meßwerte für Windgeschwindigkeit (2 m), Lufttemperatur (2 m), relative Luftfeuchte (2 m), Niederschlag (1 m), Luftdruck (2 m) und Globalstrahlung (2 m) an den Standorten MRZ, IRA und ASS: Darstellung als Gesamtdauer in Tagen und in Prozent des Betrachtungszeitraumes.

Meßgröße	Station	Interpolation		Ersetzung		Summe	verbleibende Lücken	
		[d]	[%]	[d]	[%]	[%]	[d]	[%]
Windge-	MRZ	0,57	0,06	46,40	4,50	4,55	–	–
schwindigkeit	IRA	0,85	0,08	15,33	1,48	1,57	–	–
Luft-	MRZ	0,86	0,08	52,33	5,07	5,15	–	–
temperatur	IRA	1,36	0,13	35,15	3,40	3,54	–	–
Luftfeuchte	MRZ	11,80	1,14	282,62	27,36	28,50	11,88	1,15
	IRA	19,42	1,88	419,33	40,59	42,47	11,83	1,15
Niederschlag	MRZ			63,99	6,19	6,19	–	–
	IRA			66,01	6,39	6,39	–	–
Luftdruck	ASS	5,17	0,50				9,95	0,96
Global-	MRZ	–	–	51,73	5,01	5,01	1,97	0,19
strahlung	IRA	–	–	14,72	1,43	1,43	1,97	0,19

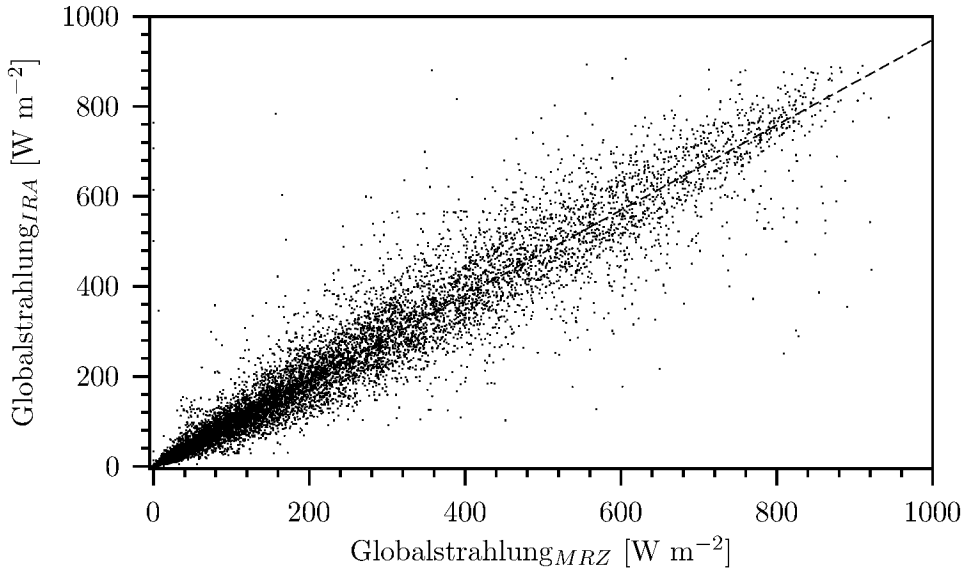


Abb. 3.11: Korrelationen zwischen den stündlichen Mittelwerten der Globalstrahlung (GS) der Stationen IRA und MRZ.

überziehenden Docht bei Frost nicht mehr gegeben ist, wurden Meßwerte für die Feuchttemperatur verworfen, die nach mehr als 24 h andauerndem Frost gemessen wurden.

- Wartungsversäumnisse: Vereinzelt war der Wasservorratsbehälter des Psychrometers leer. Auch ein Versäumnis, den Verdunstungsdocht zu wechseln, führt durch Verschmutzung des Dochtes zu fehlerhaften Meßwerten.

- Fehlerhafte zehnminütige Mittelwerte, bei deren gehäuftem Auftreten die Werte des gesamten betreffenden Zeitraumes verworfen wurden.

Meist war an beiden Stationen der Feuchttemperaturfühler die Fehlerursache, denn die ebenfalls in Tabelle 3.7 aufgeführte und vom Psychrogeber stammende Lufttemperatur (Trockentemperatur) zeigt wesentlich geringere Ausfallzeiten. Die an beiden Stationen verbleibende Datenlücke von knapp 12 Tagen liegt hauptsächlich in der Dauerfrostperiode Dezember 1996 bis Januar 1997, also noch vor Beginn des Feldversuchs.

Die 6,19 und 6,39 % an fehlenden Meßwerten für den Niederschlag beinhalten 9,18 und 8,58 % der Niederschläge. Dies wurde aus der Differenz der Niederschlagssumme vor und nach der Ersetzung der Einzelmeßwerte errechnet. Dieser überproportionale Anteil erklärt sich dadurch, daß die Datenlogger vorzugsweise bei starken Niederschlagsereignissen ausfielen, die zum Teil mit Gewittern verbunden waren.

Für Windgeschwindigkeit, Lufttemperatur und Niederschlag konnte für die beiden Standorte MRZ und IRA ein lückenloser Datensatz in zehnminütiger Auflösung generiert werden. Bei Luftdruck und Globalstrahlung fehlen lediglich Daten für 1 beziehungsweise 0,2 % des Zeitraumes.

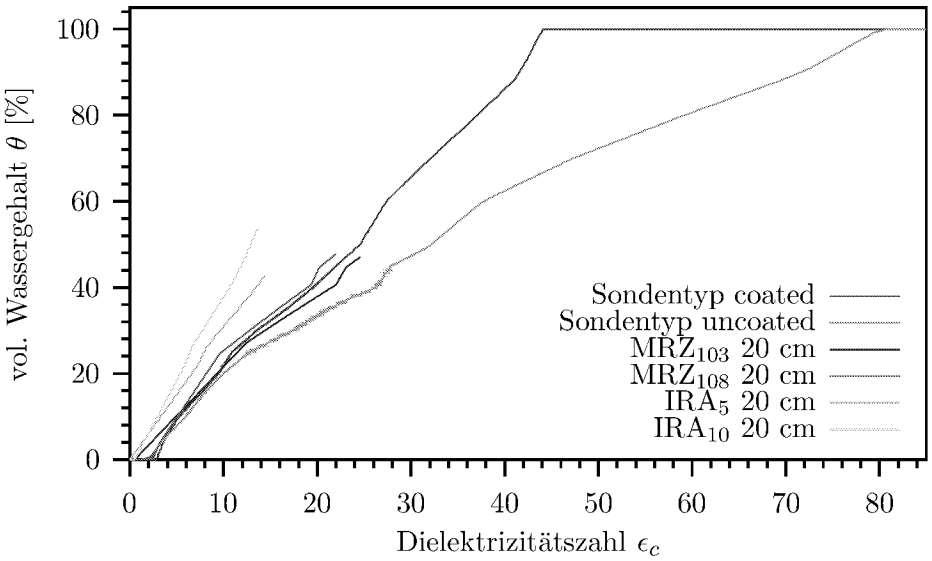


Abb. 3.12: Geräteinterne Kalibrationsfunktionen für Messungen des Bodenwassergehalts mittels Time-Domain-Reflectometry (TDR) mit den Geräten der Firma Soilmoisture für die beiden Sondentypen *buriable coated* und *buriable uncoated* sowie die aus der rechnerischen Korrektur der Meßwerte (siehe Text) für die Tiefe 20 cm in den Lysimetern an beiden Standorten resultierenden Kalibrierfunktionen.

Korrektur von Meßwerten der Bodenfeuchte. Meßwerte der Bodenfeuchte mußten in zweierlei Hinsicht korrigiert werden. Zum einen verfügte das zur Messung der Bodenfeuchte im wägbaren Lysimeter des Standortes IRA verwendete TDR-Gerät zunächst nicht über die Kalibrierfunktion für den Sondentyp *buriable coated*. Ab Einbau eines neuen Steuermoduls (EPROM-Firmware) im Juni 1997 konnten die Meßwerte direkt verwendet werden. Vor diesem Zeitpunkt durchgeführte Messungen konnten auf Basis der ebenfalls gespeicherten Dielektrizitätszahl ϵ_c unter Verwendung der neuen Kalibrierfunktion korrigiert werden. Diese unterscheiden sich daher von den von *Wüstemeyer* (2000) berichteten Werten.

Eine weitere Korrektur wurde für alle Meßwerte vorgenommen, die in Lysimetern aus der Bodentiefe 20 cm vorlagen. Wahrscheinlich entstanden beim Einbau an den Sondenstäben Luftspalten, die bei der dem TDR-Meßprinzip zugrundeliegenden Messung der Dielektrizitätszahl des Bodens eine starke Verfälschung hervorriefen. Die Abweichungen im aus der Dielektrizitätszahl ermittelten Wassergehalt von der Nachbartiefe 45 cm beliefen sich zu Zeitpunkten, bei denen man einen gleichmäßig hohen Wassergehalt im Profil erwarten mußte (nach ergiebigen Regenfällen), auf bis zu 17 % volumetrischer Feuchte. Um auf diese oberflächennahen und daher naturgemäß interessantesten Meßwerte nicht vollständig verzichten zu müssen, wurde hier eine Korrektur auf Basis eines dielektrischen Mischmodells vorgenommen. Die effektive Dielektrizitätszahl ϵ_c eines Zweiphasengemisches läßt sich unter bestimmten Annahmen für die geometrische Anordnung der beiden Phasen aus den Dielektrizitätszahlen ϵ_1 und ϵ_2 sowie den Volumenanteilen v_1 und v_2 der

beiden Phasen berechnen:

$$\epsilon_c = (v_1\epsilon_1^\alpha + v_2\epsilon_2^\alpha)^{1/\alpha} \tag{3.1}$$

α wurde, wie es von *Birchak et al.* (1974) für ein isotropes zweiphasiges Medium bestimmt wurde, auf 0,5 gesetzt. *Roth et al.* (1990) fanden diese Annahme der Isotropie durch Experimente mit verschiedenen Böden bestätigt. Hier wurde das Modell mit den zu unterscheidenden, die Sondenstäbe umgebenden Phasen Boden und Luft verwendet. Zu einem Zeitpunkt, zu dem eine gleichmäßige Durchfeuchtung des Bodenprofils nach circa 3 Wochen andauernden ergiebigen Niederschlägen von insgesamt circa 150 mm angenommen werden konnte (18.06.98), wurde der Wassergehalt des Bodens in 20 cm Tiefe gleich dem in 45 cm Tiefe gesetzt und für jede Sonde der Volumenanteil des Luftspaltes bestimmt. Die Volumenanteile für die 4 Sonden betrugen 21,87 (Sonde 5) und 33,97 % (Sonde 10) am Standort IRA sowie 10,98 (Sonde 103) und 18,06 % (Sonde 108) am Standort MRZ. Unter der weiteren Annahme, daß dieser Luftspalt seine Größe über die Zeit beibehält, wurden alle verfügbaren Meßwerte wiederum mit Gleichung 3.1 korrigiert, wobei sich für 3 Sonden realistische Werte ergaben. Die Sonde mit einem berechneten Luftspaltvolumenanteil von 34 %, die zudem kunststoffummantelt und somit weit weniger wassergehaltssensitiv war, mußte ausgeschlossen werden. In Abbildung 3.12 sind die sich aus der Korrektur ergebenden neuen Relationen zwischen gemessenen Dielektrizitätszahlen und Wassergehalt des Bodens für alle 4 Sonden dargestellt.

Das hier verwendete Verfahren gibt Anlaß zu Kritik, denn die getroffenen Annahmen sind nicht nachprüfbar. Die korrigierten Meßwerte der beiden Parallelsonden im Lysimeter am Standort MRZ lieferten jedoch über den gesamten Zeitraum annähernd zueinander identische und realistische Werte, wie dies auch in den anderen Tiefen der Fall war. Da in die Berechnung der Evaporation nur Wassergehaltsänderungen und nicht der absolute Betrag des Wassergehaltes eingingen, bereitet die Normierung der Korrektur auf den Wassergehalt am 18.06.98 keine grundlegenden Probleme. Trotzdem sind diese korrigierten Wassergehalte in der Diskussion kritisch zu hinterfragen.

Berechnung der relativen Luftfeuchte. Die Luftfeuchte wurde aus der sogenannten Feuchttemperatur T' und der Trockentemperatur T der Luft berechnet, die der Psychrogeber zur Verfügung stellt. Der Sättigungsdampfdruck $e_s(T)$ der Luft in hPa wurde aus der Lufttemperatur T in °C nach der Magnus-Formel mit den neuen Koeffizienten nach *Sonntag* (1994) berechnet, die für den Temperaturbereich von -45 bis 60 °C bessere Ergebnisse liefern als die ältere Magnus-Formel (*Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* , 1996):

$$e_s(T) = \begin{cases} 6{,}11 \exp\left(\dfrac{17{,}62\,T}{243{,}12 + T}\right) & : \quad T > 0{,}01°\text{C}, \ [\text{hPa}] \\ 6{,}11 \exp\left(\dfrac{22{,}46\,T}{272{,}62 + T}\right) & : \quad T \leq 0{,}01°\text{C}, \ [\text{hPa}] \end{cases} \tag{3.2}$$

Der Dampfdruck e der Luft in hPa wurde nach der Sprung'schen Formel berechnet:

$$e = e_s(T') - \gamma \frac{p}{p_0}(1 + 0{,}000944\,T')(T - T'), \ [\text{hPa}] \tag{3.3}$$

mit dem Luftdruck p, dem von der Höhenlage der Station abhängigen Referenzluftdruck p_0 (es wurden 1013 hPa für beide Stationen angenommen) und der Psychrometerkonstante γ:

$$\gamma = \begin{cases} 0{,}655 & : \quad T \geq 0{,}01°\mathrm{C}, [\mathrm{hPa\ K^{-1}}] \\ 0{,}576 & : \quad T < 0{,}01°\mathrm{C}, [\mathrm{hPa\ K^{-1}}] \end{cases} \tag{3.4}$$

Die relative Luftfeuchte U berechnet sich als Quotient aus dem Dampfdruck e und dem Sättigungsdampfdruck $e_s(T)$. Nach Formel 3.5 berechnet sich die relative Luftfeuchte in %.

$$U = \frac{e}{e_s(T')}\ 100\ \% \tag{3.5}$$

Berechnung des Füllstandes der Lysimeterwanne. Die kontinuierliche Quantifizierung der Perkolatbildung erfolgte mit dem in Tabelle 3.5 aufgeführten Ultraschall-Abstandssensor, der den bei steigendem Wasserspiegel in der Lysimeterwanne abnehmenden Abstand der Wasseroberfläche vom Sensor maß. Das Volumen des sich in der Lysimeterwanne sammelnden Sickerwassers konnte aufgrund des schrägen Bodens der Lysimeterwanne nicht mit einer einfachen linearen Beziehung aus dem Füllstand berechnet werden. Deshalb wurde auf Basis der zu 15 regulären Beprobungsterminen abgepumpten Sickerwasservolumina V und der kurz zuvor aufgezeichneten Abstände des Sensors von der Wasseroberfläche x eine in 2 Abschnitten definierte lineare Funktion verwendet, deren Parameter mittels des Levenberg-Marquardt Algorithmus optimiert wurden (Formel 3.6, Abbildung 3.13).

$$V = \begin{cases} a_1 x - a_1 \mathrm{z} & : \quad \mathrm{z} \geq x > l, [\mathrm{L}] \\ a_2 x + a_1 l - a_1 \mathrm{z} - a_2 l & : \quad x \leq l, [\mathrm{L}] \end{cases} \tag{3.6}$$

Hierbei war z=414,2 mm der Abstand bei leerer Lysimeterwanne, l der Abstand am Schnittpunkt der beiden Geraden und a_1 und a_2 die Steigungen der Geraden. l, a_1 und a_2 wurden auf 396,556, -0,68841 und -1,30359 optimiert.

Korrektur der Niederschlagsmeßwerte

Niederschlagsmessung. Die Messung des Niederschlages erfolgte an beiden Standorten mit registrierenden Niederschlagsgebern (Thies, Göttingen) in Standardaufstellung (1 m Höhe). Es bestehen folgende Unterschiede zum beim Deutschen Wetterdienst verwendeten Standardgerät zur Niederschlagsmessung, dem Niederschlagsmesser nach Hellmann (Tagessammler):

- Diskrete Registrierung mittels einer Kippwaage mit der Meßauflösung 0,1 mm statt Sammlung in einer Kanne.
- Der Trichter wird bei Lufttemperaturen unter 2 ± 2,8 °C elektrisch beheizt.
- Bedingt durch die notwendige Wärmedämmung hat das Gerät bei einer gleichbleibenden Auffangfläche von 200 cm^2 einen Durchmesser von 225 mm gegenüber 188 mm des Hellmann-Regenmessers und somit leicht veränderte aerodymamische Eigenschaften.

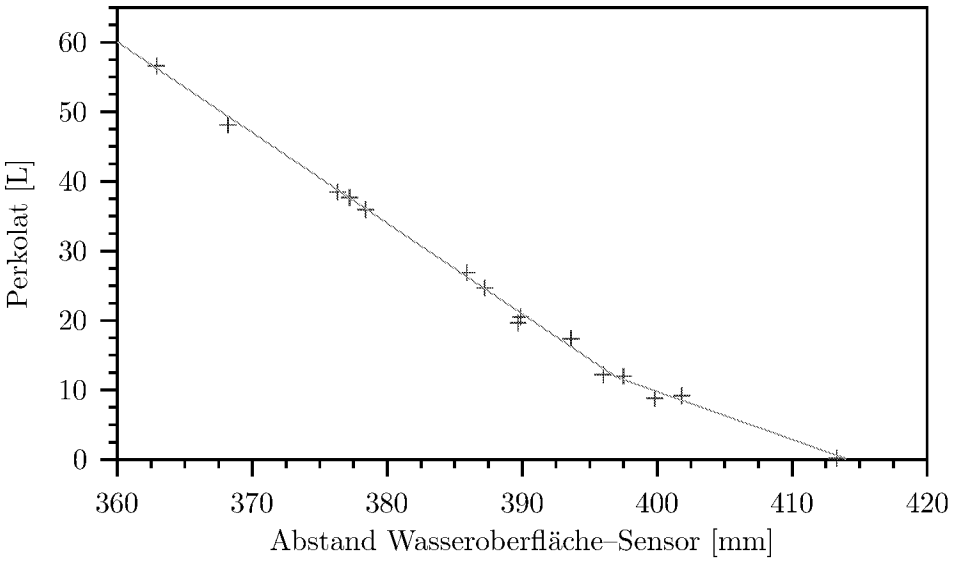


Abb. 3.13: Kalibrierfunktion für die kontinuierlich gemessene Perkolatmenge des wägbaren Lysimeters am Standort IRA aus einer Ultraschall-Abstandsmessung Wasseroberfläche – Sensor.

Die werksseitige Kalibrierung der Geräte wurde nach sachgerechter, exakt senkrechter Aufstellung kontrolliert. Die bei Niederschlagsereignissen ausgelösten Impulse wurden durch die Datenlogger gezählt und in Intervallen von 10 min gespeichert. Die Regenmesser wurden regelmäßig auf Verschmutzung geprüft und gegebenenfalls gereinigt.

Um von den Meßwerten für den Niederschlag auf den tatsächlich auf die Bodenoberfläche gefallenen Niederschlag zu schließen, sind Korrekturen notwendig, die die Eigenschaften des Gerätes und des Aufstellungsortes berücksichtigen („Rainfall input errors are one of the most important sources of uncertainty in hydrological models“ (*Willems*, 2001)). In seinem systematischen Überblick über die Regenmesstechnik und ihre Geschichte nennt *Sevruk* (1981) mehrere Faktoren, die den Meßwert vom tatsächlichen Niederschlag abweichen lassen. Eine fehlende Korrektur führte in der Vergangenheit zu zahlreichen fehlerhaften Wasserbilanzen, sowohl in Wassereinzugsgebieten (*Bochkov*, 1974; *Martinec et al.*, 1974) als auch in Lysimetern (*Armbruster und Kohm*, 1976). In den USA brachte die Einführung eines Korrekturfaktors für die gemessenen Niederschläge vor allem im Winter eine wesentliche Verbesserung der Modelle für die Hochwasserprognose (*Larson und Peck*, 1974). Für die Schweiz ermittelte *Sevruk* (1981) eine durchschnittliche Unterschätzung des Niederschlages im Sommerhalbjahr um 7 %, während *Richter* (1995) für Deutschland einen mittleren Jahreswert von 8 bis 13 % für mäßig geschützte Lagen ermittelte. Beim Hellmann-Niederschlagsmesser dominieren die Verdunstungs- und Windverluste den Meßfehler des Gerätes (*Richter*, 1995). Die in dieser Arbeit verwendeten Korrekturverfahren werden in den folgenden Abschnitten dargestellt. Laut *Sevruk* (1981) wurde eine Korrektur der Niederschlagsmeßwerte bis 1981 nur in der damaligen UdSSR, Finnland, Schweden und Dänemark und aufgrund seiner Arbeit in der Schweiz eingeführt. Angaben des Deutschen Wetterdienstes zum Niederschlag sind meist unkor-

rigiert. Von seinem hydrometeorologischen Dienst können jedoch korrigierte Meßwerte bezogen werden (*Neubert*, 1999).

Wind. Die Strömungslinien der bewegten Luft werden in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit durch das Hindernis Regenmesser unterschiedlich stark verändert (Windfelddeformation) und beeinflussen die Flugbahn von Niederschlagsteilchen in Abhängigkeit von deren Größe und Geschwindigkeit. Insbesondere über der Auffangöffnung werden Turbulenzen erzeugt. Das Problem ist seit Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt, als mehrere Autoren auf Gebäuden geringere Niederschlagsmengen gemessen haben als in Bodennähe. Es wurde von *Jevons* (1861) erstmals experimentell nachgewiesen.

Demzufolge hängt der Meßfehler von der Windgeschwindigkeit und der Niederschlagsart (Schnee > Schneeregen > feintropfiger Regen > Starkniederschlag) ab. In der Literatur wurde vielfach versucht, diesen Fehler durch verbesserte Messungen zu minimieren, und zwar mittels:

- Regenmessung auf Bodenniveau durch Eingraben des Regenmessers beziehungsweise durch Aufstellen des Regenmessers in einer Grube, durch wägbare Lysimeter und durch Füllstandsmessung von Seen,
- Verbesserung der aerodynamischen Eigenschaften der Regenmesser mit Windschutzeinrichtungen,
- Auswahl windgeschützter Meßplätze (z. B. Waldlichtungen).

Für die Routineanwendung sind diese Techniken vielfach nicht geeignet. Deshalb entwickelten verschiedene Autoren rechnerische Korrekturverfahren auf Basis umfangreicher Datensätze, bei denen meist der Vergleich von Niederschlagsmesswerten auf Bodenniveau mit solchen in Standardaufstellung zugrunde liegen.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine vom Deutschen Wetterdienst (*Richter*, 1995) ermittelte und für Tageswerte geltende Abhängigkeit des Windfehlers für Regen von der

Tab. 3.8: Mittlerer Windfehler von Tagessummen für flüssigen Niederschlag in %; Korrekturmatrix nach Wind- und Niederschlagshöhenklassen, ermittelt an der Station Harzgerode für den Zeitraum 1977 bis 1993 (nach *Richter* (1995)).

Windgeschwindigkeit (obere Klassenschranken)	Niederschlagshöhe [mm d^{-1}] (obere Klassenschranken)				
[m s^{-1}]	0,5	2,0	5,0	10,0	∞
2,0	24,5	8,9	3,8	2,2	1,3
3,0	47,7	14,1	5,3	2,7	1,9
4,0	63,7	17,1	7,6	5,2	2,8
5,0	68,8	22,2	10,9	10,3	2,9
∞	120,1	26,6	16,7	14,0	7,1

Windgeschwindigkeit und von der Niederschlagshöhe verwendet, die in Tabelle 3.8 dargestellt ist. Dabei wurde angenommen, daß sich der verwendete Regenmesser bezüglich der Windfelddeformation nicht wesentlich vom Regenmesser nach Hellmann unterscheidet. Aufgrund des geringen Anteils der Niederschläge in Form von Schnee wurde eine gesonderte Korrektur unterlassen. Auf Basis der in Tabelle 3.8 angeführten Korrekturmatrix wurde für jeden Niederschlagstag mit der Niederschlagssumme und der durchschnittlichen Windgeschwindigkeit ein Korrekturfaktor (100 % + Tabellenwert) bestimmt und auf alle Zehn-Minuten-Summen angewandt. Die durchschnittliche Windgeschwindigkeit in einem Meter Höhe wurde unter Annahme eines logarithmischen Windprofils aus den jeweils vorhandenen Meßwerten in 2 m Höhe berechnet (*Prandtl et al.*, 1990):

$$v = \left(\frac{u_*}{K_a}\right) ln \left(\frac{z}{z_0}\right), [\text{m s}^{-1}] \tag{3.7}$$

mit Schubspannungsgeschwindigkeit u_*, dimensionsloser Kármánzahl $K_a = 0{,}41$ (*Stork*, 1995), der Höhe z und dem Rauhigkeitsparameter $z_0 = 0{,}02$ m (*Stork*, 1995). Der hydrometeorologische Dienst des Deutschen Wetterdienstes stellt auf Wunsch korrigierte Niederschlagsdaten zur Verfügung. Das dort verwendete Korrekturverfahren beruht zwar auf der gleichen Datenbasis wie das hier vorgestellte, operiert jedoch statt mit der Windgeschwindigkeit mit der Horizontabschirmung des Standortes, da für die zahlreichen nebenamtlichen Stationen des Meßnetzes die Windgeschwindigkeit nicht verfügbar ist.

Die Ergebnisse der Korrektur der Niederschlagsmeßwerte sind in Tabelle 3.9 dargestellt. Es zeigten sich mit 7,8 % in Merzenhausen und 3,9 % im Forschungszentrum deutliche Unterschiede zwischen den beiden Standorten entsprechend ihrer Windexposition. Der Standort Merzenhausen wies über den Beobachtungszeitraum eine mittlere Windgeschwindigkeit in 2 m Höhe von 2,7 m s^{-1} auf, während in der geschützteren Lage des Forschungszentrums nur 1,3 m s^{-1} gemessen wurden.

Benetzung. Zu Beginn eines Niederschlagsereignisses wird zunächst der trockene Sammeltrichter des Regenmessers — meist nur partiell — benetzt, bevor Wasser aus dem Trichter heraustropft und zur Messung beiträgt. Der benetzte Sammeltrichter trocknet am Ende jedes Niederschlagsereignisses wieder ab, so daß diese Wassermenge, die zwar als Niederschlag gefallen ist, jedoch nicht erfaßt werden kann, dem Meßwert hinzuaddiert werden muß. Die Höhe dieser Korrektur für das Einzelereignis hängt im wesentlichen von den Eigenschaften der Trichterwand ab und wurde in *Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* (1991) für Hamburg auf 0,07 mm, von *Kreuels* (1988) für Hannover auf 0,090 mm im Sommer und 0,072 mm im Winter und von *Richter* (1995) auf 0,090 mm im Sommer und 0,067 mm im Winter bestimmt. Hierbei ist besonders wichtig, wie Regenereignisse voneinander abgegrenzt werden. *Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* (1991) legen eine mindestens zehnminütige Niederschlagspause als Abgrenzungskriterium zugrunde, verwendeten jedoch einen Tropfer als Registriergerät, bei dem man von einer Meßauflösung von 0,005 - 0,05 mm ausgeht (*Sevruk*, 1981). Da die in der vorliegenden Arbeit verwendeten registrierenden Regenmesser lediglich über eine Meßauflösung von 0,1 mm verfügten, hätten bei demselben Kriterium für ein Regenereignis geringe Regenintensitäten von unter 0,1 mm in 10 min

eine unrealistisch große Zahl von einzelnen Regenereignissen erzeugt. Es wurde daher ein Regenereignis durch eine darauffolgende Regenpause von 50 min definiert, was einer Regendichte von weniger als 0,1 mm h^{-1} entspricht. Diesem Regenereignis wurden jeweils zu Beginn einheitlich 0,07 mm Benetzungsverlust hinzuaddiert.

Die Ergebnisse dieser Korrektur der Niederschlagsmeßwerte sind in Tabelle 3.9 dargestellt. Mit 4,7 % in Merzenhausen und 4,5 % im Forschungszentrum war der Unterschied zwischen den Standorten gering. Da diese Korrektur fast ausschließlich von der Niederschlagsstatistik abhängt, entsprach dieses Ergebnis den Erwartungen. Im Vergleich zu Werten aus der Literatur, wo *Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* (1991) 3,5 % für Hamburg und 3,3 % für Essen-Steele, *Kreuels* (1988) 3,6 % für Hannover und *Richter* (1995) 4,7 bis 6,6 % für 37 Stationen des Nordostdeutschen Tieflandes und bis unter 3 % für höhere Mittelgebirgslagen ermittelten, herrscht eine gute Übereinstimmung.

Verdunstung von der Kippwaage. In der Literatur wurde die Verdunstung aus der Sammelkanne des Hellmann-Regenmessers eingehend untersucht. Leider wurden noch keine Untersuchungen zu Verdunstungsverlusten aus registrierenden Regenmessern durchgeführt. Da die Kippwaage der hier verwendeten Regenmesser nicht gegen Verdunstung geschützt ist, wurde eine Verdunstungskorrektur auf der Basis der eher konservativen Annahme durchgeführt, daß die auf der Kippwaage nach Ende des Niederschlagsereignisses

Tab. 3.9: Ergebnisse der Korrektur der Niederschlags-Meßwerte der Standorte Merzenhausen und Forschungszentrum um den Windeinfluß, die Benetzung des Sammeltrichters und die Verdunstung von der Kippwaage (N_0: Summe der Niederschlagsmeßwerte (= 100 %), ΔN_x: Summe der täglichen Niederschlagskorrekturen ($x = Wind, Benetzung, Kippwaage, Gesamt$)).

Jahr	N_0	ΔN_{Wind}		$\Delta N_{Benetzung}$		$\Delta N_{Kippwaage}$		ΔN_{Gesamt}	
	[mm]	[mm]	[%]	[mm]	[%]	[mm]	[%]	[mm]	[%]
Merzenhausen									
1996	167,6	13,4	8,0	9,7	5,8	4,3	2,6	27,5	16,38
1997	615,5	43,6	7,1	26,2	4,3	14,4	2,3	84,1	13,67
1998	715,1	57,9	8,1	35,1	4,9	9,2	1,3	102,2	14,29
1999	334,1	28,2	8,4	15,8	4,7	4,9	1,5	48,8	14,61
Gesamt	1832,3	143,1	7,8	86,8	4,7	32,7	1,8	262,6	14,33
Forschungszentrum									
1996	188,6	7,7	4,1	9,4	5,0	4,1	2,2	21,2	11,24
1997	672,8	25,6	3,8	28,1	4,2	12,8	1,9	66,5	9,88
1998	782,0	31,1	4,0	35,4	4,5	17,0	2,2	83,4	10,67
1999	394,7	14,7	3,7	18,5	4,7	5,1	1,3	38,3	9,70
Gesamt	2038,0	79,0	3,9	91,3	4,5	39,1	1,9	209,4	10,27

verbleibende Wassermenge von durchschnittlich 0,05 mm — dies entspricht 1 mL — innerhalb von 12 h verdunstet.

Auch die hierbei ermittelten Ergebnisse (Tabelle 3.9) zeigen mit 1,8 % in Merzenhausen und 1,9 % im Forschungszentrum eine gute Übereinstimmung, die aufgrund der engen Nachbarschaft der Stationen und demzufolge ähnlichen Niederschlagsstatistik anzunehmen war.

Sonstige Verluste. Weitere Fehlerquellen bei der Niederschlagsmessung konnten in dieser Arbeit nicht korrigiert werden. Bei den amtlichen Meßstellen des Deutschen Wetterdienstes ist einem registrierenden Niederschlagsmesser (Niederschlagsschreiber) immer ein Hellmann-Niederschlagsmesser mit mindestens täglicher Ablesung zugeordnet. Der abgelesene Wert des Hellmann-Niederschlagsmessers ist normalerweise größer als der des registrierenden Gerätes. Die Daten des registrierenden Gerätes werden üblicherweise auf das Ergebnis des Hellmann-Gerätes korrigiert (*Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* , 1985), das an den Standorten Merzenhausen und Forschungszentrum jedoch nicht vorhanden war.

Ein ganzjähriger Dauerbetrieb von Niederschlagsschreibern ist in unserem Klimabereich aufgrund von Frosteinwirkung nur durch beheizbare Geräte möglich. Durch die Beheizung treten jedoch erhöhte Verdunstungsverluste aus dem Auffangtrichter auf. Die „Korrektur bzw. Ergänzung von registrierten Winterniederschlägen erfordert neben besonderer Sorgfalt in jedem Fall zusätzliche Informationen“(*Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* , 1985), die zu den Wetterstationen Merzenhausen und Forschungszentrum nicht vorliegen.

Die realitätsnahe Messung von Niederschlägen aus Tau, Reif oder Nebel mit einem Regenmesser in Standardaufstellung ist schwierig, da diese Niederschläge vom Wind und sehr stark von der Oberfläche (zum Beispiel Rauhigkeit, Temperatur) der Auffangflächen abhängen (*Sevruk*, 1981). Die Station ASS weist im 25-jährigen Mittel 29 Tage mit Nebel, 136 Tage mit Tau und 40 Tage mit Reif pro Jahr auf (*Bergs et al.*, 1986), die den tatsächlichen Niederschlag nochmals erhöhen, aus den genannten meßtechnischen Gründen aber nicht erfaßt wurden.

Zusammenfassung. Durch eine rechnerische Korrektur aller Niederschlagsmeßwerte bezüglich für den Regenmesser nach Hellmann in der Literatur quantitativ beschriebener Meßfehler (Windfelddeformation, Benetzungsverluste, Verdunstung aus dem Sammelgefäß) erhöhte sich die Summe des im gesamten betrachteten Zeitraum gemessenen Niederschlages um 14,3 und 10,3 % für die Standorte MRZ und IRA (Tabelle 3.9). Der Unterschied von 4 % ist ausschließlich der sehr unterschiedlichen Windexposition der Standorte zuzuschreiben. Deshalb sind die Meßwerte erst nach der Korrektur miteinander vergleichbar. Während die Station IRA durch die Lage im Stetternicher Forst sowie durch die umgebenden Gebäude als geschützt einzustufen ist, dokumentiert sich die völlig freie Lage des Standortes MRZ in der Steigung der Regressionsgeraden (Tabelle 3.6) zwischen der an der Station ASS gemessenen Windgeschwindigkeit in 30 m Höhe (10 m über der Baumvegetation) und der an der Station MRZ gemessenen Windgeschwindigkeit in 2 m Höhe von 0,96. Für die Korrektur weiterer möglicher Fehler

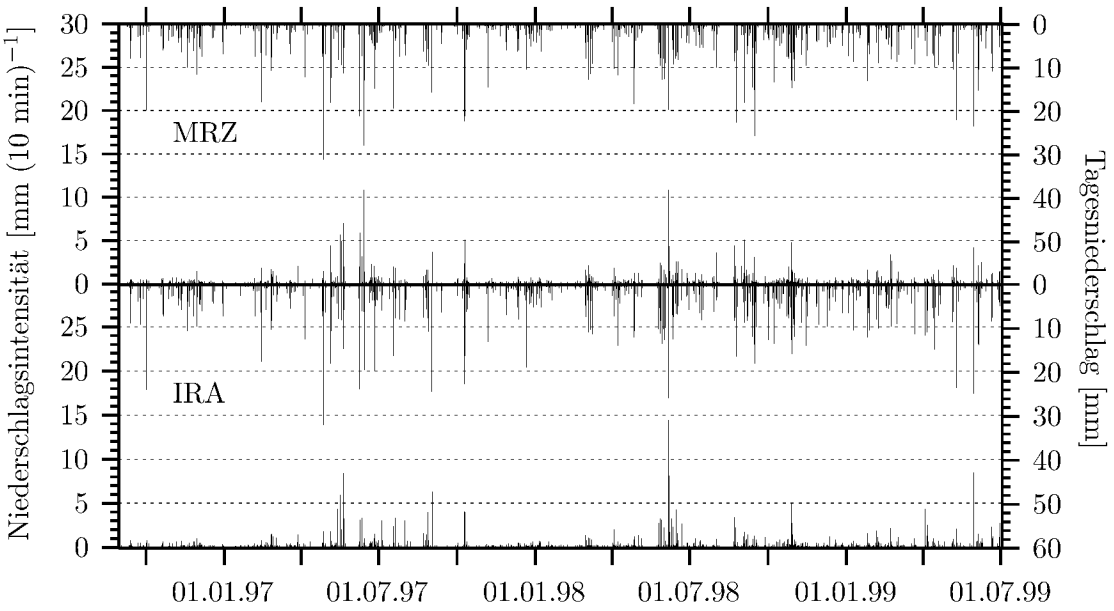


Abb. 3.14: Tagesniederschläge und Niederschlagsintensität für die Standorte MRZ und IRA.

bei der Niederschlagsmessung fehlten die Vergleichsdaten. Das weiterhin verbleibende Niederschlagsdefizit der Station MRZ gegenüber der Station IRA bezüglich der Niederschlagssumme des Gesamtzeitraumes von circa 6,8 % kann nur durch den räumlichen Unterschied erklärt werden. Das Forschungszentrum liegt unmittelbar westlich der einzigen größeren Erhebung (Sophienhöhe, 226 m ü.N.N.) in einigen Kilometern Umkreis. Unter Umständen findet hier ein leicht erhöhtes Abregnen tiefer Wolkenschichten statt, das durch bei meist gegebenem Westwind erfolgende Anhebung der Luftmassen um circa 200 m verursacht wird. Ebenfalls ist es möglich, daß durch die starke Windexposition des Regenmessers an der Station MRZ aufgrund der Meßauflösung des Gerätes von 0,1 mm viele Regenereignisse von real circa 0,1 mm nicht registriert werden konnten, da sie durch die Windverluste, die für diese geringen Niederschläge besonders hoch sind (Tabelle 3.8), unter dieser Detektionsgrenze lagen.

3.2 Wasserhaushalt des Standorts

3.2.1 Niederschlag

In Abbildung 3.14 ist die Niederschlagsverteilung in Form von Tagessummen sowie die Niederschlagsintensität in Form von zehnminütigen Summen dargestellt. Die maximalen Tagesniederschläge betrugen circa 32 mm an beiden Standorten. Für Ereignisse präferentiellen Flusses sind jedoch sowohl diese Ereignisse als auch Ereignisse mit geringerer Höhe jedoch hoher Intensität von Bedeutung. Hier lagen die Extremwerte bei circa 11 mm

Tab. 3.10: Monatssummen der korrigierten und *unkorrigierten* Niederschlagsmeßwerte der Stationen MRZ, IRA und ASS sowie deren Mittelwerte über 25 Jahre (1961-1985), gemessen an der Station ASS.

Monat	Station	1996		1997		1998		1999		Mittel
Januar	MRZ			5,9	*3,3*	27,8	*18,8*	69,0	*59,3*	
	IRA			6,8	*4,2*	35,0	*28,4*	80,9	*74,5*	
	ASS				*4,1*		*24,4*		*80,6*	*49,4*
Februar	MRZ			74,0	*61,9*	7,7	*5,2*	56,4	*46,3*	
	IRA			71,1	*64,9*	10,9	*8,3*	76,2	*67,6*	
	ASS				*62,5*		*8,6*		*68,6*	*41,4*
März	MRZ			41,3	*34,3*	62,7	*51,4*	47,5	*39,4*	
	IRA			41,6	*36,5*	61,4	*54,0*	49,5	*43,6*	
	ASS				*35,7*		*57,0*		*42,5*	*53,5*
April	MRZ			69,8	*59,6*	81,8	*72,0*	60,0	*52,8*	
	IRA			69,7	*66,3*	74,1	*66,0*	81,1	*73,8*	
	ASS				*66,2*		*67,4*		*76,2*	*49,3*
Mai	MRZ			95,0	*87,8*	58,5	*52,0*	78,9	*71,5*	
	IRA			100,3	*94,4*	67,9	*64,5*	73,0	*68,6*	
	ASS				*92,9*		*60,1*		*68,6*	*69,4*
Juni	MRZ			128,5	*118,4*	125,9	*116,6*	71,2	*64,8*	
	IRA			116,9	*108,1*	137,5	*129,5*	72,3	*66,6*	
	ASS				*113,0*		*128,1*		*67,4*	*69,9*
Juli	MRZ			52,2	*46,5*	39,9	*32,5*			
	IRA			62,6	*56,1*	40,1	*34,9*			
	ASS				*59,0*		*37,8*			*71,6*
August	MRZ			44,8	*41,4*	64,2	*59,3*			
	IRA			51,0	*47,3*	53,0	*47,8*			
	ASS				*47,2*		*46,0*			*64,9*
September	MRZ	30,3	*25,4*	29,4	*27,2*	125,7	*115,9*			
	IRA	33,0	*29,1*	42,3	*40,2*	118,1	*106,3*			
	ASS		*28,8*		*38,2*		*102,9*			*51,3*
Oktober	MRZ	50,4	*44,9*	69,3	*61,2*	124,3	*108,1*			
	IRA	57,4	*53,4*	67,8	*62,9*	140,2	*130,0*			
	ASS		*50,5*		*64,5*		*134,3*			*50,3*
November	MRZ	70,3	*61,3*	37,0	*31,1*	66,5	*59,5*			
	IRA	73,5	*67,2*	37,6	*32,2*	84,6	*75,8*			
	ASS		*66,1*		*30,6*		*76,1*			*60,5*
Dezember	MRZ	44,1	*36,0*	52,6	*42,8*	32,5	*23,8*			
	IRA	45,9	*38,9*	71,5	*59,8*	42,6	*36,5*			
	ASS		*39,3*		*59,0*		*35,2*			*57,6*
Summe	MRZ	195,1	*167,6*	699,7	*615,5*	817,3	*715,1*	383,0	*334,1*	
	IRA	209,8	*188,6*	739,3	*672,8*	865,4	*782,0*	432,9	*394,7*	
	ASS		*184,6*		*672,7*		*778,0*		*403,9*	*689,1*

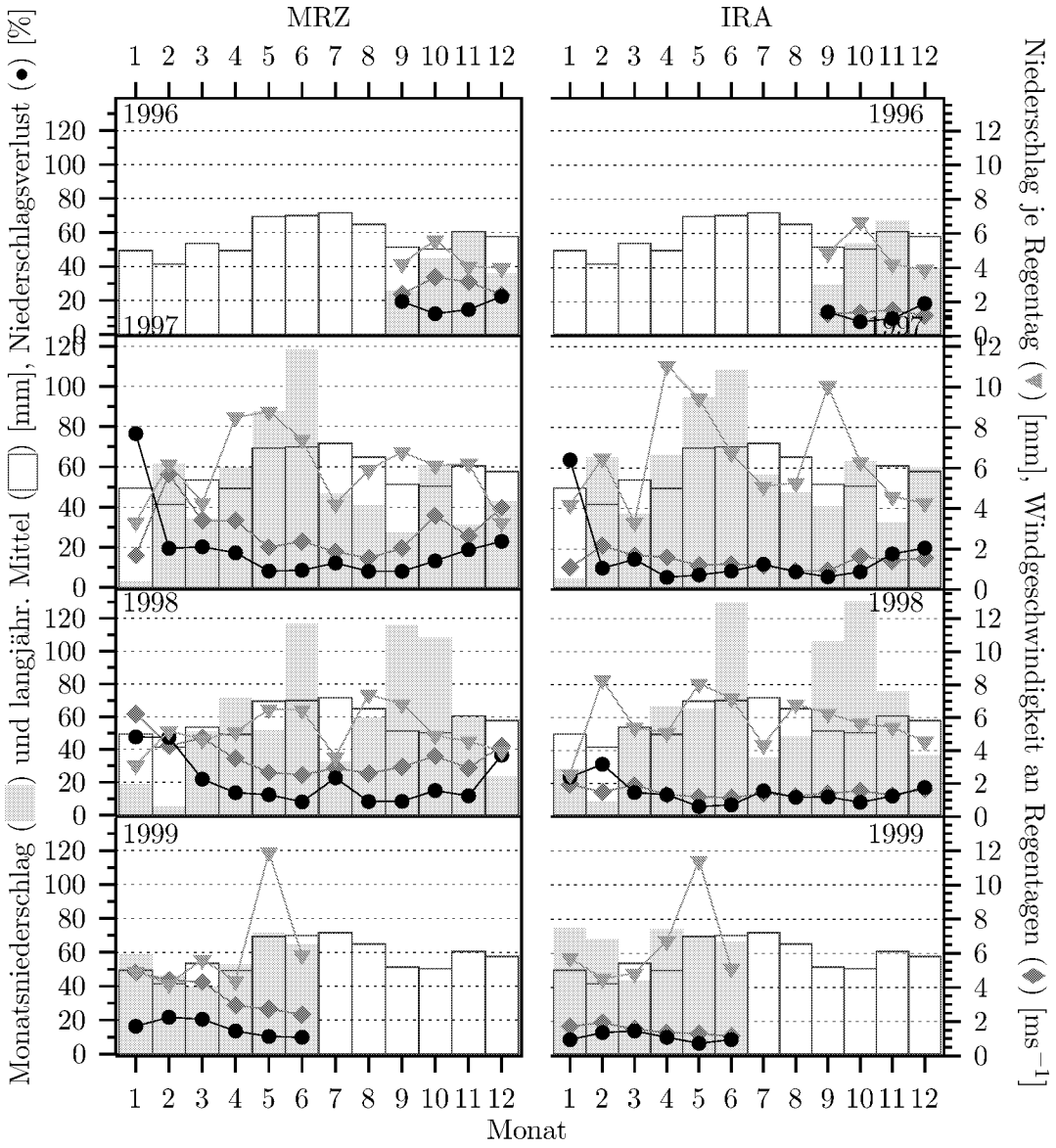


Abb. 3.15: Monatssummen des unkorrigierten Niederschlages der Standorte MRZ und IRA und des 25-jährigen Mittelwertes der Station ASS sowie des ermittelten durchschnittlichen Niederschlagsverlustes, der mittleren Windgeschwindigkeit an Regentagen und des mittleren Niederschlages je Regentag.

beziehungsweise 14,5 mm in 10 min an den Standorten MRZ und IRA. Derartige Regenintensitäten können von der Parabraunerde nicht mit ausreichender Rate aufgenommen werden und führen zu oberflächlichen Umverteilungen des Niederschlagswassers. Dies konnte auch auf dem augenscheinlich annähernd ebenen Versuchsfeld beobachtet werden, dessen Höhenmodell in Abbildung 1.2 dargestellt ist.

Zudem sind in Tabelle 3.10 die Monatssummen der 4 Versuchsjahre und 3 Stationen den 25-jährigen Mittelwerten der Station ASS gegenübergestellt. In Abbildung 3.15 werden die Monatssummen der unkorrigierten Niederschlagsmeßwerte und der 25-jährigen Mittelwerten der Station ASS sowie die Einflußfaktoren für die Niederschlagsverluste durch Windfelddeformation, Windgeschwindigkeit und Niederschlagshöhe als Monatsmittel dargestellt. In die Berechnung gingen nur Windgeschwindigkeiten und Niederschlagshöhen von Niederschlagstagen ein.

Erwartungsgemäß folgte der Jahresverlauf der Verluste dem Verlauf der mittleren Windgeschwindigkeiten mit höheren Werten im Winter. Gleichzeitig zeigte sich der Einfluß der mittleren Niederschlagshöhe mit fast durchgängig im Juli niedrigeren Werten und demzufolge leicht erhöhten Verlusten. Ein Vergleich der tatsächlich gefallenen Niederschlagssumme (Station ASS) für den Gesamtbeobachtungszeitraum mit dem Erwartungswert zeigte einen Überschuß von 108,4 mm (5,6 %), umgerechnet also etwa 38 mm pro Jahr. Dies resultierte aus den sehr feuchten Monaten Juni, September und Oktober 1998 und einer relativ feuchten ersten Jahreshälfte 1999, während der übrige Zeitraum leicht unter dem Durchschnitt lag. Für die anderen beiden Stationen lagen keine langjährigen Beobachtungen vor.

3.2.2 Verdunstung

Die Verdunstung ist eine Verlustgröße im Wasserhaushalt des Feldstandortes und der Lysimeter, die im vorliegenden Versuch mittels wägbarer Lysimetereinheiten gemessen wurde. Zur Berechnung der Wasserbilanz reicht diese tatsächliche Verdunstung aus. Jedoch erfordern die Stofftransportmodelle die Berechnung der maximal möglichen, allein durch die Zustandsvariablen der Atmosphäre bestimmten potentiellen Verdunstung E_{pot}, um die tatsächliche Verdunstung E_{act} unter zusätzlicher Berücksichtigung der Zustandsvariablen des Bodens zu berechnen. Das Modell Pelmo bietet die Möglichkeit, diese potentielle Verdunstung aus gegebenen Wetterdaten selbst zu berechnen.

Die Verdunstung oder Evapotranspiration reduziert sich im hier beschriebenen Versuch aufgrund der Abwesenheit von Pflanzen auf die reine Verdunstung von der Bodenoberfläche, die Evaporation. Im folgenden werden mit den wägbaren Lysimetern gemessene Verdunstungsraten mit Verdunstungsraten verglichen, die aus dem sich ändernden Bodenwassergehalt des Bodenprofils berechnet beziehungsweise mit gängigen Verdunstungsmodellen geschätzt wurden. Hierbei muß begrifflich klar zwischen der potentiellen und der tatsächlichen Verdunstung unterschieden werden. Nach *Deutsches Institut für Normung e.V.* (1992) wird als potentielle Verdunstung die „Verdunstungshöhe von Oberflächen bei gegebenen meteorologischen Bedingungen und unbegrenzt verfügbarem Wasser“und als tatsächliche Verdunstung die „Verdunstungshöhe von Oberflächen bei gegebenen meteorologischen Bedingungen und begrenztem Wassernachschub“ definiert. Die aus den Meßwerten ermittelten Verdunstungsraten sind tatsächliche, die von den

meisten Verdunstungsmodellen geschätzten sind potentielle Verdunstungsraten, die wiederum nach verschiedenen Vorgehensweisen rechnerisch auf eine tatsächliche Verdunstung reduziert werden können. Dies sollte hier, wie erwähnt, durch die verwendeten Stofftransportmodelle geleistet werden.

Die Berechnung der gemessenen Verdunstungsraten wurde für alle Zeitintervalle zwischen den Beprobungsterminen vorgenommen, indem aus Niederschlagssumme und Perkolatvolumen des betreffenden Intervalls sowie den im gleichen Zeitraum gemessenen Wassergehaltsänderungen in den verschiedenen Tiefen eine Wasserbilanz erstellt wurde. Als deren einzige Verlustgröße wurde die Evaporation angenommen, die somit berechenbar war.

Verdunstungsmodelle

Die wichtigsten in Deutschland verwendeten Verdunstungsmodelle sind die Modelle nach *Penman* (1948), *Haude* (1955) und *Monteith* (1965). Letzteres ist eine Erweiterung des Penman-Modells und wird als Penman-Monteith-Modell bezeichnet. Grundsätzlich kann man hier auch zwischen empirischen (Haude) und physikalisch hergeleiteten Modellen (Penman, Penman-Monteith) unterscheiden. Allen Modellen ist gemeinsam, daß verläßliche Parameter für eine ganzjährige Schwarzbrache, wie sie in der hier beschriebenen FELS-Studie vorlag, für Mitteleuropa nicht existieren. Eine übliche Standardvegetation für die meisten Modelle ist ganzjähriger Grasbewuchs, der für die Ermittlung der unten näher erläuterte FAO-Referenzverdunstung sogar ganzjährig auf 0,12 m Wuchshöhe standardisiert wurde.

Haude. Das Modell nach *Haude* (1955) basiert auf einem Ansatz nach Dalton (*Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* , 1996), der bereits im vergangenen Jahrhundert die Verdunstung von Wasseroberflächen mit Windgeschwindigkeit, Luftfeuchte und Oberflächentemperatur verknüpft hat. Es ist geeignet, um auf der Basis täglicher Berechnung der Verdunstung näherungsweise die Monatssummen der potentiellen Evaporation zu berechnen (*Deutsches Institut für Normung e.V.*, 1997), wird aber — wie im Modell Pelmo — durchaus auch zur Berechnung von Tageswerten herangezogen. Das heute gebräuchliche Modell verwendet das Wasserdampfsättigungsdefizit $(e_s(T) - e)_{14}$ (Gleichungen 3.2 und 3.3 (Seite 87)) der Luft zum Klimatermin II, das heißt um 14 Uhr mittlerer Ortszeit (für Jülich: 14:34 Uhr mitteleuropäischer Zeit) sowie monats- und kulturspezifische Korrekturfaktoren, die sogenannten Haude-Faktoren f (Tabelle 3.11):

$$ETp_{Haude} = f(e_s(T) - e)_{14} \leq 7, \ [\text{mm d}^{-1}] \tag{3.8}$$

Mangels Meßwerten für exakt 14:34 wurden für die hier durchgeführten Berechnungen Luftfeuchte und Lufttemperatur von 14:40 Uhr MEZ verwendet, die einen Mittelwert der Meßwerte zwischen 14:30 und 14:40 Uhr darstellen. Die von Haude bestimmten Faktoren berücksichtigen die mittlere monatliche Windstärke und eine Abnahme der Evaporation von April bis November. Die in Tabelle 3.11 aufgelisteten Faktoren stammen aus *Deutsches Institut für Normung e.V.* (1997) für Gras und aus *Klein* (1995) für Brache.

Letztere Werte wurden geschätzt, beruhen also offensichtlich nicht auf Messungen, sondern auf der Erfahrung, daß die einheitliche Verwendung der Haude-Faktoren nach DIN zu hohe Verdunstungsraten ergeben. Da die Faktoren nicht dem prinzipiellen Verlauf der von Haude bestimmten Faktoren folgen und die Schätzmethode nicht angegeben wurde, kann diesen Faktoren nur wenig Vertrauen entgegengebracht werden. Desweiteren fällt auf, daß die in der DIN-Norm für Grasvegetation verwendeten Werte weitgehend denen entsprechen, die Haude 1953 in einem Gefäßversuch für unbewachsenen Boden (anmooriger, lehmiger Sand) mit einem simulierten Grundwasserstand in 40 cm Bodentiefe für eine mittlere Windgeschwindigkeit von 3,9 m s^{-1} ermittelte, wenn man davon ausgeht, daß er das Dampfdrucksättigungsdefizit in Torr berechnet hat. Leider sind dort alle diesbezüglichen Zahlenangaben ohne Einheit veröffentlicht. Haude selbst hat diese Werte eher mit der tatsächlichen Verdunstung in Verbindung gebracht, denn Gefäßversuche mit flacheren simulierten Grundwasserständen ergaben um circa 35 % höhere Werte. Die Haude-Faktoren wurden von Haude und weiteren Autoren mehrfach verändert. In der Bundesrepublik Deutschland werden heute laut *Schrödter* (1985) für Grasbewuchs einheitlich die von *van Eimern und Häckel* (1979) angegebenen Faktoren verwendet, die mit den Angaben der DIN-Norm übereinstimmen. In einem neueren Werk des Deutschen Wetterdienstes (*Dommermuth und Trampf*, 1990) wird jedoch ein wiederum veränderter Faktorensatz verwendet, um die Verdunstung für Deutschland zu schätzen. Insbesondere wird dort auch ein Haude-Faktor für unbewachsenen Boden von 0,1350 mm hPa^{-1} angegeben, der jedoch nicht für eine ganzjährig Schwarzbrache sondern nur für Sommerungen in der vegetationslosen Zeit (=Schwarzbrache) definiert wurde. Auch dieses

Tab. 3.11: Monatliche Haudefaktoren [mm hPa^{-1} d^{-1}] zur Berechnung der mittleren täglichen potentiellen Verdunstung ETp_{Haude} für eine ganzjährige niedrige Grasvegetation nach DIN (*Deutsches Institut für Normung e.V.*, 1997) und nach Deutschem Wetterdienst (*Dommermuth und Trampf*, 1990) und Brache (*Klein*, 1995).

Monat	Gras (DIN)	Gras (DWD)	Brache
Januar	0,22	0,2025	0,11
Februar	0,22	0,2025	0,11
März	0,22	0,2100	0,11
April	0,29	0,2925	0,15
Mai	0,29	0,2925	0,15
Juni	0,28	0,2775	0,19
Juli	0,26	0,2625	0,19
August	0,25	0,2475	0,15
September	0,23	0,2325	0,15
Oktober	0,22	0,2175	0,11
November	0,22	0,2025	0,11
Dezember	0,22	0,2025	0,11

Konzept scheint nicht völlig schlüssig, denn für Winterweizen werden für Oktober, November und Dezember, eine Zeit, in der der Boden ganz oder annähernd unbewachsen ist, Faktoren von 0,1950, 0,1800 und 0,1800 angenommen.

Fazit: Die in der beschriebenen Literatur genannten Haudefaktoren weisen einige Unsicherheiten ob ihrer Richtigkeit beziehungsweise Anwendbarkeit für ganzjährige Schwarzbrache auf. In dieser Arbeit wurden die Werte der DIN-Norm verwendet. Ob eine tatsächliche Vergleichbarkeit zwischen den Simulationsmodellen hergestellt werden kann, wird aus der Dokumentation zum Modell Pelmo nicht klar, denn wie aus der geschätzten potentiellen Verdunstung die tatsächliche Verdunstung berechnet wird, ist dort nicht dokumentiert. Im Modell HYDRUS-1D ist die Evaporation durch die aktuelle Wasserleitfähigkeit der obersten Bodenschicht begrenzt, wodurch die vorgegebene potentielle Evaporation definitionsgemäß bei mangelnder Wassernachlieferung nicht erreicht wird und sich die tatsächliche Evaporation ergibt.

Haude-Löpmeier. Um die in landwirtschaftlichen Fruchtfolgen auftretende zeitweilige Brache zu berücksichtigen, zerlegte *Löpmeier* (1987) den Haude-Faktor in einen Boden- und einen Pflanzenfaktor unter Verwendung der variablen Größen Blattflächenindex (LAI) und Zahl der Tage ohne Niederschlag (t_N):

$$f_{Haude\text{-}Löpmeier} = 0{,}25(0{,}7)^{LAI}(1 - 0{,}05t_N) + 0{,}5(1 - 0{,}7^{LAI}),\ [\text{mm hPa}^{-1}\text{d}^{-1}] \quad (3.9)$$

Für $LAI = 0$ ergibt sich:

$$f_{Haude\text{-}Löpmeier} = 0{,}25(1 - 0{,}05t_N),\ [\text{mm hPa}^{-1}\text{d}^{-1}] \quad (3.10)$$

Die Konstanten, für lehmigen Sandboden ermittelt, wurden hier für den mitteltonigen Schluff der Parabraunerde mangels alternativer Parameter trotzdem verwendet. Aufgrund der Berücksichtigung der Zahl regenfreier Tage und damit der Annahme einer reduzierten Wassernachlieferung scheint dieses Modell eher zur Ermittlung der tatsächlichen Verdunstung E_{act} zu dienen, wohingegen *Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* (1996) es als Modell zur Berechnung der potentiellen Evaporation E_{pot} einstuft.

Penman. Das von *Penman* (1948) eingeführte Schätzverfahren für die potentielle Verdunstung ist eine Kombinationsgleichung aus Energiebilanz- und aerodynamischen Verfahren (*Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* , 1996), beinhaltet also einen Strahlungsterm E_R und einen Ventilations-Feuchte-Term E_A:

$$ETp_{Penman} = \frac{s}{s+\gamma}\underbrace{\frac{Rn - G}{L}}_{E_R} + \frac{\gamma}{s+\gamma}\underbrace{f(v)(e_s(T) - e)}_{E_A} \quad (3.11)$$

mit der Strahlungsbilanz Rn, dem Bodenwärmestrom G, der speziellen Verdunstungswärme für 1 mm Verdunstungshöhe L, der Windfunktion $f(v)$, dem Dampfdrucksättigungsdefizit der Luft $(e_s(T) - e)$, der Steigung der Sättigungsdampfdruckkurve s und der Psychrometerkonstante γ. Diese Gleichung ist auch für die Berechnung der Verdunstung

auf kürzeren Zeitskalen als 1 d geeignet. Da für diese klassische Penman-Gleichung nicht alle Eingabedaten vorhanden waren (vollständige Strahlungsbilanz und Bodenwärmestrom fehlten), wurde zur Berechnung der täglichen Verdunstung auf eine vereinfachte Beziehung für E_R sowie eine Funktion für E_A nach *Wendling et al.* (1991) zurückgegriffen:

$$E_R = \frac{0{,}6 R_G}{L} \tag{3.12}$$

$$E_A = 0{,}063(1 + 1{,}08 v_2)(e_s(T) - e) S_R \tag{3.13}$$

mit der Globalstrahlung R_G, dem Verhältnis der astronomisch möglichen Sonnenscheindauer S_0 zur Sonnenscheindauer bei Tag- und Nachtgleiche (= $S_0/12$), dem Tagesmittel der Lufttemperatur in 2 m Höhe T und der Windgeschwindigkeit in 2 m Höhe v_2. So berechnet sich s nach:

$$s = e_s(T) \frac{4284}{(243{,}12 + T)^2}, \ [\text{hPa K}]^{-1}, \text{ über Wasser} \tag{3.14}$$

$$s = e_s(T) \frac{6123}{(272{,}62 + T)^2}, \ [\text{hPa K}]^{-1}, \text{ über Eis} \tag{3.15}$$

Die astronomisch mögliche Sonnenscheindauer S_0 wurde aus dem Jahrestag JT und der geographischen Breite φ wie folgt berechnet:

$$S_0 = 12{,}3 + \sin(0{,}0172\ JT - 1{,}39)(4{,}3 + \frac{\varphi - 51{,}0}{6}, \ [\text{h}] \tag{3.16}$$

Die spezielle Verdunstungswärme L wurde nach

$$L = \begin{cases} 2498 - 2{,}42\ T & : \ T > 0°\text{C}, \ [\text{kJ m}^{-2}\ \text{mm}^{-1}] \\ 2830 & : \ T \leq 0°\text{C}, \ [\text{kJ m}^{-2}\ \text{mm}^{-1}] \end{cases} \tag{3.17}$$

berechnet. Für die insgesamt nur 2 fehlenden Tageswerte der Globalstrahlung R_G (Tabelle 3.7) wurden aus der Sonnenscheindauer S, die von der Station ASS bezogen wurde, und der astronomisch möglichen Sonnenscheindauer S_0 (Gleichung 3.16) Schätzwerte ermittelt:

$$R_G = R_0(0{,}19 + 0{,}55 \frac{S}{S_0}), \ [\text{kJ m}^{-2}\ \text{mm}^{-1}] \tag{3.18}$$

mit der extraterrestrischen Strahlung R_0

$$R_0 = 2450(9{,}9 + 7{,}08 \sin\zeta + 0{,}18(\varphi - 51{,}0)(\sin\zeta - 1)), \ [\text{kJ m}^{-2}\ \text{mm}^{-1}] \tag{3.19}$$

$$\text{mit } \zeta = 0{,}0172\ JT - 1{,}39 \tag{3.20}$$

Penman-Monteith. Das Penman-Monteith-Modell basiert auf dem Penman-Modell, berechnet aber die tatsächliche Verdunstung ETa, indem 2 Verdunstungswiderstände eingeführt werden. Der aerodynamische Widerstand r_a hängt von Windgeschwindigkeit, Höhe und Struktur des Pflanzenbestandes ab und ersetzt die Windfunktion der Penman-Beziehung, während der Stomatawiderstand r_s die Wasserversorgung der Pflanzen kennzeichnet (*Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.* , 1996). Der Feldversuch wurde zwar ohne Pflanzen durchgeführt, jedoch basiert die sogenannte Gras-Referenzverdunstung (*Allen et al.*, 1994), die international als FAO-Standard empfohlen wird, sowie das im nächsten Abschnitt vorgestellte Modell Beklima auf dieser Beziehung:

$$ETa = \frac{1}{L} \frac{s\,(Rn - G) + \dfrac{\rho c_p}{r_a}\,(e_s(T) - e)}{s + \gamma \left(1 + \dfrac{r_s}{r_a}\right)} \tag{3.21}$$

Neben den bereits eingeführten Variablen kennzeichnet ρ die Dichte der Luft und c_p die spezifische Wärme der Luft. Die bereits erwähnte Gras-Referenzverdunstung gilt für einen ganzjährig einheitlichen Grasbestand von 0,12 m Höhe bei fehlendem Wasserstreß und kann daher als standardisierte potentielle Evaporation angesehen werden, die sich über einen Korrekturfaktor am ehesten mit der ganzjährigen Schwarzbrache vergleichen läßt. Sie ergibt laut *Wendling* (1995) für 8 Stationen im Binnenland mit einer Höhenlage bis 400 m über NN eine um 0,4–26 % niedrigere Verdunstung als die Schätzung nach Haude: zum Beispiel für Bocholt (21 m üNN) 12,3 % und für Bad Salzuflen (135 m üNN) 16,7 %. Aufgrund fehlender Daten zum Bodenwärmestrom wurde zur Berechnung der Gras-Referenzverdunstung in der vorliegenden Arbeit ($Rn - G$) mit Gleichung 3.12 approximiert.

Beklima. Das Computermodell Beklima ist eine eingeschränkte Version des Modells AMBETI (*Braden*, 1995), das das System Boden-Pflanze-Atmosphäre detailliert beschreibt und beim Deutschen Wetterdienst auch in der Routineanwendung agrarmeteorologischer Beratung eingesetzt wird. Es wurde bereits gezeigt, daß das Modell auch die Verdunstung von unbewachsenen Böden gut beschreibt (*Braden und Blanke*, 1993). Es benötigt zur Beschreibung der atmosphärischen Randbedingung Stundenmittelwerte von Niederschlag, Globalstrahlung, Windgeschwindigkeit, Luftfeuchte und Lufttemperatur als Eingabedaten und berechnet unabhängig voneinander den Bodenwasser- und -wärmehaushalt eindimensional nach einem Finite-Differenzen-Ansatz zur Lösung der Richards-Gleichung. Die Kompartimente haben mit zunehmendem Abstand von der Bodenoberfläche zunehmende Mächtigkeit: 0,005, 0,01, 0,04, 0,1, 0,22, 0,35, 0,58, 1,0, 1,7, 2,9, 5 m. Die hydraulischen Funktionen des Bodens werden aus der Bodentextur und dem Gehalt des Bodens an organischer Substanz nach *Vereecken et al.* (1989, 1990) geschätzt. Als Anfangsbedingungen wurden das Temperatur- und Feuchteprofil des Bodens am 1. September 1996 vorgegeben. Aus den beschriebenen Eingabedaten wurde die tägliche Evaporation für den gesamten Versuchszeitraum berechnet.

Messung der Verdunstung

Die Messung der Verdunstung war auf verschiedene Weisen mit den Meßwerten aus den Lysimetern 813 (MRZ) und 214 (IRA) möglich, die einerseits wägbar und andererseits mit TDR-Bodenfeuchtesensoren ausgestattet waren. Da einige Meßeinrichtungen erst nach Versuchsbeginn in Betrieb genommen wurden, konnte nur die auf der Messung des Wassergehaltes basierende Berechnungsmethode für den gesamten Auswertungszeitraum von der Applikation des ersten Tracers am 3. März 1997 bis zum 30. Juni 1999 angewandt werden, während die anderen Methoden für kürzere Zeiträume zur Anwendung kamen. Allen Methoden liegt die Messung des Niederschlages, der Wasserspeicherung im Boden und der Perkolatbildung zugrunde.

- Gesamtwassergehalt: Für die beiden Lysimeter wurde jeweils für die Beprobungsintervalle die Summe des korrigierten Niederschlages als Eintragsterm und die Differenz des Gesamtwassergehaltes als Speicherterm berechnet. Mit dem nur an den Beprobungsterminen vorliegenden und damit die Meßauflösung der Evaporation bestimmenden Meßwert des Perkolatvolumens (Verlustterm) wurde die Evaporation als Massenbilanzlücke berechnet. Der Gesamtwassergehalt wurde jeweils durch eine Stufenfunktion berechnet, bei der die Stufengrenzen mittig zwischen benachbarten Meßtiefen angenommen wurden.

- Lysimetergewicht: Hier wurden im Unterschied zur Wassergehaltsmethode statt der Differenzen des berechneten Gesamtwassergehaltes die Differenzen des Lysimetergewichtes zur Bestimmung des Speicherterms der Massenbilanz herangezogen. Auch hier erfolgte die Berechnung für die 55 Beprobungsintervalle. Das Lysimetergewicht stand aus technischen Gründen am Standort MRZ erst ab 11. Dezember 1997 und am Standort IRA ab 4. März 1999 zur Verfügung, weshalb die Verdunstungsmessung erst ab der jeweils darauffolgenden Probenahme beginnen (MRZ: 30. Dezember 1997, IRA 18. März 1999) konnte.

- Lysimetergewicht mit hochaufgelöster Mengenbestimmung des Perkolates: Der Füllstand in der Lysimeterwanne von Lysimeter 214 wurde ab 30.05.1998 erfaßt und wurde für eine Berechnung der täglichen Verdunstung herangezogen.

Da keine Messung Werte für eine tägliche Evaporation lieferte, wurden alle 3 Auswertungsvarianten durchgeführt, um die Resultate mit den Ergebnissen der Modellrechnungen vergleichen zu können. Das Modell, das die geringsten Abweichungen zu den Messungen liefern würde, sollte verwendet werden, um tägliche Evaporationswerte zu berechnen, die in die Simulationen von Wasser- und Stofftransport im Boden Eingang finden sollten.

Ergebnisse zum Wasserhaushalt der Parabraunerde

Die Ergebnisse von Messung und Schätzung der Evaporation an den beiden Standorten MRZ und IRA sind in Tabelle 3.12 zusammengefaßt. Zunächst fällt auf, daß für den Standort IRA mit 1309 mm eine höhere Evaporation als für den Standort MRZ mit

Tab. 3.12: Niederschlag sowie die Evaporationssummen für alle angewandten Meß- und Schätzmethoden an den Standorten MRZ und IRA für verschiedene Zeiträume.

	vom 03.03.97 bis 29.06.99		vom 30.12.97 bis 29.06.99	vom 18.03.99 bis 29.06.99	
	MRZ [mm]	IRA [mm]	MRZ [mm]	MRZ [mm]	IRA [mm]
Niederschlag	1812,0	1944,0	1194,7	225,8	242,2
E_θ	1157,8	1308,6	662,3	202,6	255,2
E_{Gewicht}			663,9	230,1	260,4
$E_{\text{täglich}}$					230,3
ET_{Penman}	1607,2	1463,6	983,1	290,3	268,9
ET_{Haude}	1430,1	1514,3	807,3	228,5	258,3
ET_{FAO}	695,1	400,2	452,4	87,2	57,7
$E_{\text{Haude-Löpmeier}}$	1206,3	1306,3	688,2	183,7	208,9
E_{Beklima}	1087,6	957,2	678,8	178,8	170,2

Tab. 3.13: Vergleich der durchschnittlichen jährlichen Verdunstung im Raum Jülich: Die Literaturangabe zur potentiellen Verdunstung von *Dommermuth und Trampf* (1990) versus Meß- und Schätzergebnisse aus dem Zeitraum April 1997 bis April 1999.

Methode	MRZ	IRA
E_θ	476	538
ET_{Penman}	646	583
ET_{Haude}	593	612
ET_{FAO}	297	164
$E_{\text{Haude-Löpmeier}}$	505	535
E_{Beklima}	451	386
Dommermuth und Trampf (1990)	574	

1158 mm bestimmt wurde. Demnach sind am Feldstandort 64 % und im Forschungszentrum 67 % des Niederschlages verdunstet. Dies war nicht zu erwarten, denn der freie Standort MRZ mit deutlich höheren Windgeschwindigkeiten wurde trotz der um circa 1 °C geringeren mittleren Temperatur als schneller abtrocknend eingeschätzt. Die Ergebnisse der Modelle, in die Windgeschwindigkeit eingeht (Penman, Penman-Monteith$_{\text{FAO}}$, Beklima), bestätigen diese Erwartung, während die auf dem Haude-Modell basierenden Berechnungen die Verdunstung im Forschungszentrum höher einschätzen. Zum Vergleich dieser auf je einem Lysimeter pro Standort beruhenden Berechnungen mit den Ergebnissen aller Lysimeter wurde für alle 12 Lysimeter eine Wasserbilanz erstellt. Hier konnte der Speicherterm zwar nicht berücksichtigt werden, dieser verliert jedoch bei zunehmenden Betrachtungszeiten an Bedeutung und macht für die beiden mit Sonden bestückten Lysimeter an den Standorten MRZ und IRA über den gesamten Versuchszeitraum nur 19 beziehungsweise 16 mm aus. Diese Massenbilanzrechnung bestätigte die absolut und relativ höhere Verdunstung am Standort IRA mit durchschnittlich 1142 ± 85 mm (59 % vom Niederschlag) gegenüber durchschnittlichen 1021 ± 120 mm (56 % vom Niederschlag) am Standort MRZ. Die beiden wägbaren Lysimeter wiesen jeweils die geringsten Sickerwasserspenden und damit auch die höchsten geschätzten Verdunstungsraten auf. Diese Ergebnisse stimmen nicht sehr gut mit Beobachtungen von *Jarczyk* (1987) überein, der in einem mehrjährigen Lysimeterversuch ohne Bewuchs circa 56 % des Niederschlages als Sickerwasser erhielt, das heißt also nur eine Verdunstung von 44 % ermittelte. Sehr wahrscheinlich wurde in diesem Experiment jedoch keine Korrektur der Niederschlagsmeßwerte vorgenommen. Unter Annahme einer erforderlichen Korrektur der Niederschlagsmeßwerte um durchschnittlich +10 % hätte *Jarczyk* (1987) eine Verdunstungsmenge von 49 % der Niederschlagsmenge gemessen. Dieser Wert liegt jedoch mit 10 % beziehungsweise 7 % weiterhin deutlich unter den in dieser Arbeit gemessenen Werten, stimmt jedoch exakt mit dem von Beklima berechneten verdunsteten Anteil des Niederschlages am Standort IRA (49 %) überein. Andererseits besteht auch ein deutlicher Unterschied in der Evaporation von verschiedenen Bodenarten: Schluffiger Lehm (MRZ) erfährt in den ersten 15 d nach Einstellung der Feldkapazität 25 % mehr Evaporationsverluste als sandiger Lehm (*Jarczyk*, 1987) und 42 % mehr als toniger Lehm (*Wythers et al.*, 1999).

Für den Standort MRZ erwies sich bei Betrachtung aller 3 Vergleichszeiträume das Modell Beklima als am geeignetsten zur Schätzung der tatsächlichen Verdunstung. Die gute Übereinstimmung von Messung und Simulation zeigte sich an der geringsten Quadratsumme der Abweichungen aller Modelle (29 Beprobungstermine, 30.12.97 bis 29.06.99). Die nächstbeste Schätzung lieferte das Modell nach Haude-Löpmeier. Die Verdunstung in dem kurzen Zeitraum 18.03.99 bis 29.06.99 wurde jedoch von diesen beiden Modellen deutlich niedriger als die Messung eingeschätzt, die eine Verdunstungssumme in der Höhe der Niederschlagssumme ergab.

Zum Vergleich mit der von *Dommermuth und Trampf* (1990) für den Raum Jülich errechneten durchschnittlichen potentiellen Verdunstung von 574 mm pro Jahr über Gras wurden für die Standorte MRZ und IRA die gemessenen und geschätzten Verdunstungsraten als Jahresdurchschnitt des Zeitraums 23.04.97 bis 20.04.99 berechnet und in Tabelle 3.13 zusammengefaßt dargestellt. Der Zeitraum konnte nicht auf exakt 2 Jahre festgelegt werden, da die gemessene Verdunstung nur zu den Beprobungsterminen bestimmt werden

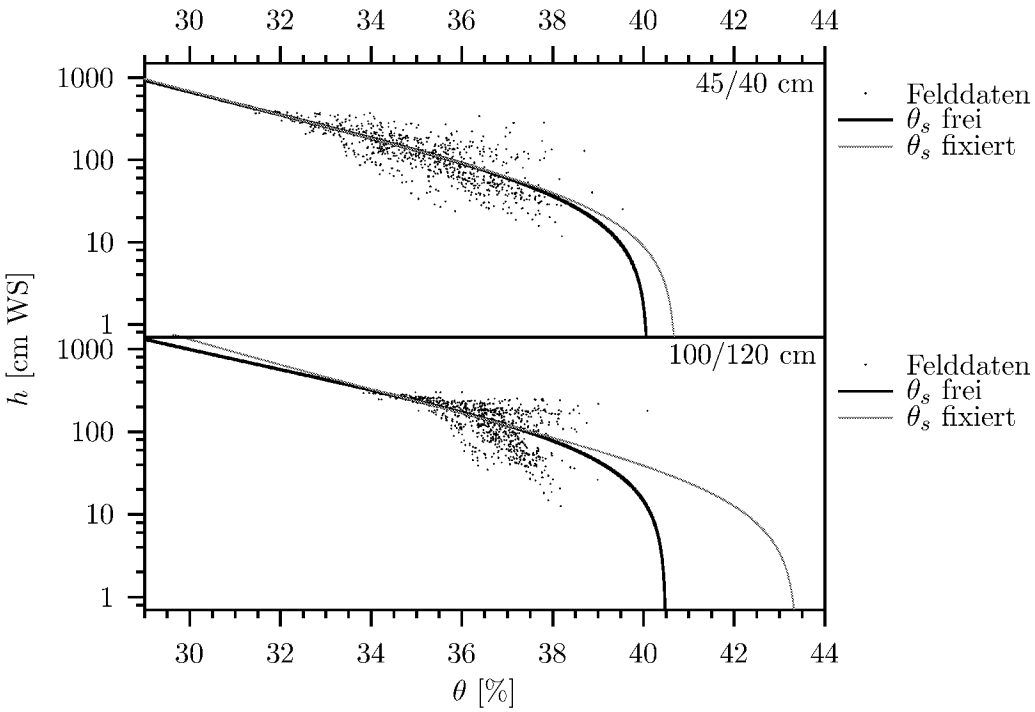


Abb. 3.16: Hydraulische Funktionen (siehe Tabelle 3.14) aus direkten Feldmessungen (Tagesmittelwerte der Saugspannung der Tiefen 40 cm und 120 cm (Probenahmenester) und Tagesmittelwerte des Wassergehaltes der Tiefen 45 cm und 100 cm (Trench)).

konnte. Die beste Übereinstimmung bestand mit dem Modell nach Haude, mit dem auch *Dommermuth und Trampf* (1990) gearbeitet haben. Hierbei ist zu beachten, daß Haude und Penman die potentielle Verdunstung berechnet, während Haude-Löpmeier, Penman-Monteith und Beklima die tatsächliche Verdunstung berechnen und demzufolge niedrigere Werte liefern.

3.2.3 Hydraulische Funktionen des Bodens

Parameterschätzungen

Zur Modellierung des Wasserflusses im Lysimeter- und Feldboden als Basis der Modellierung des Stofftransportes mußten die in den vorigen Abschnitten präsentierten Parameter bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden keine eigenen Laborversuche zur Ermittlung der hydraulischen Bodeneigenschaften durchgeführt. Deshalb wurden die an der Merzenhausener Parabraunerde bereits durchgeführten Messungen von Wasserretentionskurven von *Reinken* (2000a) und *Pütz* (1993) verglichen und die Möglichkeit einer Parameterschätzung aus den Feldmeßwerten von Saugspannung und Wassergehalt evaluiert. Al-

Tab. 3.14: Werte der mittels Parameteranpassung ermittelten hydraulischen Parameter α, n und θ_s des van-Genuchten-Modells für die Merzenhausener Parabraunerde sowie ihrer Standardfehler (Abbildungen 3.16 und 3.17, Gleichungen 1.4 und 1.5).

Probe	Tiefe [cm]	Datenquelle	α [m^{-1}]	n	θ_s [%]
1	35	*Reinken* (2000a)	0,978 ± 0,118	1,243 ± 0,016	41,4
2			0,370 ± 0,014	1,277 ± 0,009	39,3
3			0,892 ± 0,130	1,250 ± 0,020	41,0
4			0,697 ± 0,055	1,226 ± 0,011	39,2
5			0,619 ± 0,048	1,243 ± 0,012	39,6
6			0,590 ± 0,037	1,280 ± 0,012	39,9
7			1,139 ± 0,152	1,136 ± 0,009	38,1
8			0,746 ± 0,112	1,204 ± 0,018	39,8
9			0,748 ± 0,050	1,271 ± 0,011	40,6
10			0,435 ± 0,028	1,291 ± 0,014	38,0
11			0,552 ± 0,051	1,330 ± 0,022	40,2
12			0,259 ± 0,029	1,308 ± 0,036	38,2
13			1,001 ± 0,154	1,210 ± 0,017	40,9
14			1,389 ± 0,145	1,193 ± 0,009	39,9
15			1,551 ± 0,102	1,168 ± 0,005	40,8
16			0,528 ± 0,052	1,263 ± 0,018	39,2
17			0,540 ± 0,040	1,216 ± 0,011	39,2
18			1,396 ± 0,151	1,189 ± 0,010	41,3
19			0,867 ± 0,135	1,223 ± 0,020	39,4
20			0,311 ± 0,020	1,296 ± 0,018	38,0
21			1,684 ± 0,270	1,195 ± 0,014	41,7
22			0,319 ± 0,042	1,194 ± 0,022	38,0
1-22			**0,544**± 0,040	**1,286**± 0,015	**39,7**
	0-39	*Pütz* (1993)	3,320 ± 1,245	1,146 ± 0,009	46,3
	40/45	Feldmessungen	1,009 ± 0,099	1,127 ± 0,009	40,1
		(Abbildung 3.16)	2,731 ± 1,264	1,103 ± 0,009	40,7 ±1,1
1	75	*Reinken* (2000a)	0,228 ± 0,021	1,469 ± 0,064	40,0
2			0,234 ± 0,034	1,319 ± 0,056	39,8
3			0,324 ± 0,037	1,306 ± 0,036	40,0
4			0,371 ± 0,067	1,194 ± 0,029	38,9
5			0,379 ± 0,045	1,218 ± 0,022	39,5
6			0,399 ± 0,079	1,217 ± 0,036	39,9
7			0,288 ± 0,033	1,241 ± 0,028	38,5
8			0,598 ± 0,082	1,163 ± 0,015	39,7
1-8			**0,309**± 0,027	**1,275**± 0,024	**39,5**
	55-77	*Pütz* (1993)	1,548 ± 0,565	1,143 ± 0,010	43,1
	98-119		0,800 ± 0,318	1,186 ± 0,016	41,0
	100/120	Feldmessungen	2,085 ± 0,153	1,108 ± 0,004	40,5
		(Abbildung 3.16)	3,946 ± 5,897	1,093 ± 0,018	43,4 ±3,9

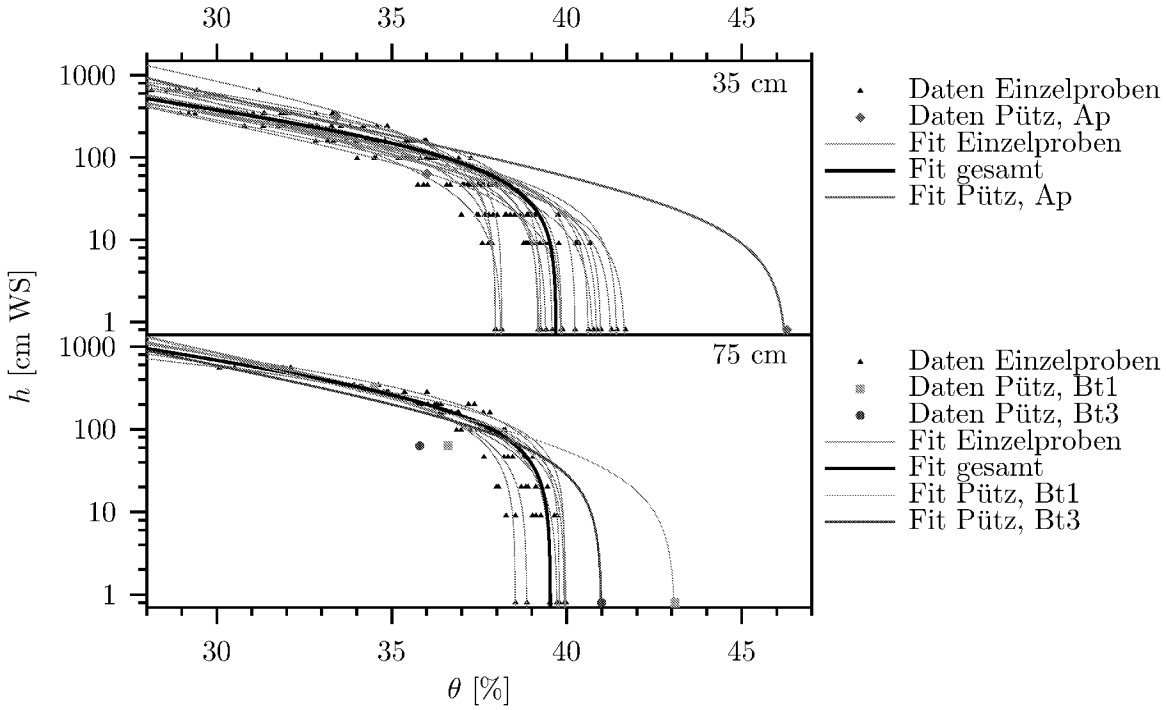


Abb. 3.17: Hydraulische Funktionen (siehe Tabelle 3.14) aus Labormessungen von *Reinken* (2000a) (Einzel- und Simultananpassung) und *Pütz* (1993) (Bt1- und Bt3-Horizont).

le Datensätze wurden zwecks Vergleich an die van-Genuchten-Gleichung angepaßt, alle Parameteranpassungen wurden mit dem Programm Gnuplot V3.7 nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur Minimierung der Abweichungsquadrate durchgeführt. Die Meßwerte gingen mit gleicher Gewichtung in die Anpassung ein. Aus den vorliegenden Tensiometermeßwerten wurden für jede der beiden Einbautiefen 0,4 und 1,2 m Tagesmittelwerte über alle Tensiometer der 5 Beprobungsnester gebildet und ebensolchen Mittelwerten der Wassergehaltsmessung im Trench in den Tiefen 0,45 und 1,0 m Tiefe gegenübergestellt, so daß sich 798 Datenpaare ergaben. Die Parameteranpassung wurde zweimal durchgeführt: Zunächst wurden die Parameter α, n und θ_s freigegeben, in einem zweiten Lauf wurde der Parameter θ_s auf den maximal in der jeweiligen Tiefe gemessenen Wassergehalt festgesetzt. Der Parameter m wurde nach Gleichung 1.5 festgelegt. In Abbildung 3.16 sind die Meßwerte und die angepaßten van-Genuchten-Kurven dargestellt. Die bestimmten Parameter sind in Tabelle 3.14 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß insbesondere für die Tiefe 1,2 m kein enger Zusammenhang zwischen einem Feldmittelwert der Saugspannung (maximale Entfernung der Sensoren etwa 45 m) und einem Feldmittelwert des Wassergehaltes (maximale Entfernung der Sensoren etwa 10 m, Entfernung von den Tensiometern: 15 bis 60 m) besteht. Die Festlegung des Parameters θ_s verringerte die Unsicherheit bei der Schätzung von α beträchtlich und erhöhte die in

beiden Tiefen hohe Summe der Abweichungsquadrate nur marginal.

Bei den Labormessungen, die zum Vergleich herangezogen werden konnten, handelt es sich einerseits um Werte, die für *Pütz* (1993) vom Institut für Bodenkunde der Universität Bonn nach der klassischen Saug-/Druckmethode bei Sättigung, pF 1,8, pF 2,5 und pF 4,2 gemessen wurden. Andererseits hat *Reinken* (2000a) im Rahmen seiner Multistep-Versuche Gleichgewichtswassergehalte bei Wassersättigung sowie 8 Unterdruckstufen von 10 cm WS (pF 1) bis 600 cm WS (pF 2,8) gemessen. Es wurden für jeden vorliegenden Datensatz Parameterschätzungen durchgeführt, bei denen der Sättigungswassergehalt θ_s auf den gemessenen Wert festgesetzt wurden und die Parameter α und n geschätzt wurden. Analog wurde eine simultane Anpassung an alle Datensätze einer Tiefe aus *Reinken* (2000a) vorgenommen. Die Ergebnisse der Parameteranpassungen sind in Abbildung 3.17 und in Tabelle 3.14 dargestellt. Sehr auffällig ist, daß die an die Daten aus *Pütz* (1993) angepaßte Funktion die Meßwerte bei pF 1,8 in allen 3 Tiefen nicht wiedergeben kann. Details zu Probenahme und Messung konnten nicht mehr rekonstruiert werden. Erklärungen, warum eine relativ bewährte Funktion mit 2 freien Parametern nur schlecht an 3 Meßwerte anzupassen ist, sind deshalb nicht möglich. Gleichzeitig liegen die Sättigungswassergehalte deutlich über denen, die, wenn auch mit einer gewissen Streuung, von *Reinken* (2000a) bestimmt wurden. Diese stimmen hingegen gut mit den höchsten im Feld gemessenen Wassergehalten überein. Vermutlich konnte *Reinken* (2000a) bei der Wassersättigung der Proben zu Versuchsbeginn keine vollständige Verdrängung der Bodenluft erreichen, wodurch das Experiment sehr wahrscheinlich der Realität recht nahe gekommen ist. Generell wurden bei der Nutzung der einzelnen Datensätze von *Reinken* (2000a) recht gute Anpassungen erzielt. Die Güte der Einzelanpassungen läßt sich in Abbildung 3.17 nicht erkennen, jedoch erhält man einen guten Eindruck über die Streubreite der Meßwerte und der angepaßten Kurven. Ein Vergleich mit den Parametern, die *Reinken* (2000a) ermittelte, zeigt leichte systematische Abweichungen, die wahrscheinlich auf die verschiedenen zur Parameterschätzung verwendeten Programme sowie eine unterschiedliche Wichtung der einzelnen Meßwerte zurückzuführen ist (*Reinken*, 2000b).

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die aus Feldmeßwerten abgeleiteten van-Genuchten-Anpassungen mit großer Unsicherheit behaftet sind. Auch die publizierten Wasserretentionsdaten konnten nicht zu einem einheitlichen Datensatz zusammengeführt werden. Deshalb wurde für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen

Tab. 3.15: Parameter des Mualem-van-Genuchten-Modells ($\theta_r = 0$) in 5 Tiefen der Parabraunerde Merzenhausen aus *Reinken* (2000a).

Parameter	Einheit	10-16 cm	20-26 cm	35-41 cm	60-66 cm	75-81 cm
θ_S		0,456	0,426	0,401	0,403	0,405
α	m^{-1}	5,16	2,20	1,60	1,95	0,67
n		1,285	1,170	1,152	1,113	1,151
K_{sat}	$m\ d^{-1}$	0,418	0,737	0,554	0,382	0,055
τ		−1,916	0,919	3,000	0,876	3,577

der größte konsistent ermittelte Datensatz zur Bodenhydraulik zugrundegelegt: Die in Multistep-Experimenten ermittelten mittleren Ausflußkurven von insgesamt 58 Proben aus 5 Tiefen wurden von *Reinken* (2000a) an das Mualem-van-Genuchten-Modell angepaßt. Die resultierenden Parameter (vergleiche Gleichungen 1.4, 1.5, 1.6 und 1.7) sind in Tabelle 3.15 zusammengefaßt.

3.2.4 Wassergehalt, Saugspannung sowie Temperatur des Bodens

Wassergehalt

Die Wassergehalte, die im Trench für die 6 verschiedenen Tiefen mit je 15 Sonden gemessen wurden und hier als Tagesmittelwerte über die 15 Sonden einer Tiefe vorgestellt werden, zeigen über die gesamte Versuchsdauer einen volumetrischen Wassergehalt θ von über 30 %. Ausnahmen hiervon gibt es nur in Oberflächennähe, wie in Abbildung 3.20 zu erkennen ist. Auch in 0,2 m Bodentiefe unterschreitet der Wassergehalt nicht 26 %. Diese ungewöhnlich hohen Wassergehalte sind auf den fehlenden Pflanzenbestand zurückzuführen, denn sowohl die Messungen aus dem Trench im Sommer 1996 (Kultur Winterweizen) als auch von *Pütz* (1993) 1989 (Winterweizen) und 1990 (Wintergerste) am Feldstandort durchgeführte Messungen mit einer Neutronensonde zeigten Wassergehalte von unter 15 % in 0,2 m Tiefe. Auch bis zur größten Tiefe, in der Messungen durchgeführt wurden, sank der Wassergehalt unter 25 %. Die im vorliegenden Versuch auf Schwarzbrache statt eines Pflanzenbestandes vermutlich geringere Verdunstung in Verbindung mit der Tatsache, daß das Wasser ausschließlich durch die Bodenoberfläche verdunstete und eine ausgeprägte Wassernachlieferung aus tieferen Schichten erwartet werden konnte, führte offensichtlich nur zu geringfügigen Schwankungen der Bodenfeuchte unterhalb der Ackerkrume.

Hierbei fällt auf, daß die Wassergehalte in 1,50 m Tiefe in der ersten Hälfte des Beobachtungszeitraumes immer deutlich unter denen in 1,00 m Tiefe lagen, während sie etwa ab Juni 1998 gleichauf lagen und insgesamt geringeren Schwankungen unterlagen. Desweiteren liegt der durchschnittliche Wassergehalt im Gesamtprofil in der zweiten Hälfte der Beobachtungsperiode um 1,6 % über dem der ersten Hälfte. Dies ist einerseits durch die etwas höheren durchschnittlichen Niederschläge und andererseits durch die allmähliche Auffüllung des Wasservorrates bis in größere Tiefen des Bodenprofils zu erklären. Die direkten Vergleiche von Wassergehaltsmeßwerten aus verschiedenen Tiefen setzen stillschweigend voraus, daß dies in diesem Boden mit seiner sehr homogenen Lößauflage möglich ist und man annimmt, daß die Unterschiede in der Wassercharakteristik der verschiedenen Horizonte vernachlässigbar sind.

Weiterhin ist zu beobachten, daß bei größeren Niederschlagsereignissen sich oftmals die Wassergehalte in allen Tiefen ohne nennenswerte Zeitverzögerung ändern. Dies deutet einerseits auf eine sehr gute Wasserleitfähigkeit des Bodens bei der gemessenen, hohen Feuchte hin und zeigt andererseits, daß die Bodenfeuchte über den ganzen Zeitraum nahe der Feldkapazität war.

Im Vergleich zwischen dem Wassergehalt von Feld und Lysimeter fand *Pütz* (1993) unter Bewuchs zu den meisten Zeiten des Jahres, daß der Boden im Lysimeter trockener war als im Feld. Ohne den Einfluß des Bewuchses zeigte sich in der vorliegenden Arbeit,

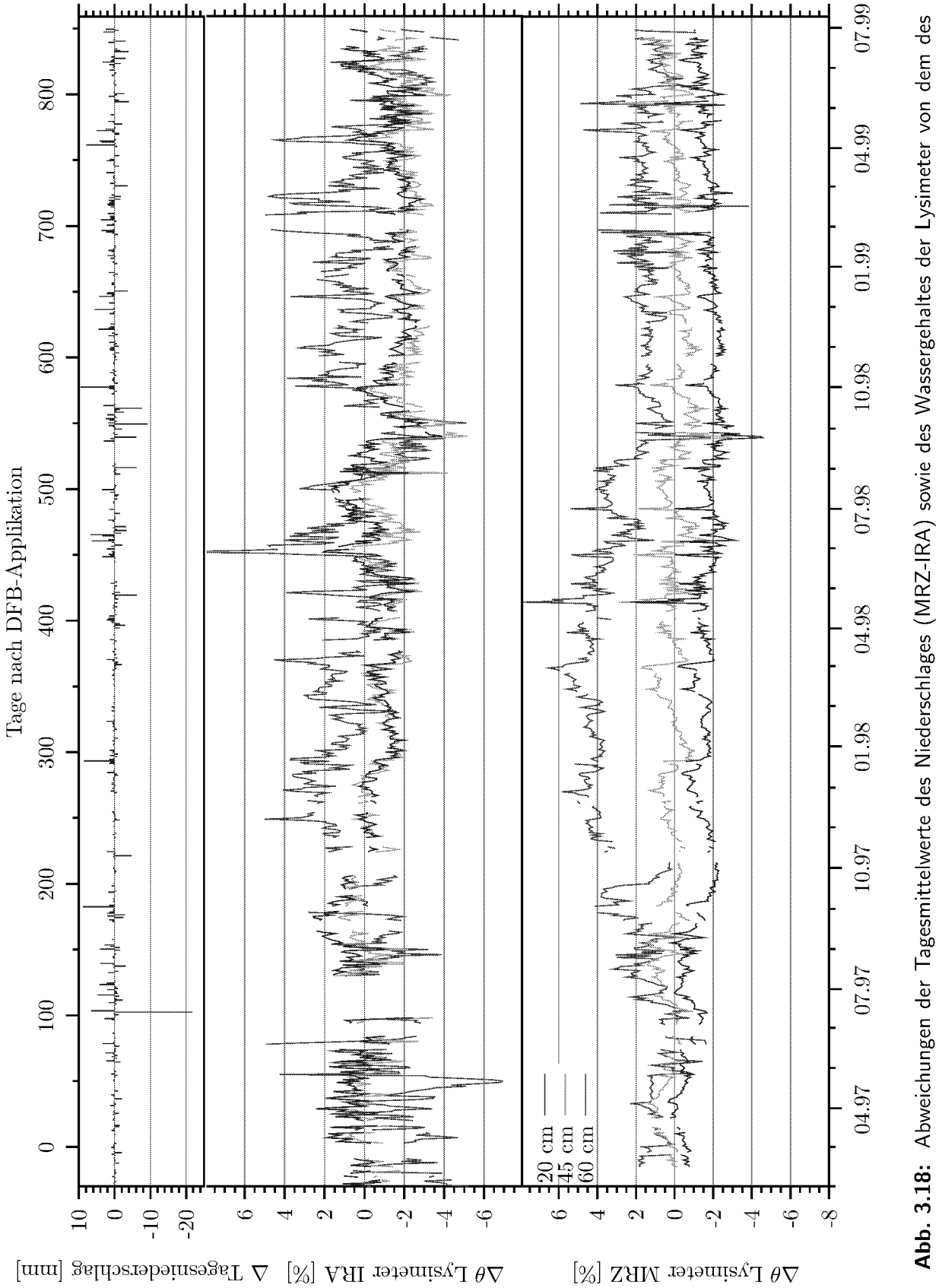


Abb. 3.18: Abweichungen der Tagesmittelwerte des Niederschlages (MRZ-IRA) sowie des Wassergehaltes der Lysimeter von dem des Trench (0,2-0,6 m Bodentiefe).

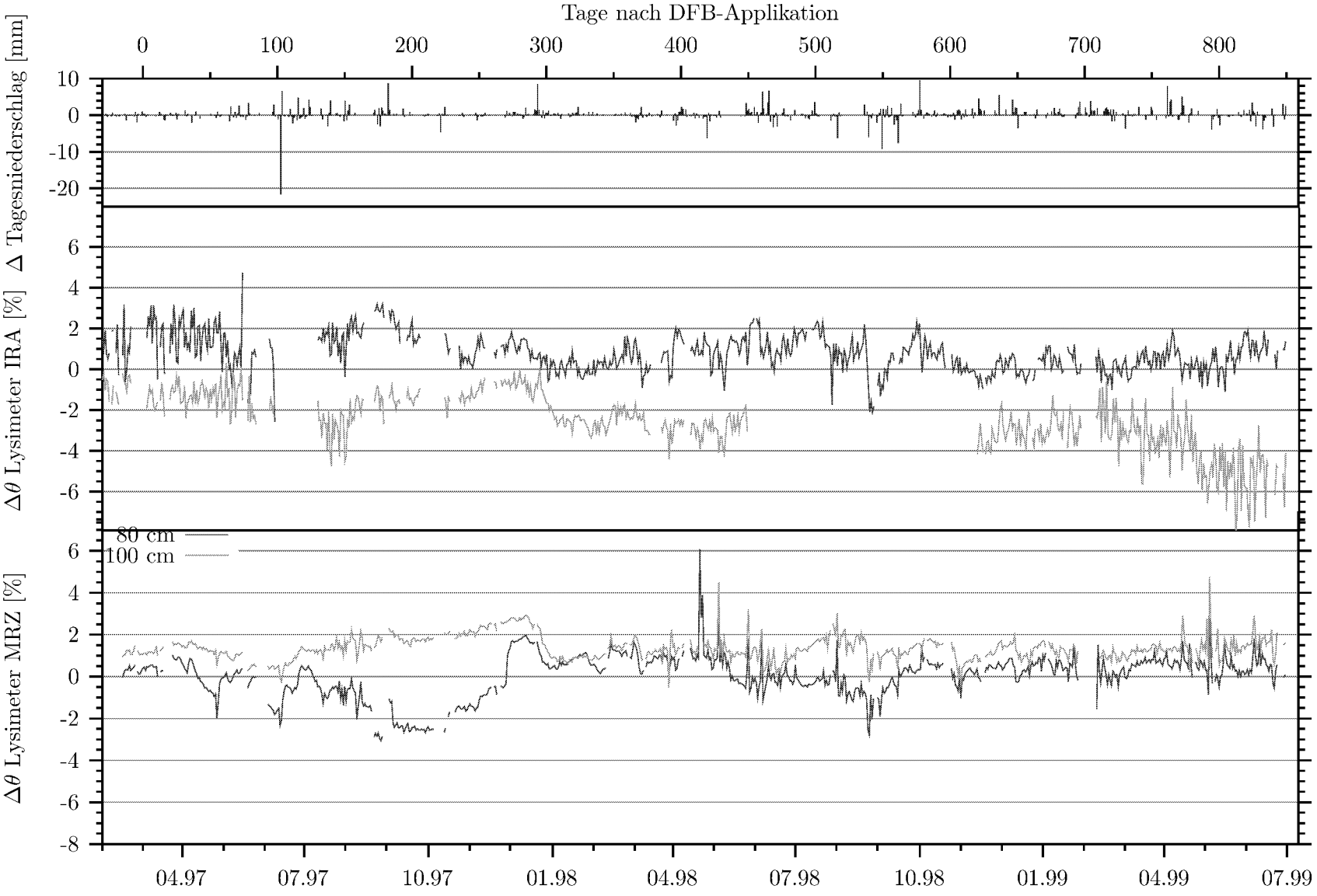


Abb. 3.19: Abweichungen der Tagesmittelwerte des Niederschlages (MRZ-IRA) sowie des Wassergehaltes der Lysimeter von dem des Trench (0,8-1,0 m Bodentiefe).

daß die Bodenfeuchten im Mittel über die Meßtiefen 0,2 bis 1,0 m und den gesamten Beobachtungszeitraum kaum voneinander abwichen: Trench 34,4 %, Lysimeter MRZ 35,7 % und Lysimeter IRA 34,6 %. In den einzelnen Tiefen und im Vergleich von Tagesmittelwerten entsteht ein differenzierteres Bild. Die Abbildungen 3.18 und 3.19 zeigen für jede Tiefe die Abweichungen der Lysimetermeßwerte von den Meßwerten aus dem Trench, ergänzt durch eine Auftragung der Differenzen der Tagesniederschläge zwischen den Stationen IRA und MRZ. Bei der genaueren Analyse der Abbildungen sollte man sich in Erinnerung rufen, daß die dargestellten Meßwerte der 0,2-m-Sonden an beiden Lysimeterstandorten Ergebnisse der in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Meßwertkorrektur sind, also weniger verläßlich sind. So zeigten sie an den Standorten MRZ und IRA im Mittel 1,4 und 0,4 % höhere Werte als die im Trench gemessenen 31,7 % an. Das Lysimeter am Standort MRZ wies in den Tiefen 0,45 m und 0,80 m mit 35,2 und 36,5 % zum Trench identische, in der Tiefe 0,60 m (34,7 %) um 1,4 % niedrigere und in 1,00 m (37,9 %) Tiefe um 1,3 % höhere mittlere Wassergehalte auf. Beim Lysimeter am Standort IRA erscheinen die Meßwerte der Sonden in 1,00 m Tiefe insbesondere am Ende des Beobachtungszeitraumes wenig plausibel. In den Tiefen 0,45, 0,60 und 0,80 m betrugen die Abweichungen der Mittelwerte zu den Feldmessungen -1,1, -0,5 und +1,3 %.

Fazit: In den Wassergehalten der Bodenkerne der Lysimeter ließ sich im Vergleich zu den Feldmessungen kein deutlicher Unterschied erkennen.

Saugspannung

In Abbildung 3.20, die die Tagesmittelwerte von 15 in den Beprobungsnestern pro Galerieebene eingebauten Tensiometern graphisch darstellt, ist erwartungsgemäß eine ausgeprägte Gegenläufigkeit der Kurven des Wassergehaltes in 0,2 und 0,45 m Tiefe und der Saugspannung in 0,4 m Tiefe in Abhängigkeit von den Niederschlägen erkennbar. Jedoch zeigt sich auch, daß den deutlichen Reaktionen der Saugspannung auf die Niederschläge nur geringe Wassergehaltsänderungen in 0,45 m Tiefe gegenüberstehen. Dies kann mit der Bodenwassercharakteristik erklärt werden (Abbildungen 3.16 und 3.17). Es wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt deutlich, daß der Zusammenhang zwischen den Meßwerten der mittleren Saugspannung und des mittleren Wassergehaltes nicht sehr eng ist (Abbildung 3.16).

Der Verlauf der Saugspannung in 1,2 m Tiefe folgte dem mittleren Verlauf in 0,4 m Tiefe, ohne jedoch dessen kurzfristige Ausschläge nachzuzeichnen. Die zwischen den Meßstellen liegenden 0,8 m Boden bewirkten eine deutliche Dämpfung des Einflusses von Niederschlag und Verdunstung. Lediglich im 4. Quartal des Jahres 1997 bestand über mehrere Wochen eine deutliche Differenz der Saugspannungen in den beiden Tiefen, die erst durch ausgiebige Winterniederschläge verschwand. Sonst war bei Befeuchtungsvorgängen lediglich eine verzögerte Reaktion der Saugspannung von circa 5 bis 10 Tagen zu verzeichnen.

Die einzelnen Tensiometer lieferten Meßwerte, die in Perioden langsamer Änderungen der Saugspannung des Bodens in der Regel weniger als 25 cm WS vom Mittelwert abwichen. Bei starken Niederschlägen war zwischen den verschiedenen Meßstellen immer eine unterschiedliche Ankunftszeit der Befeuchtung sowie eine unterschiedliche Geschwindigkeit des Abfalls der Saugspannung zu beobachten.

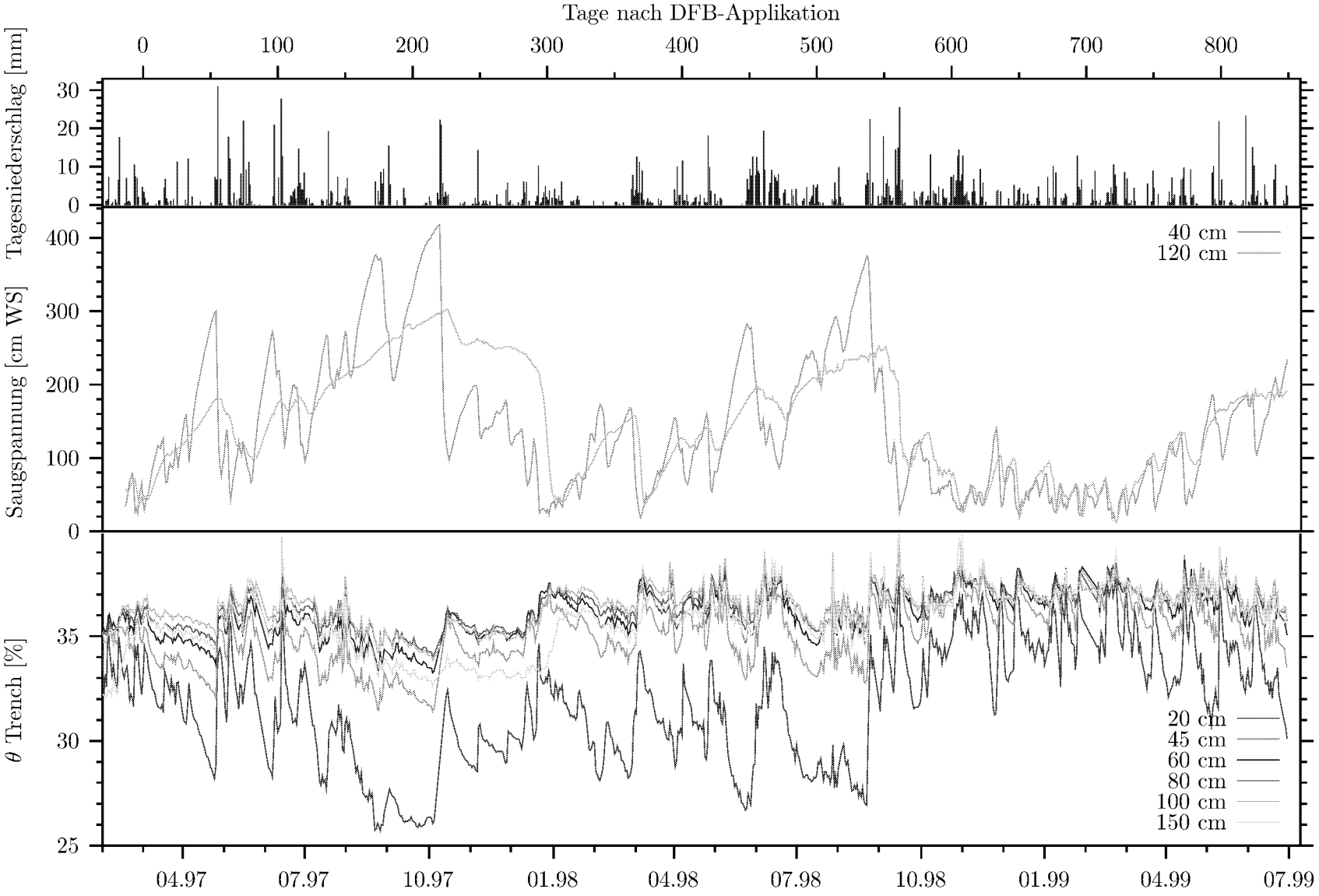


Abb. 3.20: Tagesmittelwerte der in den Probenahmenestern gemessenen Saugspannung (gemittelt über 15 Tensiometer je Tiefe) und des im Trench gemessenen Wassergehaltes (gemittelt über 19 TDR-Sonden) in den verschiedenen Bodentiefen.

Bodentemperatur

Sowohl im Trench als auch in den beiden Lysimetern wurde die Bodentemperatur auch in der Tiefe 0,05 m gemessen. Die Abbildungen 3.21, 3.22 und 3.23 zeigen die Tagesmittelwerte der Bodentemperaturen im Trench, die Abweichungen der entsprechenden Meßwerte in den beiden Lysimetern und die Haupteinflußfaktoren Globalstrahlung und Lufttemperatur sowie Windgeschwindigkeitsunterschiede zwischen den Standorten MRZ und IRA. Die Energieeinstrahlung, der Energieaustausch mit der Luft und der Energietransport mit der Luftbewegung bestimmen maßgeblich den Energiehaushalt des Bodens, aus dem sich bei Berücksichtigung der Wärmekapazität des Bodens die Bodentemperatur ergibt. Im vorigen Abschnitt konnte gezeigt werden, daß der die Wärmekapazität des Bodens stark bestimmende Wassergehalt in den verschiedenen Versuchsgliedern nicht auffällig voneinander abwich, so daß ein Vergleich der in den verschiedenen Versuchsgliedern gemessenen Bodentemperaturen direkte Schlüsse auf deren Energiehaushalt erlaubte.

Die gemessene Globalstrahlung lag im Mittel über die Versuchsdauer an den Stationen MRZ und IRA mit 123 und 118 W m^{-2} erwartungsgemäß annähernd gleichauf, so daß an beiden Standorten eine annähernd identische Energieeinstrahlung herrschte (Abbildung 3.22 oben). Dieser Wert läßt sich nach *Häckel* (1990) einer Lage in Europa auf der Höhe Südenglands, Antwerpens oder Düsseldorfs zuordnen, ist also sehr plausibel. Die Windgeschwindigkeit an den beiden Standorten unterschied sich erheblich (Abbildung 3.9 und Tabelle 3.6), kann aber nicht durch ein konstantes Verhältnis ausgedrückt werden (Abbildung 3.23 oben). Die Windgeschwindigkeit am Standort IRA betrug aufgrund der geschützten Lage im Mittel 48 % der Windgeschwindigkeit am Standort MRZ.

Die Tagesmittelwerte der Temperatur wurden nicht nach dem Verfahren des Deutschen Wetterdienstes, sondern als echte ungewichtete Mittelwerte aus den im Zehnminutenrhythmus vorliegenden Wetterdaten berechnet. Das Maximum erreichte die Bodentemperatur in allen Tiefen Mitte bis Ende August, das Minimum etwa Mitte Februar, jeweils mit deutlicher Verzögerung zu den Extremwerten der Globalstrahlung. Die zunehmende Dämpfung des Einflusses kurzfristiger Wärmeaustauschprozesse mit zunehmender Meßtiefe ist gut zu erkennen, ebenso die Richtung des Temperaturgradienten im Bodenprofil. Die Amplitude der beiden betrachteten Jahresgänge nahm im Trench erwartungsgemäß mit der Bodentiefe von 29,9 °C (-3,7 bis 26,3 °C) in 0,05 m Bodentiefe über 22,0 (0,20 m), 21,7 (0,45 m), 20,4 (0,60 m), 18,9 (0,80 m) und 17,5 °C (1,00 m) auf 14,4 °C (3,3 bis 17,7 °C) in 1,50 m Bodentiefe ab. Während der Feldboden am Standort MRZ sowie der Bodenkern im Lysimeter am Standort IRA über den gesamten Versuchszeitraum bereits ab 0,20 m Tiefe frostfrei blieb, war der Bodenkern im Lysimeter am Standort MRZ bis in über 0,20 m Tiefe (minimale Tagesmitteltemperatur: -1,1 °C) gefroren. Die Lysimeter zeigten auch eine um durchschnittlich 2,2 °C größere Amplitude im Beobachtungszeitraum. Die Unterschiede sind auf die konstruktionsbedingt von den Verhältnissen im ungestörten Bodenprofil abweichenden Wärmebrücken nach oben zur Atmosphäre (Edelstahlwandung), zur Seite und nach unten zum umgebenden Boden (Luftspalt) sowie auf die in den wägbaren Einheiten fehlende Abdichtung des seitlichen Luftspaltes durch Polyurethanschaum zurückzuführen. Die Gesamtmittelwerte für den ersten Meter des Bodenprofils zeigten über den Zeitraum vom 3. März 1997 bis zum 30. Juni 1999 jedoch eine größere Abhängigkeit der Bodentemperatur vom Standort als vom Meßsystem: Am Feldstandort MRZ wurden im Trench 9,9 °C und im Lysimeter 9,4 °C gemes-

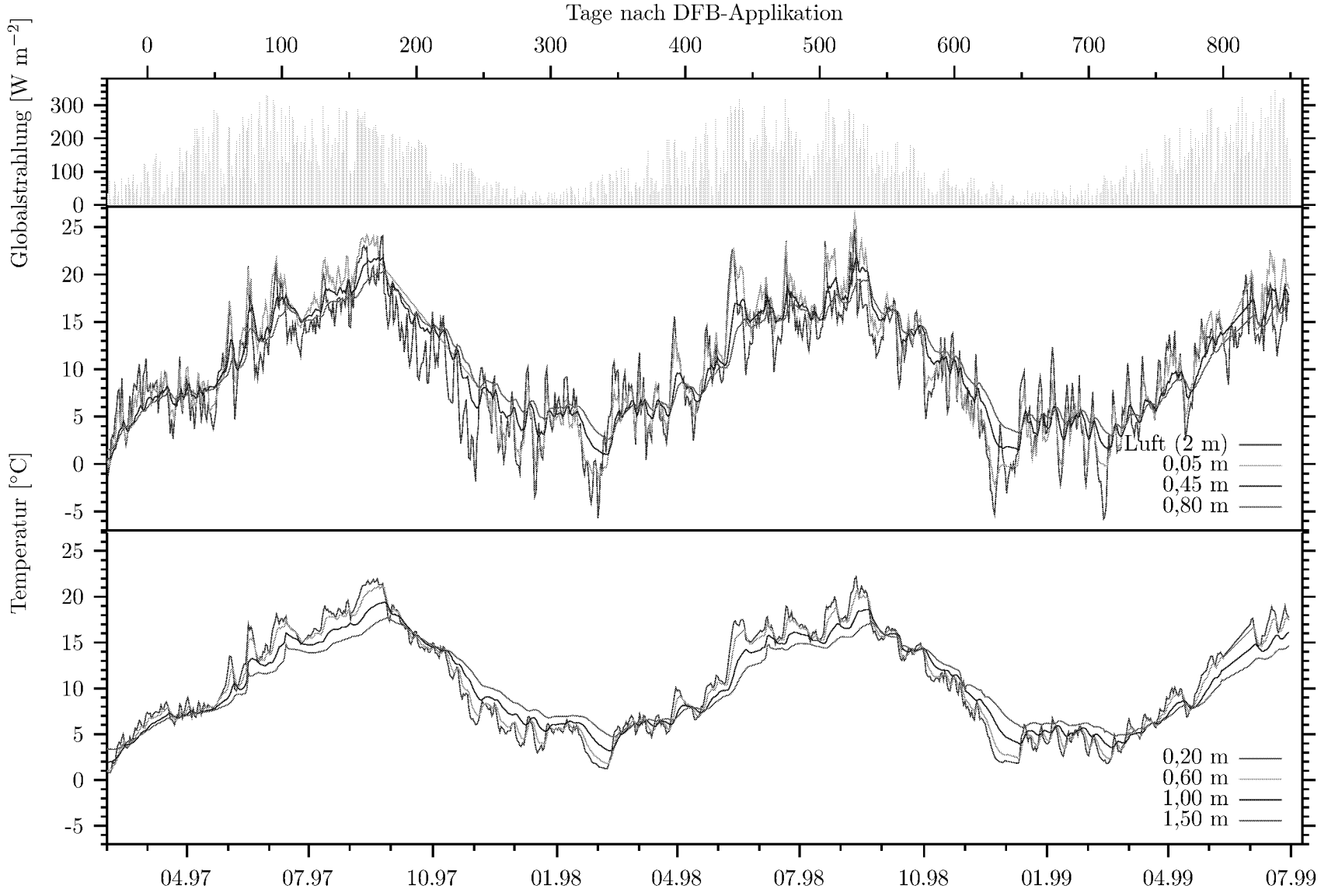


Abb. 3.21: Tagesmittelwerte der Globalstrahlung, der Lufttemperatur (2 m) sowie der Bodentemperatur in 7 verschiedenen Profiltiefen (0,05-1,50 m, Mittelwerte aus je 3 Sensoren) am Standort MRZ.

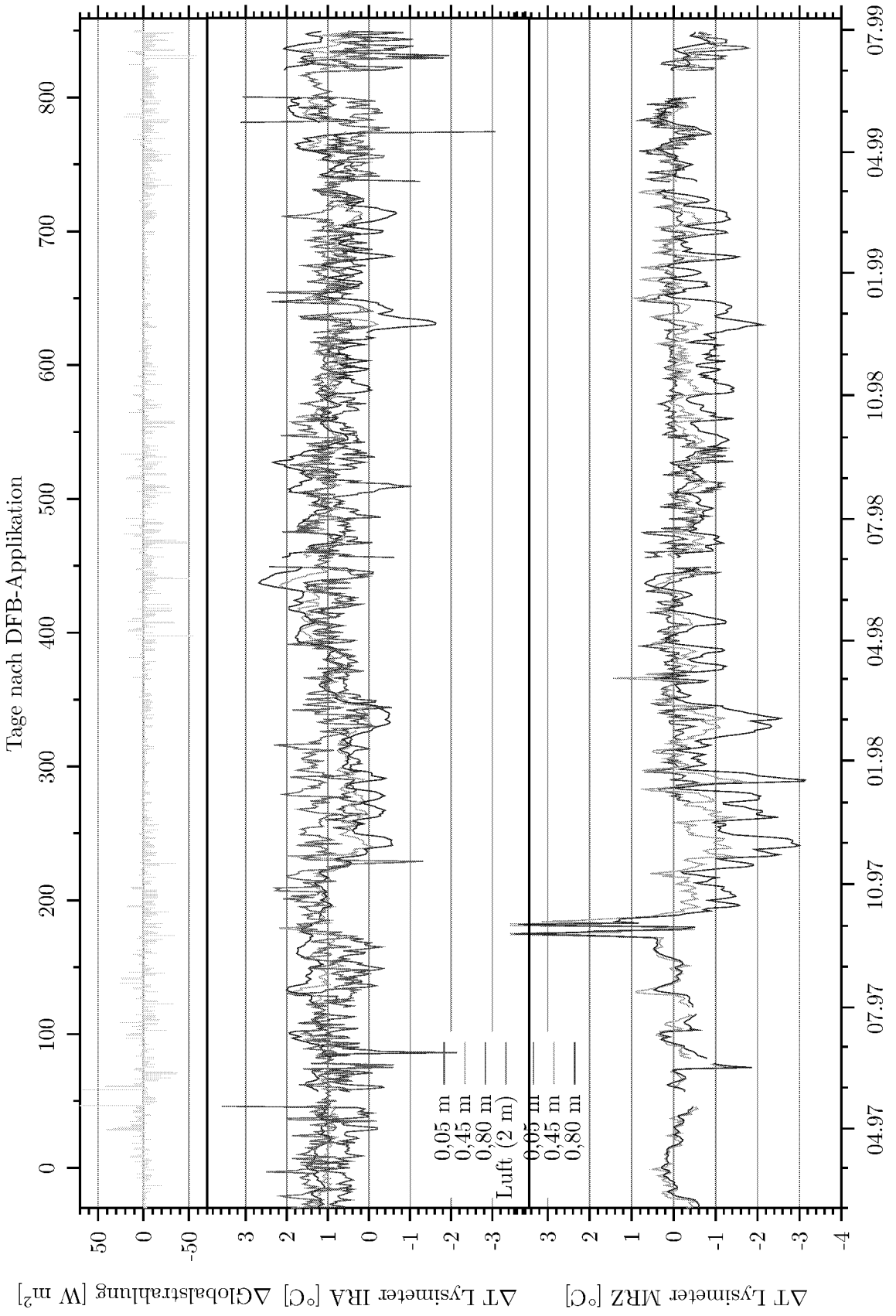


Abb. 3.22: Abweichungen der täglichen Globalstrahlung zwischen den Standorten sowie der Tagesmittelwerte der Bodentemperatur in den Lysimetern (MRZ und IRA) von der im Trench in den Bodentiefen 0,05, 0,45 und 0,80 m.

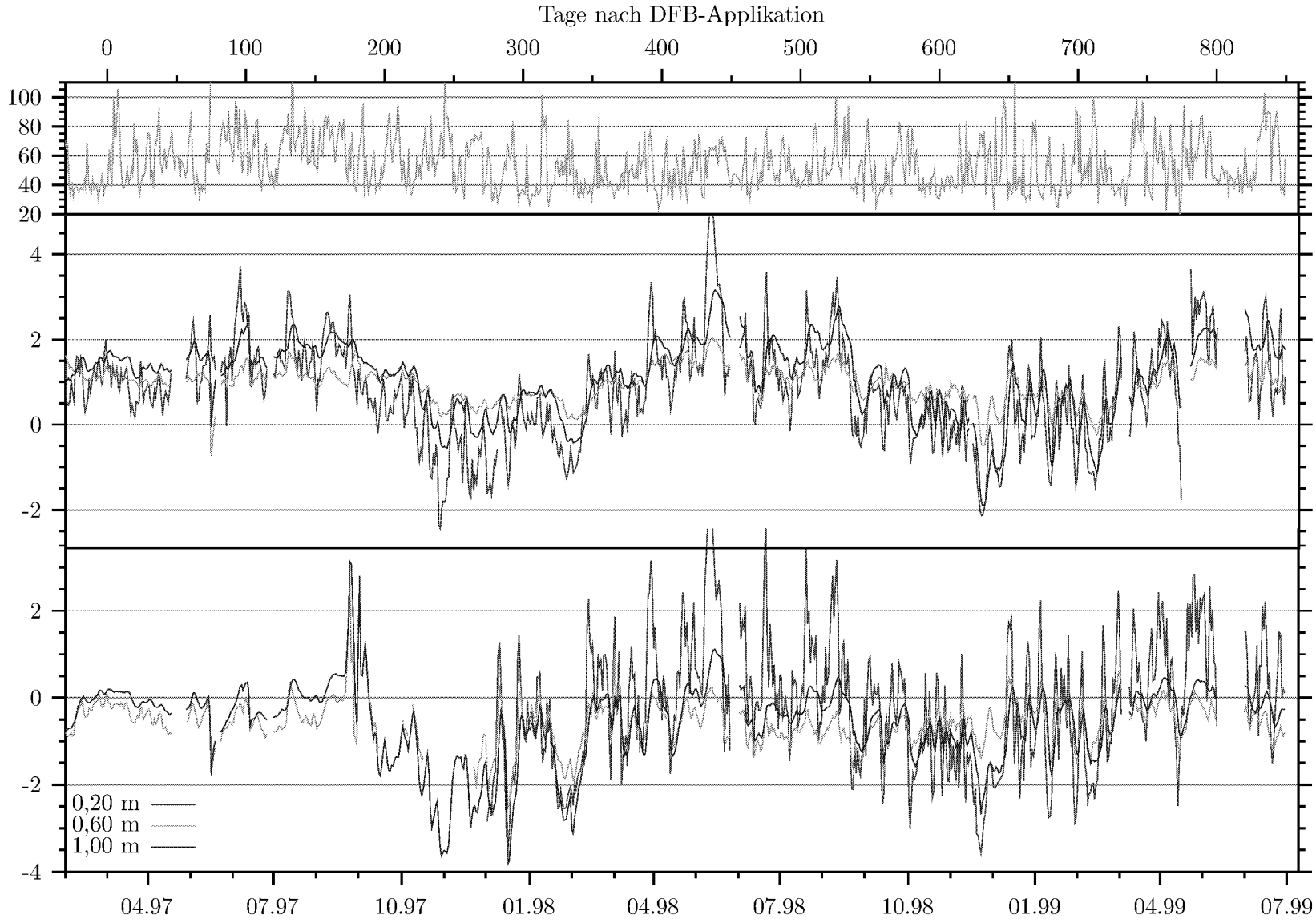


Abb. 3.23: Tägliche Windgeschwindigkeit am Standort IRA ausgedrückt in Prozent der Windgeschwindigkeit am Standort MRZ sowie Abweichungen der Tagesmittelwerte der Bodentemperatur in den Lysimetern (MRZ und IRA) von der im Trench in den Bodentiefen 0,20, 0,60 und 1,00 m.

sen, im Lysimeter am Standort IRA 10,9 °C . Der gemessene Temperaturunterschied von 1,0–1,5 °C entspricht dem gemessenen Unterschied in der mittleren Lufttemperatur im Versuchszeitraum von 1,1 °C (Tabelle 3.6). Die durchschnittlichen Lufttemperaturen lagen an den beiden Standorten MRZ und IRA bei 8,9 und 10 °C . Die Lufttemperatur in MRZ lag damit um 1,0 (Trench) oder 0,5 °C (Lysimeter MRZ) unter den durchschnittlichen Bodentemperaturen des obersten Meters Profiltiefe. Am Standort IRA lag die Lufttemperatur um 1,0 °C unter der durchschnittlichen Bodentemperatur im Lysimeter. Die Bodentemperaturdifferenzen zeigten einen Jahresgang mit einem Maximum im Sommer und einem Minimum im Winter (Abbildung 3.23). Auch dies ist ein Indiz für die Auswirkungen der konstuktionsbedingt vom Feldboden abweichenden Wärmetransportverhältnisse zwischen dem edelstahlumschlossenen Bodenkern und dem umgebenden Boden.

Pütz (1993) hat in den Jahren 1989 und 1990 ähnliche vergleichende Bodentemperaturmessungen am Feldstandort MRZ und in einem Lysimeter am Standort IRA durchgeführt und kam zu dem Ergebnis, daß die Temperaturen in Perioden ohne Bodenbedeckung parallel verliefen, während durch unterschiedliche Bestandesentwicklung der Anbaukulturen größere Abweichungen auftraten. Aus den graphischen Darstellungen läßt sich für die Perioden ohne Pflanzenbewuchs — nur diese sind für den Vergleich mit den Daten dieser Arbeit relevant — ebenfalls eine Temperaturdifferenz zwischen den Standorten von circa 1 °C abschätzen.

3.2.5 Sickerwasserbildung

Beprobungsnester

Die mit saugspannungsabhängigem Unterdruck kontinuierlich gewonnenen Proben wiesen eine erhebliche Streuung bezüglich des Volumens auf. Einen typischen Eindruck hiervon vermittelt das in derselben Zeit angefallene Probenvolumen in den Sammelflaschen zweier direkt benachbarter Saugplatten in Abbildung 3.4 auf Seite 70. Die Ergebnisse der 55 Beprobungsintervalle zwischen dem 3. März 1997 und dem 30. Juni 1999 sind in Abbildung 3.24 zusammengefaßt. Im unteren Teil sind alle Einzelmeßwerte der 60 installierten Saugplatten anhand einer Farbskala dargestellt. Dabei erhielten die Saugplatten der oberen Galerieebene, die die Bodenlösung in 0,4 m Bodentiefe beproben, eine Numerierung von 1 bis 30 (Beprobungsnest 1: Saugplatten 1 bis 6, ..., Beprobungsnest 5: Saugplatten 25 bis 30) und die der unteren Galerieebene (1,2 m Bodentiefe) eine analoge Numerierung von 31 bis 60. Im oberen Teil der Abbildung 3.24 sind die mittleren Verläufe der Perkolatbildung in den beiden Galerieebenen sowie die Summen der während der Beprobungsintervalle gefallenen Niederschläge sowie ein für jedes Intervall berechnetes Verhältnis von gebildeter Perkolatmenge und Niederschlag dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die graphische Darstellung statistischer Streuungsmaße verzichtet, denn die Variationskoeffizienten übersteigen zum Teil 100 %.

Sowohl bei den Saugplatten der oberen als auch bei denen der unteren Galerieebene lassen sich verschiedene Typen erkennen: Ein Typ reagiert ausgeprägt auf Niederschlagsereignisse und lieferte in Perioden mit geringeren Niederschlägen wenig Sickerwasser (zum Beispiel die Saugplatten 13, 20 und 43), während ein anderer Typ fast kontinuierlich Perkolat lieferte (zum Beispiel die Sauplatten 3, 12, 32 und 41). Die meisten Saugplatten

zeigen ein Verhalten, das zwischen den angegebenen Extremtypen liegt. Insbesondere im Sommer 1998 konnte von vielen Saugplatten überhaupt kein Perkolat gewonnen werden, wohingegen einige Saugplatten gerade in dieser Periode vergleichsweise viel Probenvolumen sammelten (zum Beispiel die Saugplatten 16 und 17). Dies deutet auf eine lokal sehr unterschiedliche Bodenfeuchtedynamik hin: Manche Saugplatten schnitten offensichtlich mit ihrem Beprobungsquerschnitt sehr schnell entwässernde Fließbahnen des Bodenwassers an, während andere Saugplatten eine langandauernde Nachlieferung von Bodenlösung erfuhren. Da es sich bei jeder der Saugplatten um ein offenes System ohne seitliche Begrenzungen handelte, war grundsätzlich nicht klar, aus welchem Bodenvolumen das beprobte Sickerwasser der Saugplatte zufloß. Mit dem gewählten Regime des Beprobungsunterdruckes wurde jedoch die bestmögliche Beprobungstechnik eingesetzt, die sicherstellen sollte, daß nur das Sickerwasservolumen gewonnen wurde, das auch ohne die Gegenwart der Saugplatte durch den Beprobungsquerschnitt versickert wäre. Platten, in deren Umgebung der Boden eine höhere Saugspannung hatte als der angelegte Unterdruck, würden so lange kein Perkolat sammeln, bis versickerndes Wasser oberhalb der Saugplatte angestaut werden würde und hierdurch die Bodensaugspannung absenken würde.

Auch in der kumulativen Betrachtung, die in Abbildung 3.25 vorgenommen wird, zeigen sich große Unterschiede zwischen der Perkolatsammelleistung der Saugplatten. In der oberen Galerieebene schwanken die Summen der im Beobachtungszeitraum gesammelten Perkolatmengen zwischen 177 mm (Saugplatte 6) und 1201 mm (Saugplatte 22) mit einem arithmetischen Mittel von 636 mm (Median 627 mm), in der unteren von 157 mm (Saugplatte 39) bis 870 mm (Saugplatte 53) mit einem Mittel von 527 mm (Median 537 mm). Die Häufigkeitsverteilung der Perkolatsummen der Saugplatten ist für die beiden Beobachtungszeiträume 3. März 1997 bis 29. Juni 1999 beziehungsweise 13. November 1997 bis 29. Juni 1999 in Abbildung 3.28 als Histogramm in Prozent vom jeweiligen, vorgenannten arithmetischen Mittel dargestellt. Diese Darstellung ermöglicht einen Vergleich zwischen den verschiedenen Perkolatsammelsystemen anhand der relativen Streuung der Einzelmeßwerte um den jeweiligen Mittelwert. Obwohl die absolute Spannweite des Perkolatanfalls in beiden Beprobungstiefen vom 3. März 1997 bis zum 29. Juni 1999 mit 1024 mm (0,4 m Tiefe) und 714 mm (1,2 m Tiefe) jeweils größer ist als vom 13. November 1997 bis 29. Juni 1999 (960 und 689 mm), ist seine relative Spannweite kleiner als die vom 13. November 1997 bis 29. Juni 1999. Aus den genannten Zahlen geht ebenfalls hervor, daß die Spannbreite der Perkolatsummen bei den Saugplatten der oberen Galerieebene circa 40 % größer ist als in denen der unteren Galerieebene. Für keine der in den Histogrammen gezeigten Verteilungen konnte bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % die Nullhypothese, daß die Daten normalverteilt sind, abgelehnt werden (Shapiro-Wilks-Test).

Die kumulierten Niederschläge erreichten 1812 mm, das heißt, die obere beziehungsweise untere Galerieebene haben im Mittel 35 beziehungsweise 29 % des im gleichen Zeitraum gefallenen Niederschlages als Sickerwasser aufgefangen. Die vom Modell Beklima geschätzte tatsächliche Evaporation summierte sich auf 1093 mm, was sich mit einem Anteil von 60 % vom Niederschlag zu den im Mittel 32 %, die als Perkolat gewonnen werden konnten, in einer Niederschlags-Massenbilanz zu einer Wiederfindung von 92 % addiert. Legt man die gemessene Evaporation zugrunde (64 %), ergeben sich sogar 96 %.

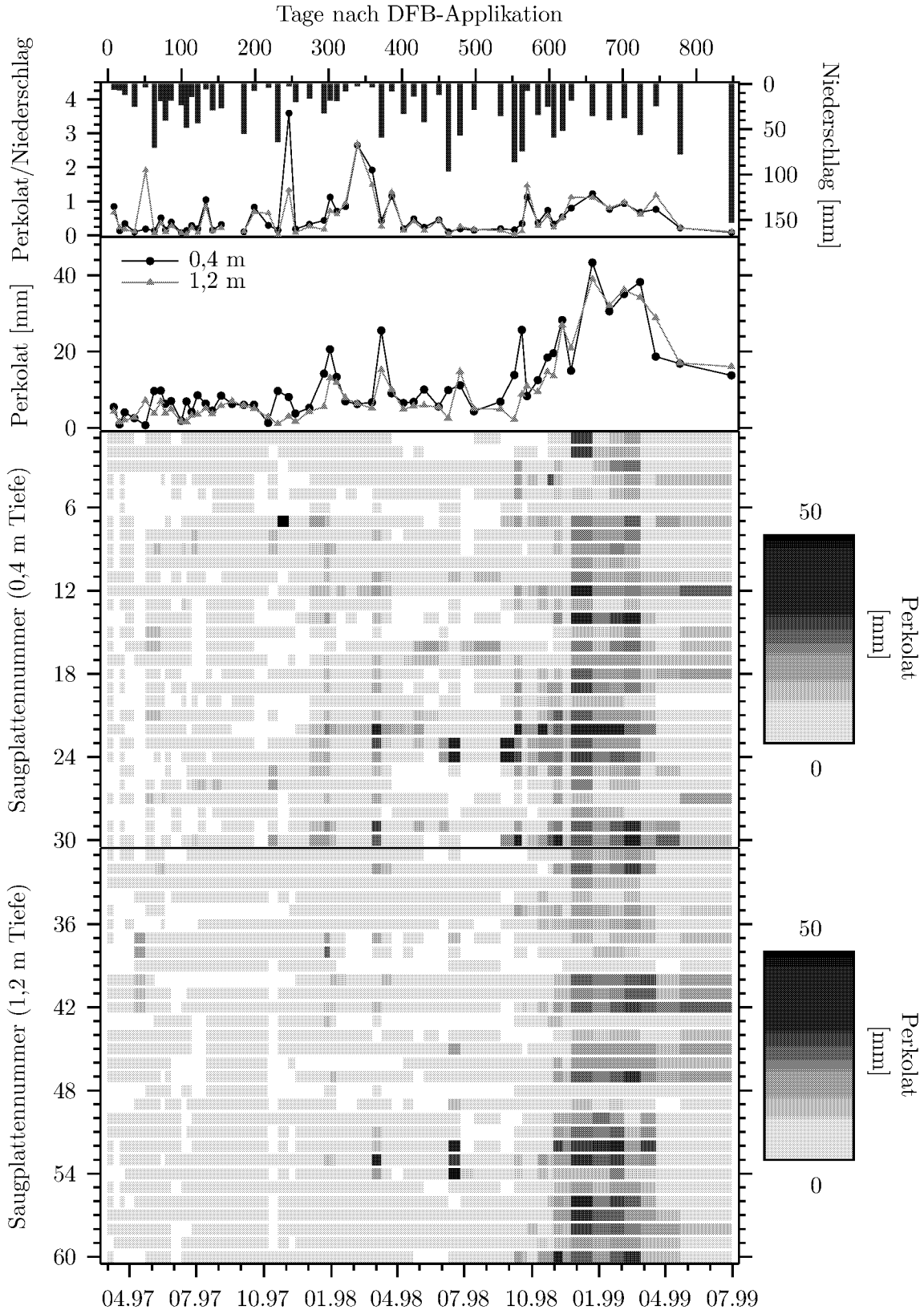


Abb. 3.24: Perkolatmengen der 60 keramischen Saugplatten und ihr Verhältnis zum Niederschlag. Von oben nach unten: Niederschlag im Beprobungsintervall und sein Verhältnis zur durchschnittlichen Perkolatmenge. Durchschnittliche Perkolatmengen der Saugplatten. Perkolatmengen der einzelnen Saugplatten in 0,4 und 1,2 m Tiefe (Numerierung der Saugplatten: Nest 1: 1-6 (obere Galerie) und 31-36 (untere Galerie); Nest 2: 7-12 und 37-42; ..., Nest 5: 25-30 und 55-60).

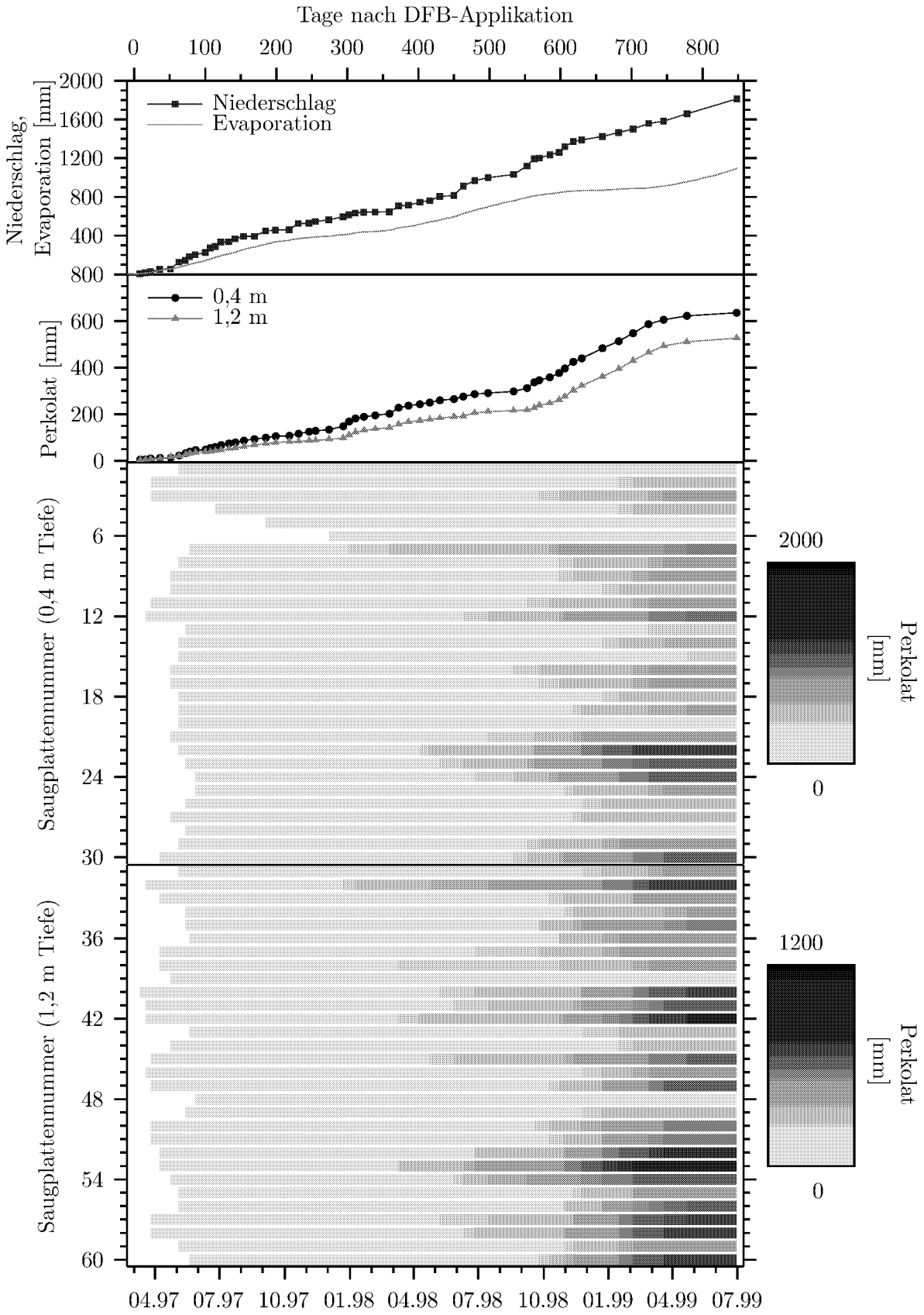


Abb. 3.25: Kumulative Darstellung der in Abbildung 3.24 dargestellten Daten zu Perkolatbildung und Niederschlag, ergänzt durch die kumulative Darstellung der mit dem Modell Beklima berechneten Evaporation von unbewachsenem Boden.

Selbst wenn man den willkürlich festgelegten Beprobungsquerschnitt der Saugplatten auf 290 mm (Abbildung 3.5 auf Seite 71) festsetzen würde, errechnete sich eine Niederschlags-Wiederfindung von 87 %; angesichts der enormen Streubreite der Einzelwerte und des offenen Charakters der Beprobungssysteme ebenfalls ein guter Wert.

Lysimeter

Die Sickerwasservolumina der 12 Lysimeter sind analog zur Darstellung der Saugplattenergebnisse in den Abbildungen 3.26 und 3.27 visualisiert. Die 6 Lysimeter des Standortes MRZ zeigten deutlich homogenere Verläufe der Sickerwasserbildung als die Saugplatten, wenngleich sich auch die Lysimeter bezüglich ihrer Reaktionsgeschwindigkeit auf Niederschlagsereignisse unterschieden. Insbesondere Lysimeter 914 reagierte sehr schnell, denn einerseits bildeten sich nach Niederschlagsereignissen stets mit nur geringer Verzögerung vergleichsweise große Perkolatmengen, andererseits endete die Perkolatbildung in Trockenperioden immer vor den 5 anderen Lysimetern. Ein deutlich größeres Puffervermögen zeigte Lysimeter 913, das im Vergleich zu den anderen Lysimetern stets deutlich verzögerte und niedrigere Maxima der Perkolatbildung zeigte. Die 6 Lysimeter am Standort IRA zeigten einen vergleichsweise parallelen Verlauf der Perkolatbildung. Die Höhe der Perkolatmenge war bei Lysimeter 214 durchweg etwas geringer als bei den anderen Lysimetern.

In den beiden Sommern 1997 und 1998 kam die Perkolatbildung in allen Lysimetern vollständig zum Stillstand. Dieses Verhalten ist auf die besonderen Eigenschaft der unteren Randbedingung des Lysimeters zurückzuführen. Sie erlaubt eine Perkolatbildung nur bei vollständiger Sättigung der untersten Bodenschicht des Bodenmonolithen (Ausnahme: Makroporenfluß), während die Saugplatten unabhängig von der Bodensättigung kontinuierlich Sickerwasser absaugten, so wie es bei ungestörtem Boden der Fall ist.

Am Standort MRZ reichte die Spannbreite der Perkolatsummen des Zeitraumes 3. März 1997 bis 29. Juni 1999 von 658 mm (Lysimeter 813) bis 990 mm (Lysimeter 914), am Standort IRA von 681 mm (Lysimeter 213) bis 944 mm (Lysimeter 214). In Abbildung 3.28 ist die auf das arithmetische Mittel der Perkolatbildung der Lysimeter am jeweiligen Standort normierte Häufigkeitsverteilung der Perkolatbildung abgebildet. Im Vergleich zur Häufigkeitsverteilung der Saugplatten zeigte sich eine deutlich geringere Streuung der Einzelmeßwerte um den Mittelwert. Die arithmetischen Mittelwerte der Gesamtperkolatmengen lagen mit 791 (Median 804 mm) und 802 mm (Median 798 mm) für die Standorte MRZ und IRA sehr eng beieinander und spiegeln die Unterschiede im Niederschlag (Tabelle 3.10) nicht wider. Nach einem Shapiro-Wilks-Test sind die der Abbildung 3.28 zugrundeliegenden Einzelwerte bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % normalverteilt. Den 1812 mm, die an der Station MRZ als Niederschlag gefallen sind, stehen 1944 mm an der Station IRA gegenüber. Dies sind 7,3 % Unterschied, während der Unterschied in der Perkolatbildung nur bei 1,4 % lag. Demzufolge berechnete sich, wie bereits in Abschnitt 3.2.2 und Tabelle 3.12 näher ausgeführt, eine höhere Verdunstung am Standort IRA. Eine analog zur Berechnung der Wasserbilanz für die Saugplatten durchgeführte Berechnung zeigte, daß die Summe der von Beklima berechneten Verdunstung und der angefallenen Perkolatmenge für den Standort MRZ 104 % und für den Standort IRA 91 % des Niederschlages betrug. Hier drückt sich der bereits in Abschnitt 3.2.2 besprochene Widerspruch der Ergebnisse des Evaporationsmodells mit den

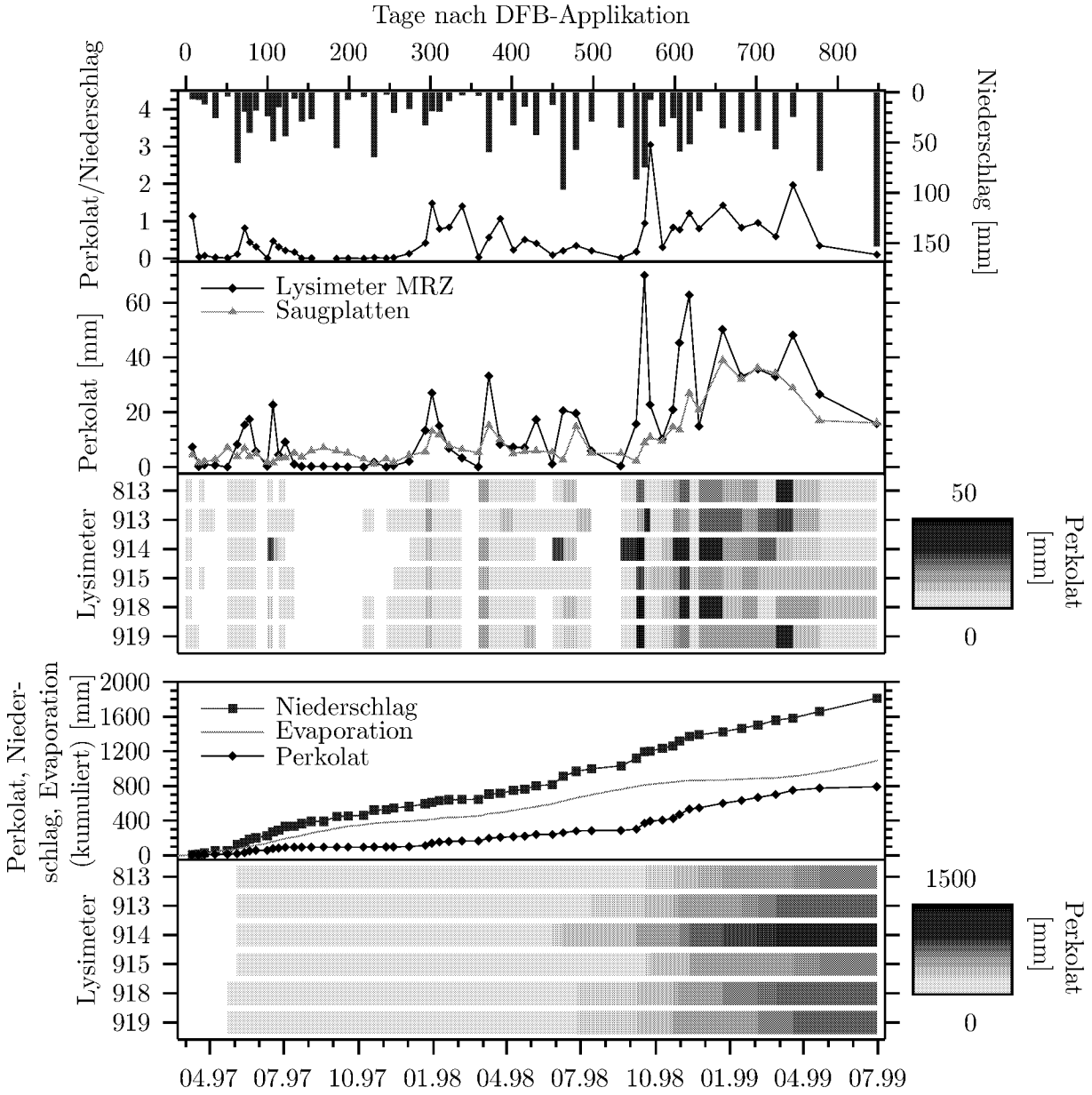


Abb. 3.26: Standort MRZ: Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen und sein Verhältnis zur mittleren Perkolatmenge der Lysimeter. Mittelwerte der Perkolatbildung der Lysimeter und der Saugplatten in 1,2 m. Perkolatmengen der 6 Lysimeter.
Unten: Kumulativer Niederschlag, kumulative berechnete Evaporation und kumulative mittlere Perkolatbildung. Kumulative Perkolatmengen der 6 Lysimeter.

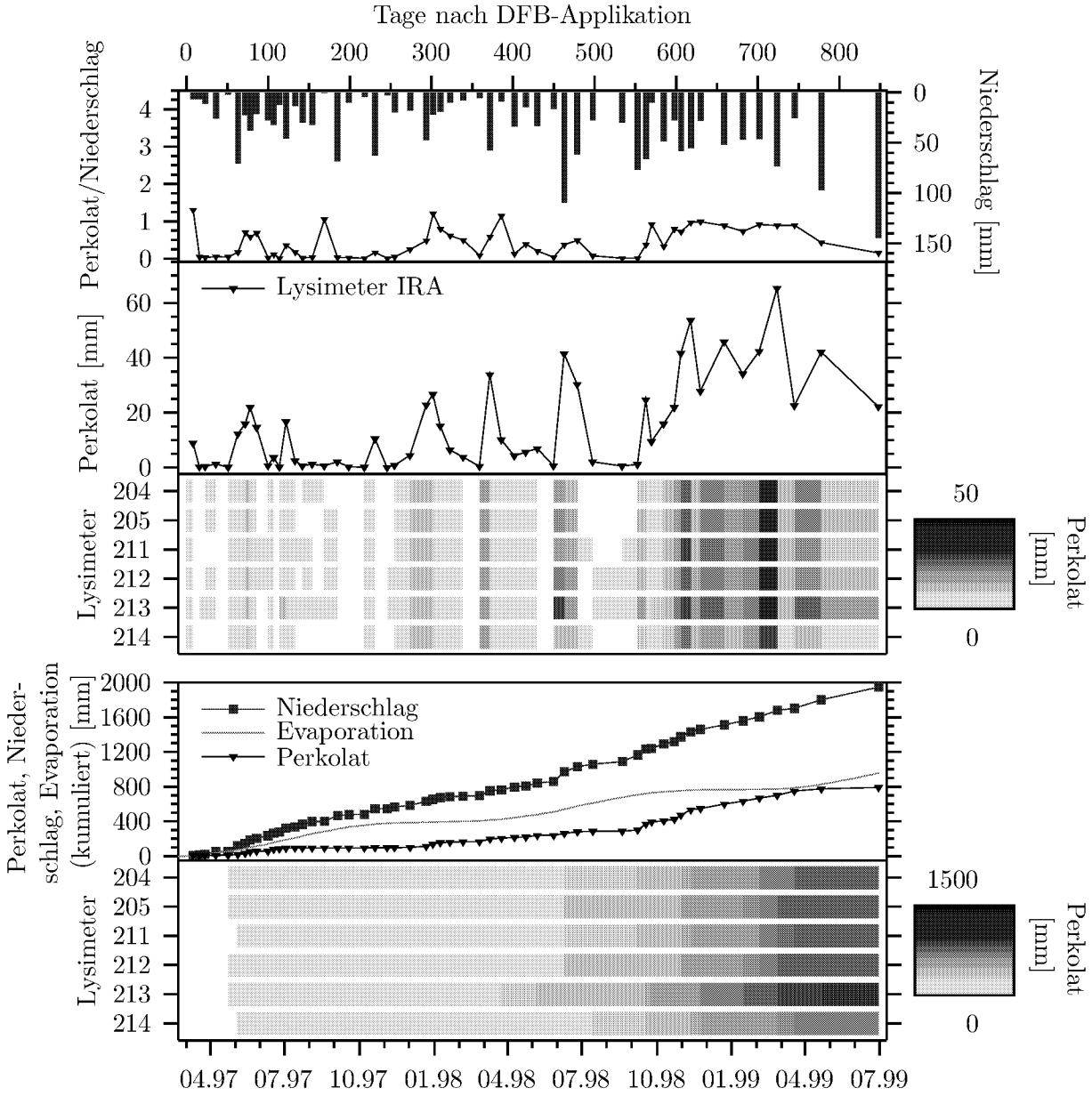


Abb. 3.27: Standort IRA: Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen und sein Verhältnis zur mittleren Perkolatmenge der Lysimeter. Mittelwerte der Perkolatbildung der Lysimeter und der Saugplatten in 1,2 m. Perkolatmengen der 6 Lysimeter.
Unten: Kumulativer Niederschlag, kumulative berechnete Evaporation und kumulative mittlere Perkolatbildung. Kumulative Perkolatmengen der 6 Lysimeter.

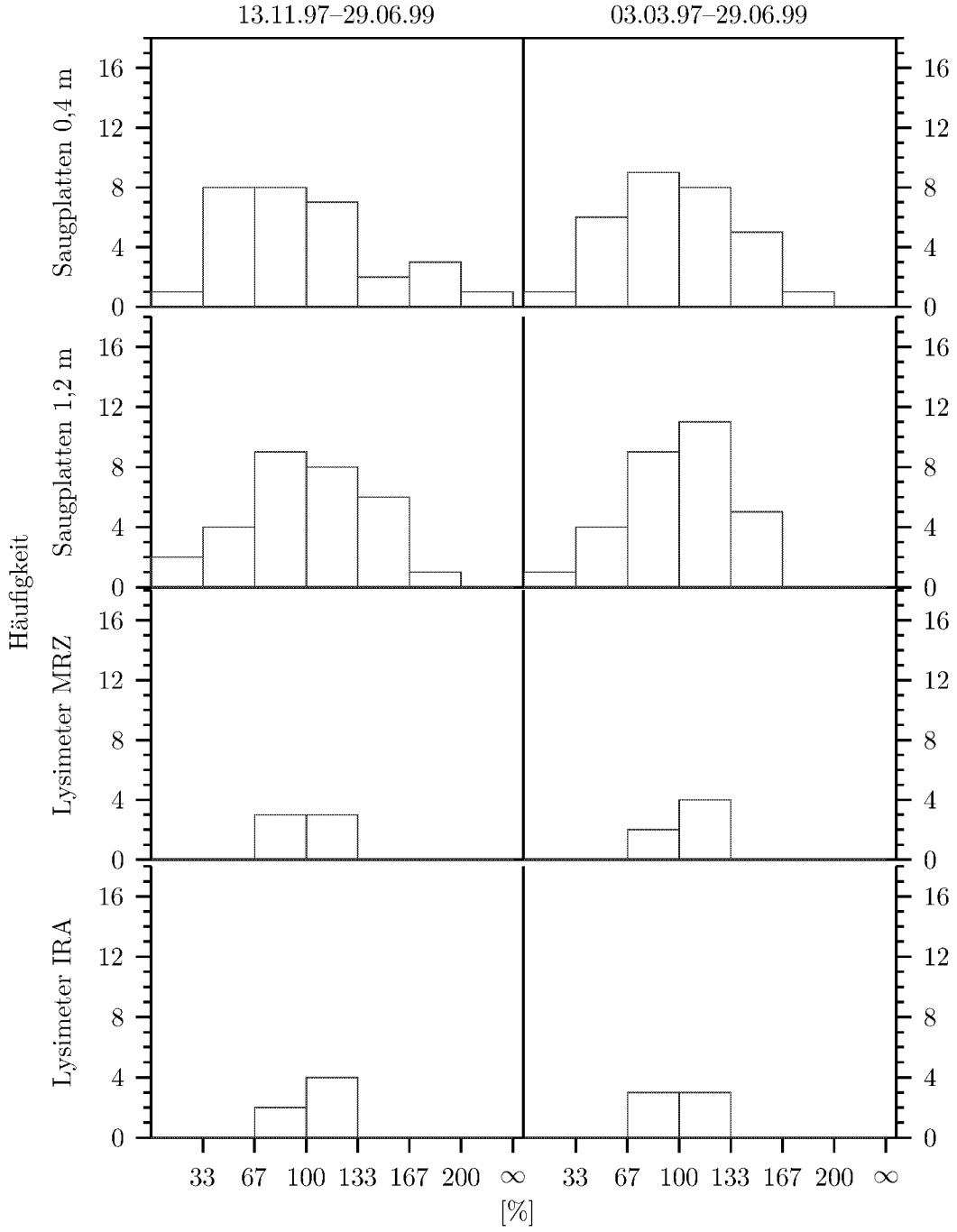


Abb. 3.28: Häufigkeitsverteilung der auf das arithmetische Mittel der kumulierten Perkolatbildung normierten Perkolatsummen der Saugplatten und Lysimeter für die Zeiträume 3. März 1997 (DFB-Applikation) bis 29. Juni 1999 und 13. November 1997 (Hauptapplikation) bis 29. Juni 1999.

Evaporationsmessungen für die beiden Standorte aus. Für den Standort MRZ zeigte sich die exzellente Übereinstimmung der Ergebnisse des Evaporationsmodells Beklima und der Messung. Für den Standort IRA wurde die Evaporation vom Modell nur deutlich schlechter beschrieben.

3.3 Stofftransport

3.3.1 Wassertracer

Beprobungsnester

Die gemessenen Konzentrationen der beiden zu unterschiedlichen Zeitpunkten applizierten Wassertracer in den durch die 60 keramischen Saugplatten gewonnenen Proben sind in den Abbildungen 3.29 (DFB) und 3.30 (Bromid) dargestellt. Zum direkten Vergleich wurde in Abbildung 3.30 neben der mittleren Durchbruchskurve für Bromid auch die für DFB eingezeichnet. Meßwerte lagen für alle Proben vor, die ein ausreichendes Perkolatvolumen von mindestens 10 mL aufwiesen. Fehlende Meßwerte wurden in der Abbildung durch ein Kreuz markiert.

Kurvenverläufe. Bei beiden Substanzen waren die Durchbruchskurven in 0,4 m Tiefe annähernd vollständig. Die mittleren Konzentrationen waren bis Ende Juni 1999 mit 2,0 und 0,05 mg L^{-1} für Bromid und DFB auf 1,1 und 0,13 % der Maximalkonzentration gefallen. Die mittlere DFB-Konzentration lag damit knapp unterhalb der für die Einzelproben geltenden Bestimmungsgrenze (87 % der Einzelproben lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze), die mittlere Bromid-Konzentration bei circa der 15-fachen Hintergrundkonzentration, die zu Beginn des Experimentes bestimmt wurde.

Die mittleren Durchbruchskurven in 1,2 m Tiefe waren bis Ende Juni 1999 noch nicht vollständig. Die Maximalkonzentrationen wurden bei beiden Substanzen aber bereits im Januar/Februar 1999 erreicht, die mittleren Konzentrationen in den Proben der letzten dargestellten Beprobung betrugen für DFB und Bromid noch 55 und 79 % der zuvor erreichten Maximalwerte.

Die maximalen Konzentrationen der mittleren DFB- und Bromid-Durchbruchskurven betrugen 37,8 und 181,7 mg L^{-1} in der Beprobungstiefe 0,4 m sowie 11,3 und 83,6 mg L^{-1} in der Beprobungstiefe 1,2 m. Beide Substanzen wiesen an Beprobungsterminen mit geringem Perkolatanfall deutlich geringere Konzentrationen auf.

Die DFB-Durchbruchskurven an den einzelnen Saugplatten zeigen eine deutliche Heterogenität des Stofftransports. Einerseits weisen eine Reihe von Saugplatten Durchbruchskurven auf, deren Form man unter Annahme eines rein chromatographischen Stofftransport erwarten würde: Zum Beispiel die Saugplatten 7, 10, 12, 17, 18 und 29 in 0,4 m sowie 34, 39, 40, 43 und 55 in 1,2 m Tiefe. Andererseits gibt es auch zahlreiche Durchbruchskurven, die mehrgipflig sind (zum Beispiel 2, 8, 9, 23, 52, 54), zu vergleichsweise sehr frühen Zeitpunkten beginnen (zum Beispiel 8, 9, 20, 21, 27, 30, 38, 54) oder präferentiellen Stofftransport zeigen (31, 37, 45). Die zeitliche Spanne, in der die einzelnen Durchbruchskurven ihre maximalen Konzentrationen zeigten, reicht für die Beprobungstiefe 0,4 m von Dezember 1997 bis Oktober 1998 und für 1,2 m Tiefe von Juni 1998 bis

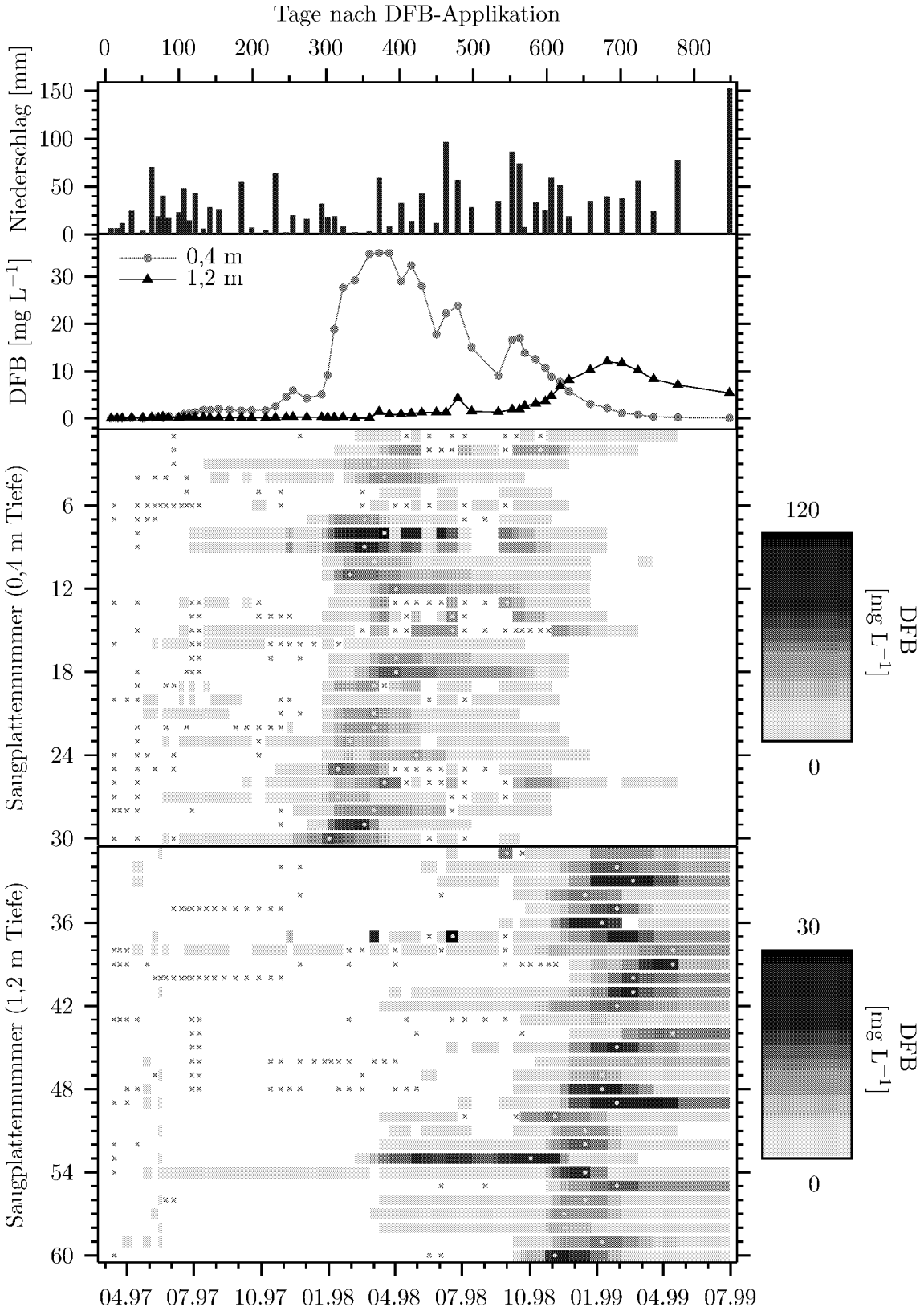


Abb. 3.29: DFB-Konzentration im Perkolat der keramischen Platten: Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe in beiden Galerieebenen.
Unten: Konzentrationsverläufe im Perkolat der einzelnen Saugplatten. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration, die Kreuze fehlende Meßwerte.

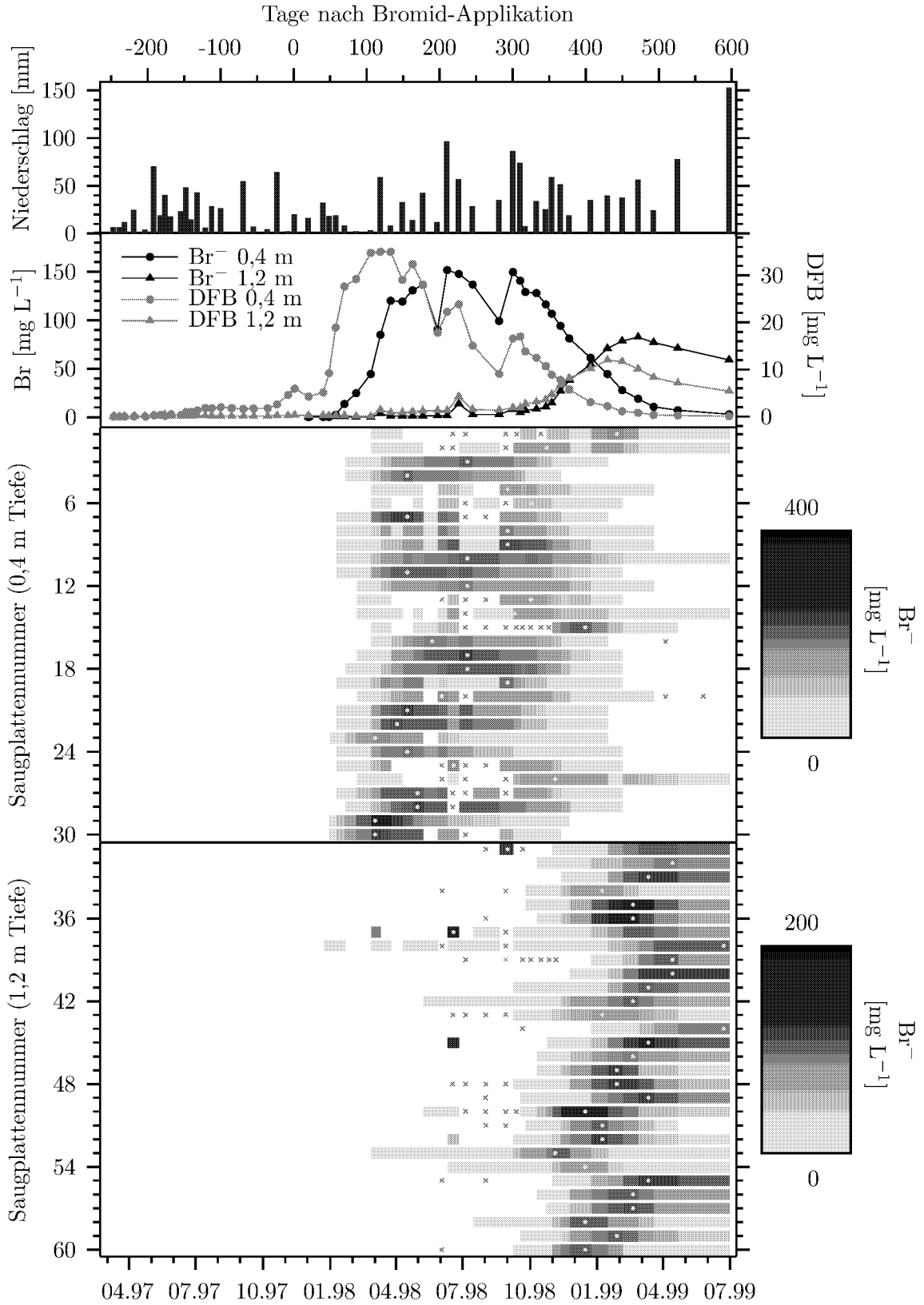


Abb. 3.30: Bromid-Konzentration im Perkolat der keramischen Platten: Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe in den beiden Galerieebenen im direkten Vergleich zu den DFB-Konzentrationsverläufen.
Unten: Konzentrationsverläufe im Perkolat der einzelnen Saugplatten. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration, die Kreuze fehlende Meßwerte.

April 1999. Die Maximalkonzentrationen der einzelnen Durchbruchskurven lagen in der Beprobungstiefe 0,4 m zwischen 9,2 und 112,1 mg L^{-1} und in 1,2 m zwischen 5,9 und 71,6 mg L^{-1}.

Die Bromid-Durchbruchskurven bestätigen die anhand der DFB-Durchbruchskurven festgestellte Heterogenität im Stofftransport durch den Feldboden. Die Charakteristika der DFB-Durchbruchskurven der einzelnen Saugplatten wurden durch die Bromid-Durchbruchskurven weitgehend bestätigt. Insbesondere die aufgrund ihrer in jeweils nur einer Probe auftretenden hohen Stoffkonzentration als präferentieller Stofftransport eingestuften Ereignisse wurden für beide Tracer beobachtet. Die zeitliche Spanne, in der die einzelnen Durchbruchskurven ihre maximale Konzentration zeigten, reichte für die Beprobungstiefe 0,4 m von Februar 1998 bis Februar 1999 und für 1,2 m Tiefe von Juni 1998 bis Juni 1999. Die genannte Spanne kann für 1,2 m Tiefe bei Hinzunahme weiterer Beprobungen noch größer werden, denn 2 Durchbruchskurven (Saugplatten 38 und 44) zeigten bei der letzten ausgewerteten Beprobung am 29. Juni 1999 noch einen Konzentrationsanstieg. Die bis zum 29. Juni 1999 gemessenen Maximalkonzentrationen der einzelnen Durchbruchskurven reichten in der Beprobungstiefe 0,4 m von 115,8 bis 276,4 mg L^{-1} und in 1,2 m von 74,8 bis 164,8 mg L^{-1}.

Statistische Verteilung von Maximalkonzentrationen und kumulierten Frachten. Die aus der Verschiedenartigkeit der Durchbruchskurven in den Perkolaten der einzelnen Saugplatten abgeleitete Heterogenität des Stofftransportes im Feldboden wurde anhand der Maximalkonzentration (Abbildung 3.31) und der kumulierten Fracht (Abbildung 3.32) als Häufigkeitsverteilung dargestellt.

Nach einer Normierung der Maximalkonzentrationen aller Einzeldurchbruchskurven auf den Maximalwert der jeweiligen mittleren Durchbruchskurven ergab sich in der Beprobungstiefe 0,4 m eine Spanne von 26 bis 319 % für DFB und von 76 bis 182 % für Bromid. In 1,2 m Tiefe reichte die Spanne bei DFB von 49 bis 597 % und bei Bromid von 91 bis 200 % (Abbildung 3.31). Die DFB-Durchbruchskurven zeigten eine deutlich größere Streubreite der Maximalkonzentrationen als Bromid. Als Erklärung können hier die unterschiedlichen Applikationszeitpunkte sowie das unterschiedliche Verhalten der beiden Tracer herangezogen werden, auf das im vorigen Abschnitt bereits eingegangen wurde.

Nach einer Normierung der kumulierten Fracht in den Perkolaten aller Saugplatten auf die jeweils mittlere Fracht ergab sich in der Beprobungstiefe 0,4 m eine Spanne von 11 bis 250 % für DFB und von 21 bis 243 % für Bromid. In 1,2 m Tiefe reichte die Spanne bei DFB von 14 bis 246 % und bei Bromid von 10 bis 197 % (Abbildung 3.32).

Für alle den Abbildungen 3.31 und 3.32 zugrundeliegenden Datensätze für die Saugplatten konnte bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % eine Normalverteilung nicht widerlegt werden (Shapiro-Wilks-Test). Für den Datensatz zur DFB-Gesamtfracht im Perkolat der Saugplatten in 0,4 m Beprobungstiefe konnte als einziger bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 10 % eine Normalverteilung widerlegt werden. Eine Lognormalverteilung konnte bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ebenfalls widerlegt werden (Shapiro-Wilks-Test).

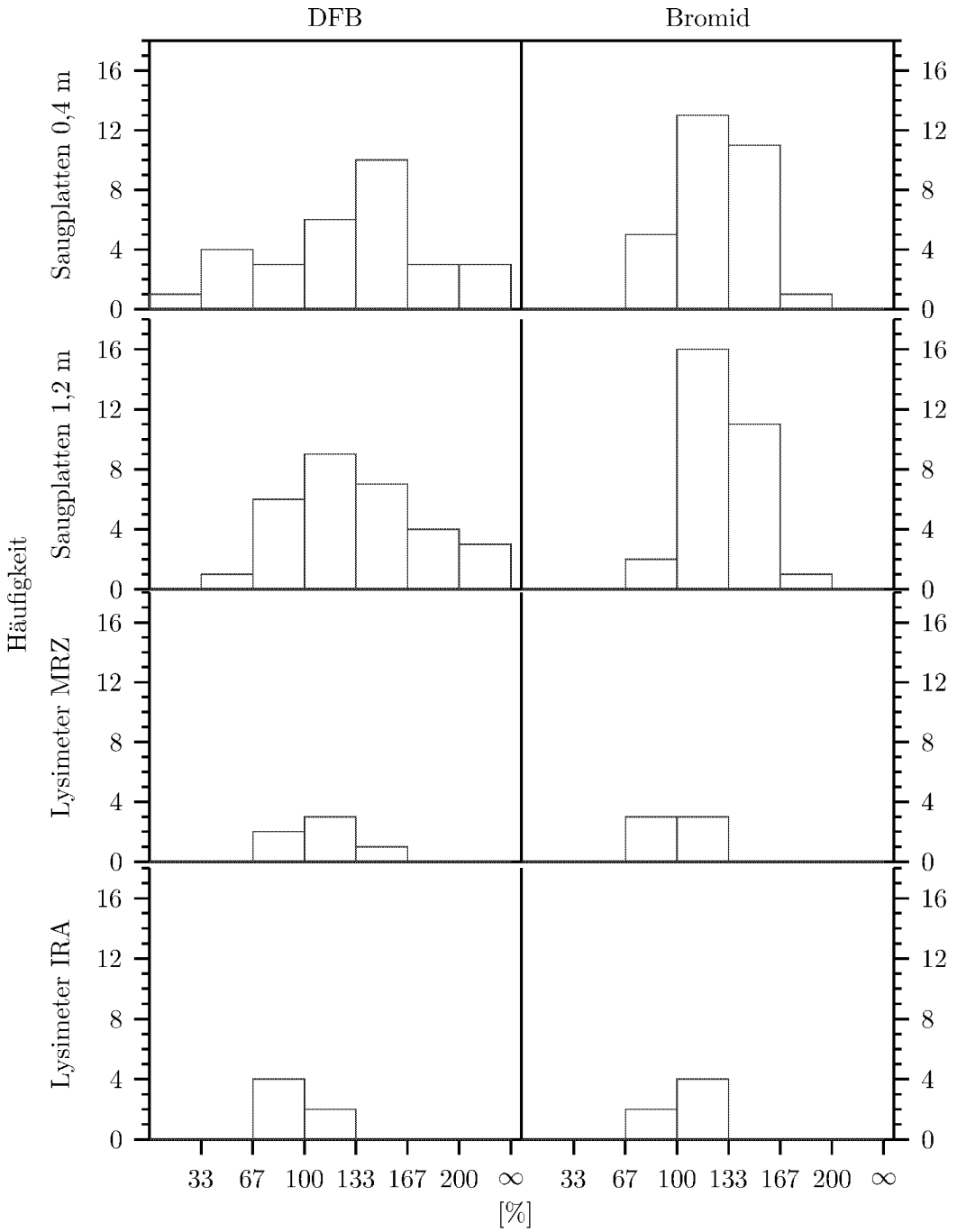


Abb. 3.31: Häufigkeitsverteilung der auf die Maximalkonzentration der jeweiligen mittleren Durchbruchskurve normierten Maximalkonzentrationen in den Perkolaten der je 30 Saugplatten und der je 6 Lysimeter.

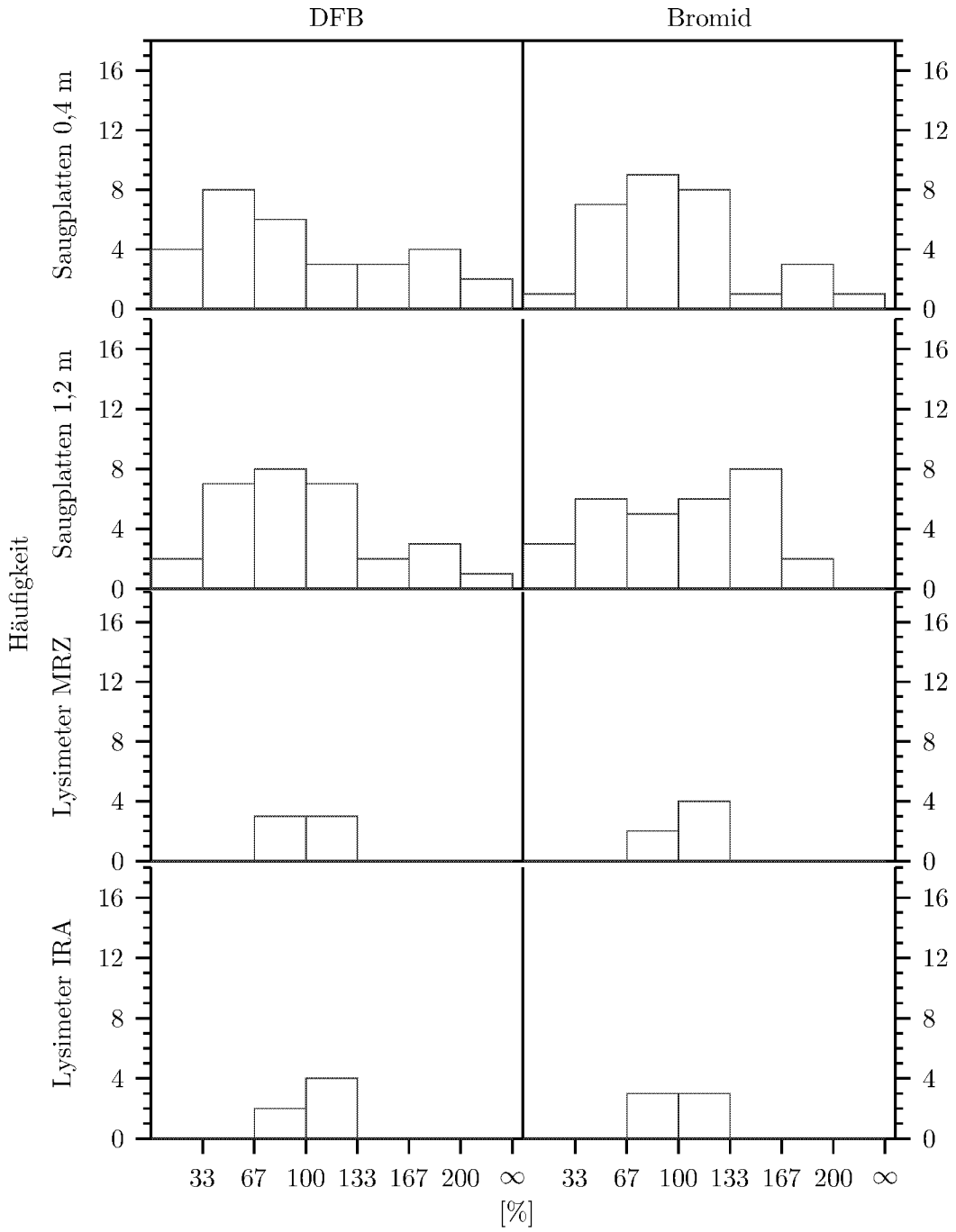


Abb. 3.32: Häufigkeitsverteilung der auf die jeweilige mittlere kumulierte Fracht normierten kumulierten DFB- und Bromidfrachten in den Perkolaten der je 30 Saugplatten und der je 6 Lysimeter.

Vergleich DFB — Bromid. Der direkte Vergleich der Durchbruchskurven der beiden Substanzen zeigt in 0,4 m Bodentiefe erwartungsgemäß einen zeitlichen Vorsprung der DFB-Durchbruchskurve vor der Bromid-Durchbruchskurve. Die Kurven in 1,2 m Tiefe verliefen dagegen bis zum November 1998 annähernd parallel. Eine frühere Ankunftszeit von DFB im Vergleich zu Bromid war ab März 1998 zu beobachten, jedoch zeigte sich bis zum einsetzenden Anstieg der Bromid-Konzentration im August 1998 nur ein schwacher Anstieg der DFB-Konzentration. Im November 1998 kreuzten sich die Konzentrationsverläufe der beiden Substanzen, denn der Anstieg der DFB-Konzentration erfolgte deutlich langsamer als der der Bromid-Konzentration.

Die Maximalkonzentrationen in der oberen und der unteren Beprobungstiefe weisen für DFB und Bromid Verhältnisse von 3,4:1 und 2,2:1 auf. Dies weist auf ein unterschiedliches Verhalten der beiden Tracersubstanzen im Boden hin. Trotz der in Abschnitt 1.4.4 genannten Einschränkungen ist Bromid im Gegensatz zu DFB von vielen Autoren erfolgreich verwendet worden und daher nachgewiesenermaßen konservativ, so daß die beobachteten Unterschiede auf ein nichtkonservatives Verhalten von DFB hinwiesen. Sowohl geringfügige Unterschiede in den Sorptionseigenschaften gegenüber Bromid als auch ein Abbau von DFB könnten zum beobachteten Verhalten beigetragen haben.

Wiederfindungsraten. Die mittlere DFB-Durchbruchskurve in 0,4 m Tiefe erreichte eine Wiederfindung von 92 % der applizierten Substanzmenge, die Bromid-Durchbruchskurve jedoch 139 %. In der Beprobungstiefe 1,2 m lagen die Wiederfindungen bis Ende Juni 1999 bei 47 % für DFB und 73 % für Bromid. Die DFB-Wiederfindung lag in der Beprobungstiefe 0,4 m bei 66 % der Bromid-Wiederfindung. In der Beprobungstiefe 1,2 m berechnete sich mit 64 % ein annähernd identischer Wert, der sich allerdings aufgrund der noch unvollständigen Durchbruchskurven im weiteren Versuchsverlauf noch ändern kann. Dies läßt den Schluß zu, daß sich das unterschiedliche Verhalten der beiden Tracersubstanzen vorwiegend bereits in den obersten 0,4 m des Bodenprofils herausbildete.

Abbau von DFB. Da die DFB-Konzentrationen in der Beprobungstiefe 0,4 m bereits mehrheitlich unter die Nachweisgrenze gefallen waren und kein erneuter Konzentrationsanstieg erwartet wurde, kann man folgern, daß der nicht wiedergefundene DFB-Anteil in den ersten 0,4 m des Bodenprofils irreversibel adsorbiert oder –wahrscheinlicher– abgebaut wurde. Die oben berechneten annähernd konstanten Verhältnisse der Wiederfindungen von DFB und Bromid in den beiden Beprobungstiefen lassen den vorläufigen Schluß zu, daß unterhalb von 0,4 m Bodentiefe nur ein geringer DFB-Abbau stattfand. Diese überschlägigen Berechnungen müssen jedoch überprüft werden, sobald auch in der Beprobungstiefe 1,2 m die Durchbruchskurven beider Tracersubstanzen komplett vorliegen.

Die in Abschnitt 1.4.4 für DFB aus der Literatur zitierten DT_{50}-Werte von 9 bis 28 d wurden unter den gegebenen experimentellen Bedingungen deutlich übertroffen, denn der Hauptanstieg der DFB-Durchbruchskurve in 0,4 m Tiefe begann erst circa 250 Tage nach der DFB-Applikation. Für die längste der genannten Halbwertszeiten (28 d bei 20 °C) hätten zu diesem Zeitpunkt nur noch circa 6 % der applizierten Substanzmenge im Boden sein können, wenn man eine durchschnittliche Bodentemperatur von 10 °C sowie

einen Abbau nach einer Kinetik erster Ordnung und eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius ($Q_{10} = 2,2$) zugrunde legt.

Lysimeter

Die Durchbruchskurven der beiden Wassertracer in den insgesamt 12 Lysimetern sind in den Abbildungen 3.33 (Standort MRZ) und 3.34 (Standort IRA) dargestellt. Zum direkten Vergleich der verschiedenen Systeme wurden in Abbildung 3.33 auch die mittleren Durchbruchskurven der 1,2 m-Saugplatten eingezeichnet. Ebenso wurde in Abbildung 3.34 ein graphischer Vergleich der mittleren Durchbruchskurven beider Standorte vorgenommen.

DFB. An beiden Standorten ist die DFB-Durchbruchskurve annähernd vollständig. Die mittleren Konzentrationen der letzten Beprobung betrugen 0,6 (MRZ) und 0,1 mg L^{-1} (IRA) und damit nur noch 7,1 (MRZ) und 0,4 % der jeweiligen Maximalkonzentration. In den Perkolaten von 4 der 6 Lysimetern am Standort IRA lag die DFB-Konzentration bei der letzten Beprobung unterhalb der Bestimmungsgrenze, während am Standort MRZ in den Perkolaten aller Lysimeter noch DFB nachgewiesen werden konnte. Die mittleren Maximalkonzentrationen von 9,0 (MRZ) und 20,9 mg L^{-1} (IRA) wurden an beiden Standorten Ende Februar 1998 erreicht. Die mittlere Maximalkonzentration am Standort IRA liegt circa um einen Faktor 2,3 über der am Standort MRZ. Die Durchbruchskurven aller Lysimeter am Standort IRA haben ihre Maximalkonzentrationen (17,5–27,4 mg L^{-1}) an diesem Termin, am Standort MRZ sind es nur 2 Lysimeter (10,8 und 15,7 mg L^{-1}). Die Konzentrationsmaxima der DFB-Durchbruchskurven der einzelnen Lysimeter wurden hier von Februar bis Juni 1998 erreicht. Die mittleren Wiederfindungsraten von DFB lagen bei 49,3 und 56,4 % an den Standorten MRZ und IRA.

Das simultane DFB-Konzentrationsmaximum aller Lysimeter am Standort IRA ist –im Gegensatz zu den Saugplatten– nicht auf ein Starkregenereignis zurückzuführen, denn der maximale Tagesniederschlag in den 4 der Beprobung vorausgehenden Wochen betrug 1,8 mm. Die hohen Konzentrationen gingen im Gegenteil mit einer äußerst geringen Perkolatbildung einher (0,1–0,8 mm).

Aufgrund des seitlich geschlossenen Versuchssystems kann man unter Vernachlässigung anderer Verlustpfade wie Volatilisation oder irreversibler Sorption darauf schließen, daß durchschnittlich 47 % des applizierten DFB im Beobachtungszeitraum von circa 850 d abgebaut wurden.

Bromid. Die mittleren Bromid-Durchbruchskurven beider Standorte verlaufen weitgehend parallel, über lange Zeiträume sogar annähernd deckungsgleich. Sie erreichen ihre Maxima von 58,2 (MRZ) und 54,7 mg L^{-1} (IRA) Ende Oktober und Mitte November 1998. Die einzelnen Lysimetersickerwässer erreichten ihr Konzentrationsmaximum von Oktober 1998 bis Januar 1999 (MRZ) beziehungsweise von September bis November 1998 (IRA). Die Durchbruchskurven waren am Ende des Beobachtungszeitraums noch nicht ganz vollständig, die mittleren Konzentrationen in den Perkolaten der letzten einbezogenen Beprobung (29.06.99) lagen mit 13,1 (MRZ) und 7,5 mg L^{-1} (IRA) noch bei 22,5 (MRZ) beziehungsweise 13,7 % (IRA) der Maximalkonzentration. Die mittleren

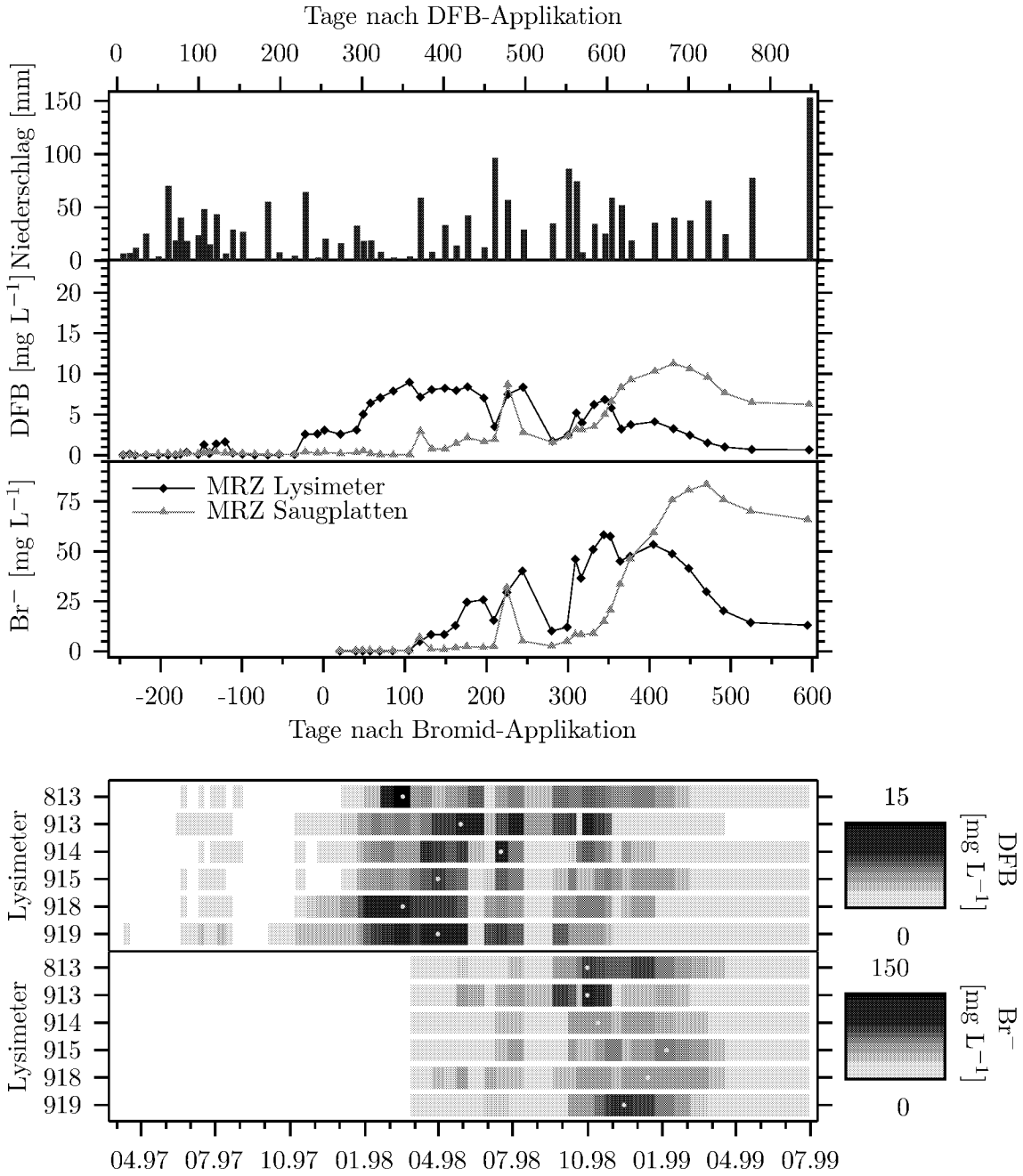


Abb. 3.33: Konzentrationsverläufe von DFB und Bromid im Perkolat der Lysimeter am Standort MRZ. Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe von DFB und Bromid in den Perkolaten der MRZ-Lysimeter im Vergleich zu denen der Saugplatten in 1,2 m Tiefe.
Unten: Konzentrationsverläufe im Perkolat der einzelnen MRZ-Lysimeter. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration.

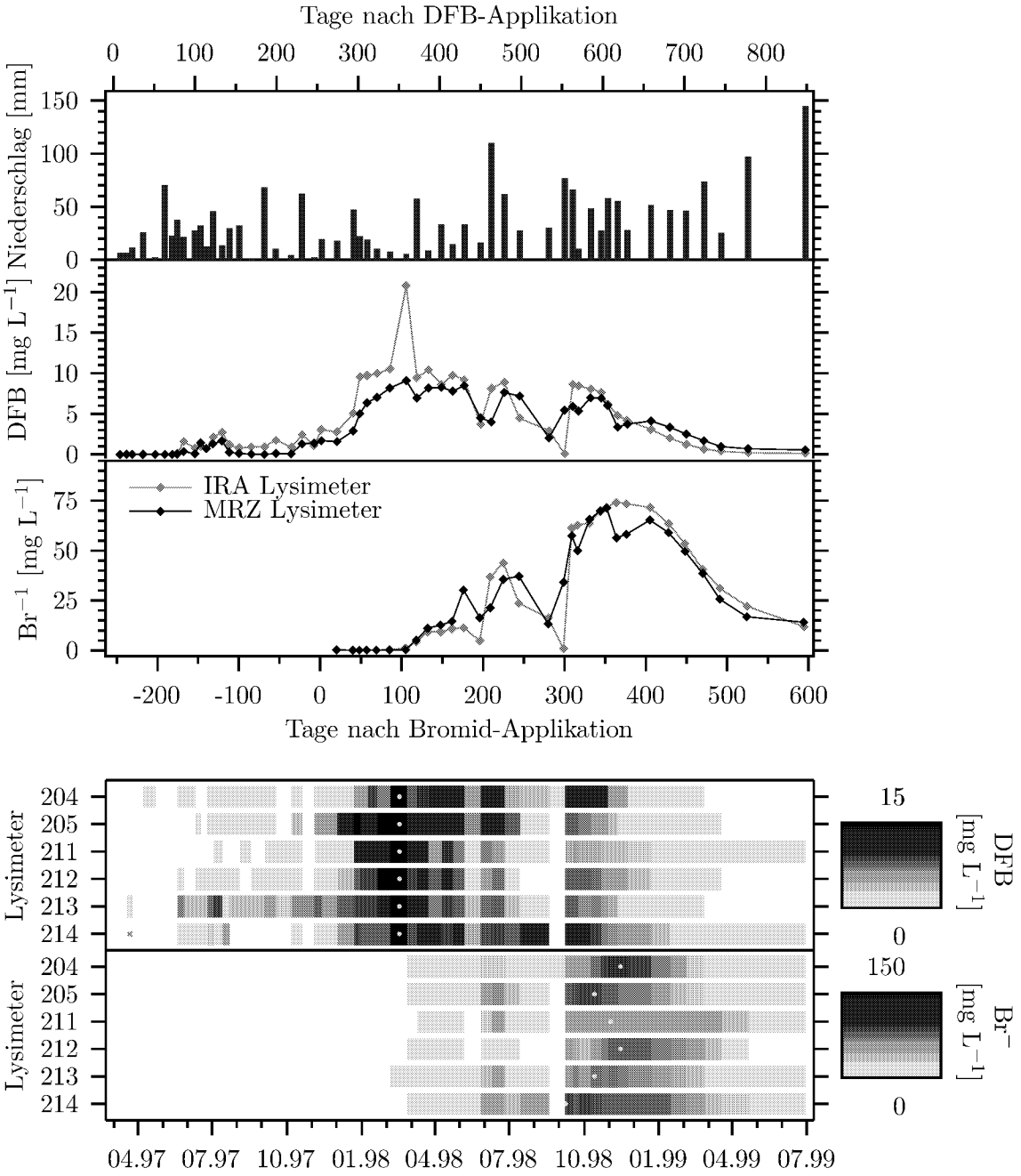


Abb. 3.34: Konzentrationsverläufe von DFB und Bromid im Perkolat der Lysimeter am Standort IRA. Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe von DFB und Bromid in den Perkolaten der IRA-Lysimeter im Vergleich zu denen der MRZ-Lysimeter.
Unten: Konzentrationsverläufe im Perkolat der einzelnen IRA-Lysimeter. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration, das Kreuz einen fehlenden Meßwert.

Wiederfindungen von Bromid lagen bei 90,0 (MRZ) und 86,2 % (IRA) der applizierten Mengen.

Statistische Verteilung der Maximalkonzentrationen und kumulierten Frachten. Für alle den Abbildungen 3.31 und 3.32 zugrundeliegenden Datensätze der Maximalkonzentration und der kumulierten Fracht der beiden Tracer im Perkolat der Lysimeter konnte bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % eine Normalverteilung nicht widerlegt werden (Shapiro-Wilks-Test).

Vergleich Saugplatten — Lysimeter. Im Vergleich der Versuchsglieder untereinander zeigten die mittleren Durchbruchskurven der jeweils 6 Lysimeter an den beiden Standorten sowohl bei DFB als auch bei Bromid einen sehr ähnlichen Verlauf (Abbildung 3.34). Insbesondere die Lage der absoluten Maxima sowie der witterungsabhängig auftretenden lokalen Maxima und Minima stimmen recht gut überein. Der Höhe der Maximalkonzentration der mittleren DFB-Durchbruchskurve am Standort IRA ist aufgrund der sehr geringen Sickerwasservolumina nur geringe Bedeutung beizumessen.

Im Vergleich der mittleren Durchbruchskurven in den Perkolaten der 30 Saugplatten in 1,2 m Beprobungstiefe und in den 6 Lysimetern am Feldstandort zeigte sich bei beiden Tracersubstanzen, daß die Saugplatten-Durchbruchskurven gegenüber den Lysimeter-Durchbruchskurven deutlich verzögert waren. Gemessen an den Zeitpunkten des Auftretens der Maximalkonzentrationen betrug die Verzögerung circa 320 d bei DFB und circa 120 d bei Bromid. Die erreichten Maximalkonzentrationen wichen ebenfalls voneinander

Tab. 3.16: Mittlere Wassergehalte $\bar{\theta}$ im Feld-Bodenprofil bis 0,4 m (Sonden in 0,2 m Bodentiefe) und bis 1,2 m (Sonden in 0,2, 0,45, 0,6, 0,8 und 1,0 m Bodentiefe) und im Lysimeter-Bodenprofil von 1,1 m (Sonden in 0,2, 0,45, 0,6, 0,8 und 1,0 m Bodentiefe) sowie daraus abgeleitete mittlere Porenvolumen PV und die Wiederfindungsraten der Wassertracer in den verschiedenen Beprobungssystemen. Für die Wiederfindungsraten in den Perkolaten der Saugplatten in 1,2 m Tiefe wurden die Wiederfindungsraten in den Perkolaten der Saugplatten in 0,4 m Tiefe angenommen. Für die Bromid-Wiederfindungsraten in den Perkolaten der Lysimeter wurden 100 % angenommen.

			Nest		Lysimeter (1,1 m)	
			0,4 m	1,2 m	MRZ	IRA
03.03.97-30.06.99	$\bar{\theta}$	[%]	31,7	35,2	35,7	34,6
	PV	[mm]	126,9	422,5	392,4	380,3
DFB-Wiederfindung		[%]	91,7	46,8	49,3	56,4
13.11.97-30.06.99	$\bar{\theta}$	[%]	32,4	35,7	36,2	34,8
	PV	[mm]	129,5	427,9	398,2	382,3
Bromid-Wiederfindung		[%]	138,9	73,2	90,0	86,2

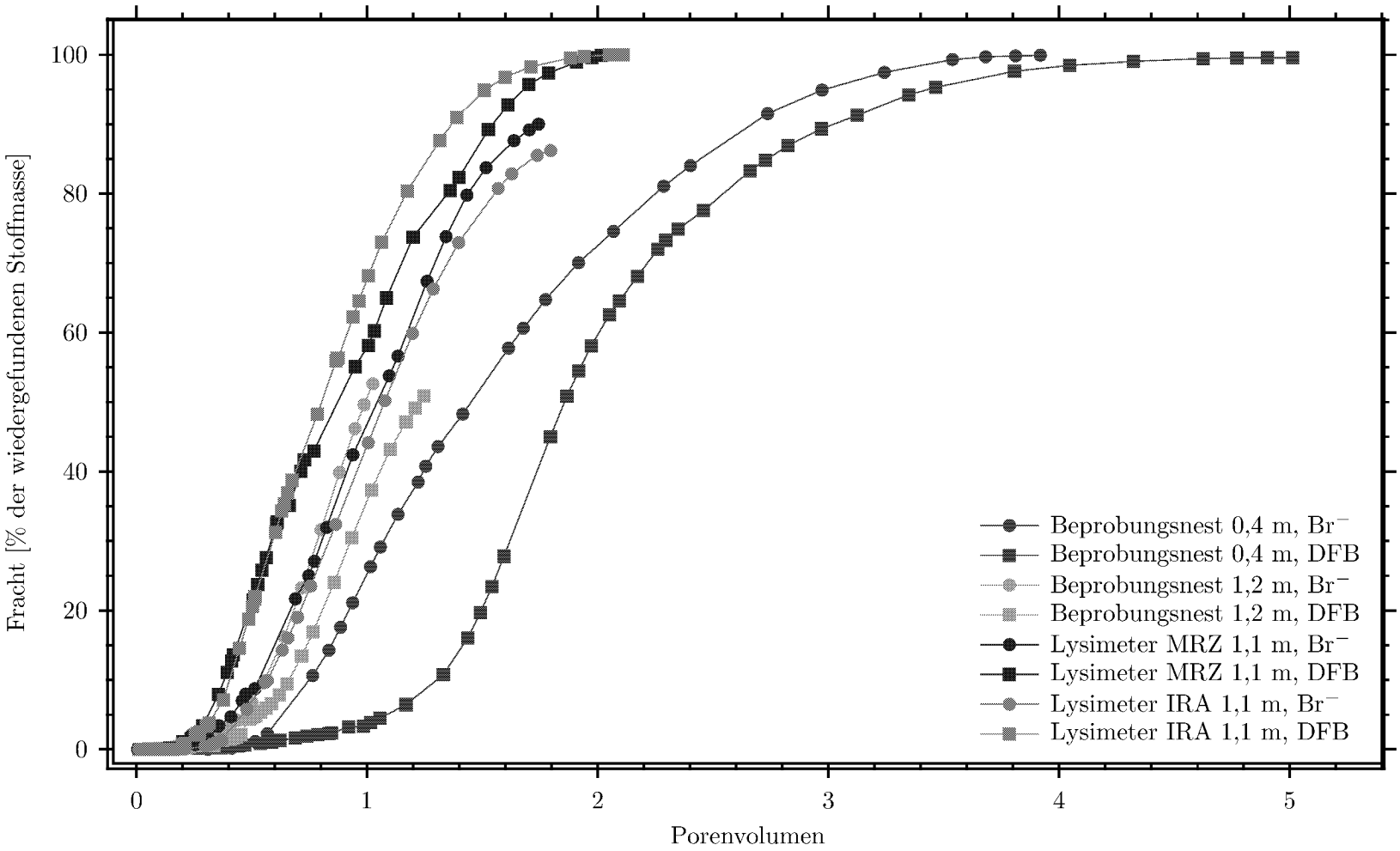


Abb. 3.35: Mittlere kumulative Fracht der beiden Tracer DFB und Bromid in Saugplatten und Lysimetern aufgetragen gegen die Sickerwassermenge in Porenvolumen.

ab. Die mittleren Maximalkonzentrationen in den Perkolaten der Saugplatten übertrafen die in den Perkolaten der Lysimeter um 26 (DFB) beziehungsweise 44 % (Bromid).

Einen direkten Vergleich der Tracer-Durchbruchskurven der Saugplatten und der Lysimeter ermöglicht Abbildung 3.35. Hier wurden die auf die jeweilige Wiederfindungsrate normierten mittleren kumulierten Frachten gegen die auf den mittleren Wassergehalt für den jeweiligen Beobachtungszeitraum normierten kumulierten Perkolatmengen aufgetragen. Die zur Berechnung verwendeten Daten finden sich in Tabelle 3.16. Bei der Wiederfindung von DFB und Bromid im Perkolat der Saugplatten in 1,2 m Tiefe mußten aufgrund der unvollständigen Durchbruchskurven Annahmen getroffen werden. Die Wiederfindungsraten wurden auf denselben Wert festgesetzt, der in den Saugplatten in 0,4 m Tiefe ermittelt werden konnte. Die Bromid-Wiederfindung in den Lysimetern wurde mit 100 % angenommen. Die Normierungsschritte ermöglichen den einfachen Vergleich der verschiedenen Systeme, beinhalten jedoch einige Vereinfachungen, die zu Ungenauigkeiten führen können. Zum einen wurde das Porenvolumen aus dem mittleren Porenvolumen berechnet, obwohl schwankende Bodenfeuchten zu jedem Zeitpunkt ein unterschiedliches wassergefülltes Porenvolumen bewirken. Zum anderen wurde die kumulierte DFB-Fracht auf die Wiederfindungsrate korrigiert, als sei entsprechend weniger appliziert worden, obwohl in den vorhergehenden Abschnitten ein Abbau der Substanz postuliert wurde, der erst mit der Zeit zu einem Substanzverlust führt. Deshalb sind die DFB-Kurven zu Beginn mit dem größten, durch diese Vereinfachung verursachten Fehler behaftet.

Dennoch vermittelt Abbildung 3.35 einen guten Eindruck, inwiefern die Ergebnisse der unterschiedlichen Systeme voneinander abweichen. Die deutlichen Unterschiede in der Perkolatbildung und in den Tracer-Durchbruchskurven zwischen Lysimeter und Saugplatten ergänzen sich: Der im Vergleich zum mittleren Perkolatanfall der Lysimeter geringere mittlere Perkolatanfall der Saugplatten in 1,2 m Tiefe korrespondiert mit den in den Lysimetern deutlich verzögerten Durchbruchskurven. Die Kurven zu den Saugplatten in 0,4 m Tiefe haben einen gänzlich anderen Verlauf. Während die mittleren Durchbruchskurven beider Tracer bei beiden Lysimetergruppen und den Saugplatten in 1,2 m Tiefe bei einem Porenvolumen circa 40-60 % Austrag anzeigen (50 % sind bei einem konservativen Tracer zu erwarten), sind es bei den mittleren Durchbruchkurven der Saugplatten in 0,4 m Tiefe rund 5 % (DFB) und 30 % (Bromid).

3.3.2 Wirkstoffe

Beprobungsnester

Die Konzentrationsverläufe von ETD und MBT sowie ihrer Hauptmetabolite A-ETD und A-MBT sind in den Abbildungen 3.36 bis 3.39 in der gleichen Weise wie zuvor für Bromid und DFB dargestellt. Wiederum sind fehlende Meßwerte mit einem Kreuz markiert. Gründe für fehlende Meßwerte waren technische- und Kapazitätsgründe. Die Probe mit der Maximalkonzentration ist in der Farbverlaufsdarstellung wieder mit einem Punkt markiert. Für Saugplatten, in deren Perkolat nie Wirkstoff nachgewiesen wurde, setzte der Berechnungsalgorithmus den Punkt, der in diesem Fall keine Bedeutung hat, auf dem letzten Beprobungstermin.

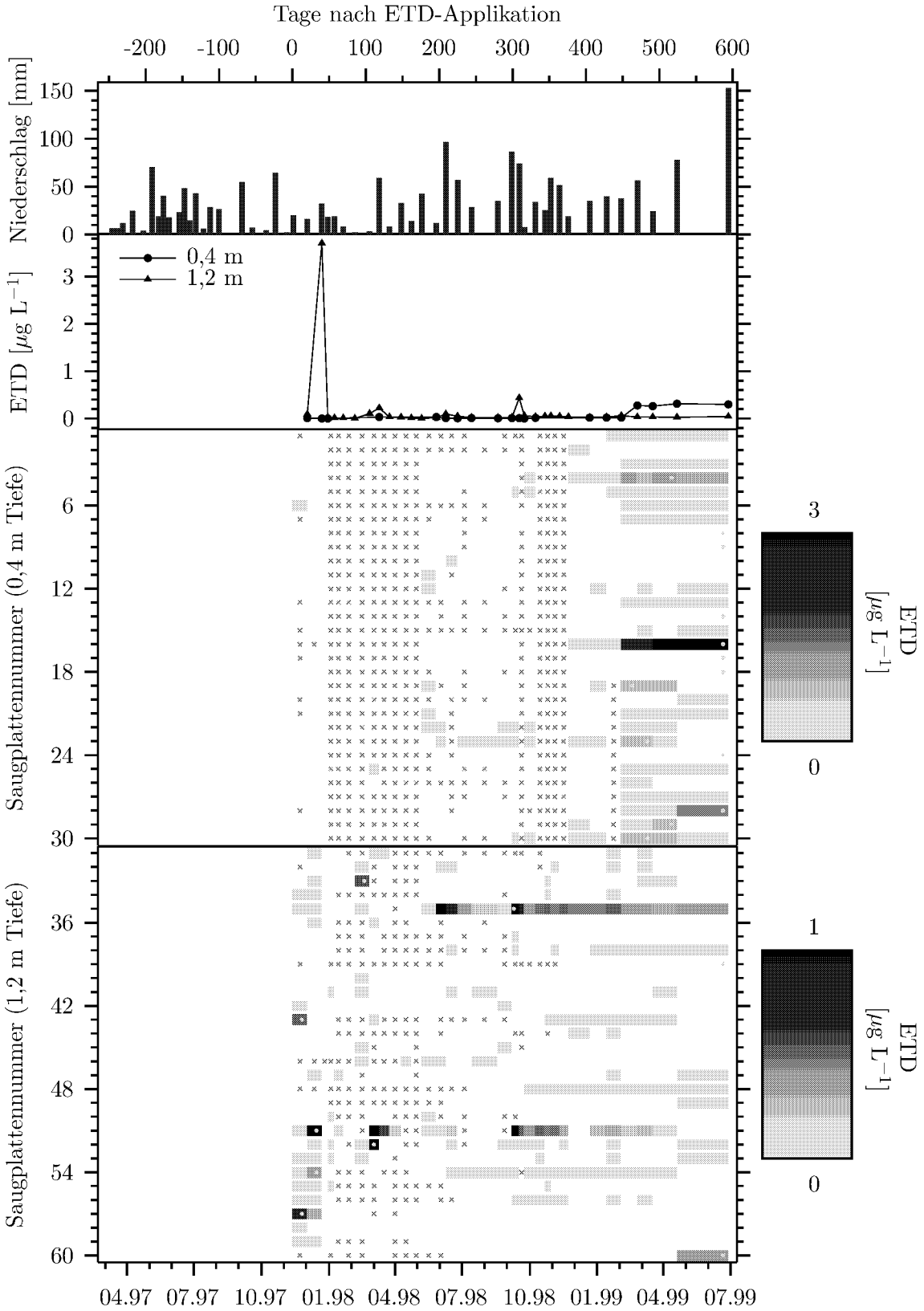


Abb. 3.36: ETD-Konzentrationsverläufe im Perkolat der keramischen Platten: Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe in beiden Galerieebenen.
Unten: Konzentrationsverläufe im Perkolat der einzelnen Saugplatten. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration, die Kreuze fehlende Meßwerte.

ETD. In Abbildung 3.36 fällt zunächst auf, daß in der Mittelwertskurve für die Beprobungstiefe 1,2 m ein Konzentrationspeak von 1,7 μg L^{-1} bereits am zweiten Beprobungstermin (Beprobungsintervall 02.-22.12.97) die Maximalkonzentration der Mittelwertskurven darstellt. Der Verlauf der mittleren Konzentration in 1,2 m Beprobungstiefe ist durch mehrere kurzzeitige Maxima geprägt, während in 0,4 m Tiefe ab Februar 1999 ein Anstieg der mittleren Konzentration auf ein über vier Beprobungen konstantes Plateau von circa 0,35 μg L^{-1} stattfand.

In 0,4 m Beprobungstiefe wurde bei den ersten beiden Beprobungen lediglich in einer Probe (Saugplatte 6) ETD nachgewiesen, während in 1,2 m Tiefe im Perkolat von 17 Saugplatten ETD nachgewiesen werden konnte. Am ersten Beprobungstermin lagen jedoch nur 2 Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (Saugplatte 43: 0,53 μg L^{-1}; Saugplatte 57: 0,75 μg L^{-1}), am zweiten 3 Proben (Saugplatte 51: 102,7 μg L^{-1}; Saugplatte 54: 0,37 μg L^{-1}; Saugplatte 57: 0,30 μg L^{-1}).

Von der dritten (30.12.97) bis zur elften Beprobung (23.04.98) ist, insbesondere für die Beprobungstiefe 0,4 m, aufgrund fehlender Analysenwerte die Aussagekraft von Abbildung 3.36 reduziert. Wenn man die Daten trotz der erheblichen Lücken interpretiert, zeigt sich, daß in der Beprobungstiefe 0,4 m nach vereinzelt auftretenden Konzentrationen der überwiegende Anteil der Saugplatten erst nach rund einem Jahr nach Applikation eine beginnende Konzentrationsfront anzeigte. Im Perkolat von 6 Saugplatten wurde nie ETD nachgewiesen. Die Maximalkonzentration der Beprobungstiefe 0,4 m wurde am letzten Beprobungstermin (29.06.99) mit 4,6 μg L^{-1} im Perkolat von Saugplatte 16 bestimmt.

In Beprobungstiefe 1,2 m ist ein ähnliches systematisches Verhalten nicht zu erkennen. Nur vereinzelt traten Konzentrationen auf, die meist zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze lagen. Ausnahmen bilden die Saugplatten 35 und 51, deren Perkolat annähernd über den gesamten Versuchszeitraum mit mehreren kurzzeitigen Maxima ETD enthielt (Maxima: Saugplatte 35: 1,3 und 9,0 μg L^{-1}; Saugplatte 51: 102,7; 2,0 und 1,9 μg L^{-1}). Lediglich im Perkolat von Saugplatte 39 konnte nie ETD nachgewiesen werden.

Die eingangs hervorgehobene mittlere Konzentration von 1,7 μg L^{-1} beruht fast ausschließlich auf der gemessenen Konzentration von 102,2 μg L^{-1} in Saugplatte 51, während die nächstkleinere Konzentration an diesem Termin bei 0,37 μg L^{-1} lag. Im Perkolat dieser Saugplatte wurden auch im weiteren Versuchszeitraum vergleichsweise hohe Konzentrationen von bis zu 2 μg L^{-1} nachgewiesen. Offensichtlich handelte es sich um ein präferentielles Stofftransportereignis, das eine geringe Menge ETD auf die Beprobungstiefe transportierte, die dort in die Bodenmatrix infiltrierte und über einen längeren Zeitraum eluierte. Die Spitzenkonzentration trat in einer sehr geringen flächenbezogenen Perkolatmenge von nur 2,6 mm auf. Die korrespondierende kumulierte Niederschlagshöhe in diesem Beprobungszeitraum betrug 32,6 mm, die maximale Niederschlagsdichte betrug rund 1 mm in 10 min, der maximale Tagesniederschlag 10,3 mm am 21.12.97 (siehe Abbildung 3.14).

MBT. Insgesamt zeigt sich für MBT ein ähnliches Bild wie für ETD. Für den direkten Vergleich ist die unterschiedliche Skalierung der Farbcodierung in den Abbildungen 3.36

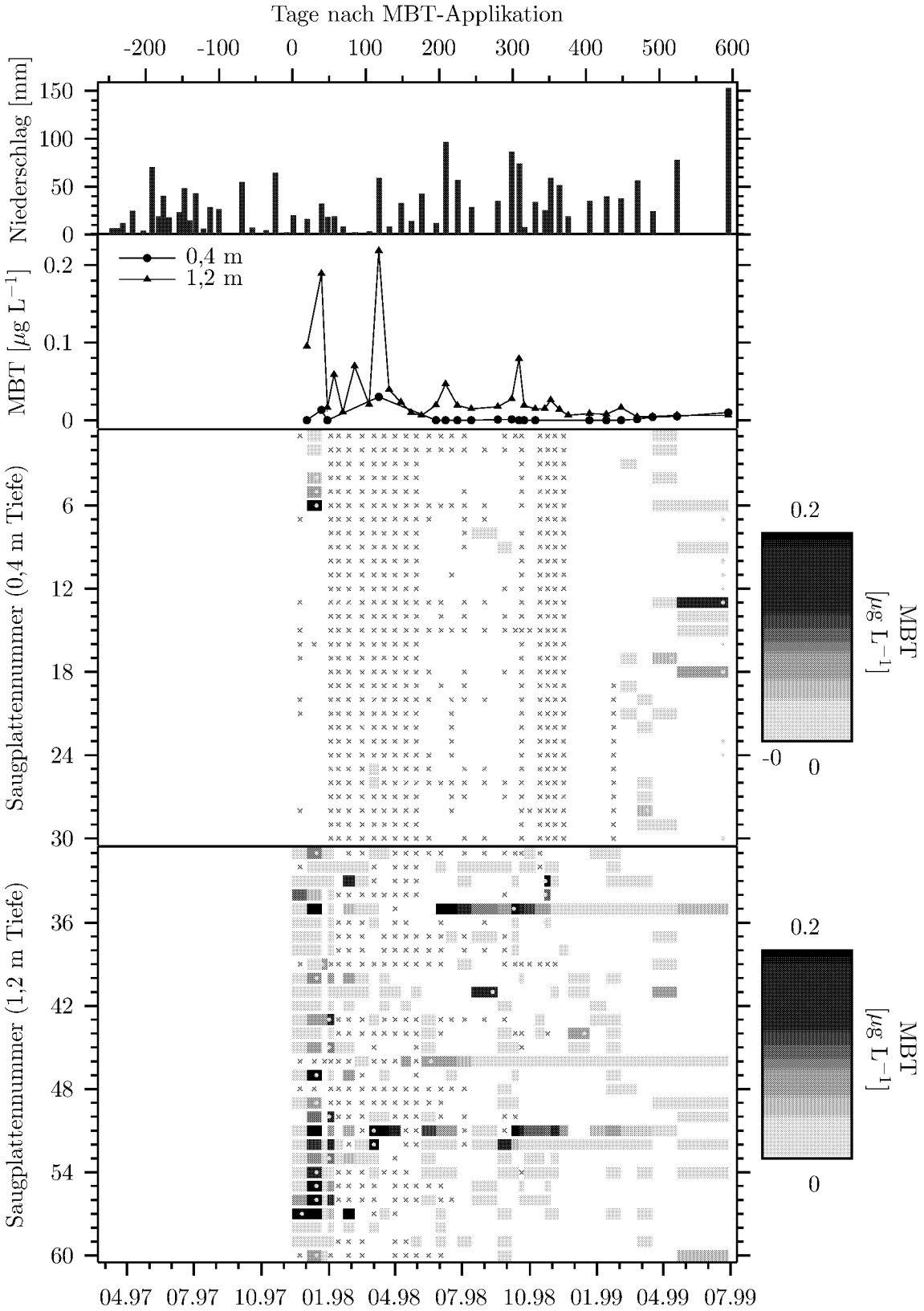


Abb. 3.37: MBT-Konzentrationsverläufe im Perkolat der keramischen Platten: Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe in beiden Galerieebenen.
Unten: Konzentrationsverläufe im Perkolat der einzelnen Saugplatten. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration, die Kreuze fehlende Meßwerte.

und 3.37 sowie die um einen Faktor 5 geringere Nachweisgrenze und um einen Faktor 4 geringere Bestimmungsgrenze von MBT gegenüber ETD (Tabelle 1.7, S. 37) zu beachten.

Soweit aufgrund des lückigen Datensatzes zur Beprobungstiefe 0,4 m überhaupt Aussagen möglich sind, treten beim 2. Beprobungstermin bei insgesamt 5 Saugplatten Konzentrationen bis zu 0,23 μg L^{-1} (Saugplatte 6) auf, während sich erst ab Februar 1999 ein von mehreren Saugplatten bestimmter Konzentrationsanstieg abzeichnet. Hier lag die maximal gemessene Einzelkonzentration bei 0,17 μg L^{-1} im Perkolat von Saugplatte 13 am letzten Beprobungstermin.

Auch in den in Beprobungstiefe 1,2 m ermittelten Konzentrationsverläufen zeigen sich Ähnlichkeiten zu denen von ETD: Zu Beginn des Versuchs trat bereits eine hohe mittlere Konzentration auf (2. Beprobungstermin: 0,17 μg L^{-1}). Die bei ETD in Abbildung 3.36 aufgrund der unterschiedlichen Skalierung nur schwach zu erkennenden kurzzeitigen Maxima beim 8. (10.03.98: 0,21 μg MBT L^{-1}), 14. (09.06.98: 0,07 μg L^{-1}) und 19. (17.09.98: 0,17 μg L^{-1}) Beprobungstermin sind ebenfalls zu erkennen. Bei allen Saugplatten außer Nummer 46 und 48 konnte bei den beiden ersten Beprobungstermine MBT nachgewiesen werden. Beim ersten Beprobungstermin lagen nur die Meßwerte zu den Saugplatten 34 (0,10 μg L^{-1}), 56 (0,08 μg L^{-1}) und 57 (1,56 μg L^{-1}) oberhalb der Bestimmungsgrenze, während beim zweiten Termin 17 Werte die Bestimmungsgrenze überschritten. Die 3 höchsten Konzentrationen betrugen 1,14 (Saugplatte 57), 0,83 (Saugplatte 51) und 0,66 μg L^{-1} (Saugplatte 35). Die insgesamt höchste Einzelkonzentration betrug 1,95 μg L^{-1} im Perkolat von Saugplatte 51 am 8. Beprobungstermin (10.03.98). Insgesamt ist in der Beprobungstiefe 1,2 m, wie auch bei ETD, kein systematischer, von mehreren Saugplatten angezeigter Konzentrationsanstieg zu beobachten.

Zu Versuchsbeginn wurden für MBT in der Mehrzahl der Saugplatten präferentielle Stofftransportereignisse beobachtet. Im weiteren Versuchsverlauf wurde im Perkolat vieler Platten vereinzelt MBT nachgewiesen. Die größere Häufigkeit von MBT-Funden gegenüber ETD-Funden ist auf die niedrigere Nachweisgrenze für MBT zurückzuführen. Wie schon bei ETD zeigten allein die Saugplatten 35 und 51 über annähernd den gesamten Versuchszeitraum nachweisbare und zum Teil sehr hohe MBT-Konzentrationen im Perkolat.

A-ETD. Das Muster des Auftretens des ETD-Hauptmetaboliten (Abbildung 3.38) gleicht in beiden Tiefen weitgehend dem von ETD (Abbildung 3.36). Direkt nach Applikation trat in den Perkolaten der oberen Saugplatten kein A-ETD und in den Perkolaten der unteren Saugplatten A-ETD lediglich im Bereich der Nachweisgrenze auf. Dies ist plausibel, denn die Bildungsrate von A-ETD sollte bei der in den Abbaustudien nachgewiesenen relativen Persistenz von ETD mit einer Halbwertszeit bei 25 °C von circa 200 d bei den winterlichen Wetterbedingungen sehr gering sein. Dennoch zeigten die mittleren Konzentrationsverläufe von A-ETD dieselben charakteristischen Maxima wie die von ETD, wenn auch in der Höhe verschieden: Am zweiten Beprobungstermin (Dezember 1997), im März 1998 sowie im September 1998 kam es bei beiden Substanzen in 1,2 m Tiefe zu meßbaren, kurzzeitigen Konzentrationspeaks, während ab Februar 1999 in 0,4 m Tiefe ein regelrechter Durchbruch zu beobachten ist. Die Konzentrationen beider Substanzen stiegen bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes (Juni 1999) auf Konzentrationen von 0,2-0,3 μg L^{-1} an.

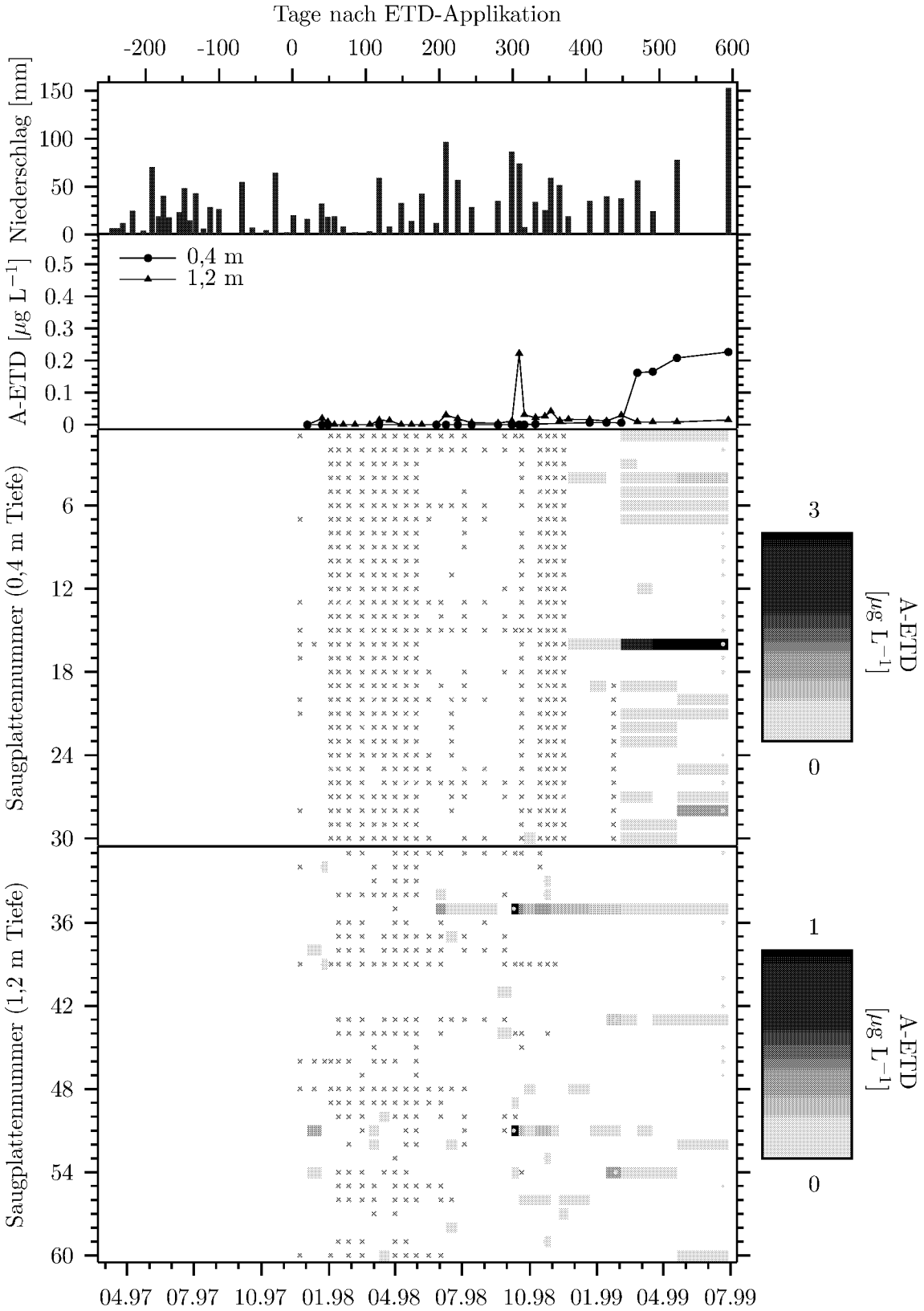


Abb. 3.38: A-ETD-Konzentrationsverläufe im Perkolat der keramischen Platten: Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe in beiden Galerieebenen.
Unten: Konzentrationsverläufe im Perkolat der einzelnen Saugplatten. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration, die Kreuze fehlende Meßwerte.

Wie bei ETD wurde in 1,2 m Tiefe im Vergleich mit 0,4 m Tiefe zu relativ frühen Zeitpunkten in einzelnen Saugplatten A-ETD nachgewiesen. In 1,2 m Tiefe begann bei Saugplatte 35 ein bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes fast ununterbrochener Stoffaustrag im Juni 1998 (0,39 μg L^{-1}), nachdem in 13 d 96,5 mm Niederschlag gefallen waren. Ebenfalls wie bei ETD zeigten die beiden Saugplatten 35 (4,47 μg L^{-1}) und 51 (1,05 μg L^{-1}) ein deutliches Maximum im September 1998, nachdem in 10 d 74,4 mm Niederschlag gefallen waren.

In 0,4 m Tiefe begann im Februar 1999 ein Stoffaustrag bei insgesamt 11 Saugplatten. Saugplatte 16 sticht, wie bei ETD, durch ausnehmend hohe Konzentrationen (1,95; 2,08; 3,05 und 4,02 μg L^{-1} an den letzten 4 Beprobungen) hervor. Die nächstniedrigeren Maximalkonzentrationen wurden in den Perkolaten der Saugplatten 28 (1,00 μg L^{-1}), 4 (0,61 μg L^{-1}), 19 (0,55 μg L^{-1}), 30 (0,53 μg L^{-1}) und 23 (0,42 μg L^{-1}) gemessen.

Insgesamt sind die A-ETD-Konzentrationen in beiden Tiefen geringer als diejenigen von ETD. Ein direkter Vergleich der Konzentrationen von Mutter- und Tochtersubstanz sollte korrekterweise zwar anhand von molaren Konzentrationen durchgeführt werden, hierauf wurde jedoch aufgrund der geringen Molmassendifferenz (circa 5 %) verzichtet.

A-MBT. A-MBT trat sowohl in 0,4 als auch in 1,2 m Tiefe nur sporadisch auf (Abbildung 3.39). In 0,4 m Tiefe wurde es nur zweimal nachgewiesen, die Konzentrationen lagen jedoch unter der Bestimmungsgrenze.

In 1,2 m Tiefe lag die bestimmte A-MBT Konzentration in insgesamt 86 Proben zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze, lediglich bei 8 Proben lag sie oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die Maximalkonzentrationen der Platten 3, 4, 5, 41 und 51 lagen bei 0,31; 0,16; 0,07; 0,16 und 0,10 μg L^{-1}. Ab Februar 1999 wurde A-MBT nicht mehr nachgewiesen. Erstaunlich ist, daß die zweithöchste A-MBT-Konzentration (0,16 μg L^{-1}) in 1,2 m Tiefe bereits am 1. Beprobungstermin (Saugplatte 41) nachgewiesen wurde. Im Perkolat dieser Platte wurde sowohl an diesem als auch an späteren Beprobungsterminen häufig MBT und A-MBT nachgewiesen.

A-MBT (Abbildung 3.39) wurde im Vergleich zu MBT (Abbildung 3.37) deutlich seltener und in deutlich geringeren Konzentrationen im Perkolat der Saugplatten nachgewiesen. In 0,4 m Tiefe trat es fast nicht auf, während es in 1,2 m Tiefe sporadisch nachgewiesen und noch seltener (8 Proben) quantifiziert werden konnte.

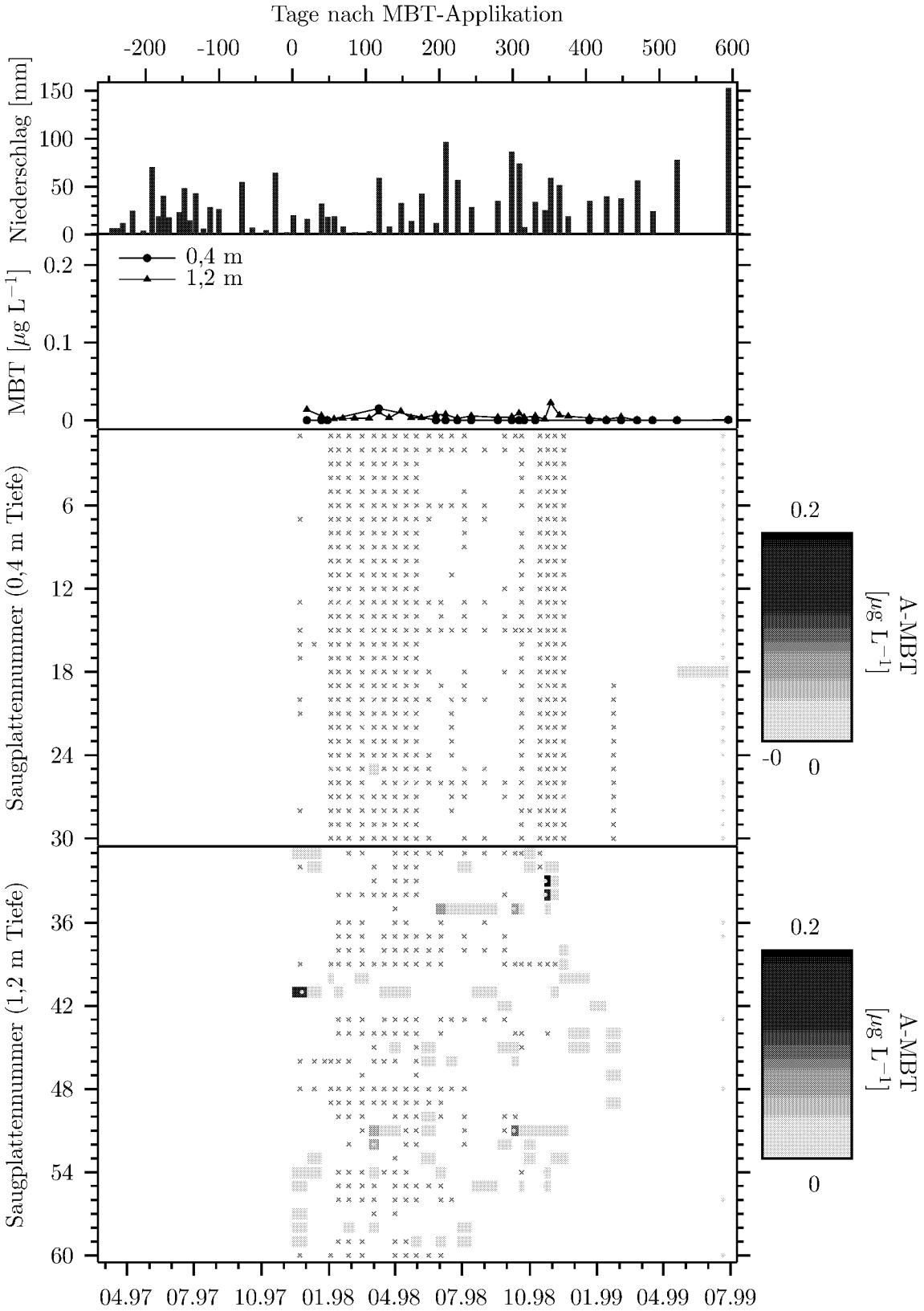


Abb. 3.39: A-MBT-Konzentrationsverläufe im Perkolat der keramischen Platten: Oben: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe in beiden Galerieebenen.
Unten: Konzentrationsverläufe im Perkolat der einzelnen Saugplatten. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration, die Kreuze fehlende Meßwerte.

Lysimeter

Die Konzentrationsverläufe von ETD und MBT sowie ihrer Hauptmetabolite A-ETD und A-MBT sind in den Abbildungen 3.40 (Standort MRZ) und 3.41 (Standort IRA) in ähnlicher Weise wie zuvor für Bromid und DFB dargestellt. Wie bei den Tracersubstanzen ist bezüglich der Konzentrationen der Wirkstoffe und ihrer Metabolite einerseits ein Vergleich der Standorte und andererseits ein Vergleich der Beprobungssysteme am Standort MRZ möglich. In Anbetracht der standortbezogen sehr ausgeprägten Ähnlichkeit des Verhaltens der Substanzen werden die Ergebnisse im folgenden standortbezogen dargestellt.

Standort MRZ. Am Standort MRZ war die Verlagerung der beiden Wirkstoffe und ihrer Hauptmetabolite von einem Ereignis dominiert, das im mittleren Konzentrationsverlauf durch eine Spitzenkonzentration von etwa 30 μg L^{-1} (ETD) beziehungsweise 26 μg L^{-1} (MBT) auffiel. Alle Substanzen konnten vor dem Beprobungstermin 9. Juni 1998 bei allen Lysimetern in Maximalkonzentrationen von 0,5 bis 1,3 μg L^{-1} (ETD), 1,3 bis 4,3 μg L^{-1} (MBT), 0,2 μg L^{-1} (A-ETD) und bis 0,2 μg L^{-1} (A-MBT) nachgewiesen werden. In den Proben vom 9. Juni 1998 wiesen jedoch 4 Lysimeter (Nummer 813, 913, 914 und 915) Sickerwasserkonzentrationen von 47 bis 74 μg L^{-1} (ETD) und 30 bis 68 μg L^{-1} (MBT) auf, die im Laufe der folgenden 3 Monate langsam zurückgingen. Lysimeter 919 verhielt sich deutlich anders, indem es für ETD mit 2,0 μg L^{-1} die Maximalkonzentration an diesem Termin zeigte, für MBT mit 2,77 μg L^{-1} die Maximalkonzentration jedoch bereits 4 Beprobungen (2 Monate) früher aufwies. Lysimeter 918 nahm mit am Beprobungstermin 9. Juni 1998 erreichten Maximalkonzentrationen von 8,0 (ETD) und 8,9 μg L^{-1} (MBT) eine Mittelstellung ein. Die erreichten Maximalkonzentrationen für alle applizierten Substanzen sowie A-ETD und A-MBT sind mit dem Zeitpunkt ihres Auftretens, der zugehörigen Perkolatmenge und der sich daraus errechnenden Fracht in Bezug auf die jeweils applizierten Substanzmengen (Metabolite mit Molmassenkorrektur) in Tabelle 3.17 zusammengefaßt. Bei dem Beprobungstermin 9. Juni 1998 wurden, Wirkstoff und Metabolit jeweils zusammengenommen, bei den 4 Lysimetern mit den sehr hohen Sickerwasserkonzentrationen 0,4 bis 2,0 % (ETD) und 0,3 bis 1 % (MBT) der applizierten Wirkstoffmengen ausgetragen. Die Lysimeter 918 und 919 lieferten hingegen für beide Wirkstoffe nur 0,1 % und darunter.

Auffällig ist, daß sich die durch diese eine Probenahme dominierten Durchbruchskurven von ETD und MBT annähernd gleichen, sowohl im Konzentrationsbereich als auch im Kurvenverlauf. Mögliche Gründe werden in den folgenden Abschnitten unter Hinzunahme der Ergebnisse vom Standort IRA diskutiert.

Standort IRA. Im Gegensatz zum Standort MRZ zeigten nur 2 Lysimeter, Nummer 212 und 214, ihre ETD-Maximalkonzentrationen, 8,7 und 3,0 μg L^{-1}, am Beprobungstermin 9. Juni 1998 (Tabelle 3.18). Nur Lysimeter 214 zeigte hier seine MBT-Maximalkonzentration (1,7 μg L^{-1}). Der mittlere ETD-Konzentrationsverlauf zeigt dennoch an diesem Termin sein Maximum, das allerdings mit rund 2,8 μg L^{-1} um mehr als eine Größenordung unter dem der Lysimeter in MRZ lag. Die mittlere MBT-Durchbruchskurve ist mehrgipflig und erreicht ihr erstes Maximum mit einer Konzentration von 1,3 μg L^{-1} am

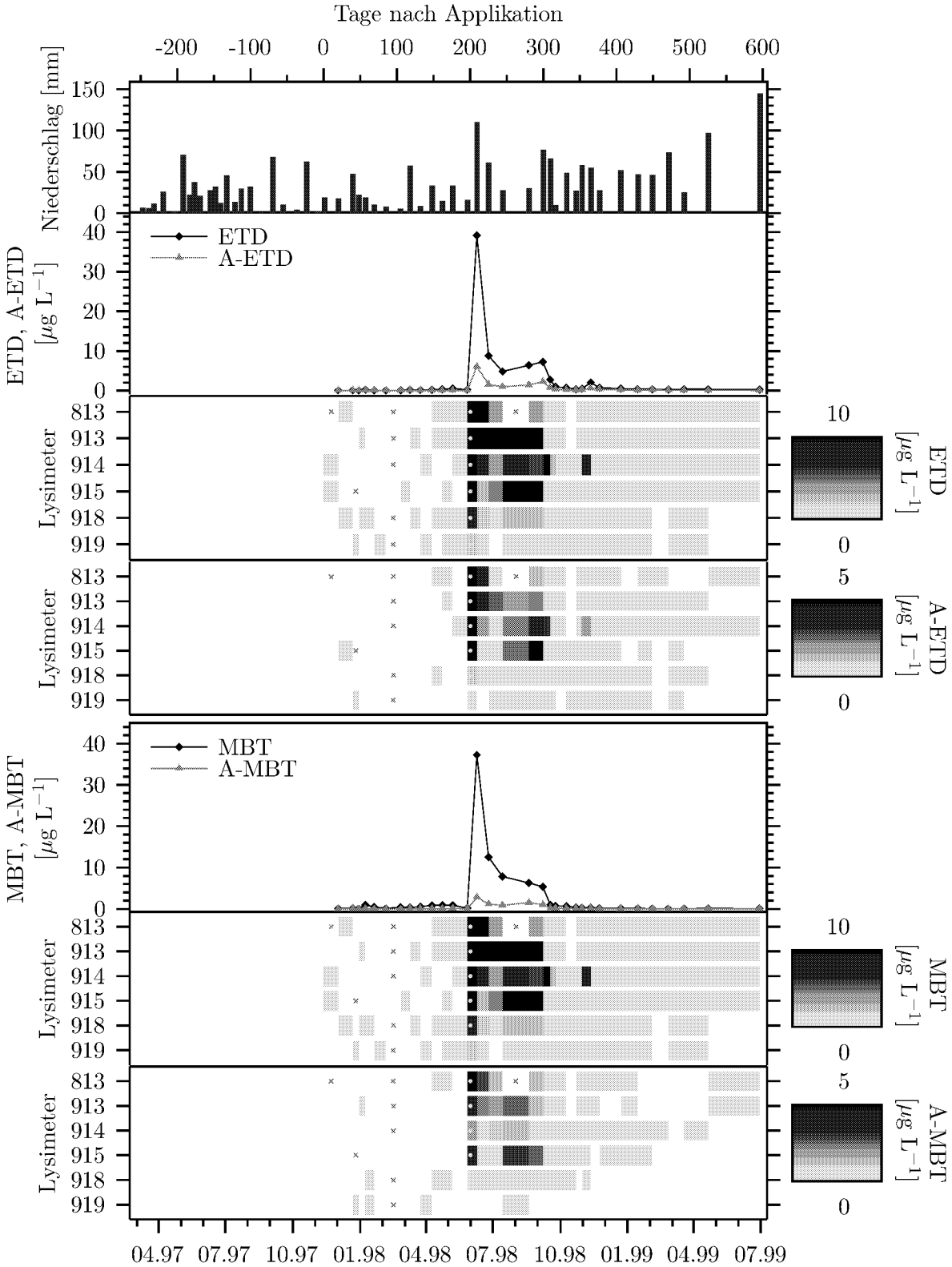


Abb. 3.40: Konzentrationsverläufe der Wirkstoffe und Metaboliten im Perkolat der Lysimeter am Standort MRZ. Von oben nach unten: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe für ETD und A-ETD. ETD- und A-ETD-Konzentrationsverläufe für die einzelnen Lysimeter. Mittlere Konzentrationsverläufe für MBT und A-MBT. MBT-und A-MBT-Konzentrationsverläufe für die einzelnen Lysimeter. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration, die Kreuze fehlende Meßwerte.

Tab. 3.17: Maximalkonzentrationen, Perkolatmenge am Probenahmetermin, an dem die Maximalkonzentration auftrat, und sich daraus errechnender prozentualer Austrag (in % der applizierten Menge) aller eingesetzten Substanzen im Perkolat der Lysimeter dieses Probenahmetermins am Standort MRZ.

		Lysimeter					
		813	913	914	915	918	919
ETD_{max}	[$\mu g\ L^{-1}$]	46,9	55,9	48,8	73,5	8,0	2,0
Perkolatmenge	[mm]	13,7	10,8	55,2	11,8	16,6	15,6
Austrag	[%]	0,52	0,39	1,55	0,48	0,09	0,02
Probenahmetermin		09.06.98	09.06.98	09.06.98	09.06.98	09.06.98	09.06.98
A-ETD_{max}	[$\mu g\ L^{-1}$]	6,5	6,7	12,7	9,1	1,0	0,4
Perkolatmenge	[mm]	13,7	10,8	55,2	11,8	16,6	46,6
Austrag	[%]	0,08	0,05	0,43	0,06	0,01	0,01
Probenahmetermin		09.06.98	09.06.98	09.06.98	09.06.98	09.06.98	11.11.98
MBT_{max}	[$\mu g\ L^{-1}$]	67,6	51,8	30,4	64,1	8,9	2,8
Perkolatmenge	[mm]	13,7	10,8	55,2	11,8	16,6	5,6
Austrag	[%]	0,53	0,32	0,92	0,44	0,08	0,01
Probenahmetermin		09.06.98	09.06.98	09.06.98	09.06.98	09.06.98	09.04.98
A-MBT_{max}	[$\mu g\ L^{-1}$]	7,0	3,4	1,7	4,2	0,8	0,09
Perkolatmenge	[mm]	13,7	10,8	55,2	11,8	0,4	5,6
Austrag	[%]	0,06	0,02	0,06	0,03	0,00	0,00
Probenahmetermin		09.06.98	09.06.98	09.06.98	09.06.98	19.08.98	09.04.98
DFB_{max}	[$mg\ L^{-1}$]	15,7	11,0	9,7	8,9	10,8	11,3
Perkolatmenge	[mm]	0,1	15,1	23,2	2,7	0,1	5,6
Austrag	[%]	0,03	2,68	3,63	0,39	0,02	1,04
Probenahmetermin		25.02.98	07.05.98	25.06.98	09.04.98	25.02.98	09.04.98
Br^-_{max}	[$mg\ L^{-1}$]	89,9	97,8	60,8	68,3	62,3	92,4
Perkolatmenge	[mm]	3,7	12,7	23,0	28,3	67,0	11,7
Austrag	[%]	1,13	4,18	4,73	6,68	14,21	3,61
Probenahmetermin		09.10.98	09.10.98	22.10.98	14.01.99	22.12.98	23.11.98
Gesamtaustrag							
ETD	[%]	0,76	0,97	2,91	0,74	0,26	0,14
MBT	[%]	0,96	0,80	1,45	0,80	0,25	0,05

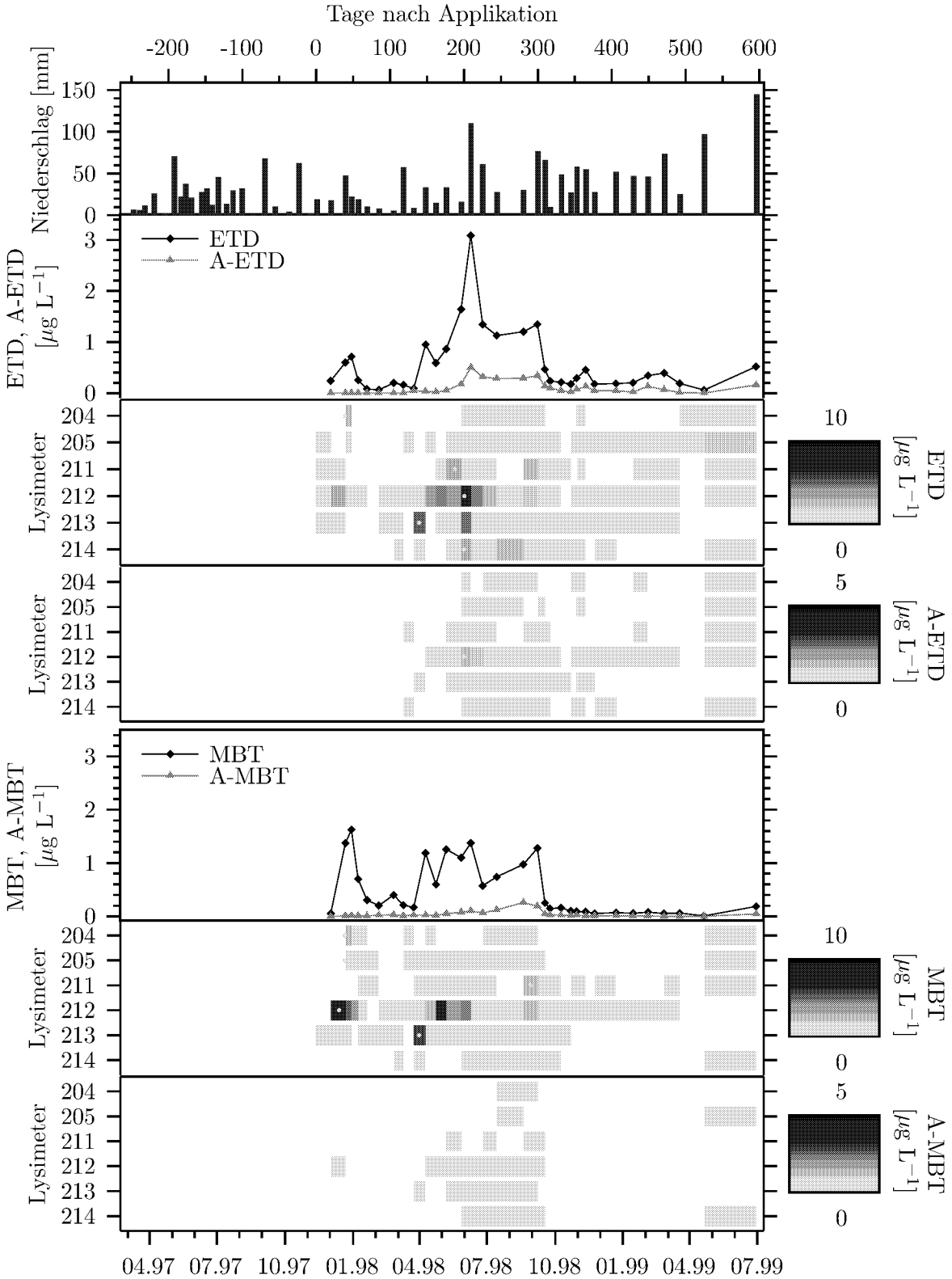


Abb. 3.41: Konzentrationsverläufe der Wirkstoffe und Metaboliten im Perkolat der Lysimeter am Standort IRA. Von oben nach unten: Niederschlag in den Beprobungsintervallen. Mittlere Konzentrationsverläufe für ETD und A-ETD. ETD- und A-ETD-Konzentrationsverläufe für die einzelnen Lysimeter. Mittlere Konzentrationsverläufe für MBT und A-MBT. MBT-und A-MBT-Konzentrationsverläufe für die einzelnen Lysimeter. Die Punkte markieren jeweils die Probe mit der Maximalkonzentration, die Kreuze fehlende Meßwerte.

Tab. 3.18: Maximalkonzentrationen, Perkolatmenge am Probenahmetermin, an dem die Maximalkonzentration auftrat, und sich daraus errechnender prozentualer Austrag (in % der applizierten Menge) aller eingesetzten Substanzen im Perkolat der Lysimeter dieses Probenahmetermins am Standort IRA (BG = Bestimmungsgrenze).

		Lysimeter					
		204	205	211	212	213	214
ETD_{max}	[$\mu g\ L^{-1}$]	2,7	2,0	3,0	8,7	5,1	3,0
Perkolatmenge	[mm]	25,8	23,0	1,0	45,0	6,8	28,4
Austrag	[%]	0,05	0,04	0,00	0,31	0,02	0,05
Probenahmetermin		30.12.97	29.06.99	27.05.98	09.06.98	09.04.98	09.06.98
A-ETD_{max}	[$\mu g\ L^{-1}$]	<BG	0,7	0,6	1,1	0,8	0,6
Perkolatmenge	[mm]	35,7	23,0	2,8	45,0	55,2	28,4
Austrag	[%]	0,00	0,01	0,00	0,04	0,03	0,01
Probenahmetermin		09.06.98	29.06.99	07.09.98	09.06.98	09.06.98	11.11.98
MBT_{max}	[$\mu g\ L^{-1}$]	2,7	1,9	2,8	8,0	5,9	1,7
Perkolatmenge	[mm]	25,8	27,0	2,8	23,4	6,8	28,4
Austrag	[%]	0,04	0,03	0,00	0,11	0,02	0,03
Probenahmetermin		30.12.97	30.12.97	07.09.98	22.12.97	09.04.98	09.06.98
A-MBT_{max}	[$\mu g\ L^{-1}$]	0,06	0,05	0,2	0,7	0,2	0,3
Perkolatmenge	[mm]	0,2	0,4	2,8	1,2	1,2	0,2
Austrag	[%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Probenahmetermin		19.08.98	19.08.98	07.09.98	19.08.98	19.08.98	19.08.98
DFB_{max}	[$mg\ L^{-1}$]	21,1	27,4	19,6	19,0	17,5	20,3
Perkolatmenge	[mm]	0,6	0,7	0,1	0,5	0,8	0,3
Austrag	[%]	0,20	0,31	0,03	0,15	0,23	0,10
Probenahmetermin		25.02.98	25.02.98	25.02.98	25.02.98	25.02.98	25.02.98
Br^-_{max}	[$mg\ L^{-1}$]	92,4	83,8	57,7	74,9	72,0	85,2
Perkolatmenge	[mm]	27,0	22,6	55,4	29,6	24,2	19,7
Austrag	[%]	7,56	5,75	9,80	6,80	5,35	5,14
Probenahmetermin		23.11.98	09.10.98	11.11.98	23.11.98	09.10.98	17.09.98
Gesamtaustrag							
ETD	[%]	0,10	0,12	0,07	0,62	0,27	0,14
MBT	[%]	0,06	0,07	0,07	0,46	0,09	0,07

3. Beprobungstermin, an dem auch die Lysimeter 204 und 205 mit 2,7 und 1,9 μg L^{-1} ihr jeweiliges Konzentrationsmaximum haben. Das Gesamtmaximum von 1,4 μg L^{-1} wurde am 18. Beprobungstermin (07.09.1998) erreicht.

In allen Lysimeterperkolaten wurden sowohl ETD als auch MBT sowie die Metabolite nachgewiesen. Für ETD bewegen sich die Maximalkonzentrationen zwischen 2,0 und 5,1 μg L^{-1}, für MBT zwischen 1,7 und 8,0 μg L^{-1}. Im Unterschied zur Lysimetergruppe MRZ waren die Maximalkonzentrationen circa eine Größenordnung geringer und traten nicht simultan auf. Im Gegensatz zu den Lysimetern am Standort MRZ waren die 4 Substanzen ETD, A-ETD, MBT und A-MBT über annähernd den gesamten Beobachtungszeitraum, insbesondere auch vor dem Beprobungstermin 9. Juni 1998, im Sickerwasser deutlich nachweisbar.

Vergleich Lysimeter MRZ — IRA. Der Vergleich der beiden Lysimetergruppen MRZ und IRA ist im wesentlichen ein Vergleich der Standortbedingungen, denn die Bodenmonolithen stammen alle aus der direkten Nachbarschaft des Feldstandortes. Der Vergleich auf der Basis der in den Abbildungen 3.40 und 3.41 visualisierten Konzentrationsverläufe bleibt unvollständig, solange die dazugehörigen Perkolatmengen nicht systematisch berücksichtigt werden, also auch Frachten miteinander verglichen werden. Ähnlich zu dem in Abbildung 3.35 vorgenommenen Vergleich der DFB- und Bromid-Durchbruchskurven wurden in Abbildung 3.42 die kumulierten Frachten von ETD und MBT, jeweils bezogen auf die applizierte Substanzmasse, gegen gebildetes Perkolat, ausgedrückt als Porenvolumen (siehe Tabelle 3.16), aufgetragen. Die Metabolite, in Konzentration und ausgetragener Masse ohnehin von geringerer Bedeutung, blieben hier unberücksichtigt.

Im Unterschied zu Abbildung 3.35 liegt in Abbildung 3.42 keine auch nur annähernd vollständige Durchbruchskurve vor, denn die kumulierten Austräge liegen bei unter 1 % und steigen am Ende des Beobachtungszeitraumes noch weiter an. Der kumulative Stoffaustrag der beiden Lysimetergruppen zeigte ein grundsätzlich ähnliches Verhalten, jedoch auf unterschiedlichen Niveaus (rund 0,8 % und 0,15 % der applizierten Substanzmenge an den Standorten MRZ und IRA): An beiden Standorten zeigte sich

Tab. 3.19: Mittlere in den verschiedenen Versuchsgliedern bestimmte Stoffausträge von ETD und MBT (applizierte Menge = 100 %) sowie deren mittlere Jahresmittelkonzentration für das 1. Versuchsjahr.

	Gesamtaustrag [%]		1. Jahresmittelkonzentration [μg L^{-1}]	
	ETD	MBT	ETD	MBT
Lysimeter MRZ	0,96	0,72	3,27	2,78
Lysimeter IRA	0,22	0,14	0,70	0,56
Beprobungsnester 0,4 m	0,026	0,0003	0,005	0,000
Beprobungsnester 1,2 m	0,030	0,008	0,139	0,046

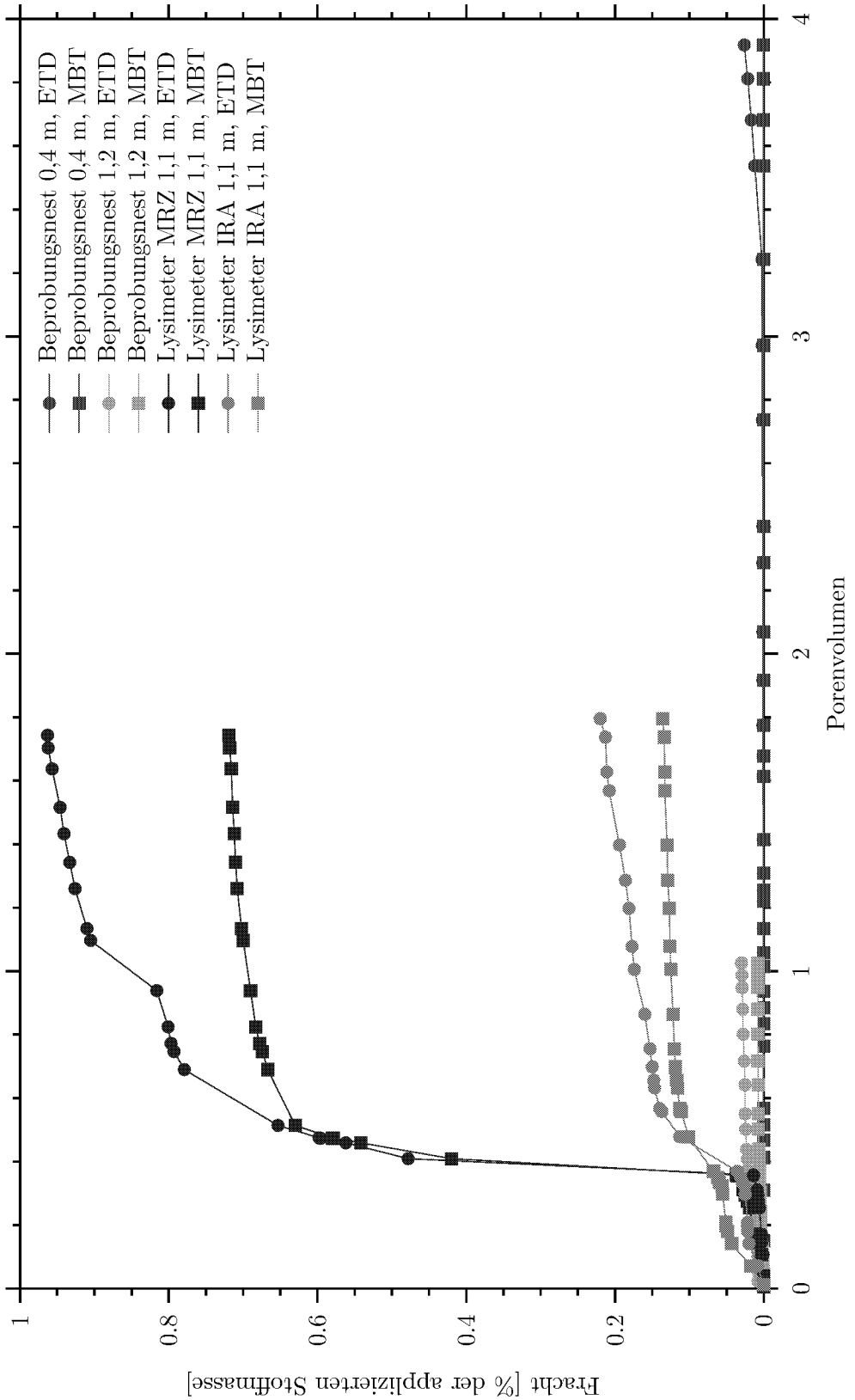


Abb. 3.42: Mittlere kumulative Fracht der beiden Tracer in Saugplatten und Lysimetern aufgetragen, gegen Sickerwassermenge in Porenvolumen.

ein deutlicher Anstieg der kumulierten Austräge beider Wirkstoffe, beginnend mit dem Beprobungstermin 09.06.1998. In den folgenden Beprobungen gingen die ausgetragenen Frachten wieder zurück. Für die stärker sorptive Substanz MBT sank der mittlere Austrag in der Folge wesentlich deutlicher als für ETD.

Die beobachteten Hauptausträge beider Lysimetergruppen erfolgten nach 0,41 Porenvolumen am Standort MRZ und 0,48 Porenvolumen am Standort IRA. Sie würden nach dem Kriterium von *Lennartz* (1997) (0,35 Porenvolumen, siehe Seite 8) also nicht als ‚präferentiell' klassifiziert werden. Da aber die beiden sehr unterschiedlich stark adsorbierenden Substanzen ETD und MBT ein weitgehend ähnliches Verhalten zeigten, kann die im Perkolat des Beprobungstermins 09.06.1998 und dreier folgender Beprobungen festgestellte Stoffverlagerung dennoch als ‚präferentiell' eingestuft werden.

Nach dem beobachteten Ereignis präferentiellen Flusses, das beide Wirkstoffe in vergleichbaren Mengen in 1,1 m Tiefe verlagerte, verhielten sich die Substanzen mit zunehmender Zeit immer stärker entsprechend ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften. ETD wurde nach dem Ereignis der präferentiellen Verlagerung stärker ausgetragen als MBT. Dies zeigt sich an den unterschiedlichen Steigungen der kumulativen Austräge von ETD und MBT an beiden Standorten.

Im Mittel wurden aus den 6 Lysimetern am Standort MRZ 0,96 % der applizierten ETD- und 0,72 % der applizierten MBT-Mengen mit dem Sickerwasser ausgetragen. Am Standort IRA waren es 0,22 (ETD) und 0,14 % (MBT). Diese Werte wurden zusammen mit den für das erste Versuchsjahr berechneten Jahresdurchschnittskonzentrationen (Standortmittel) von ETD und MBT in Tabelle 3.19 zusammengefaßt. Für die kumulierten Austräge der einzelnen Lysimeter jedes Standortes (siehe Tabellen 3.17 und 3.18) wurde ein zweiseitiger Zweistichproben t-Test mit der Annahme unterschiedlicher Varianzen für beide Standorte durchgeführt. Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % konnte auf Basis der ETD-Austräge nicht nachgewiesen werden, daß die Stichproben aus 2 Grundgesamtheiten stammen, die beiden Standorte beziehungsweise Lysimetergruppen also für Stofftransport unterschiedliche Bedingungen boten. Auf Basis der MBT-Austräge gelang dieser Nachweis. Mit diesen statistischen Mitteln ließ sich folglich keine verallgemeinerbare Aussage zu den Standorteinflüssen auf den Stofftransport von ETD und MBT der Lysimeter treffen.

Da in den mittleren Konzentrationsverläufen deutliche Unterschiede zwischen beiden Lysimetergruppen beobachtet wurden, wurden die Standortbedingungen, respektive die Niederschlagsaufzeichnungen, im Hinblick auf Ereignisse präferentiellen Fließens genauer untersucht. In der Literatur wird zum Auslösen von Ereignissen präferentiellen Fließens ein Niederschlag von 10 mm d^{-1} angenommen. Im Beprobungszeitraum 13. November 1997 bis 28. Mai 1998 wurden insgesamt 278 (MRZ) und 305 mm (IRA) Niederschlag (korrigierte Werte) mit jeweils 6 (MRZ) und 7 (IRA) Tagen mit Niederschlägen von $\geq$10 mm registriert (siehe Abbildung 3.14 auf Seite 94). Im darauf folgenden Beprobungszeitraum 28. Mai 1997 bis 9. Juni 1998 fielen an 3 (MRZ) und 6 (IRA) Tagen Niederschläge von $\geq$10 mm, insgesamt 87 (MRZ) und 99 mm (IRA). In diese Periode von ausnehmend hohen Niederschlägen fiel auch das Regenereignis mit der für beide Standorte höchsten Regendichte (siehe Abbildung 3.14) von 10,8 (MRZ) und 14,5 mm (IRA) in 10 min (6. Juni 1998), was zu einem Tagesniederschlag von 19,9 (MRZ) und 26,0 mm (IRA) beitrug. Obwohl seit der Applikation bereits ein halbes Jahr vergangen war und jeweils

mehrmals Tagesniederschläge von mehr als 10 mm nicht zu extremen Austrägen geführt hatten, kann davon ausgegangen werden, daß dieses Ausnahme-Niederschlagsereignis die Peakkonzentration in den Perkolaten der Lysimeter am Standort MRZ ausgelöst hat. Weshalb die Perkolate am Standort IRA dieses am Standort MRZ für ETD, MBT und ihre Metabolite in den meisten Lysimetern auftretende Austragsereignis nicht ebenfalls aufweisen, ließ sich anhand der Niederschläge nicht klären. Das Extremereignis hatte am Standort IRA eine höhere Niederschlagsdichte als am Standort MRZ und fast alle vorausgehenden, potentiell präferentiellen Fluß auslösenden Regenereignisse waren am Standort IRA ergiebiger.

Denkbar wäre eine Oberflächenerosion durch die zweifelsohne großen Regentropfen mit partikelgetragener Tiefenverlagerung in Makroporen. Weshalb jedoch in den Lysimetern am Standort MRZ eine Häufung von tiefen Makroporen aufgetreten sein sollte, bleibt unklar. Diesbezügliche Untersuchungen liegen nicht vor.

Eine weitere Hypothese wäre, daß die Substanzen am Standort IRA vor dem Ereignis durch die höheren Niederschläge insgesamt bereits weiter ins Bodenprofil eingewaschen waren, so daß bei dem erosiven Regenereignis oberflächlich geringere partikelgebundene Substanzmengen verfügbar waren. Indiz hierfür wären die durchgängig deutlich höheren Substanzkonzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter am Standort IRA *vor* dem Beprobungstermin 9. Juni 1998.

Die Bodenmonolithen befanden sich nicht in einem geschrumpften Zustand, wie dies bei Böden dieser Art als Austrocknungsphänomen bekannt ist. In diesem Falle hätte der Spalt zwischen geschrumpftem Boden und der Lysimeterwandung als große, artifizielle Makropore den Eintrag verusacht. Der fehlende Bewuchs (fehlende Transpiration) und die ergiebigen Regenfälle von 68 (MRZ) und 73,1 mm (IRA) in den 10 d vor dem Starkregenereignis hatten mit einer Bodenfeuchte in 0,2 m Tiefe von 35 % am 5. Juni 1998 für einen feuchten, also gequollenen Boden gesorgt.

Vergleich Saugplatten — Lysimeter

Der Vergleich der durch die beiden unterschiedlichen Beprobungssysteme Saugplatte und Lysimeter gemessenen Stoffausträge ist ebenfalls auf Basis von Konzentrationen (Abbildungen 3.36, 3.37, 3.38, 3.39, 3.40) oder Frachten (Abbildung 3.42) möglich. Der bei den Lysimetern bestehende Standortunterschied bezüglich des Auftretens von präferentiellem Fluß wurde durch die Ergebnisse der Perkolatanalysen der 30 Saugplatten in 1,2 m Tiefe nicht in diesem Ausmaß bestätigt. Lediglich der Konzentrationsverlauf beider Wirkstoffe (Abbildungen 3.36 und 3.37) im Perkolat von Saugplatte 35 zeigte ein lokales Maximum am Beprobungstermin 9. Juni 1998 (ETD: 1,28 μg L^{-1}, MBT: 0,47 μg L^{-1}). Alle anderen Saugplatten zeigten nur geringe oder keine Konzentrationen in den Perkolaten, so daß die mittleren Konzentrationsverläufe jeweils nur kleine Ausschläge anzeigten. Im weiteren Verlauf der Konzentrationskurven wurden in den Perkolaten der Lysimeter beider Standorte stets höhere Konzentrationen als in den Perkolaten der Saugplatten nachgewiesen. Dies zeigt sich auch deutlich in der Darstellung des kumulativen Austrages in Abbildung 3.42. Neben der bereits besprochenen deutlich geringeren Perkolatbildung in den Saugplatten gegenüber beiden Lysimetergruppen blieb auch der kumulative ETD- und MBT-Austrag der Saugplatten in 1,2 m Tiefe weit unter dem der Lysimeter (ETD:

0,03 %, MBT: 0,01 %). Jedoch zeigt sich in allen Systemen, Lysimeter einerseits und beide Saugplattentiefen andererseits, die zu erwartende Tendenz, daß ETD stärker ausgetragen wird als MBT. Aufgrund der großen Unterschiede in den $K_{f,oc}$-Werten (ETD: 28 L kg^{-1}, MBT: 630 L kg^{-1}, siehe Abschnitt 2.2.1 auf Seite 40) wäre allerdings auch ein größerer Unterschied in den kumulativen Austrägen zu erwarten gewesen.

3.4 Diskussion

Der umfassende Versuchsansatz, auf einem Versuchsfeld mit Lysimeter, Saugplattenanlage mit begehbarem Beprobungsschacht und Bodenproben die Versickerung von Pflanzenschutzmitteln zu beobachten sowie Bodenwassergehalt und Saugspannung zu messen, wurde unabhängig bereits von *Schneider et al.* (1992) entwickelt und publiziert. Das dortige Saugplattensystem — Angaben zum Unterdruckregime fehlen völlig — versagte jedoch *de facto*, da es keine zur Analyse ausreichenden Probenvolumina generierte. Der Versuchsansatz der FELS-Studie ist durch die Anzahl an Meßsonden, das Konzept ihres Einbaus und den parallelen Einsatz eines konservativen Tracers deutlich umfangreicher, ließ jedoch den Aspekt der Grundwasserbeprobung wegen des sehr großen Flurabstandes außer Betracht.

Die in der FELS-Studie durchgeführten Lysimeterexperimente wurden nach einem weitgehend standardisierten Verfahren durchgeführt und bereits ausführlich dargestellt (*Wüstemeyer*, 2000). Die Diskussion dieses Kapitels behandelt deshalb schwerpunktmäßig den experimentellen Ansatz des Feldversuches sowie den Vergleich der Ergebnisse zwischen Feldversuch und Lysimeter.

3.4.1 Experimenteller Ansatz des Feldversuchs

In Abschnitt 1.3.3 wurde bereits ein Querschnitt der veröffentlichten Feldversuche vorgestellt, woraus in Abschnitt 1.3.4 Anforderungen an eine durchzuführende Feldstudie abgeleitet wurden, um unter möglichst realistischen Bedingungen Stofftransport messen und Stofftransportprozesse identifizieren zu können:

- Um die Feldskala zu repräsentieren, war mit 1,1 ha eine ausreichende Größe der Versuchsfläche gegeben.
- Der Versuch wurde ausschließlich unter natürlichem Niederschlag durchgeführt. Beregnung ist in der Region nur zu Gemüsekulturen üblich. Die Nettoinfiltrationsrate war durch den fehlenden Bewuchs dennoch sicher höher als auf benachbarten Schlägen.
- Der Versuch wurde ohne Bewuchs durchgeführt, da der Schwerpunkt der Fragestellung zu Lasten der Realitätsnähe auf prozeßorientierte Messungen von Wasser- und Stofftransport gelegt wurde.
- Der Feldstandort wurde, auch unter Hinzunahme anderer Arbeiten, genau charakterisiert (Bodenanalysen, Höhenmodell, hydraulische Funktionen, Witterung). Zusätzliche Information zur räumliche Heterogenität von Bodentextur, Bodendichte und C_{org}-Gehalten wären für weitere Auswertungen sicher hilfreich.

- Es wurden zu zwei für die landwirtschaftliche Praxis relevanten Applikationszeitpunkten mehrere, sich in ihren Eigenschaften unterscheidende Substanzen eingesetzt. Zur Hauptapplikation (Herbst) wurden 2 unterschiedlich stark an Boden sorbierende Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, ETD und MBT, sowie der konservative Tracer Bromid ausgebracht, zum Vorversuch (Frühjahr) der anionische, offensichtlich einem langsamen Bodenabbau unterliegende und somit nicht konservative Tracer 2,6-Difluorbenzoesäure.

- Abbau und Sorption der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe im Versuchsboden wurden in Laborversuchen untersucht.

- Auf der undrainierten Feldfläche wurden sowohl Durchbruchskurven (Saugplatten in 2 Tiefen) als auch Konzentrations-Tiefenprofile (Bodenproben) der applizierten Substanzen gemessen. In dieser Arbeit werden nur die Durchbruchskurven betrachtet, die jedoch nur eine Teilfläche von circa 0,03 ha repräsentieren. Es wurden an mehreren Terminen je 33 Bodenproben, verteilt über das Versuchsfeld, genommen. Die Ergebnisse wurden an anderer Stelle veröffentlicht (*Kaiser*, 2002). Auf Konzentrationsmessungen im Grundwasser wurde aufgrund des großen Flurabstandes und der zu erwartenden langen Transportzeit verzichtet.

- Die *in situ* Charakterisierung des Wasserhaushaltes wurde durch 102 entlang eines circa 10 m langen Transsektes in verschiedenen Tiefen installierte TDR-Sonden, durch 30 in den Beprobungsnestern eingebauten Tensiometer sowie durch *in situ* Messung von Witterungsdaten gewährleistet.

- Die Bodenwassercharakteristik und ihre Heterogenität wurde von *Reinken* (2000a) bestimmt, der auch Bodenfärbeversuche und einzelne röntgentomographische Untersuchungen (*Reinken et al.*, 1995a,b) durchführte. Messungen mittels Georadar wurden einmalig von *Vereecken* (1999) vorgenommen. Es konnten keine Strukturen identifiziert werden.

Die in Abschnitt 1.3.4 erarbeiteten Vorgaben sind in der Anlage des Versuches berücksichtigt. Eine bisher noch nicht fest eingeplante, tiefe Bodenprobenahme bis zum Grundwasserspiegel würde die gewonnenen Daten wertvoll ergänzen.

3.4.2 Konzept Saugplatte

Saugsonden — Perkolatsammler

Saugsonden, insbesondere Saugkerzen, werden häufig zur Beprobung von Bodenlösung verwendet. Einen Überblick über Vor- und Nachteile sowie Hinweise zum Umgang gibt *Wilson* (1995), der als Geräte zur Beprobung des Wassers ungesättigten Bodens Saugsonden und Perkolatsammler anführt. Typischerweise werden Saugsonden intermittierend mit einem gegenüber der Saugspannung des Bodens deutlich erhöhten, konstanten oder mit zunehmendem Probenvolumen abnehmenden Unterdruck beaufschlagt, der eine Stunde bis mehrere Tage aufrechterhalten wird. Im Gegensatz zu Perkolatsammlern („pan

lysimeter"), die nur das tatsächlich versickernde Wasser beproben, dabei aber eine wassergesättigte Bodenschicht oberhalb der installierten Sperrschicht („pan") erfordern, beproben Saugkerzen das Wasser des sie umgebenden Bodenvolumens ungeachtet der Tatsache, ob dieses Wasser mobil oder immobil ist oder ob dieser Bodenbereich einen präferentiellen Fließweg enthält oder gar nicht am Wasserfluß teilnimmt.

Ergebnisse von Saugkerzenexperimenten sind nicht leicht zu interpretieren: Selbst bei kontinuierlich betriebenen Saugkerzen steht die Menge gewonnener Bodenlösung in keiner Beziehung zur Menge perkolierenden Bodenwassers (*van der Ploeg und Beese*, 1977). In einem Lysimeter mit je einer Saugkerze in 3 Tiefen gemessene Bodenwasserkonzentrationen („resident concentrations") waren nicht zur Vorhersage der Sickerwasserkonzentrationen („flux concentrations") geeignet (*Rupp et al.*, 1996). Ähnliches berichteten *Caron et al.* (1999) für 3 „pan lysimeter" in einem sandigen Lehm und *Kim und Feyen* (2000) in Bodensäulenexperimenten mit deutlich strukturiertem, schluffigen Lehm. Anhand von vergleichenden Tensiometermessungen in einem schluffig-tonigen Lehm konnten *Hendrickx et al.* (1994) zeigen, daß erst große Keramikkerzen ab circa 90 cm^2 Oberfläche mit einem annähernd repräsentativen Bodenvolumen in Kontakt kommen und somit für Tensiometer und Saugkerzen oft zu kleine Kerzen verwendet werden.

Um Stofftransportphänomene zu untersuchen, stellen deshalb die Perkolatsammler das geeignetere Beprobungssystem dar, da sie das tatsächlich transportierte Wasser beproben. Sie haben den Nachteil, daß sie in offenen Systemen wie dem ungestörten Feldboden in Phasen, in denen der Wasserfluß sehr langsam ist, kein Perkolat liefern.

Saugplatte: „Tension Percolation Sampler"

Das in dieser Arbeit verwendete Konzept der Saugplatte mit kontinuierlich anliegendem Unterdruck in der Höhe des im Boden gemessenen Tensiometerpotentials beziehungsweise Saugspannung ist ein Perkolatsammler, der in trockenen wie in feuchten Perioden auftretendes Sickerwasser beproben kann (vorgeschlagener Fachbegriff: „Tension Percolation Sampler" , TPS). Im Idealfall ist — im Gegensatz zu „pan lysimeters", die eine artifizielle Stauschicht bilden — oberhalb der Beprobungsfläche nicht festzustellen, daß die Saugplatte existiert. Der natürliche Wasserfluß wird auf diese Weise geringstmöglich beeinflußt. Nachteile der gewählten Ausführung sind der extrem hohe Installationsaufwand und die für sehr schnelle Fließvorgänge etwas zu geringe Leitfähigkeit der gewählten Keramik. Für zukünftige Installationen wäre eine Keramik mit einem niedrigeren Lufteintrittspunkt und dementsprechend höherer Leitfähigkeit vorzuziehen. Auch andere poröse Materialien (Folien, Kunststoffe, Sinterstahl) sollten geprüft werden.

Repräsentativität der Beprobung

Die Fläche der gewählten Saugplatten ist gegenüber einem typischen „pan lysimeter" (*Wilson*, 1995) etwa halb so groß. Durch den nach den Seiten offenen Charakter des Beprobungssystems und die Art der Installation ist nicht klar, welche Querschnittsfläche des Bodens exakt beprobt wird. Auch die Heterogenität des Bodens —aus 3 Punktmessungen der Bodensaugspannung wurde ein Unterdruck geregelt, der an 6 Saugplatten anlag— hat sicher dazu geführt, daß der eingeregelte Beprobungsunterdruck nicht exakt

den Erfordernissen an jeder einzelnen Saugplatte entsprach. Um die geringe Leitfähigkeit der Keramik, die wahrscheinlich im Versuchsverlauf generell weiter absinkt, zu kompensieren, haben *Lentz und Kincaid* (2003) für prinzipiell ähnlich gestaltete „soil water percolation samplers“ in einem schluffigem Lehmboden ein erforderliches Verhältnis von angelegtem Unterdruck zur Saugspannung von 1.44 ermittelt, während in der vorliegenden Arbeit jenseits von 30 hPa Saugspannung ein Verhältnis von 1 verwendet wurde. Deshalb kann man von dem System keine exakte Quantifizierung des Wasser- und Stoffflusses in einem Feldboden erwarten, wie es im geschlossenen System Lysimeter gegeben ist. Andererseits ist es zur Charakterisierung von Versickerungsprozessen in Feldböden die beste verfügbare Technik. Eine über eine ausreichende Anzahl an Wiederholungen gemittelte Durchbruchskurve —es wurden 30 Saugplatten je Beprobungstiefe eingesetzt, was einem Beprobungsquerschnitt von circa 1,7 m^2 entspricht— sollte jedoch eine gute Abschätzung für die Stofftransportprozesse im Feldboden liefern.

Unter Pflanzenbewuchs, das haben Tensiometermessungen auf der Versuchsfläche im Frühsommer 1996 (vor Versuchsbeginn) gezeigt, ist jedoch mit deutlich höheren und heterogeneren Saugspannungen im Boden zu rechnen. Außerdem würden sich auf den Saugplatten Wurzelmatten bilden, so daß das Saugplattensystem für flache Beprobungstiefen mit zu erwartender hoher Wurzeldichte ungeeignet wäre.

3.4.3 Wasserhaushalt des Standortes

Witterung und Boden

Die Meßwerte der beiden Klimastationen wurden aufwendig korrigiert, so daß ein annähernd vollständiger Datensatz der wichtigsten Klimaparameter in 10-minütiger Auflösung bereitsteht. Die hohen Anteile nachträglich aus den Daten der jeweils anderen Wetterstationen abgeleiteter Daten für die Luftfeuchte (siehe Tabelle 3.7 auf Seite 84) sind auf die Wahl empfindlicher Sensoren (Psychrometer) in Verbindung mit immer wieder auftretenden elektrischen Kontaktproblemen und einer fehlenden Fehlerkorrektur der Primärdaten im Datenlogger zurückzuführen. Dennoch ist ein ähnlicher Datensatz in Verbindung mit einem Stofftransport-Feldexperiment und bodenhydraulischen Meßdaten nicht bekannt. Insbesondere wird der bekannte Meßfehler von Niederschlagsmeßwerten in der Literatur zu Wasser- und Stofftransport nicht berücksichtigt.

Der Niederschlag über die annähernd 3 Jahre Niederschlagsaufzeichnung bei ASS lag 5,6 % über dem langjährigen Mittel. Trotz Korrektur der Niederschlagsmeßwerte differierten die Niederschlagssummen der beiden Standorte um 6,8 %. Die Evaporation von der Bodenoberfläche wurde mit 5 Methoden berechnet. Zur Beschreibung der tatsächlichen Evaporation erschien das Modell Beklima am geeignetsten. Sie betrug für MRZ und IRA 64 und 67 % (gemessen) oder 60 und 49 % (Simulation mit Beklima). Die Simulation mit Beklima lieferte eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Daten. Die Ergebnisse wurden auch für den Standort IRA trotz der deutlichen Abweichung in der Schätzung für den Standort IRA zugrundegelegt, denn auf Einzelwertbasis wurden die geringsten Abweichungsquadrate erreicht. Da die gewogenen Lysimeter die höchsten Verdunstungsraten aufwiesen, ist ein bautechnisch bedingter Meßfehler hier nicht auszuschließen. Beklima lieferte für die Lysimeterstation IRA exakt denselben

Anteil Verdunstung wie in einem mehrjährigen Lysimeterversuch ohne Bewuchs einer anderen Lysimeterstation (49 %), weshalb diesen Werten Vertrauen geschenkt wurde.

Im Bodenwassergehalt konnten keine Unterschiede zwischen den beiden mit TDR-Sonden ausgerüsteten Lysimetern an den Standorten MRZ und IRA und dem Feld (Trench) festgestellt werden. Die mittleren Boden- und Lufttemperaturen waren konsistent am Standort IRA circa 1 °C höher als am Standort MRZ (9,9 °C), wie schon von *Pütz* (1993) festgestellt.

Sickerwasser

Im Widerspruch zu der für Saugkerzen geltenden Feststellung, daß aus den gewonnenen Probenmengen kein Rückschluß auf Sickerwassermengen möglich sei (*van der Ploeg und Beese*, 1977), wurden die Perkolatmengen der Saugplatten sehr wohl quantitativ ausgewertet, wenn auch in dem Bewußtsein, daß das offene System unter Umständen nur semiquantitative Ergebnisse liefern könnte. Aufschluß hierüber sollte die Wiederfindung des konservativen Tracers Bromid liefern. Wenn die mittlere Gesamtwiederfindungsrate im Bereich von 100 % läge, könnte man in erster Näherung annehmen, daß auch an jedem einzelnen Beprobungstermin eine quantitativ korrekte Probenahme stattgefunden hat. Die Bromid-Wiederfindung in 0,4 m Beprobungstiefe lag bei 139 %, in 1,2 m Tiefe bei 72 % (Durchbruchskurve noch unvollständig). Die Frage muß an dem vollständigen Datensatz noch überprüft werden. In der weiteren Diskussion wird allerdings davon ausgegangen, daß die Beprobung die Sickerwasserbewegung im Boden im Durchschnitt richtig erfaßt hat. Ein Indiz hierfür ist auch, daß sich aus der Summe der Evaporation und des im Mittel gebildeten Perkolats eine Niederschlags-Wiederfindung von 96 % (gemessene Evaporation) und 92 % (simulierte Evaporation) ergibt. Bei der gleichen Betrachtung für die Lysimeter ergaben sich Wiederfindungen von 108 % (gemessene Evaporation) und 104 % (simulierte Evaporation) am Standort MRZ sowie 109 % (gemessene Evaporation) und 91 % (simulierte Evaporation) am Standort IRA. Hier zeigt sich, daß die wägbaren Lysimeter, anhand derer die Verdunstung berechnet wurde, eine deutlich höhere Verdunstung anzeigten als der Durchschnitt der Lysimeter, denn für die gemessene Evaporation wären 100 % Niederschlags-Wiederfindung zu erwarten gewesen.

Unterschiede: Saugplatte — Lysimeter. Der bestehende erhebliche Unterschied in der Perkolatbildung bei gleichzeitig hoher Wiederfindung des konservativen Tracers muß nach Abschluß der FELS-Studie erneut genauer analysiert werden. Entweder ist die Evaporation durch Lysimeterrand, den die Lysimeter umgebenden Zaun oder andere Ursachen im Lysimeter tatsächlich geringer als auf dem freien Feld, oder die hohe Wiederfindung des Tracers im Saugplattensystem ist ein Artefakt. Das Saugplattensystem ist in seiner Funktionsweise auf abwärts gerichteten Wassertransport ausgelegt. Ein Saugplattensystem, das den Bodenwasserfluß minimal beeinflußt, müßte in Phasen aufsteigender Wasserbewegung in der Lage sein, wieder Bodenlösung oder zumindest Wasser abzugeben, um die gedachten Strömungslinien des Bodenwassers parallel zu halten. Diese in der Planungsphase ernsthaft diskutierte Idee wurde aufgrund zu großen technischen Aufwandes und anderweitig notwendiger Kompromisse verworfen. Wenn der Bromid-

beziehungsweise der DFB-Peak die Tiefe 0,4 m mehrfach abwechselnd mit aufsteigendem und absteigendem Wasserfluß passiert hat, ist davon auszugehen, daß er von der Saugplatte durch lateralen Austausch mehrfach beprobt wurde. Aus Abbildung 3.20 (siehe Seite 114) geht hervor, daß zwischen den Tiefen 0,4 m und 1,2 m in den Jahren 1997 und 1998 jeweils im Frühjahr und Sommer in einigen Zeiträumen (Saugspannungsdifferenz (0,4 m - 1,2 m) >80 cm WS) aufwärtsgerichtete Wasserbewegung herrschte. Zwischen der Tiefe 0,4 m und der Bodenoberfläche ist mit einer wesentlich häufigeren aufwärtsgerichteten Wasserbewegung zu rechnen, was sich jedoch mangels eingebauter Meßfühler nicht mit Meßwerten belegen läßt. Auch die sägezahnförmige Abnahme der DFB- und Bromid-Konzentration in 0,4 m Tiefe könnte auf einen Effekt aufsteigender Bodenwasserbewegung hindeuten.

Ein weiteres Problem der Beeinflussung der Meßergebnisse durch die Saugplatte ist, inwiefern das bloße Vorhandensein oder die Sickerwasserentnahme der Saugplatten in 0,4 m Tiefe den Wasserfluß beeinflussen, der von den Saugplatten in 1,2 m Tiefe beprobt wird. Aufgrund der in 0,4 m Beprobungstiefe mit im Mittel 636 mm um 20 % höheren Perkolatbildung ließe sich ein Einfluß erwarten. Die 6 Saugplatten jeder Beprobungstiefe nehmen auf der ringförmigen Fläche um das Beprobungsnest, auf der sie angeordnet sind (0,7 m Abstand von der Nestwand, 0,266 m Saugplattendurchmesser), circa 12 % der Fläche ein.

Diese beiden Probleme können mit den in dieser Arbeit verwendeten Mitteln nicht gelöst werden und sollten mit einer 2- oder 3-dimensionalen Simulation des Wasser- und Stofftransportes betrachtet werden.

Mittlere Perkolatmenge — Einzelverläufe. Wie aus den Abbildungen 3.24 (siehe Seite 121) und 3.25 (siehe Seite 122) sowie 3.26 (siehe Seite 124) und 3.27 (siehe Seite 125) klar hervorgeht, wiesen die einzelnen Saugplatten und Lysimeter sowohl bei jedem einzelnen Beprobungstermin als auch in der kumulativen Betrachtung deutliche Unterschiede in der Perkolatbildung auf. Die Variabilität ist bei den Saugplatten deutlich größer als bei den Lysimetern (siehe Abbildung 3.28 auf Seite 126), ein Effekt, der aufgrund der unterschiedlichen Größe der Beprobungsquerschnitte zu erwarten war. Die kumulierte Perkolatbildung war normalverteilt. In der vorliegenden Arbeit werden diese Einzelverläufe lediglich deskriptiv, nicht jedoch quantitativ behandelt, denn für die für diese Arbeit durchgeführten eindimensionalen Simulationen können nur die mittleren Perkolatbildungsverläufe als Vergleich dienen. In der weiteren Auswertung der Studie war der Einsatz mehrdimensionaler Simulationsmodelle unter Berücksichtigung der Heterogenität in den hydraulischen Funktionen vorgesehen, der weiteren Aufschluß liefern kann, ob sich das Ausmaß der Variabilität in der Perkolatgewinnung abbilden läßt.

3.4.4 Stofftransport

Wassertracer

Die Einzeldurchbruchskurven in den Saugplatten zeigen alle aus der Literatur bekannten Eigenschaften: Es gibt mehrgipflige Durchbruchskurven (zum Beispiel bei DFB (Abbildung 3.29 auf Seite 128): Saugplatten 52 bis 54) mit einem zum Teil sehr frühen ersten

Peak (Saugplatte 54), echte Einzelereignisse präferentiellen Flusses (Saugplatten 31, 37 und 44, DFB: Abbildung 3.29 und Bromid: Abbildung 3.30 auf den Seiten 128 und 129), sehr breite und niedrige Kurven (DFB: Saugplatte 38) und relativ symmetrische Peaks (Bromid: Saugplatte 54 und DFB: Saugplatte 30). Weiterhin zeigt sich durch die in den verschiedenen Einzelkurven sehr unterschiedlichen Massenwiederfindungsraten, daß eine horizontale Stoffumverteilung stattgefunden hat, wie dies auch *Biggar und Nielsen* (1976), *Butters et al.* (1989), *Roth et al.* (1991), *Holden et al.* (1995), *Flury et al.* (1995), *Jene* (1998b), *Wessolek et al.* (2000) und andere Autoren in ihren Versuchen festgestellt haben. Die meisten Peaks sind asymmetrisch mit einem ausgeprägten Tailing, wie auch die mittleren Kurven für 0,4 m und —soweit sich das aus der unvollständigen Durchbruchskurve erwarten läßt— auch für 1,2 m Beprobungstiefe. Bei DFB zeigte sich in der mittleren Kurve im Gegensatz zur Bromid-Kurve, daß ein Teil der Stofffront in 0,4 m Beprobungstiefe ab etwa 100 d nach Applikation dem Hauptpeak (ab circa 300 d nach Applikation) vorauseilt. Ein Zusammenhang mit dem Applikationstermin ist wahrscheinlich, da in den 3 Frühjahrsmonaten nach DFB-Applikation einige sehr ergiebige Regenereignisse niedergingen (siehe Abbildung 3.14 auf Seite 94), davon ein Ereignis mit über 30 mm d^{-1} direkt nach einer Trockenperiode. Wie *Kung et al.* (2000b,a) zeigen konnten, ist eine präferentielle Verlagerung umso wahrscheinlicher, je wassergesättigter der Oberboden wird. Nach der Bromid-Applikation konnte die Substanz durch eine Reihe kleinerer Niederschlagsereignisse und geringe Evaporation gleichmäßig in die Bodenmatrix eindringen und zeigte in 0,4 m Beprobungstiefe keine vorauseilende Stofffront. Ähnliches läßt sich in abgeschwächter Form in 1,2 m Beprobungstiefe beobachten. Der direkte Vergleich der Bromid- und DFB-Durchbruchskurve ist im oberen Teil von Abbildung 3.30 (siehe Seite 129) möglich.

Hierzu im Widerspruch stehen scheinbar die Ergebnisse der Lysimeter: DFB zeigt wie in den Proben der Saugplatten an beiden Standorten einen frühen Stoffpuls ab rund 100 d nach Applikation. Der DFB-Hauptpeak beginnt allerdings erst bei etwa 220 d nach Applikation. Bei Bromid beginnt der Hauptpeak dagegen bei beiden Lysimetergruppen ab circa 100 d nach Applikation, der Konzentrationsanstieg wird aber bei 280 bis 300 d nach Applikation durch einen Konzentrationsabfall unterbrochen. Dieser Konzentrationsabfall fiel in eine Phase sommerlicher Trockenheit und damit verbundenen, sehr geringen Sickerwasseranfalls.

Das mittlere Verhalten von Bromid zeigt in 0,4 m Beprobungstiefe einen Massenschwerpunkt bei 1,45 Porenvolumen, in 1,2 m 1 Porenvolumen (siehe Abbildung 3.35 auf Seite 138). Diese Darstellung ist jedoch unter Umständen verzerrt, da die Kurven auf ihre jeweilige Wiederfindungsrate normiert wurden. Wie bereits oben besprochen, ist es noch nicht klar, wie die Sickerwasserbildung und die Wiederfindungsraten quantitativ zu bewerten sind, und deshalb auch, ob eine auf die Sickerwassermenge normierte Darstellung für die Ergebnisse der Saugplatten zulässig ist. Bei beiden Lysimetergruppen liegt der Bromid-Massenschwerpunkt —bei einem konservativen Tracer würde man ihn bei 1 Porenvolumen erwarten— zwischen 1 und 1,1 Porenvolumen. Bromid zeigt also in den Lysimetern ein ideales Verhalten.

Die DFB-Massenschwerpunkte sind aufgrund des zu vermutenden Abbaus sehr schwierig zu interpretieren, bringen derzeit also keine zusätzlichen Aussagen.

Wirkstoffe

Bei beiden Wirkstoffen war ein sehr früher Konzentrationspeak in den Perkolaten der Saugplatten in 1,2 m Tiefe während der ersten 3 Beprobungstermine (13.11.-30.12.1997, rund 7 Wochen) festzustellen, der in 0,4 m Tiefe dagegen nicht (ETD) beziehungsweise wenig ausgeprägt (MBT) war (Abbildungen 3.36 und 3.37 auf den Seiten 140 und 142). In den Durchbruchskurven der Lysimeter (Abbildungen 3.40 und 3.41 auf den Seiten 148 und 150) zeigten sich diese frühen Konzentrationen bei der Mehrzahl der Lysimeter (MRZ: 813, 914, 915, 918; IRA: 204, 205, 211, 212, 213). Dies ist in den Abbildungen aufgrund der Farbskalierung bis 10 μg L^{-1} nicht eindeutig zu erkennen, kann aber bei *Wüstemeyer* (2000) in den Abbildungen 51, 52, 54 und 55 etwas besser nachvollzogen werden. Aufgrund der systemimmanenten Spezifität der verwendeten LC-MS/MS-Analytik konnte man davon ausgehen, daß die Analysenergebnisse keine analytischen Artefakte waren.

Bei der Betrachtung der kumulativen Stroffausträge bei den ersten Beprobungen führten die Lysimeter am Standort IRA mit einem MBT-Austrag von circa 0,05 %, bevor die Lysimetergruppe MRZ — ausgelöst durch das bereits ausgiebig analysierte Ereignis präferentiellen Flusses am Beprobungstermin 09.06.1998 — Spitzenausträge von 0,8 bis 1 % (ETD) und 0,6 bis 0,7 % (MBT) lieferte.

Unter der Annahme eines konvektiv dispersiven Stofftransportes betragen die überschlägig berechneten Retardationsfaktoren (siehe Gleichung 1.9 [1]) 1,8 und 19,9 für ETD und MBT mit den Sorptionskoeffizienten aus den Batchexperimenten sowie 9,1 für ETD mit dem mittleren, invers geschätzten Sorptionskoeffizienten aus den Bodensäulen (siehe Abschnitt 2.2.2). Hierbei wurde der K_d-Wert (Annahme: lineare Isotherme) zum Zweck der Überschlagsrechnung gleich dem K_f-Wert (Freundlich-Isotherme) gesetzt. Der Massenschwerpunkt der Durchbruchskurve der Wirkstoffe wäre hiernach für ETD bei rund 1,8 (Adsorptions-K_f aus Batchversuch) oder 9,1 (Adsorptions-K_f aus Säulenversuch) und für MBT bei rund 20 Porenvolumen zu erwarten. Bessere Abschätzungen werden die Simulationen in Abschnitt 4.5 liefern.

Betrachtet man nun die Wirkstoffausträge vor rund einem Porenvolumen pauschal als Ergebnis präferentiellen Stofftransportes, dann liegen die gemessenen Austräge im Rahmen der aus der Literatur bekannten Stofffrachten von <0,1 bis 1 % (*Flury* (1996), siehe Abbildung 3.42 auf Seite 153). Ab 1-2 Porenvolumen wäre auf Basis der überschlägig berechneten Retardationsfaktoren mit einem Anstieg der ETD-Konzentration zu rechnen. Für ETD deutet sich dieser Konzentrationsanstieg ab circa 3,5 Porenvolumen in den Saugplatten in 0,4 m Beprobungstiefe an. Die anderen Beprobungssysteme erreichten im Beobachtungszeitraum Perkolatmengen von rund 1,8 (Lysimeter) und 1,05 Porenvolumen (Saugplatten in 1,2 m Tiefe).

Beim Vergleich der Ergebnisse der Saugplatten mit denen der Lysimeter fällt auf, daß der Konzentrationsverlauf in den Perkolaten zwar qualitativ vergleichbar war, jedoch der Stoffaustrag quantitativ deutlich niedriger ausfiel. Hierfür wurden mögliche Gründe erörtert: Zum einen ist das Saugplattensystem aufgrund der begrenzten hydraulischen Leitfähigkeit unter Umständen nicht in der Lage, das bei sehr schnellen Prozessen in die

[1] mit $\rho_s \approx 1,55$ (Tabelle 1.1), $\theta = 0,324$ (Tabelle 3.16), mittlere K_d-Werte für das Gesamtprofil: $K_{d,ETD_{\text{Batch}}} = 0,173$, $K_{d,MBT} = 3,94$, $K_{d,ETD_{\text{Säulen}}} = 1,70$

Tiefe transportierte Wasser schnell und quantitativ aufzufangen. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß die Wirkstoffe an Bestandteile des gelösten organischen Kohlenstoffs der beprobten Bodenlösung adsorbierten, die ihrerseits beim Durchtritt durch die keramischen Platten an der Keramik adsorbiert worden waren und sich dort anreicherten. Dies hätte eine Verzögerung des Durchbruchs von ETD und MBT in die Sammelflaschen zur Folge gehabt.

Weiterhin ist auffällig, daß es wenig Anzeichen für präferentiellen Fluß in den Ergebnissen der Saugplatten in 0,4 m Tiefe gab. Eine schlüssige Erklärung gibt es hierfür nicht, allerdings ist diese Aussage aufgrund großer Datenlücken weniger belastbar als die Aussagen zur Beprobungstiefe 1,2 m. Es ist unklar, weshalb vorhandene präferentielle Fließwege von der Bodenoberfläche bis in 1,2 m Tiefe bei der Installation bevorzugt in 1,2 m Tiefe hätten angeschnitten werden sollen. Weiterhin ist nicht klar, weshalb etwaige, nach der Installation gebildete Makroporen bevorzugt zu den Saugplatten in 1,2 m Tiefe führen sollten.

Fazit

In der Zusammenschau entsprechen die im Beobachtungszeitraum gewonnenen Ergebnisse über Verlauf und Höhe der Wirkstoffausträge den aus der Literaturübersicht in Abschnitt 1.3.3 gewonnenen Erwartungen: Die im Besonderen bei den Saugplatten beobachteten sehr verschiedenartigen Einzeldurchbruchskurven von Wassertracern und Wirkstoffen lassen auf eine räumliche Heterogenität des Stofftransportes in der Parabraunerde schließen. Aber auch systembedingte Ursachen hierfür lassen sich letzlich nicht ausschließen, weshalb eine detailliertere Überprüfung der spezifischen Eigenschaften des verwendeten Beprobungssystems sinnvoll wäre. Mehrere Stofftransportprozesse trugen unter den speziellen Versuchsbedingungen dieser Studie (ohne Bewuchs) zur Tiefenverlagerung der Substanzen bei. ETD und MBT wurden bis zu 1 % und 0,7 % der applizierten Menge präferentiell verlagert, der Rest der Stoffmenge wurde entweder metabolisiert oder unterliegt der Retardation durch Sorption an der Bodenmatrix und wäre dann im weiteren Verlauf des Experimentes in den Perkolaten der verschiedenen Versuchssysteme zu erwarten. Unter Einbeziehung der Literatur und insbesondere von Lysimeterstudien mit MBT, die ebenfalls mit der Merzenhausener Parabraunerde durchgeführt wurden, ist es sehr wahrscheinlich, daß die beobachteten Effekte bei normaler landwirtschaftlicher Nutzung, insbesondere durch Bodenbearbeitung und das Vorhandensein eines Pflanzenbestandes, annähernd verschwinden.

4 Modellierung von Lysimeter- und Feldversuch

4.1 Konzept

4.2 Charakterisierung der Modelle

Beide in dieser Arbeit verwendete Simulationsmodelle für den Wasser- und Stofftransport im Boden simulieren den Wasser- und Stoffffluß nur in einer Raumrichtung (vertikal) und nennen sich daher eindimensionale Modelle (1-D). Der Stoffffluß wird chromatographisch, das heißt nach dem Konvektions-Dispersions-Modell modelliert. In beiden Modellen werden die Prozesse auf Basis von Anfangs- und Randbedingungen für eine benutzerdefinierte räumliche Auflösung der Bodentiefe (räumliche Diskretisierung) für viele Zeitschritte (zeitliche Diskretisierung) numerisch simuliert. Als Anfangsbedingungen bezeichnet man den Systemzustand zu Simulationsbeginn, also zum Beispiel das Wassergehaltsprofil oder das Konzentrationsprofil eines Stoffes. Randbedingungen sind Vorgaben zum Systemzustand an den Rändern des Simulationsgebietes (zum Beispiel der Bodenoberfläche), die eingehalten werden müssen. Der niederschlagsbedingte Wasserfluß durch die Bodenoberfläche in den Boden ist eine zeitlich variable Flußrandbedingung für den oberen Rand. Ein an eine Saugplatte angelegter Unterdruck ist eine Potentialrandbedingung für den unteren Rand, die sogenannte Lysimeterrandbedingung (englisch: seepage face) für den unteren Rand ist eine besondere Randbedingung, bei der Wasser das System nur bei einer Saugspannung am unteren Rand von ≤ 0 cm verlassen kann.

4.2.1 Hydrus

In dieser Arbeit wurde sowohl zur Parameterschätzung aus den Durchbruchskurven der Laborsäulenversuche (Abschnitt 2.2.2) als auch zur Vorhersagemodellierung das Simulationsmodell HYDRUS 7.0 verwendet, das Teil des Programmpaketes HYDRUS-1D ist (*Simunek et al.*, 1998b). Zur Beschreibung des Wasserflusses löst es die Richards-Gleichung (Gleichung 1.2) für variable Wassersättigung des Bodens (hydraulische Bodeneigenschaften parametrisiert nach Mualem-van-Genuchten) sowie Konvektions-Dispersions-Gleichungen für Wärme- und Stofftransport (vergleichbar zu Gleichung 1.8) numerisch nach einem Finite-Elemente-Ansatz mit einer vom Benutzer vorgegebenen räumlichen Diskretisierung sowie einer automatischen Steuerung der zeitlichen Diskretisierung. Das Programm ist unter anderem in der Lage,

- Wurzelaufnahme von Wasser (in dieser Arbeit nicht verwendet),

- Wärmetransport durch Wärmeleitung und Wärmekonvektion mit fließendem Wasser,
- konvektiv-dispersiven Stofftransport mit physikalischem Nichtgleichgewicht in der Wasserphase und diffusiven Transport in der Gasphase von bis zu 6 Substanzen,
- nichtlineare (zum Beispiel Freundlich- oder Langmuir-Isotherme) Nichtgleichgewichtssorption (2-Regionen-Modell) und lineare Gleichgewichtsprozesse zwischen Wasser- und Gasphase (Partitionierung),
- verschiedene Typen von temperaturabhängiger Formierung und Abbau der 6 Substanzen (Definition eines Metabolismusschemas möglich),
- physikalisches Nichtgleichgewicht (Mobil-Immobil-Ansatz),
- Wasserfluß mit vorgegebenen Druck- und Flußrandbedingungen, einer atmosphärischen Randbedingung beziehungsweise der Randbedingung „freie Drainage"

zu berechnen. Desweiteren ermöglicht ein integrierter Parameterschätzalgorithmus (Levenberg-Marquardt) die Bestimmung von hydraulischen und Stofftransportparametern durch inverse Simulation. Die Berechnung der tatsächlichen Verdunstung basiert auf Benutzervorgaben für potentielle Evaporation und potentielle Transpiration (E_{pot}). Das Modell arbeitet mit einer Flussrandbedingung, wenn die Wassernachlieferung des Bodens nicht limitierend ist ($E_{act} = E_{pot}$), und mit einer Potentialrandbedingung, wenn der Boden aufgrund von Austrocknung oder zu geringer Wasserleitfähigkeit den von der Atmosphäre nachgefragten Wasserfluß nicht nachliefern kann ($E_{act} < E_{pot}$).

4.2.2 PELMO

Sowohl in der deutschen als auch in der europäischen Pflanzenschutzmittelzulassung wird das Modell PELMO (PEsticide Leaching MOdel) zur Abschätzung des Grundwassergefährdungspotentials von Pflanzenschutzmitteln eingesetzt. Es wurde jeweils als Paket aus Rechenprogramm, Bedienoberfläche und vordefinierten Boden- und Witterungsszenarien auf Basis des amerikanischen Modells PRZM1 (Pesticide Root Zone Model) entwickelt (*Klein*, 1995; *Jene*, 1998a,c; *FOCUS*, 2000, 2002) und findet als Paket auf Basis der Modellversion 3.0 in der deutschen Zulassung und als Paket auf Basis der Modellversion 3.2 (FOCUS-Pelmo) in der europäischen Zulassung von Pflanzenschutzmitteln Verwendung. In einer bisher unveröffentlichten Modellerweiterung kann Pelmo mit einem einfachen Ansatz auch Makroporenfluß berechnen (*Klein*, 1999). Für die numerische Berechnung des Wassertransportes wird ein einfaches Kapazitätsmodell zugrunde gelegt: Wenn bei der Berechnung des Wassergehaltes eines Bodenkompartimentes die als Kenngröße vorzugebende Feldkapazität überschritten wird, wird für die die Feldkapaziztät überschreitende Wassermenge ein Transport in das nächsttiefere Kompartiment angenommen. Der Stofftransport wird als Konvektions-Dispersions-Prozeß berechnet. Die benutzerdefinierte räumliche Diskretisierung des Modells kann nicht völlig frei gewählt werden, denn die gewählte Kompartimentdicke bestimmt implizite die Dispersivität des Bodens: Die Dispersivität beträgt bei stationärem Wasserfluß exakt die Hälfte der Kompartimentdicke (*Nitzsche*, 1999), bei instationärem Wasserfluß nur ungefähr die Hälfte der gewählten

Dicke des Bodenkompartimentes (*Jene*, 1999). Prinzipiell ist es möglich, die effektive Dispersivität zu erhöhen, indem man einen schichtspezifischen Dispersionskoeffizienten vorgibt. Die Dispersivität wäre somit nach Gleichung 1.10 (Seite 6) von der im jeweiligen Zeitschritt simulierten Geschwindigkeit des Wasserflusses abhängig. Dieser klare Widerspruch zum gängigen Konzept für die Dispersivität von Böden würde einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen anderer Modelle sehr erschweren. Die zeitliche Diskretisierung in Pelmo beträgt 1 d.
Das Modell ist in der Lage,

- Wurzelaufnahme von Wasser (in dieser Arbeit nicht verwendet),
- Bodentemperatur in direkter Abhängigkeit von der Lufttemperatur,
- konvektiv-dispersiven Stofftransport in der Wasserphase und diffusiven Transport in der Gasphase von einer Muttersubstanz und bis zu 8 Metaboliten,
- nichtlineare Gleichgewichtssorption (Freundlich-Isotherme)
- Verflüchtigung in die Gasphase,
- bodentemperatur- und bodenfeuchteabhängiger Abbau der 6 Substanzen (Definition eines Metabolismusschemas möglich) nach einer Kinetik erster Ordnung,
- Oberflächenabfluß nach der MUSLE (Modified Soil Loss Equation) (in dieser Arbeit nicht verwendet)

zu berechnen. Die potentielle Evapotranspiration wird, sofern nicht vom Benutzer vorgegeben, vom Modell aus vorgegebenen Wetterdaten nach Haude oder Hamon errechnet und aus dem Bodenprofil entzogen. Mangelnder Bodenwasservorrat begrenzt die Verdunstung, woraus sich die tatsächliche Verdunstung ergibt.

4.3 Szenarien und Parametrisierung

Insgesamt 36 Szenarien wurden simuliert, 12 mit Pelmo und 24 mit Hydrus. Für jede der 4 Substanzen (DFB, Br^-, ETD, MBT) und für die 3 Versuchsglieder (Feld, Lysimeter MRZ und Lysimeter IRA) wurde ein Simulationslauf mit den Parametern für physikalisches und chemisches Gleichgewicht (siehe Abschnitt 1.2.2, Seite 10) durchgeführt. Mit Hydrus wurde zusätzlich der Einfluß von physikalischem (DFB, Bromid) und chemischem (ETD) Nichtgleichgewicht simuliert, wobei für ETD beide Parametersätze der inversen Simulation der Säulenversuche (Tabellen 2.5 und 2.6) verwendet wurden. Die Hydrus-Simulationen erhielten ein Suffix zur Kennzeichnung, ob sie mit Parametern für physikalisches und chemisches Gleichgewicht (*eq*), für physikalisches Nichtgleichgewicht (*neq*) oder für chemisches Nichtgleichgewicht (Nichtgleichgewichtssorption) mit den beiden Parametersätzen für ETD (*neq*1, *neq*2) durchgeführt wurden. Alle Auswertungen beschränken sich auf die Vergleiche zwischen Feldversuch (Saugplatten in 1,2 m Tiefe), Lysimeter und Simulation, lassen also die Meßergebnisse der Saugplatten in 0,4 m Bodentiefe außer acht. In Ermangelung ausreichender Daten zu Bildung, Abbau und Sorption der Hauptmetaboliten von ETD und MBT, A-ETD und A-MBT, wurden sie von der Simulation ausgeschlossen.

4.3.1 Boden

Die in die Modellberechnungen eingehenden Meßgrößen und Parameter beziehungsweise Modellkonfigurationen zur Charakterisierung des Bodens sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Der Boden wurde in 5 Schichten mit jeweils einheitlichen Parametern untergliedert. Die Definition der Schichtgrenzen orientierte sich an den Horizontgrenzen der Bodenansprache von *Pütz* (1993) und an der Verfügbarkeit von Daten, die diesen Schichten zugeordnet werden können (vergleiche Tabellen 1.1, 1.2, 3.15). So ist der Ap-Horizont in 2 Schichten untergliedert, da hier für 2 Tiefen Messungen der hydraulischen Funktionen vorlagen, während die Horizonte Bt2 und Bt3 mangels bodenhydraulischer Meßergebnisse für Bt3 zusammengefaßt wurden. Die Dispersivität λ (=3,4 cm), der immobile Wassergehalt $\theta_{immobil,neq}$ (=10,59 %) und die Austauschrate α_{neq} (=0.013 d^{-1}) sind die Mittelwerte aus den für die Bodensäulen 1,2 und 4 ermittelten Werten (siehe Tabelle 2.4). Der Bodenwassergehalt bei Feldkapazität (pF 2) und Welkepunkt (pF 4,2) wurde schichtspezifisch mit Hilfe der Mualem-van-Genuchten-Parametern berechnet. Die räumliche Diskretisierung der beiden Modelle war unterschiedlich: Bei Pelmo wurde entsprechend der Dispersivität von 3,4 cm eine konstante Kompartimentdicke von etwa 6,8 cm gewählt, während bei Hydrus ein mit der Bodentiefe zunehmender Knotenabstand gewählt wurde (0-0,9 cm: 0,1 cm; 0,9-1,5 cm: 0,2 cm; 1,5-5 cm: 0,5 cm; 5-40 cm: 1 cm; 40-110/120 cm: 2 cm). Dies ergab für Pelmo 18 Kompartimente (6,67 cm dick) und für Hydrus 95 Knoten für 1,2 m Bodentiefe (Saugplatten) beziehungsweise 16 Kompartimente (6,88 cm dick) und 90 Knoten für 1,1 m Bodentiefe (Lysimeter).

Tab. 4.1: Charakterisierung des Bodens in den Simulationsmodellen Hydrus und PELMO.

	Einheit	0-16 cm	16-39 cm	39-55 cm	55-77 cm	77-120 cm
ρ_s	kg L^{-3}	1,52	1,53	1,50	1,56	1,57
C_{org}	Gew.-%	1,32	1,03	0,36	0,35	0,32
λ	cm	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40
$\theta_{immobil,neq}$	Vol.-%	10,59	10,59	10,59	10,59	10,59
α_{neq}	d^{-1}	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013
Mualem-Van-Genuchten-Parameter (Hydrus)						
θ_r		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
θ_s		0,456	0,426	0,401	0,403	0,405
α	cm^{-1}	0,0516	0,0220	0,0160	0,0195	0,0067
n		1,285	1,170	1,152	1,113	1,151
K_{sat}	cm d^{-1}	41,8	13,7	55,4	38,2	5,5
τ		−1,916	0,919	3,000	0,876	3,577
Feldkapazität und Welkepunkt (PELMO)						
$\theta_{Feldkapazität}$		0,279	0,355	0,351	0,359	0,380
$\theta_{Welkepunkt}$		0,067	0,157	0,173	0,211	0,200

4.3.2 Sorption und Abbau

Die Daten zu den Prozessen Sorption und Abbau der beiden Pflanzenschutzmittel in der Merzenhausener Parabraunerde wurden in Kapitel 2 zusammengeführt. Als Nichtgleichgewichtsparameter für Szenario $neq1$ wurden die Mittelwerte der Einzelparameter N_{eqs}, β und K_f von Säule 1, 2 und 4 (Tabelle 2.5, Seite 48) sowie der Freundlich-Exponent n^{-1}=1,16 (Säulen 2 und 4) verwendet. Für $neq2$ wurden die Mittelwerte der Einzelparameter aller 4 Säulen verwendet (Tabelle 2.6, Seite 52). Die Umsetzung der Daten in die Parametrisierung der beiden Modelle ist in Tabelle 4.2 beschrieben. Die tiefenabhängigen Freundlich-Sorptionskonstanten wurden nach dem K_{oc}-Konzept aus einem $K_{f,oc,eq}$ von 27,7 L kg^{-1} und einem $K_{f,oc,neq}$ von 60.4 L kg^{-1} ($neq1$) und 271,2 L kg^{-1} ($neq2$) für ETD und einem $K_{f,oc,eq}$ von 630 L kg^{-1} für MBT abgeleitet. Die Freundlich Exponenten n^{-1} wurden als über die Tiefe konstant angenommen: 0,86 (n_{eq}^{-1} und n_{neq2}^{-1}) und 1,16 (n_{neq}^{-1}) für ETD und 0,69 (n_{eq}^{-1}) für MBT. Für die beiden Wassertracer DFB und Bromid wurde konservatives Verhalten angenommen, das heißt alle Sorptionskoeffizienten und Abbauraten wurden auf 0 gesetzt. DFB wurde zwar mit großer Wahrscheinlichkeit zum Teil im Boden abgebaut und ist demzufolge nicht als konservativ einzustufen, jedoch lagen keine Meßwerte zur Parametrisierung des Abbaus vor. Deshalb wurde DFB wider besseren Wissens trotzdem als konservativer Tracer berechnet, was Einschränkungen bei der Interpretation der Durchbruchskurven bedingt.

In allen Simulationen lagen die Bodenhalbwertszeiten aus Standard-Laborinkubations-

Tab. 4.2: Parameter für Sorption und Abbau von ETD und MBT in der Simulation.

	Substanz	Einheit	0-16 cm	16-39 cm	39-55 cm	55-77 cm	77-120 cm
Sorption							
$K_{f,eq}$	ETD	L kg^{-1}	0,3656	0,2853	0,0997	0,0970	0,0886
n_{eq}^{-1}	ETD		0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
$K_{f,eq}$	MBT	L kg^{-1}	8,316	6,489	2,268	2,205	2,016
n_{eq}^{-1}	MBT		0,69	0,69	0,69	0,69	0,69
$K_{f,neq1}$	ETD	L kg^{-1}	0,7973	0,6221	0,2174	0,2114	0,1933
n_{neq1}^{-1}	ETD		1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
$N_{eqs,neq1}$	ETD	%	41,3	41,3	41,3	41,3	41,3
β_{neq1}	ETD	% d^{-1}	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
$K_{f,neq2}$	ETD	L kg^{-1}	3,5804	2,7934	0,9763	0,9492	0,8678
n_{neq2}^{-1}	ETD		0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
$N_{eqs,neq2}$	ETD	%	50,3	50,3	50,3	50,3	50,3
β_{neq2}	ETD	% d^{-1}	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6
Abbau							
$t_{0.5,20°C}$	ETD	d	282,3	282,3	545,3	545,3	545,3
$t_{0.5,20°C}$	MBT	d	56,6	56,6	109,4	109,4	109,4

versuchen aus Tabelle 2.1 (Seite 39) zugrunde. Zur Parametrisierung der Modelle wurden die bei 25°C gemessenen Halbwertszeiten anhand der ebenfalls für beide Wirkstoffe ermittelten Temperaturabhängigkeit des Abbaus rechnerisch (Gleichung 2.3 auf Seite 40) auf 20°C korrigiert. Die für ETD für die beiden Tiefen 0-5 cm (282,3 d) und 70-80 cm (545,3 d) ermittelten Halbwertszeiten wurden für die Bodenschichten 0-39 cm (A_p-Horizont) und >40 cm verwendet. Für MBT wurde die Halbwertszeit im Unterboden mangels Meßwerten aus der Halbwertszeit im Oberboden mit dem aus den ETD-Halbwertszeiten ermittelten Tiefenabbaufaktor der Halbwertszeit ($545,3/282,3 = 1,93$) abgeschätzt. Die Abhängigkeit der Abbaurate von der Bodentemperatur wurde in beiden Modellen berücksichtigt, in Pelmo durch die Angabe des Q10-Faktors und in Hydrus durch Angabe der Arrhenius-Aktivierungsenergie. Die Abhängigkeit der Abbaurate von der Bodenfeuchte wurde in den Simulationsrechnungen mit Pelmo berücksichtigt, in Hydrus ist diese Abhängigkeit nicht implementiert und wurde demnach nicht berücksichtigt.

4.3.3 Anfangs- und Randbedingungen

Die Simulationen wurden für den Zeitraum 01.09.1996 bis 30.06.1999 durchgeführt. Die Anfangsbedingungen für Wasser-, Wärme- und Stofftransport wurden in Hydrus auf die gemessenen Bedingungen am 01.09.1996 gesetzt. Die Bodenfeuchte reichte von 29,5 % im Oberboden über 24 % in 0,6 m Tiefe bis 25,5 % in 1 m Tiefe, die Bodentemperatur von 12,9°C an der Bodenoberfläche über 14,9°C in 0,8 m Tiefe bis 14,5°C in 1 m Tiefe. Für die Knoten oder Bodenschichten, für die kein Meßwert vorlag, wurden interpolierte Werte verwendet. Die Bodenkonzentrationen aller Stoffe wurden gleich 0 gesetzt.

Als obere Randbedingung für den Wasserfluß wurden bei Hydrus die korrigierten Tagesniederschläge sowie die Evaporation aus Beklima als instationäre, atmosphärische Randbedingung angegeben, für die Bodentemperatur wurde analog die durchschnittliche tägliche Temperatur der Bodenoberfläche angegeben. Das Ergebnis von Beklima ist die tatsächliche Verdunstung E_{act}, während Hydrus die Vorgabe der potentiellen Evaporation E_{pot} erwartet und die Reduktion auf E_{act} aufgrund der Nachlieferung des Bodens selbst berechnet. Prinzipiell wird E_{act} in Beklima ähnlich berechnet, jedoch lassen sich die hydraulische Bodeneigenschaften nicht direkt eingeben, sondern werden über eine Pedotransferfunktion geschätzt (siehe Abschnitt 3.2.2 auf Seite 102). Weiterhin werden in Beklima wesentlich mehr Wetterdaten verarbeitet und der Energiehaushalt des Systems Boden-Atmosphäre einbezogen. Da Beklima bereits sehr gute Übereinstimmung mit Experimenten gezeigt hat, wurde diesem Modell mehr Vertrauen geschenkt als der einfacheren E_{act}-Berechnung in Hydrus. Zunächst wurde folgende Hypothese geprüft: Wenn eine mit dem bewährteren Beklima berechnete E_{act} Hydrus als E_{pot} vorgegeben wird, sollte die endgültige E_{act} die von Beklima berechnete nur geringfügig unterschreiten. Die Hypothese wurde bestätigt: Die zusätzliche Reduktion der Verdunstung gegenüber den Ergebnissen von Beklima betrug für den Zeitraum 03.03.96-29.06.99 3,6 % für den Feldversuch, 1,3 % für die Lysimeter in MRZ und 3,5 % für die Lysimeter am Standort IRA. Diese sehr geringe Unterschätzung der Verdunstung wurden als akzeptabel betrachtet.
Die untere Randbedingung wurde für den Wasserfluß unter Feldbedingungen auf freie Drainage und für den Wasserfluß unter Lysimeterbedingungen auf die Lysimeterrandbedingung festgelegt. Die Wahl der unteren Randbedingung für den Feldversuchs wurde

mit folgender Begründung gewählt: Im Feldversuch werden die Simulationsergebnisse mit den mittleren Ergebnissen des Saugplattenverbundes verglichen. Die Sickerwassergewinnung der Saugplatten erfolgte über einen Unterdruck. In einem seitlich geschlossenen System wie einer Bodensäule wäre es hier angebracht, als untere Randbedingung eine Druckrandbedingung vorzugeben. Da die Saugplatten in diesem offenen System jedoch nur ein Beprobungssystem darstellen und angenommen wurde, daß sie auf den Wasserhaushalt des Gesamtbodens keinen Einfluß ausüben, wurde die Randbedingung freie Drainage gewählt.
Als obere und untere Randbedingung des Stofftransport wurde eine Flußrandbedingung mit dem Fluß 0 gewählt. Die Stoffapplikation wurde vorgenommen, indem in der Wetterdateneingabedatei die zu applizierende Stoffmenge als in 1 mm Niederschlag gelöst angegeben wurde.
Für die Bodentemperatur wurde die gemessene Bodentemperatur in 1 m (Lysimeter) oder 1,5 m (Feld) Tiefe als zeitlich variable Randbedingung in täglicher Auflösung vorgegeben.
Für Pelmo, das die Evapotranspiration nach Haude programmintern berechnete, wurden alle notwendigen atmosphärischen Meßdaten in täglicher Auflösung verwendet: korrigierter Niederschlag, Temperatur um 14 Uhr, mittlere Tagestemperatur, Temperaturamplitude sowie relative Luftfeuchte um 14 Uhr. Für Pelmo wurde die Evaporationsberechnung nach Haude gewählt, da dies die Standardvorgabe für Berechnungen für das deutsche Zulassungsverfahren ist und überprüft werden sollte, ob die geschätzten Haude-Faktoren für Brache aus Tabelle 3.11 auf Seite 99 (*Klein*, 1995) realistisch sind. Durch Darstellung der kumulierte Stoffausträge gegen kumulierte Sickerwassermenge bleibt ein prinzipieller Vergleich der Modellergebnisse mit Hydrus dennoch möglich.

4.3.4 Numerische Stabilität

Das Handbuch von Pelmo gibt keinerlei Hinweise auf ein mögliches instabiles Verhalten des Programms beim Lösen der Stofftransportgleichungen, die sich zum Beispiel in numerischen Oszillationen, hoher numerischer Dispersion oder unsinnigen Ergebnissen äußern könnten. Die Simulation konnte deshalb nicht dahingehend überprüft werden. Hydrus stellt mehrere Optionen zur Verfügung, die Ergebnisse der Simulation auf numerische Stabilität zu prüfen sowie gegebenenfalls zu verbessern. Hydrus gibt für jeden Zeitschritt 2 dimensionslose Maßzahlen zur Überprüfung der numerischen Stabilität aus: Die sogenannte Gitter-Pecletzahl Pe_g, die den vorherrschenden Typ des Stofftransportes ausdrückt (konvektionsdominiert = großes Pe_g, dispersionsdominiert = kleines Pe_g), sollte < 5 sein, um numerische Oszillationen ausschließen zu können. Die Courantzahl Cr, die eine ähnliche Berechnung in Bezug auf die Größe des jeweiligen Zeitschrittes vornimmt, sollte < 1 sein. Diese Kriterien waren in allen Simulationen für jeden Zeitschritt erfüllt, numerische Instabilitäten sind also ausgeschlossen.

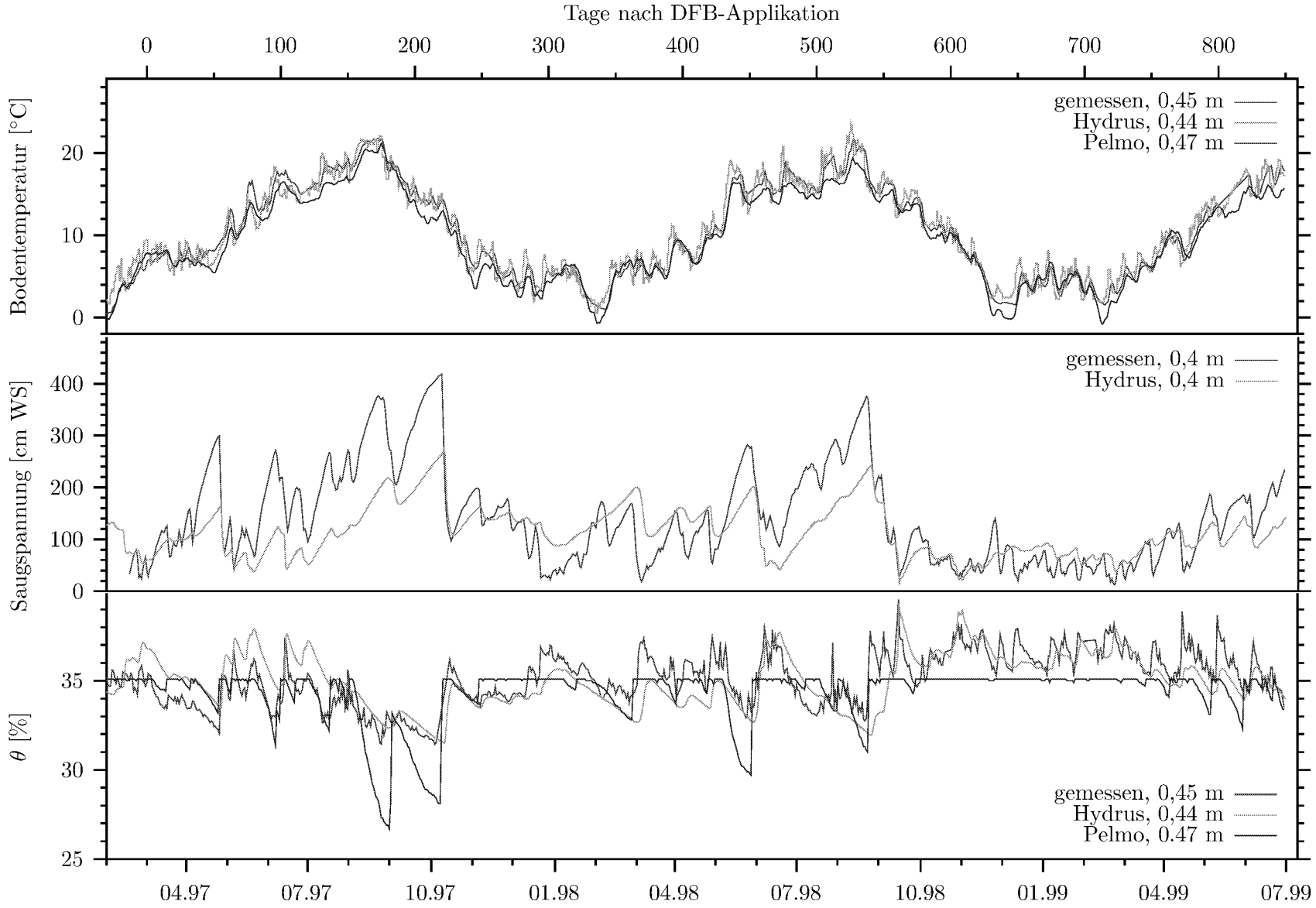


Abb. 4.1: Bodentemperatur, Saugspannung und Wassergehalte θ in etwa 0,4 m Bodentiefe: Meßwerte aus dem Trench (Wassergehalt, Bodentemperatur) und den Beprobungsnestern (Saugspannung) sowie Ergebnisse der Simulationen mit Hydrus und Pelmo für das Feldszenario.

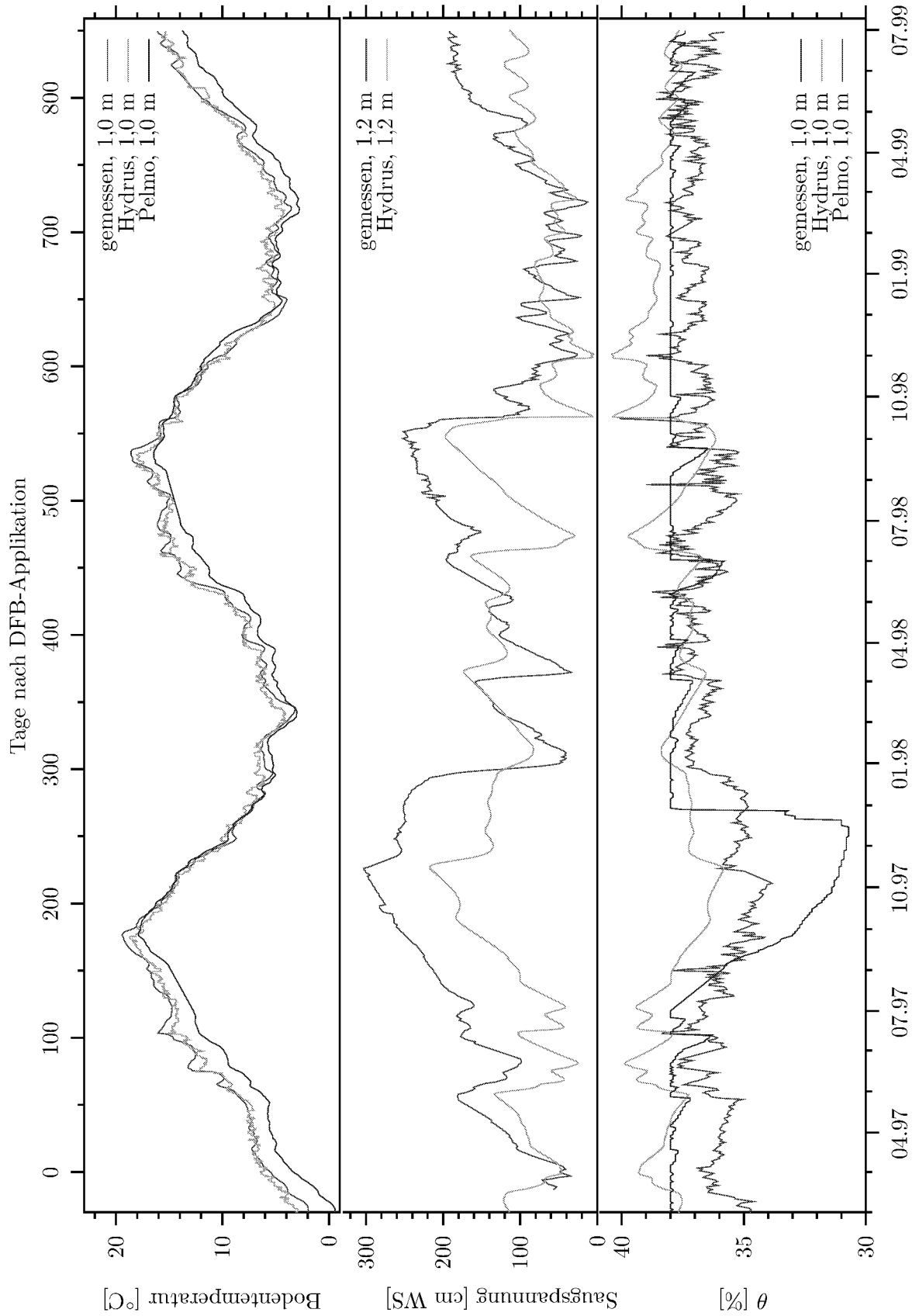


Abb. 4.2: Bodentemperatur und volumetrische Wassergehalte θ in 1,0 m Bodentiefe sowie Saugspannung in 1,2 m Bodentiefe: Meßwerte aus dem Trench (Wassergehalt, Bodentemperatur) und den Beprobungsnestern (Saugspannung) sowie Ergebnisse der Simulationen mit Hydrus und Pelmo für das Feldszenario.

4.4 Wasser- und Wärmehaushalt

4.4.1 Wassergehalt, Saugspannung sowie Temperatur des Bodens

Die Simulationsergebnisse des Feldszenarios für die charakteristischen Größen des Bodenwasserhaushaltes, Saugspannung und Wassergehalt, sowie die Bodentemperatur wurden beispielhaft für die Tiefen 0,4 und 1 m Bodentiefe in den Abbildungen 4.1 und 4.2 den jeweiligen Meßwerten aus dem Feldversuch gegenübergestellt. Die Abbildung stellt die Ergebnisse für den Zeitraum 01.02.1997 bis 30.06.1999 dar. Die Equilibrierungsphase der Modelle vom 01.09.1996 bis zum 31.01.1997 wurde nicht dargestellt, da sie für die Simulation des Stofftransportes nicht relevant ist.

Wassergehalt

Hydrus zeichnet den Verlauf des volumetrischen Bodenwassergehaltes in 0,4 m Tiefe sehr präzise nach. Die Abweichungen von den Meßwerten betragen meist weniger als 1 %, zeitweise nach oben, zeitweise nach unten, so daß der mittlere Verlauf gut widergespiegelt wird. Es fällt jedoch auf, daß die gemessenen Werte eine deutlich schnellere Reaktion des Bodenwassergehaltes auf Niederschlagsereignisse anzeigen, als dies von Hydrus simuliert wurde. In diesen Phasen betragen die Abweichungen auch mehr als 1 %. In 1 m Bodentiefe —die unterschiedliche Skalierung der Abbildungen sei berücksichtigt— liegt die Abweichung der Hydrus-Simulation kaum höher, jedoch sind die Abweichungen fast durchweg Überschätzungen durch die Simulation.

Pelmo zeigt den typischen Wassergehaltsverlauf eines Kapazitätsmodells: Die Bodenschicht ist entweder bis zur Feldkapazität „gefüllt“ oder wird relativ schnell entleert. Die Zeitpunkte der Minima des Bodenwassergehaltes werden gut wiedergegeben, die dazugehörigen Verläufe falle jedoch deutlich extremer als die Messung aus. Die aus der Wassercharakteristik der Bodenschichten berechnete Feldkapazität stimmt recht gut mit dem gemessenen mittleren Wassergehalt überein.

Saugspannung

Im Konzept des Kapazitätsmodells gibt es keine Saugspannung, deshalb beschränkt sich der Vergleich der simulierten mit der gemessenen Saugspannung auf die Ergebnisse mit Hydrus. In beiden Bodentiefen zeichnet das Modell die generellen Verläufe hinreichend gut nach, Meßwertausschläge werden auch vom Modell wiedergegeben. Die absoluten Höhen der Meßwerte werden jedoch, insbesondere für gemessene Saugspannungen über circa 100 cm, vom Modell deutlich unterschätzt. Die verwendeten Parametrisierungen der Wasserretentionsfunktion sind offensichtlich für diesen Saugspannungsbereich nicht voll zutreffend.

Auch bei der Saugspannung zeigt sich wie schon beim Wassergehalt, daß die gemessenen Verläufe wesentlich schneller und deutlicher auf Niederschlagsereignisse reagieren als vom Modell beschrieben. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die hydraulische Leitfähigkeit des Feldbodens höher ist, als *Reinken* (2000a) sie im Labor gemessen hat.

Die Übereinstimmung der Meßwerte von Wassergehalt und Saugspannung mit der auf Basis von Parametern aus unabhängigen Messungen durchgeführten Simulation ist nicht perfekt, gibt das generelle Verhalten jedoch gut wieder.

Bodentemperatur

In Hydrus wird die Bodentemperatur sowohl als obere wie untere Randbedingung vorgegeben und der Wärmefluß konvektiv-dispersiv berechnet. In Pelmo wird nur eine obere Randbedingung vorgegeben. Das Modell berechnet die Temperaturpropagation in die Tiefe mit einem sehr einfachen empirischen Ansatz. Deshalb entsprechen die von Hydrus simulierten Bodentemperaturen den gemessenen Bodentemperaturen in beiden Tiefen sehr gut, während Pelmo die gemessene Bodentemperatur in 0,4 m Tiefe noch recht gut, in 1 m Tiefe aber nur sehr grob trifft. Dies entspricht den Erkenntnissen, die bereits im Modellhandbuch beschrieben wurden. Bei den Abweichungen der Pelmo-Simulation von den gemessenen Werten handelt es sich meist um Unterschätzungen.

4.4.2 Sickerwasserbildung

Die gemessene und die von Hydrus und Pelmo simulierte kumulative Sickerwasserbildung der 3 Versuchsglieder ist zusammen mit den Niederschlagssummen für die Beprobungsintervalle in Abbildung 4.3 dargestellt. Die numerischen Werte der Perkolatsummen für den Zeitraum 03.03.97 bis 30.06.99 sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Die Diskrepanz zwischen der Perkolatsumme in den Saugplatten des Feldversuchs und der der Lysimeter am Standort MRZ wurde bereits diskutiert (Abschnitte 3.4.2 (Seite 158) und 3.4.3 (Seite 160)). Besonders auffällig ist, daß nur die Simulationen für die Lysimeter am

Tab. 4.3: Gemessene und simulierte Perkolatsummen in den Versuchsgliedern MRZ Feldversuch, MRZ Lysimeter und IRA, Lysimeter sowie aus der Verdunstungsberechnung (Tabelle 3.12) ermittelte Vergleichswerte (Werte in Klammern basieren auf der Berechnung der potentiellen Verdunstung) für den Zeitraum 03.03.97 bis 29.06.99.

	Einheit	MRZ Feld	MRZ Lysimeter	IRA Lysimeter
Niederschlag	[mm]	1812,0	1812,0	1944,0
Meßwert	[mm]	526	791	802
Hydrus	[mm]	764	738	1024
Pelmo	[mm]	972	972	1067
Beklima	[mm]		724	987
Haude-Löpmeier	[mm]		606	638
FAO	[mm]		1117	1544
Haude	[mm]		(382)	(430)
Penman	[mm]		(205)	(480)

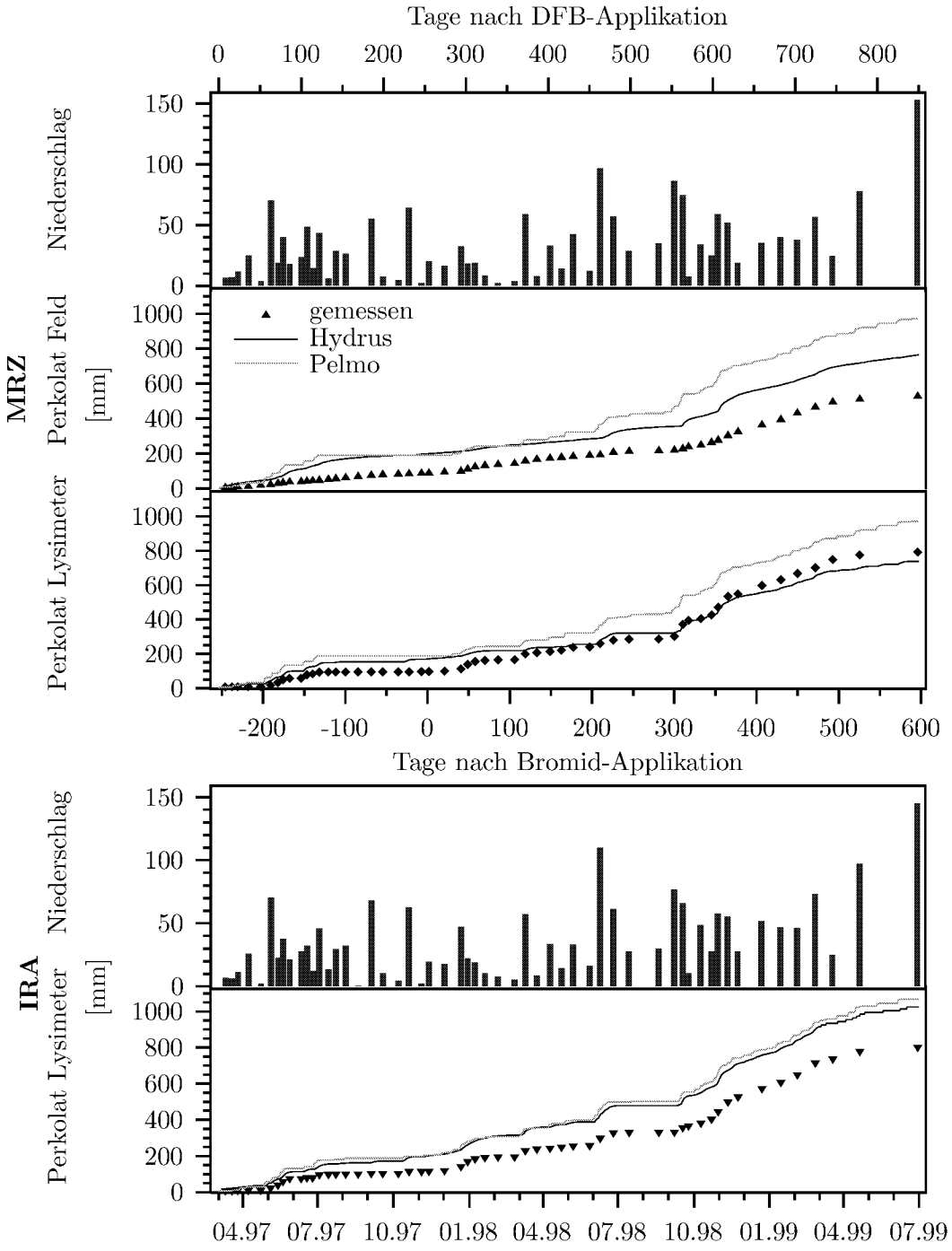


Abb. 4.3: Gemessene und simulierte kumulierte Sickerwassermengen in den Lysimetern (MRZ und IRA) und im Feld sowie die zugehörigen Niederschlagsmengen pro Beprobungintervall.

Standort MRZ die gemessene Perkolatbildung gut nachbilden. Pelmo simuliert kontinuierlich über den ganzen Versuchszeitraum eine Überschätzung der Perkolatbildung (in der Summe 181 mm = 22,9 %), während Hydrus diese zu Beginn der Periode leicht überschätzt, in der 2. Hälfte leicht unterschätzt und in der Summe die Perkolatbildung um 53 mm (6,7 %) unterschätzt. Im Feldversuch, hier muß eine Unterschätzung des tatsächlichen Wasserflusses durch das Probenahmesystem angenommen werden, schätzen die Modelle je etwa die gleichen Perkolatbildungssummen wie für das Lysimeter. Die geringen Abweichungen der Simulationen voneinander bezüglich Profiltiefe und unterer Randbedingung bei gleichen atmosphärischen Randbedingungen ließen dies erwarten. Die Vorhersage von Pelmo liegt mit 208 mm deutlich über der von Hydrus. Während Pelmo, das keine unterschiedlichen unteren Randbedingungen kennt, für das 10 cm längere Bodenprofil die identische Perkolatsumme berechnete, macht sich bei Hydrus neben des längeren Bodenprofils wohl die unterschiedliche untere Randbedingung durch eine 26 mm höhere Perkolatsumme bemerkbar. Für die Simulation der Lysimeter am Standort IRA liefern beide Modelle sowohl im Zeitverlauf als auch in der Summe —Pelmo berechnete eine um 43 mm höhere Sickerwasserbildung als Hydrus— sehr ähnliche Ergebnisse und überschätzten den tatsächlichen Sickerwasseranfall drastisch: Pelmo um 265 mm (33,0 %) und Hydrus um 222 mm (27,7 %).

Diese Ergebnisse sind annähernd komplementär zu den bereits diskutierten Ergebnissen der Verdunstungsschätzung. Deshalb wurden beide Resultate in Tabelle 4.3 gegenübergestellt. Die Berechnung einer Sickerwassermenge aus den potentiellen Verdunstungsraten nach Haude und Penman ist nur eingeschränkt sinnvoll und ist hier nur zum Vergleich aufgeführt. Von den Modellen, die die tatsächliche Verdunstung berechnen, zeigt sich auch hier, daß Beklima trotz der großen Fehlschätzung für den Standort IRA das treffsicherste Modell war. Die aus der FAO-Referenzverdunstung abgeleitete Sickerwasserbildung wich sehr deutlich von den gemessenen Werten ab, mit dem Modell nach Haude-Löpmeier berechnete sich eine für beide Standorte ähnliche, deutliche Unterschätzung der Sickerwasserbildung.
Die Ergebnisse des Modells Beklima, das die tatsächliche Evaporation berechnete, wurden Hydrus in Form von Evaporationsraten in täglicher Auflösung vorgegeben. An dieser Stelle erwartet Hydrus normalerweise Daten zur potentiellen Evaporation als „Nachfrage“ der Atmosphäre, woraus sich je nach Nachlieferungsfähigkeit des Bodens (Wassergehalt, hydraulische Leitfähigkeit) die tatsächliche Evaporation errechnet. Die so berechnete tatsächliche Evaporation hängt voraussichtlich stark von der Wahl des Modells für die potentielle Evaporation sowie von der räumlichen Diskretisierung der obersten Bodenschichten ab. Um diese Effekte nicht überprüfen zu müssen, wurden, wie bereits beschrieben, die Simulationsergebnisse von Beklima verwendet, einem getesteten und im Praxiseinsatz befindlichen Programm. Die Evaporationsschätzung mit Beklima wurde mit denselben Angaben zu Klima und Boden durchgeführt, deshalb sollte die von Beklima geschätzte tatsächliche Evaporation auch in Hydrus aus dem Boden nachgeliefert werde können. Hydrus reduzierte die von Beklima vorgegebene tatsächliche Verdunstung zusätzlich um 1,3 bis 3,6 % in den verschiedenen Versuchsgliedern. Im Licht der großen prinzipiellen Probleme, die Verdunstung korrekt zu schätzen, sind diese „Verfälschungen“ der ursprünglichen Schätzung der tatsächlichen Evaporation marginal.

4.5 Simulation: Stofftransport

4.5.1 Wassertracer

Lysimeter

Zum Vergleich der gemessenen und simulierten DFB- und Bromid-Konzentrationen in den 3 Versuchsgliedern sind alle Ergebnisse zusammen mit den Niederschlagssummen der Beprobungsintervalle in den Abbildungen 4.4 und 4.5 dargestellt. In den Simulationen der Lysimeter treffen beide Modelle die Zeitpunkte der gemessenen Peakmaxima recht gut. Beide Modelle überschätzen die Peakkonzentrationen, Pelmo circa bis zum 3-fachen, Hydrus maximal bis zum 2-fachen.

Die Überschätzung der DFB-Konzentration läßt sich zum Teil mit dem zur Erklärung der Massenbilanzlücke von 47 % postulierten Abbau von DFB im Boden (Abschnitt 3.3.1, Seite 134) erklären, denn für DFB wurde in beiden Modellen in Ermangelung geeigneter Abbauparameter konservatives Verhalten angenommen, also kein Abbau und keine Sorption.

Beide Modelle sagten den Zeitpunkt der ersten im Perkolat meßbaren DFB-Konzentrationen recht gut vorher, Pelmo mit etwas höheren Konzentrationen als Hydrus. Während Pelmo schon nach etwa 620 d nach Applikation einen Konzentrationsrückgang auf 0 berechnete, beschrieb Hydrus den durchschnittlichen, gemessenen Konzentrationsverlauf in beiden Lysimetergruppen gut.

Das erste Auftreten von Bromid im Perkolat der Lysimeter am Standort MRZ im März 1998 wurde von Pelmo um etwa 40 Tage (April 1998), von Hydrus um etwa 100 Tage (Juni 1998) verspätet simuliert. Das zeitgleiche Auftreten in der Lysimetergruppe am Standort IRA wurde hingegen von beiden Modellen sehr gut wiedergegeben. Während auch der weitere Verlauf der Durchbruchskurve am Standort IRA —von der beschriebene Überschätzung der Perkolatkonzentration im Sommer 1998 abgesehen— von Hydrus recht gut abgebildet wurde, erscheint die simulierte gegenüber der gemessenen Durchbruchskurve am Standort MRZ insgesamt um circa 100 d nach hinten versetzt. Während der ersten 100 d nach Applikation wurden in MRZ 29 mm (IRA:128,4 mm) weniger Niederschlag aufgezeichnet als am Standort IRA. Zusätzlich schätzte Beklima eine 3-fach höhere Evaporation (MRZ: 67 mm; IRA: 23 mm) für den gleichen Zeitraum, so daß Hydrus für die Lysimeter in MRZ für die ersten 100 d nach Bromid-Applikation 65 mm weniger Perkolat berechnete als für die Lysimeter am Standort IRA. Da der wesentliche Standortunterschied in den Einflußgrößen der Verdunstungsschätzung mit Beklima die Windgeschwindigkeit war, die in die Verdunstungsschätzung nach Haude nicht eingeht, unterscheiden sich die von Pelmo simulierten Durchbruchskurven der Lysimeter an beiden Standorten deutlich weniger, als die von Hydrus simulierten.

Die Berücksichtigung des physikalischen Nichtgleichgewichtes (Kennzeichnung der Kurven durch das Suffix *neq*) im aus den Säulenversuchen abgeleiteten Ausmaß führte lediglich zu geringen Abweichungen der Konzentrationsverläufe beider Tracer von den Kurven, die für physikalisches Gleichgewicht (Kennzeichnung der Kurven durch das Suffix *eq*) vorhergesagt wurden. Dieser Aspekt wird daher im folgenden nicht weiter beleuchtet.

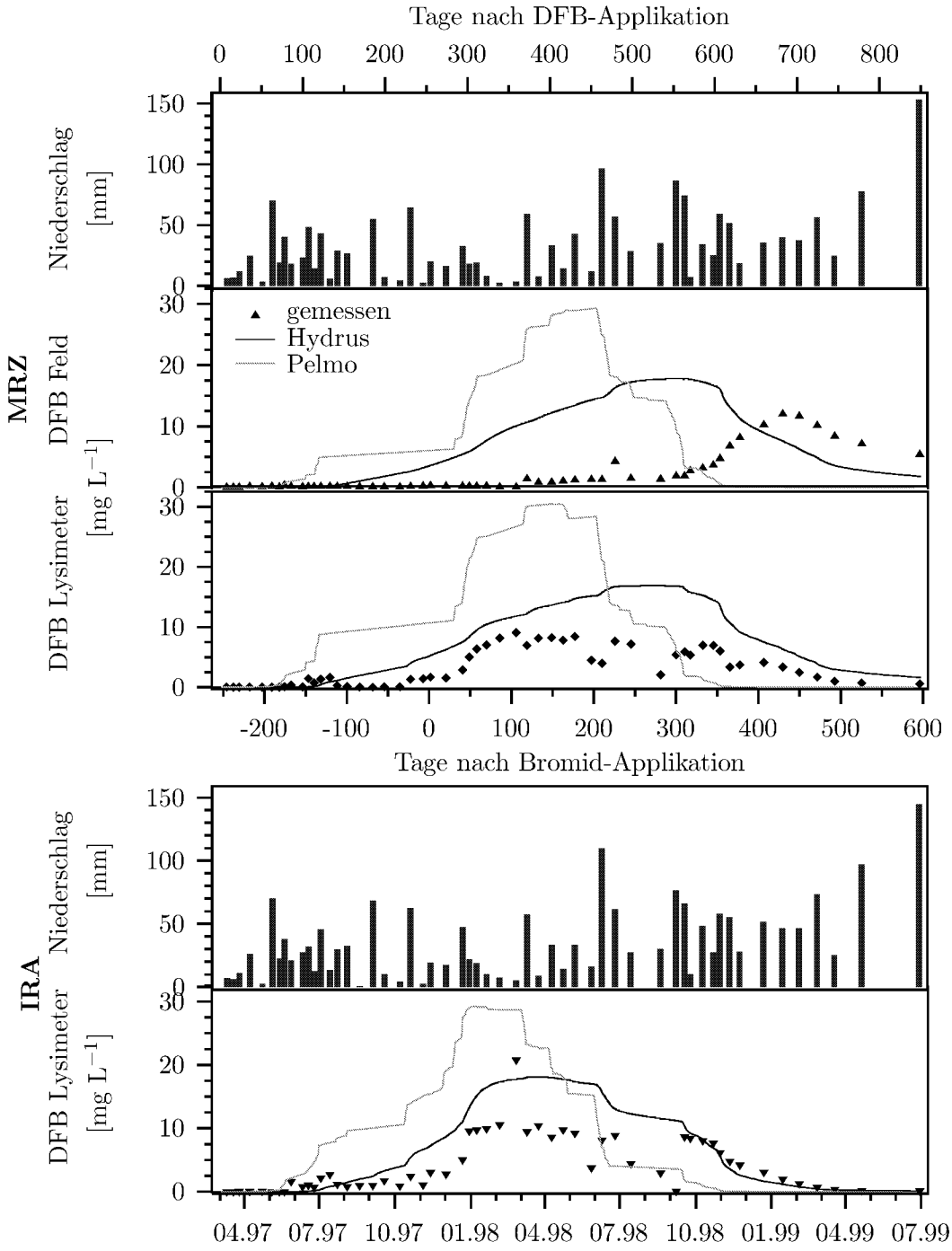


Abb. 4.4: Gemessene und simulierte DFB-Konzentrationen in den Lysimetern (MRZ und IRA) und im Feld sowie die zugehörigen Niederschlagsmengen pro Beprobungintervall.

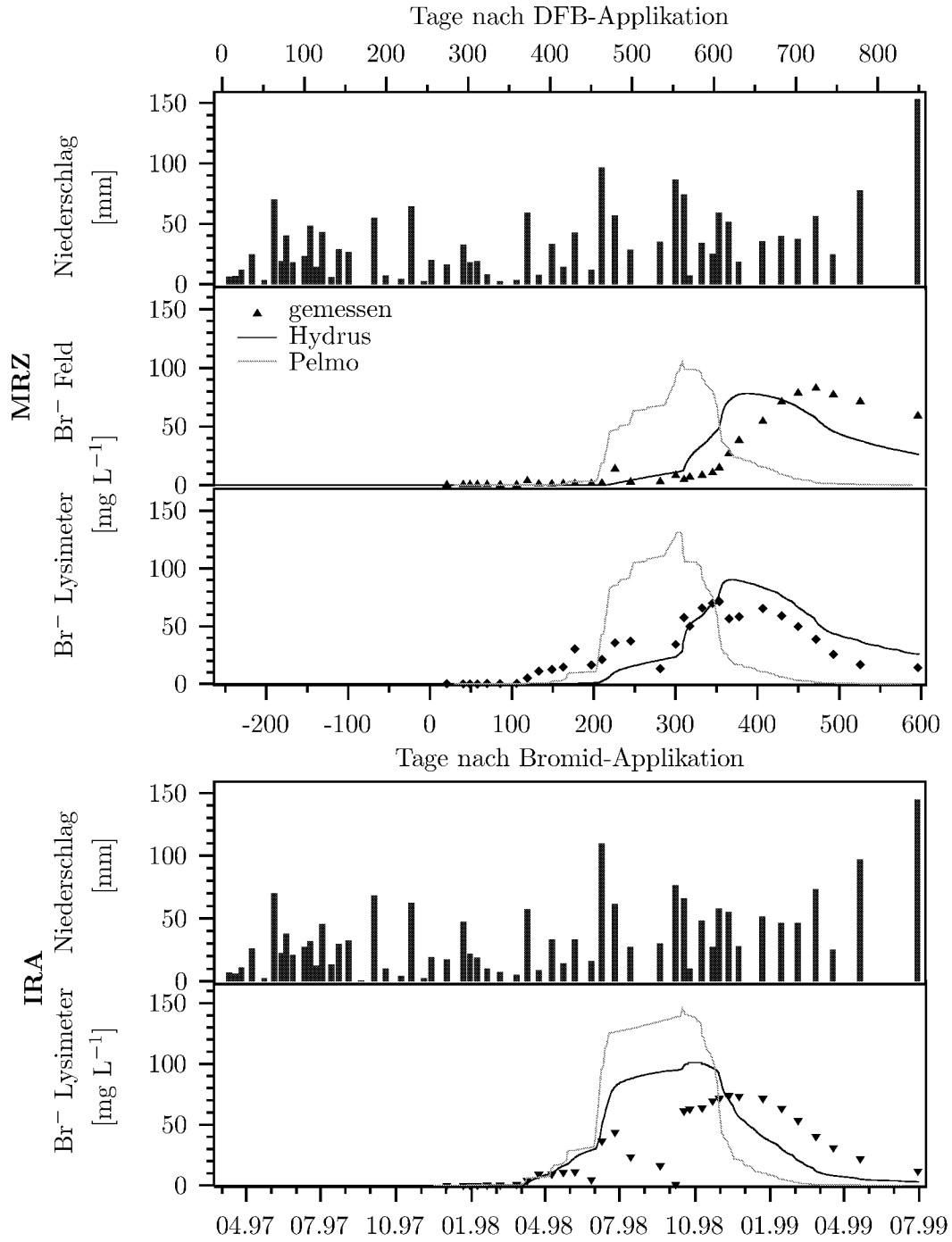


Abb. 4.5: Gemessene und simulierte Bromid-Konzentrationen in den Lysimetern (MRZ und IRA) und im Feld sowie die zugehörigen Niederschlagsmengen pro Beprobungintervall.

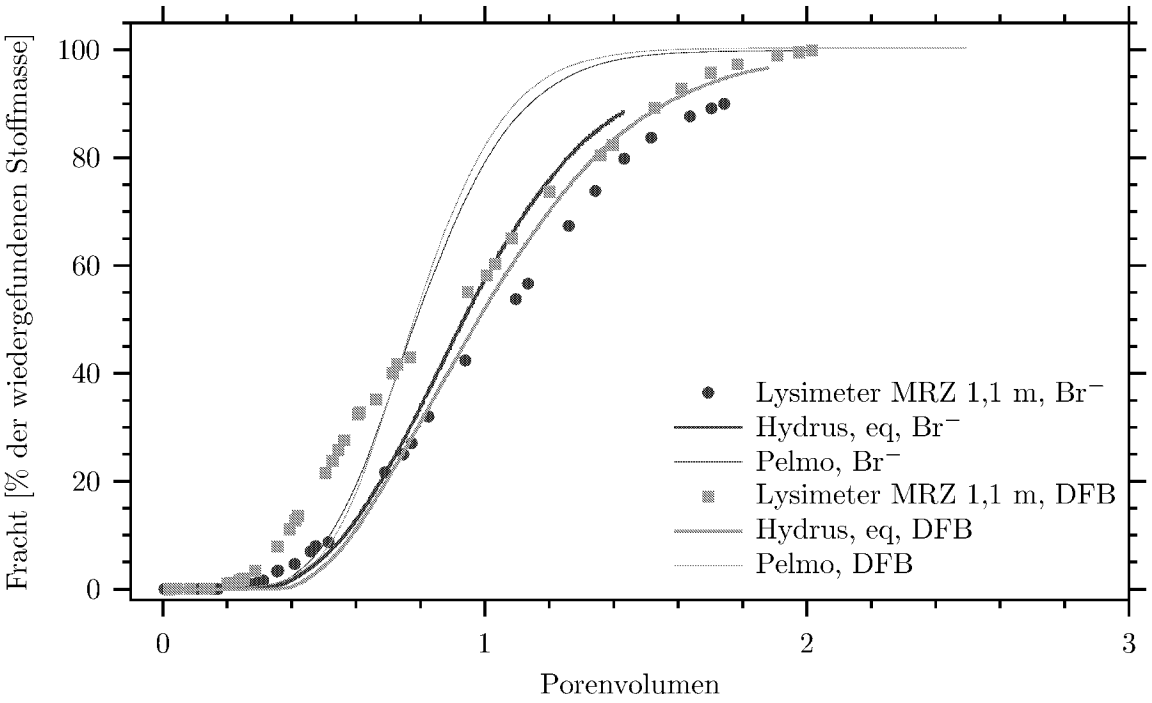


Abb. 4.6: Gemessene und simulierte kumulative Bromid- und DFB-Fracht in den Lysimetern in MRZ aufgetragen gegen Sickerwassermenge in Porenvolumen.

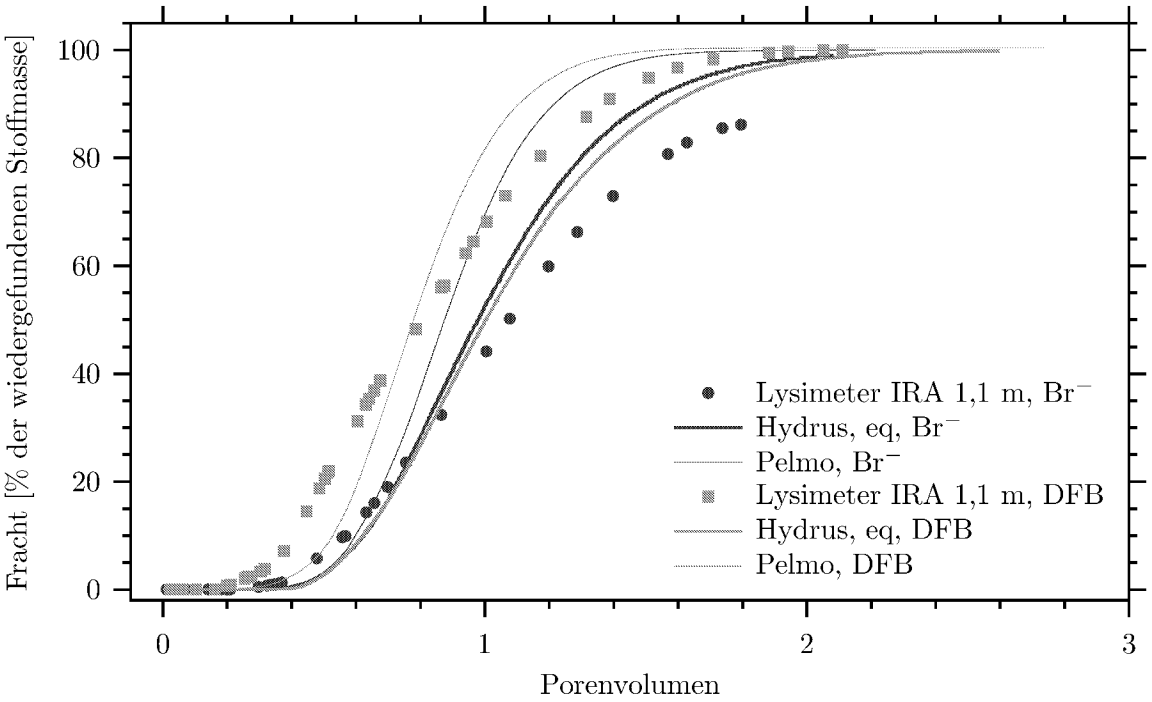


Abb. 4.7: Gemessene und simulierte kumulative Bromid- und DFB-Fracht in den Lysimetern am Standort IRA aufgetragen gegen Sickerwassermenge in Porenvolumen.

In den Abbildungen 4.6 und 4.7 sind die gemessenen und simulierten kumulativen Stoffausträge gegen die jeweils zugehörige kumulative Perkolatmenge, ausgedrückt in Porenvolumen, aufgetragen. Die Darstellung der gemessenen Stoffausträge entspricht der Darstellung in Abbildung 3.35 auf Seite 138. Das Porenvolumen wurde für aus dem mittleren gemessenen oder simulierten Wassergehalt des Bodenprofils für den Zeitraum von der Applikation der Substanz bis 30.06.99 berechnet. Für die Pelmo-Simulationen wurde das Porenvolumen aus dem Wassergehalt bei Feldkapazität berechnet, denn nur bei Überschreitung dieses Wassergehaltes findet Stofftransport statt. Die Porenvolumen der verschiedenen Systeme sind in den Tabellen 3.16 (gemessen, siehe Seite 137) und 4.4 (simuliert) zusammengefaßt. Diese Darstellung ermöglicht für konservative Tracersubstanzen einen prinzipiellen Vergleich der Versuchsglieder und Simulationsrechnungen, auch wenn die Profiltiefen leichte Unterschiede aufweisen und erhebliche Unterschiede im Wasserhaushalt zwischen Messung und Simulation sowie zwischen den Simulationen aufweisen. Die Normierung auf den mittleren Wassergehalt von Systemen mit schwankendem Wassergehalt ist eine Vereinfachung und kann somit nicht alle Systemunterschiede ausgleichen, gibt jedoch einen integrierenden Überblick über das grundlegende Verhalten der verschiedenen Systeme (Experimente und Simulationen). Die Limitierung dieses Vergleichs besteht darin, daß zeitabhängige Prozesse die Vergleichbarkeit von Durchbruchskurven mit großen Unterschieden in den Zeiträumen, über die sie sich erstrecken, erschweren. Beim konservativen Tracer Bromid ist hier hauptsächlich die Dispersion zu nennen. Kumulative Durchbruchskurven, die sich über einen längeren Zeitraum hinziehen, erfahren mehr Dispersion durch molekulare Diffusion und verlaufen flacher als solche, die schneller abgeschlossen sind. Beim nicht konservativen Tracer DFB, bei dem von einem langsamen Bodenabbau auszugehen ist, kommt als wichtiger zeitabhängiger Prozeß der Bodenabbau hinzu. Hier ist eine Vergleichbarkeit der kumulativen Durchbruchskurven jedoch ohnehin erschwert, da die Simulationen mangels Bodenhalbwertszeit für DFB einen Abbau nicht berücksichtigen, die Darstellung der Meßwerte hingegen auf die Wiederfindung korrigiert wurde.

Tab. 4.4: Mittlere simulierte Wassergehalte $\bar{\theta}$ im Feld-Bodenprofil (1,2 m Bodentiefe) und im Lysimeter-Bodenprofil (1,1 m Bodentiefe) sowie daraus abgeleitete mittlere Porenvolumen PV in den verschiedenen Versuchsgliedern.

			Feld (1,2 m)		Lysimeter (1,1 m)			
			Pelmo	Hydrus	Pelmo		Hydrus	
					MRZ	IRA	MRZ	IRA
03.03.97-30.06.99	$\bar{\theta}$	[%]	35,4	33,6	35,4	35,4	35,6	35,7
	PV	[mm]	424,8	402,6	389,4	389,4	391,7	392,7
13.11.97-30.06.99	$\bar{\theta}$	[%]	35,4	33,8	35,4	35,4	35,9	35,9
	PV	[mm]	424,8	406,0	389,4	389,4	395,3	395,3

Zunächst fällt auf, daß der gemessene DFB-Durchbruch offensichtlich mit deutlich weniger Sickerwasser erfolgen konnte als der Bromid-Durchbruch. Da die DFB-Frachten jedoch auf die nur etwa zur Hälfte wiedergefundene Masse korrigiert wurden, wäre diese Interpretation zu überprüfen, sobald geeignete Parameter zum Abbau von DFB vorliegen. Des weiteren zeigt sich die bereits beschriebene deutliche Überschätzung der Sickerwasserbildung durch Pelmo sowie die konsistent für beide Substanzen erkennbare Überschätzung der Sickerwasserbildung am Standort IRA und die Unterschätzung der Sickerwasserbildung am Standort MRZ durch Hydrus. Während Hydrus und die Lysimeterexperimente mit Bromid ein für den Transport eines konservativen Tracers zu erwartendes Verhalten zeigte, das Erreichen von 50 % der ausgetragenen Stoffmasse bei circa einem Porenvolumen, erreicht Pelmo bei einem Porenvolumen Stoffausträge von 65-75 %. Es konnte nicht geklärt werden, worauf dieser Effekt beruht. Zusätzlich scheint Bromid eine etwas höhere Dispersion erfahren zu haben als mit Hydrus berechnet wurde, denn die gemessenen Durchbruchskurven verlaufen in beiden Lysimetergruppen etwas flacher als die simulierten. Die Pelmo-Simulationen zeigen trotz der sehr hohen Kompartimentdicke von 6,7 cm die steilsten kumulativen Durchbruchskurven, die Gesamtdispersion ist offenbar noch niedriger als die von Hydrus. In den oben erwähnten Grenzen der Aussagekraft der Grafik beschreibt Hydrus den prinzipiellen Verlauf der kumulativen Bromid-Durchbruchskurve deutlich besser als Pelmo. Da zudem beide Modelle den Wasserhaushalt nicht treffend beschreiben —auch hier schneiden die Pelmo-Simulationen mit der Evaporation nach Haude schlechter ab— ist der zeitliche Versatz zwischen gemessenen und simulierten Durchbruchskurven (Abbildung 4.5) leicht erklärbar.

Beprobungsnester

Die mittleren, in den Perkolaten der 30 Saugplatten gemessenen Durchbruchskurven beider Tracer (Abbildungen 4.4 und 4.5) konnten von Pelmo nicht annähernd wiedergegeben werden. Neben einer deutlichen Überschätzung der Peakkonzentration konnte weder der Zeitpunkt des ersten Auftretens der Tracer noch der der Peakmaxima vorhergesagt werden. Das simulierte Maximum der Tracerkonzentrationen eilte dem gemessenen um circa 250 d (DFB) beziehungsweise 150 d (Bromid) voraus. Diese um etwa 100 d verschiedene Zeitspanne ist wahrscheinlich auf den unterschiedlichen Applikationszeitpunkt der beiden Tracer (DFB: Frühjahr, Bromid: Herbst) zurückzuführen.

Auch die von Hydrus berechneten Durchbruchskurven eilten den gemessenen voraus, jedoch stimmt die Peakhöhe für DFB recht gut und für Bromid fast perfekt mit der gemessenen überein. Die erwähnten Standortunterschiede in der von Beklima geschätzten Evaporation im Winter 1997/1998, die die simulierte Bromid-Durchbruchskurve der Lysimeter in MRZ gegenüber der gemessenen deutlich retardierte, bewirken bei der Vorhersage der mittleren Bromid-Durchbruchskurve in den Saugplatten eine deutlich verbesserte Vorhersage: Peakform und Peakhöhe stimmen gut überein. Der gesamte simulierte Konzentrationsverlauf erscheint gegenüber dem gemessenen um 50 bis 80 d nach vorne verschoben.

In der kumulativen Betrachtung zeigt sich, daß die Sickerwassermengen von Pelmo extrem und von Hydrus deutlich überschätzt wurden, wohingegen der Verlauf der kumulativen Bromid-Durchbruchskurve prinzipiell sehr gut von Hydrus beschrieben werden

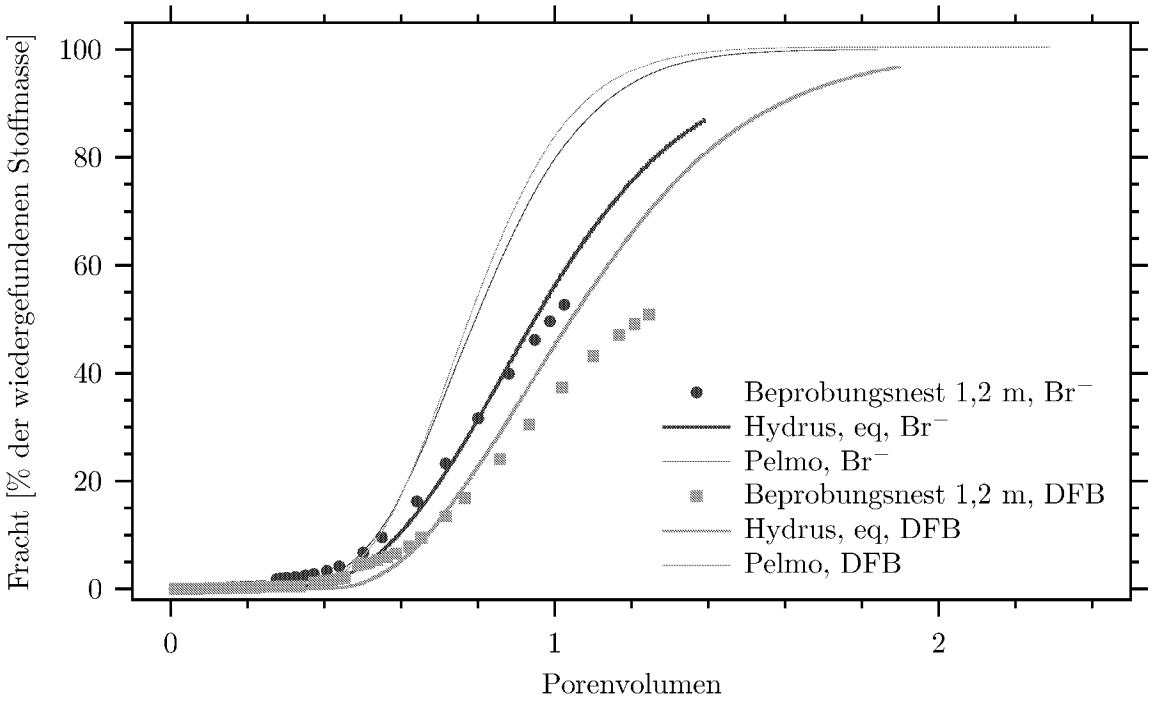


Abb. 4.8: Gemessene und simulierte kumulative Bromid- und DFB-Fracht im Feldversuch aufgetragen gegen Sickerwassermenge in Porenvolumen.

konnte, während Pelmo den bereits beschriebenen vorauseilenden Durchbruch zeigte. Wie bereits in den mittleren kumulativen Durchbruchskurven der beiden Lysimetergruppen MRZ und IRA deutet sich auch hier eine geringfügig höhere Dispersion der gemessenen gegenüber der simulierten Durchbruchskurve an. Auf eine Interpretation der simulierten und gemessenen DFB-Kurven wird hier verzichtet, da die Normierung der Durchbruchskurve zur Illustration des prinzipiellen Verhaltens auf die in 0,4 m erzielte Massenwiederfindung vorgenommen wurde. Die quantitative Bewertung wird dadurch unmöglich.

4.5.2 Wirkstoffe

Lysimeter

In den Abbildungen 4.9, 4.10 und 4.11 wurden die gemessenen und die simulierten Perkolatkonzentrationen der Wirkstoffe gegenübergestellt. Das gemessene Verhalten der beiden Substanzen wurde durch keine der Simulationen auch nur annähernd abgebildet. Da die simulierten die gemessenen ETD-Konzentrationen zum Teil bei weitem übertrafen, wurde ihre Darstellung in 2 unterschiedlichen Skalierungen vorgenommen. Abbildung 4.9 wurde so skaliert, daß die simulierten Konzentrationsverläufe vollständig dargestellt werden konnten, Abbildung 4.10 so, daß die gemessenen ETD-Konzentrationen ablesbar sind.

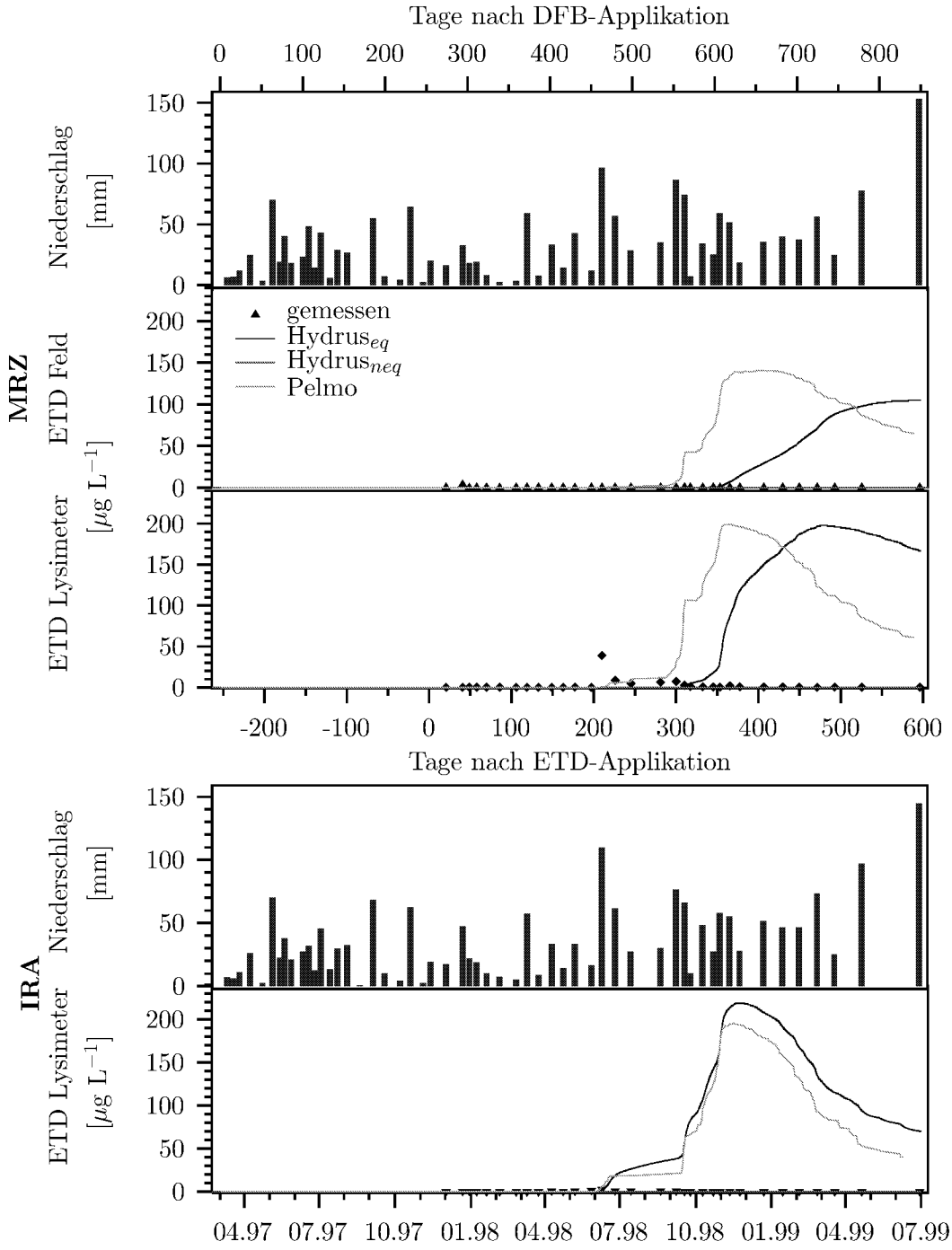


Abb. 4.9: Gemessene und simulierte ETD-Konzentrationen in den Lysimetern (MRZ und IRA) und im Feld sowie die zugehörigen Niederschlagsmengen pro Beprobungintervall (volle Skalierung).

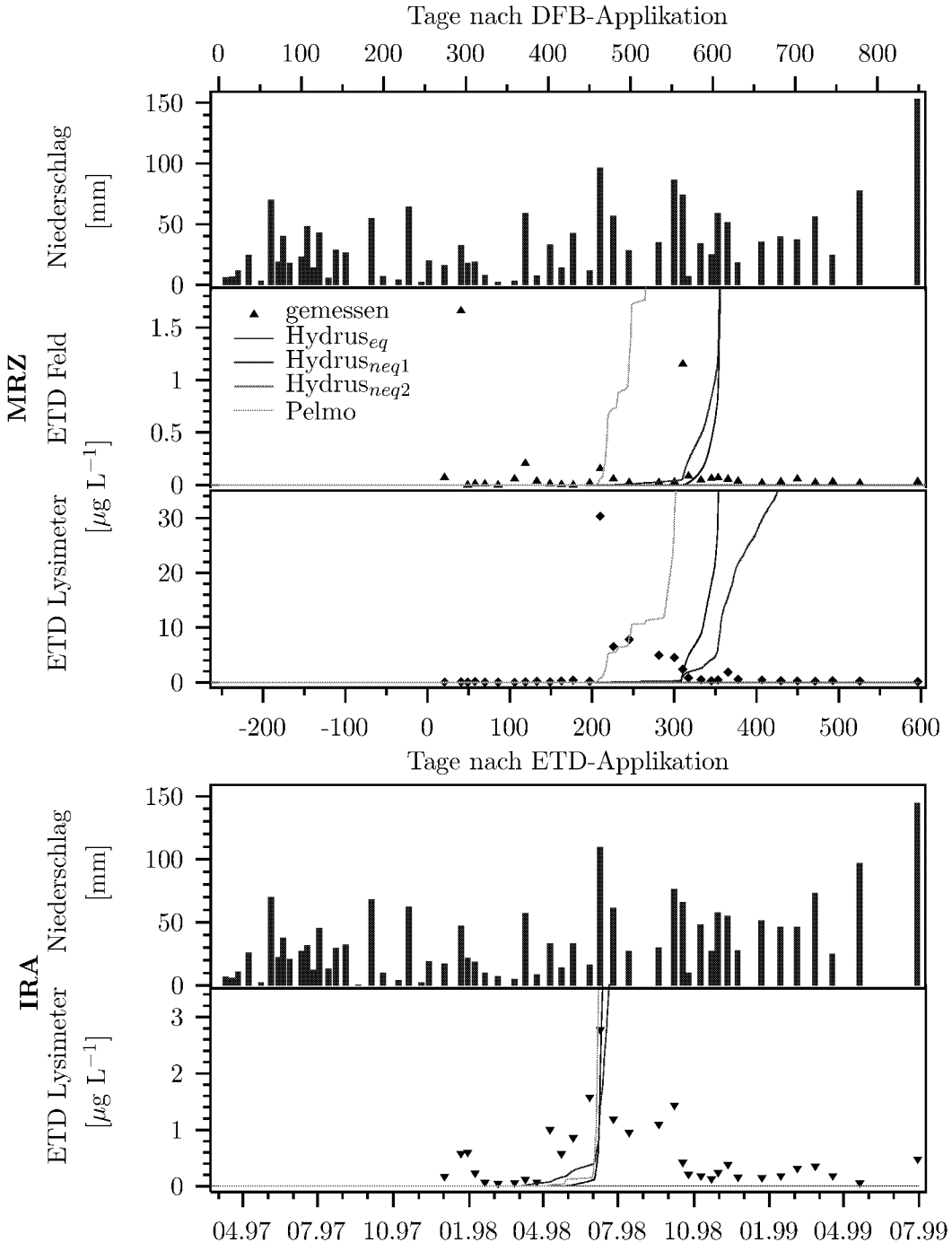


Abb. 4.10: Gemessene und simulierte ETD-Konzentrationen in den Lysimetern (MRZ und IRA) und im Feld sowie die zugehörigen Niederschlagsmengen pro Beprobungintervall (gespreizte Skalierung).

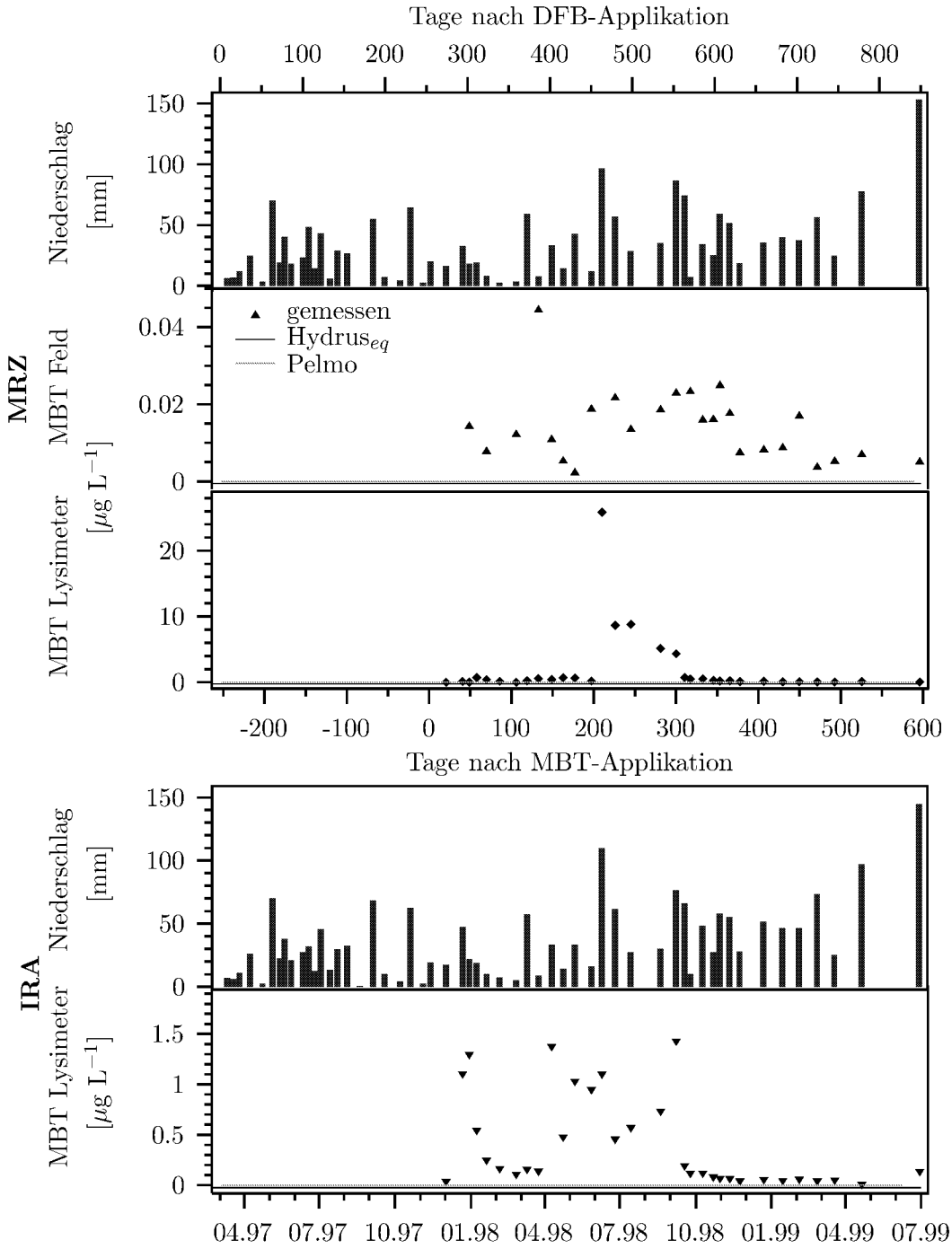


Abb. 4.11: Gemessene und simulierte MBT-Konzentrationen in den Lysimetern (MRZ und IRA) und im Feld sowie die zugehörigen Niederschlagsmengen pro Beprobungintervall.

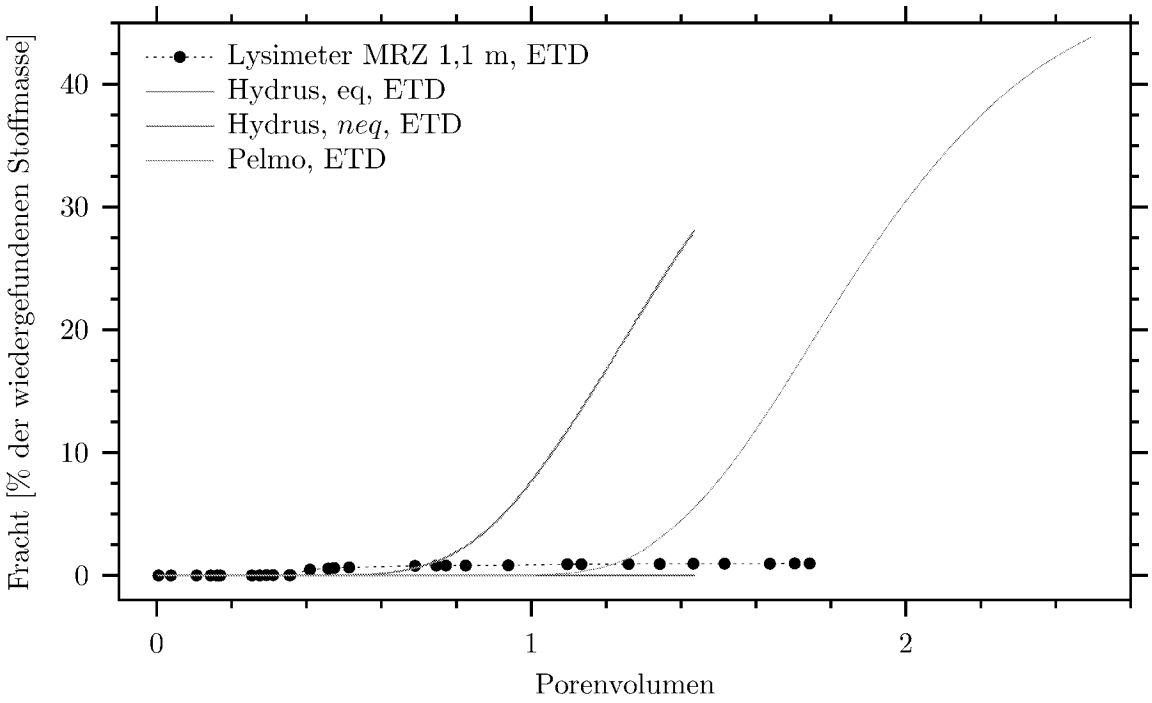


Abb. 4.12: Gemessene und simulierte kumulative ETD-Fracht in den Lysimetern in MRZ aufgetragen gegen Sickerwassermenge in Porenvolumen.

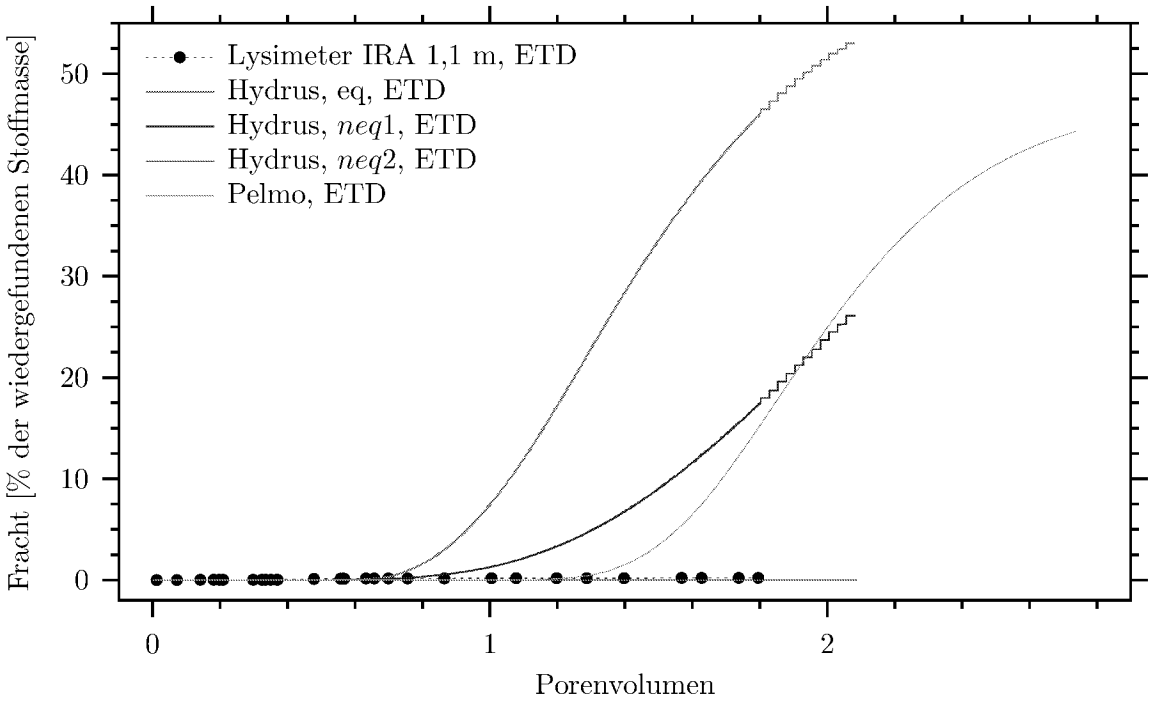


Abb. 4.13: Gemessene und simulierte kumulative ETD-Fracht in den Lysimetern am Standort IRA aufgetragen gegen Sickerwassermenge in Porenvolumen.

Die von Pelmo simulierten ETD-Durchbruchskurven sehen für die 3 Versuchsglieder sehr ähnlich aus. Sie erreichen ihr Maximum bei circa 150-200 μg L^{-1} im Oktober oder November 1998 und zeigen einen deutlichen Konzentrationsrückgang bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes. Der simulierte ETD-Peak der Lysimeter am Standort IRA, dem Standort mit der höheren Sickerwassermenge, ist schmaler als der für den Standort MRZ und erreicht eine geringfügig höhere Konzentration. Der Zeitpunkt der Maximalkonzentration ist fast identisch mit der Vorhersage für Gleichgewichtssorption (Suffix *eq*) durch Hydrus, das in der Durchbruchskurve einerseits eine etwas höhere Konzentration als die Pelmo-Simulation erreicht (circa 220 μg L^{-1}) und andererseits erneut eine höhere Dispersion erkennen läßt. Die Hydrus-Simulation für die Lysimeter am Standort MRZ zeigte ebenfalls die bereits bei Bromid erkannte relative Retardierung des Konzentrationsverlaufes um circa 100 d gegenüber der Pelmo-Simulation.

Die mit dem Suffix *neq*1 gekennzeichneten Simulationen für Nichtgleichgewichtssorption sind durchgeführt worden, um den Unterschied zwischen den beiden mit ähnlicher Anpassungsgüte aus den Säulenversuchen geschätzten Parametersätzen zu demonstrieren. Die Simulation mit dem Parametersatz, der bei den Einzelanpassungen durch Festsetzung des Freundlich-Exponenten auf 0,86 unkorrelierte Parameter ergab (Suffix *neq*2), sagte im Beobachtungszeitraum keinen Durchbruch von ETD ins Perkolat vorher. Die Simulation mit *neq*1-Parametern zeigte gegenüber der Simulation mit *eq*-Parametern einen gleichzeitigen (MRZ) oder geringfügig früheren (IRA) Beginn des Substanzdurchbruchs (siehe Abbildung 4.10), aber einen retardierten, breiteren Gesamtpeak mit einem Maximum bei etwa 125 μg L^{-1}.

Während die Verlagerung von ETD ins Perkolat der Lysimeter von den Simulationen mit Gleichgewichtssorption bei weitem überschätzt wurde, wurde sie für MBT deutlich unterschätzt: Beide Modelle sagten keinerlei Transport von MBT durch die Lysimeter beider Standorte voraus. Im Gegensatz dazu wurden in beiden Lysimetergruppen zum Teil erhebliche Substanzkonzentrationen nachgewiesen (Abbildung 4.11).

Die über Wasserhaushalt und Stofftransport integrierende Darstellung der kumulativen Durchbruchskurve (Abbildungen 4.12 und 4.13) zeigt deutliche Unterschiede der Simulationsergebnisse von Hydrus und Pelmo für ETD bei Gleichgewichtssorption. Wie bereits für Bromid beschrieben, unterschätzte Hydrus für den Zeitraum 13.11.97 bis 29.06.99 die Sickerwasserbildung der Lysimeter in MRZ, während Pelmo sie deutlich überschätzte. Am Standort IRA lag Hydrus um etwa 0,25 Porenvolumen und Pelmo um etwa 1 Porenvolumen über der Messung. Der Übergang von einer glatten Kurve zu der treppenförmigen Darstellung ist durch die auf 3 signifikante Stellen begrenzte Ausgabegenauigkeit von Hydrus bedingt und auf das Übersteigen der simulierten Gesamtsickerwassermenge von 1000 mm zurückzuführen, so daß eine Ausgabe nur noch in Schritten von 10 mm erfolgte.

Der ETD-Durchbruch beginnt in der Hydrus-Simulation für beide Lysimetergruppen mit deutlich weniger Sickerwasser (0,60-0,65 Porenvolumen) als in der Pelmo-Simulation (1,1-1,2 Porenvolumen). Aus den Kurven zum Standort IRA deutet sich auch an, daß in Pelmo ein schnellerer ETD-Abbau simuliert wird als in Hydrus, denn eine Extrapolation des sigmoidalen Kurvenverlaufs läßt für Pelmo einen simulierten Gesamtaustrag von unter 50 % der applizierten Stoffmenge erwarten, während Hydrus bereits zum Ende des Simulationszeitraumes einen Austrag von circa 53 % simuliert hat. Eine Erklärung hier-

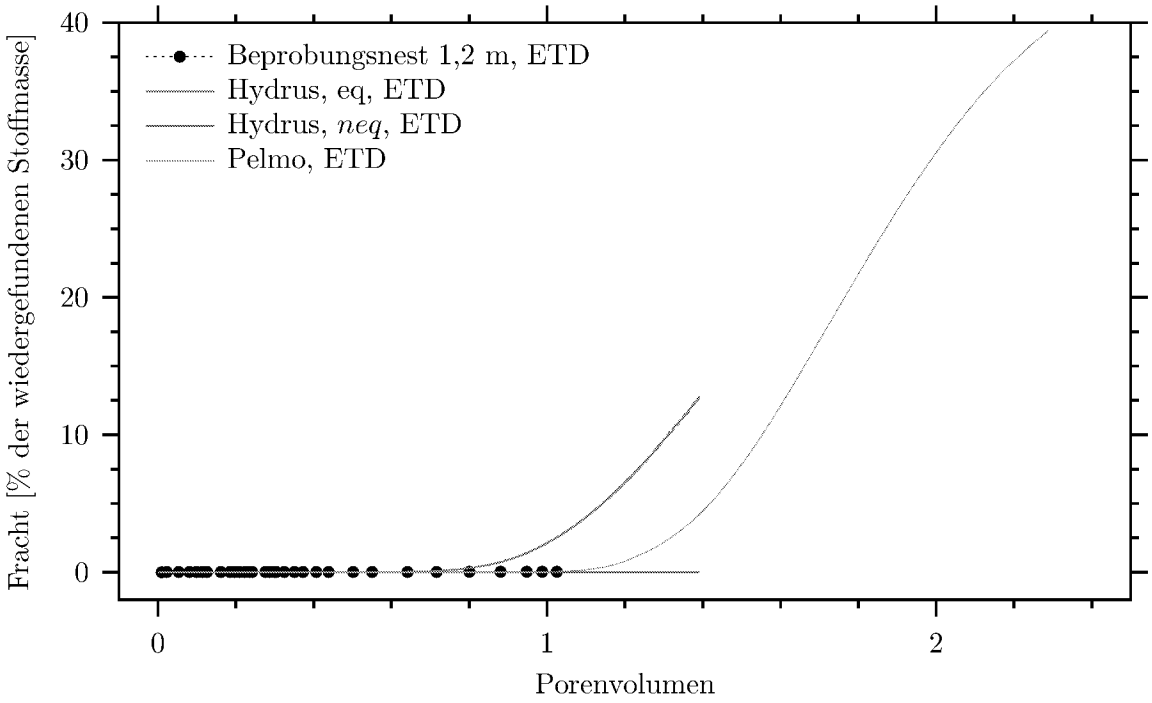


Abb. 4.14: Gemessene und simulierte kumulative ETD-Fracht im Feldversuch aufgetragen gegen Sickerwassermenge in Porenvolumen.

für könnten die Unterschiede in der Berücksichtigung des Abhängigkeit des ETD-Abbaus von der Bodenfeuchte sein. Während Hydrus auch mit dem Parametersatz *neq*1 einen beginnenden ETD-Durchbruch bei 0,60-0,65 Porenvolumen simuliert, sagt die Simulation mit *neq*2 in beiden Lysimetergruppen bis zu Versuchsende noch keinen Substanzdurchbruch voraus.

Auf eine kumulative Darstellung des Durchbruchs von MBT wurde verzichtet, da kein Modell einen Austrag vorhersagte. Die Darstellung der gemessenen Werte erfolgte bereits in Abbildung 3.42 auf Seite 153.

Beprobungsnester

Bei den Simulationen für die Beprobungsnester (Feld), dargestellt in den Abbildungen 4.9, 4.10 und 4.11, gelten im wesentlichen die gleiche Aussagen wie für die Simulationen der Lysimeterversuche: Pelmo und Hydrus$_{eq}$ überschätzen die Perkolatkonzentrationen von ETD drastisch, Hydrus$_{neq2}$ zeigt eine Unterschätzung. MBT wurde in den Perkolaten in geringen mittleren Konzentrationen nachgewiesen, die Modelle sagen jedoch keine Verlagerung voraus. Die Unterschiede zwischen den Durchbruchskurven von Pelmo und Hydrus$_{eq}$ lassen sich hauptsächlich auf die Unterschiede in der simulierten Perkolatmenge aufgrund unterschiedlicher Verdunstungsmodelle zurückführen. In der kumulativen Darstellung in Abbildung 4.14 zeigt sich zudem, wie bereits zuvor bei den Simulationen der Lysimeterexperiments, daß Hydrus$_{eq}$ eine geringere Retardation für ETD vorhersagt als Pelmo, denn der Substanzdurchbruch beginnt bereits bei deutlich

weniger kumulierter Sickerwassermenge als bei Pelmo. Während Hydrus$_{eq}$ bei den etwa 1,03 Porenvolumen, die zum Ende des Beobachtungszeitraumes im Mittel in den Saugplatten gemessen werden konnten, bereits einen Austrag von circa 2,5 % der applizierten ETD-Menge vorhersagte (gemessen: 0,03 %), widersprechen die Simulationen von Hydrus$_{neq2}$ und Pelmo bei diesen Perkolatmengen den Meßergebnissen nicht. Pelmo sagt einen Beginn des ETD-Durchbruchs ab 1,1 Porenvolumen, Hydrus$_{neq2}$ sagt noch keinen Substanzdurchbruch voraus. Auf eine kumulative Darstellung für das Verhalten von MBT wurde verzichtet, da kein Austrag simuliert wurde. Die gemessenen Austräge sind in Abbildung 3.42 auf Seite 153 dargestellt.

4.6 Diskussion

4.6.1 Berechnung des Wasserhaushaltes

Die Simulation des Wasserhaushaltes der Parabraunerde erfolgt einerseits auf Basis von Eingabegrößen, die die Speicherung und den Fluß des Wassers im Boden charakterisieren (Mualem-van-Genuchten-Parameter, Feldkapazität, Welkepunkt) und andererseits mit Meßergebnissen (Niederschlag) und auf diesen Meßergebnissen beruhenden Berechnungen der Verdunstung. Die konservativen Wassertracer charakterisieren die Bewegung des Wassers durch den Boden, die Messungen von Niederschlag und Sickerwassermenge erlauben ihre Bilanzierung. Die Parametrisierung des Bodens konnte die Wassergehaltsverläufe gut und die Verläufe der Saugspannung befriedigend beschreiben.

Für die wichtigsten externen Einflußfaktoren auf den Wasserhaushalt des Bodens, Niederschlag und Verdunstung, erwies sich im Laufe der Studie, daß ihre Messung mit erheblichen Unsicherheiten und die Berechnung aussagekräftiger, zum Vergleich der Standorte geeigneter Größen mit erheblichem Aufwand behaftet war. Ob der Unterschied in den Ergebnissen der Niederschlagsmessung zwischen den Standorten ein Standortfaktor oder ein Problem der Messung war, muß nun, nach der Durchsicht aller Ergebnisse kritisch hinterfragt werden. Denn im Ergebnis der Bilanz, der kumulierten Grundwasserneubildung — hier als Sickerwasser von 6 Lysimetermonolithen pro Standort exakt gemessen — unterscheiden sich die Standorte im Mittel nur um 11 mm (1,4 %) über den Beobachtungszeitraum 03.03.97 bis 29.06.99. Auch der annähernd identische Verlauf der mittleren Durchbruchskurven von DFB und Bromid (siehe Abbildung 3.33) legt die Annahme einer praktisch identischen Nettoinfiltration in die Lysimeter an beiden Standorten nahe. Die sehr gute Übereinstimmung der nichtkorrigierten Niederschlagsmeßwerte am Standort IRA mit der der Station ASS (siehe Tabelle 3.10) läßt einen Meßfehler am Standort MRZ vermuten.
Alle Berechnungen der Evaporation aus den Meßergebnissen basieren auf der korrekten Erfassung des Niederschlages. Alle Widersprüche in den Ergebnissen zum Wasserhaushalt, zum Beispiel

- die niedrigere gemessene Evaporation (Tabelle 3.12, Seite 104) am Feldstandort MRZ im Vergleich zum Standort IRA, trotz erheblich höherer Windgeschwindigkeit sowie

- die Unterschiede in der Vorhersage der Perkolatbildung zwischen den Standorten durch Hydrus mit allen erwähnten Auswirkungen auf den Stofftransport,

ließen sich relativieren, wenn gezeigt werden könnte, daß eine Niederschlagsmessung mit einem in freiem Feld in Standardaufstellung positionierten Niederschlagsmesser ohne aufwendigen Windschutz trotz rechnerischer Korrektur zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Niederschlages führt.

Auf Basis der vorliegenden Daten konnte der Wasserhaushalt der Versuchsglieder meist nicht zutreffend simuliert werden. Die Simulationen mit Pelmo und Hydrus zeigten eine unterschiedlich hohe Fehleinschätzung der Perkolatbildung. In den meisten Fällen und insbesondere durch die in Pelmo verwendete Verdunstungsberechnung nach Haude wurde die Perkolatbildung deutlich überschätzt, die Evaporation also deutlich unterschätzt. In dem Versuchsglied, in dem die kumulative Sickerwasserbildung über den gesamten Zeitraum der Simulation von Hydrus recht genau beschrieben wurde (Lysimeter MRZ), berechnete das Modell eine gegenüber der Messung um etwa 100 d verspätete Durchbruchskurve. Wie zuvor beschrieben, wurde für die Zeit nach der Hauptapplikation am 13.11.97 von Beklima eine sehr hohe Evaporation berechnet. Betrachtet man nur den Zeitraum 13.11.97 bis 29.06.99, berechnet Hydrus eine Unterschätzung der gemessenen kumulierten Perkolatmenge (694,1 mm) um 126 mm (18 %). Umgekehrt wurde für die Lysimeter am Standort IRA eine Überschätzung der Perkolatbildung um 27,7 % berechnet. Dagegen ist die korrspondierende simulierte Bromid-Durchbruchskurve gegenüber der gemessenen nur geringfügig verfrüht.

Fazit: Die Messung des Niederschlages am Feldstandort MRZ und in noch weit größerem Maße die Schätzung der Evaporation von unbewachsenem Boden scheint mit erheblichen Unsicherheiten behaftet zu sein. Die von Pelmo verwendeten Haude-Faktoren für Brache, die einer Schätzung des Programmautors entstammen, führen zu einer dramatischen Unterschätzung der Verdunstung und damit zu einer erheblichen Überschätzung der Sickerwasserbildung. Die Beschreibung der hydraulische Eigenschaften des Bodens anhand unabhängiger Messungen der Mualem-van-Genuchten-Parameter in Hydrus erscheint auf Basis der Vergleiche mit Meßwerten akzeptabel. Das Modellkonzept von Pelmo erlaubt dagegen keine sinnvollen Vergleiche gemessener Boden-Zustandsvariablen mit den simulierten Werten.

4.6.2 Simulation des Stofftransportes

Auf Basis wenig zutreffender Simulationen des Wasserhaushaltes waren demnach keine guten Vorhersagen des Stofftransportes zu erwarten. Insgesamt konnte Hydrus mit Vorgabe der tatsächlichen Verdunstung von Beklima den Wasserhaushalt besser beschreiben als Pelmo mit der Haude-Verdunstung. Dies bedingt wohl auch die deutlich bessere Beschreibung des Stofftransportes der Wassertracer gegenüber Pelmo. Diese zeigte sich in den Durchbruchskurven (Perkolatkonzentration gegen Zeit), insbesondere jedoch in den kumulativen Durchbruchskurven (kumulierte Frachte gegen kumuliertes Sickerwasser, ausgedrückt als Porenvolumen) für die beiden Lysimetergruppen MRZ und IRA sowie die Beprobungsnester in 1,2 m Tiefe. Erst in dieser Darstellung wurde sichtbar, daß bei Pelmo nicht nur die Verdunstungsberechnung nach Haude, sondern auch ein zusätzlicher Effekt zur Fehleinschätzung des Stofftransportes beitrug: Bei einem Porenvolumen

Sickerwasser waren bereits etwa 70 % der Stoffmasse ausgetragen, während Hydrus die zu erwartenden 50 % berechnete. Darüber hinaus wurde im Programm Pelmo die Simulation mit nur 16 statt der empfohlenen 50-60 Kompartimente durchgeführt, um eine annähernd zutreffende Dispersion des Stoffpeaks zu erreichen. Die tatsächlich gemessene kumulative Durchbruchskurve verläuft deutlich flacher als die von Pelmo simulierte. Dies deutet an, daß die Anzahl der Kompartimente noch weiter verringert werden müßte, um die Dispersion der Parabraunerde abzubilden. Pelmo kann in der vorliegenden Form die im Programm mögliche Angabe eines Dispersionskoeffizienten wie dargelegt nicht gemäß dem weitverbreiteten Dispersivitätskonzept (Gleichung 1.10, Seite 6) verwenden. Für die Simulation von Stofftransport in schwach dispersiven Medien, wie zum Beispiel Sandböden, reicht die numerische Dispersion aufgrund der Kompartimentdicke jedoch aus.

Der Stofftransport von ETD wurde von Pelmo und Hydrus$_{eq}$ deutlich überschätzt. Dies entspricht der Erwartung, da schon im Säulenversuch eine deutliche Diskrepanz zwischen der mit den Parametern zur Gleichgewichtsadsorption vorhergesagten und der gemessenen Durchbruchskurve (Abbildung 2.4, Seite 49) auftrat. Die Hydrus-Simulation mit dem Parametersatz *neq*2, dem Ergebnis des Säulenversuches, sagte bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes keinen ETD-Austrag in den 3 Versuchsgliedern voraus. Legt man zugrunde, daß die gemessenen Stoffausträge sich überwiegend vor 0,6 Porenvolumen Sickerwasser ereigneten, dann ist davon auszugehen, daß es sich ausschließlich um präferentiellen Stofftransport handelte und die durch die Bodenmatrix transportierte Haupt-Stoffmasse erst nach dem Ende des Beobachtungszeitraumes durchbrechen würde (Matrixpeak). Insofern hat Hydrus$_{neq2}$ den Stofftransport durch die Bodenmatrix bisher richtig beschrieben. Jedoch kann eine Aussage über die Eignung dieses Parametersatzes zur Beschreibung des Stofftransportes erst getroffen werden, wenn weitere Stoffausträge, also der „Matrixpeak“ gemessen werden.

Neben der genauen Beschreibung des tatsächlichen Stofftransportes im Feldboden hat zumindest Pelmo noch eine weitere Funktion. Im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel wird es zur Entscheidung herangezogen, ob weitergehende Studien zur Versickerung der Wirkstoffe und ihrer Metabolite notwendig sind. Das Konzept erfordert, daß das Modell nicht das mittlere zu erwartende Versickerungsverhalten beschreibt, sondern daß das Modell eine konservative Vorhersage macht, also eher zu hohe als zu niedrige Konzentrationen errechnet. Diese Bedingung erfüllt Pelmo, denn sowohl für den konservativen Tracer Bromid als auch für den Matrixpeak von ETD wurden zu frühe Durchbrüche und zu hohe Konzentrationen vorhergesagt. Den tatsächlich in allen Versuchsgliedern beobachteten, durch präferentiellen Stofftransport verursachten Stoffaustrag konnte Pelmo nicht beschreiben. Dennoch wäre die Entscheidung, daß weitere Experimente zur Versickerung von ETD nötig sind, nach den vorliegenden Versuchsergebnissen richtig getroffen worden. Im Falle von MBT, das ebenfalls gemessene Stoffausträge durch präferentiellen Stofftransport zeigte, wäre die Entscheidung falsch gewesen, keine weiteren Experimente durchzuführen. Da sowohl die Experimente als auch die Simulationen unter den unrealistischen und praxisfernen Bedingungen einer mehrjährigen Brache durchgeführt wurden, sind auch diese Betrachtungen nicht praxisrelevant.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Die FELS-Studie beinhaltete aufwendige Experimente zum Vergleich des Stofftransportes in einer typischen Parabraunerde aus Schwemmlöß (Jülich-Merzenhausen) im Labor, in Lysimetern und am Feldstandort. Da es sich um eine Prozeßstudie handelte, wurden alle Versuchsglieder ohne Pflanzenbewuchs geführt. Teile der Ergebnisse der Gesamtstudie wurden in dieser Arbeit dargestellt.

Die Fachliteratur gab klare Hinweise, daß in Böden generell, insbesondere jedoch in strukturierten Böden wie der betrachteten Parabraunerde, mit komplexen Stofftransportphänomenen zu rechnen ist, die lokal nicht mit den klassischen Annahmen eines eindimensionalen konvektiv-dispersiven Stofftransportes zu erklären sein würden. Hierbei war auch präferentieller Stofftransport zu erwarten. Präferentieller Stofftransport findet statt, wenn lokal deutlich erhöhte Fließgeschwindigkeiten des Stofftransportmediums Bodenwasser auftreten, entweder durch die Bodenmatrix (zum Beispiel Fingering) oder unter Umgehung der Bodenmatrix (Makroporenfluß). Er wird begünstigt durch hohe Infiltrationsraten und hohe Bodenwassergehalte des Bodens bei Applikation. Charakteristisch für Makroporenfluß ist, daß die Höhe der Stoffausträge weitgehend unabhängig von den Substanzeigenschaften ist. Je mehr Zeit zwischen Applikation und höheren Niederschlägen vergeht, desto geringer wird dieser Effekt sowie die präferentiell verlagerte Stofffracht, die meist <0,1–1 % der Gesamtstoffmasse beträgt.

Der angelegte Feldversuch entsprach aus der Literatur abgeleiteten Kriterien. Er wurde auf einer 1 ha großen, gut charakterisierten Feldfläche mit mehreren Testsubstanzen, den Wassertracern Difluorbenzoesäure (DFB) und Bromid sowie den Herbizidwirkstoffen Ethidimuron (ETD), Methabenzthiazuron (MBT), unter natürlichen Niederschlagsverhältnissen durchgeführt und durch eine Reihe von Zusatzexperimenten zur Charakterisierung der Substanzen oder des Bodens ergänzt. Die Verlagerung der Substanzen im Boden wurde mit einer tiefenaufgelösten Bodenbeprobung sowie mit einer eigens entwickelten aktiven, kontinuierlichen Sickerwasserbeprobung in 0,4 und 1,2 m Tiefe mit insgesamt 60 Saugplatten über bodentensionsgesteuerten Unterdruck verfolgt. In dieser Arbeit wurden nur Ergebnisse der Sickerwasserbeprobung dargestellt und diskutiert.

Zum direkten Vergleich des Stofftransportverhaltens wurden 12 ungestört auf demselben Schlag entnommene Bodenmonolithe als frei drainierende Lysimeter, 6 auf der Feldfläche (MRZ) und 6 in der Lysimeteranlage der 10 km entfernten Forschungstentrum Jülich GmbH (IRA), betrieben und identisch zur Feldfläche behandelt. Im Unterschied zum Feldversuch wurde im Lysimeterversuch ^{14}C-markiertes Ethidimuron eingesetzt.

Als Begleituntersuchung zur Sorption des Wirkstoffes ETD wurden Batch- und Bodensäulenexperimente durchgeführt. Aus verschiedenen Gründen, unter anderem um eine

prozeßorientierte Betrachtung der Systeme zu vereinfachen, wurde kein Pflanzenbewuchs der Versuchsglieder zugelassen, da Pflanzen den Wasserhaushalt des Bodens und den Stofftransport entscheidend beeinflussen, ohne daß es einfach meßbar gewesen wäre, wann wieviel Wasser und Testsubstanz aus welcher Bodentiefe aufgenommen worden wären.

Während bei der Charakterisierung der Bodeneigenschaften sowie des Sorptionsverhaltens von MBT und des Abbauverhaltens von MBT und ETD in der Parabraunerde auf Ergebnisse anderer Arbeiten zurückgegriffen werden konnte, wurden die Sorptionseigenschaften von ETD mit Batch- und Bodensäulenexperimenten untersucht. Im Batchversuch mit Oberboden ergab sich ein auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierter Gleichgewichts-Adsorptionskoeffizient der Freundlich Isotherme $K_{f,oc}$ von 27,7 L kg^{-1}, der bei 3-facher sequentieller Desorption jedoch auf bis zu 144,8 L kg^{-1} zunahm. Ein bei Desorptionsexperimenten deutlich höherer Sorptionskoeffizient deutet darauf hin, daß das Adsorptionsgleichgewicht nach 16 h Schüttelzeit noch nicht erreicht wurde. Im Stofftransportversuch mit ungestört am Feldstandort entnommenen Bodenmonolithen (Länge: 40 cm, Durchmesser: 20 cm), der mit praxisüblichen Aufwandmengen und —zur weitgehenden Unterbindung möglichen Abbaus der Testsubstanz— bei 5 °C durchgeführt wurde, zeigten inverse Simulationen zur Bestimmung der effektiven Sorptionsparameter eine ausgeprägte Kinetik der Sorption mit einem durchschnittlichen Gleichgewichts-$K_{f,oc}$ von 271,3 L kg^{-1}. Bei der Parameterschätzung wurde der Freundlich-Exponent n^{-1} auf den im Batch-Experiment gemessenen Wert von 0,86 festgesetzt, denn eine gleichzeitige Schätzung beider Parameter der Freundlich-Isotherme, des Sorptionskoeffizienten K_f und des Exponenten n^{-1}, war nicht möglich, da die beiden Parameter hochkorreliert waren. Die Ergebnisse von Batch- und Säulenversuch zeigen, daß die Adsorption von ETD an der Parabraunerde mit einem 16 h dauernden Batchversuch nicht vollständig beschrieben werden konnte und einer weiteren, langsamen Zunahme unterlag.

Der Boden-Wasserhaushalt im Feld und in den Lysimetern wurde über die aufgefangenen Sickerwassermengen und mit Hilfe automatischer Meßsonden für Saugspannung und Wassergehalt, die Witterung mit 3 Wetterstationen verfolgt (2 im Forschungszentrum, 1 am Feldstandort). Alle Meßwerte bis auf die Niederschlagsmessung zeigten für die Lysimeter eine gute Übereinstimmung zwischen den Standorten Forschungszentrum Jülich und Jülich-Merzenhausen. Eine aufwendige rechnerische Korrektur der Niederschlagsdaten, angelehnt an Methoden des Deutschen Wetterdienstes, ergab zwar eine Verringerung des nominalen Niederschlagsdefizits des Feldstandortes gegenüber dem Standort Forschungszentrum von 10.1 auf 6,8 %, die sich aus Niederschlag und Sickerwasserbildung der Lysimeter berechnende kumulierte Verdunstung lag am Feldstandort jedoch 11,5 % niedriger als im Forschungszentrum. Aufgrund der um mehr als das doppelte höheren durchschnittlichen Windgeschwindigkeit bei einer um circa 1 °C geringeren Durchschnittstemperatur wäre am Feldstandort eine höhere Verdunstung als im Forschungszentrum zu erwarten gewesen. Daher liegt die Vermutung nahe, daß eine korrekte Niederschlagsmessung unter den herrschenden Feldbedingungen trotz rechnerischer Korrektur nicht möglich war.
Weiterhin bestand ein großer Unterschied in der Sickerwassermenge, die von dem seitlich offenen Beprobungssystem der Saugplatten im Vergleich zu den Lysimetern aufgefangen wurde. Die deutliche Heterogenität des Sickerwasseranfalls zwischen jeweils 30 Saugplat-

ten einer Beprobungstiefe entsprach den Erwartungen, jedoch wurden vom 03.03.97 bis 29.06.99 in 1,2 m Tiefe im Mittel nur 67 % der Sickerwassermenge des seitlich geschlossenen Beprobungssystems Lysimeter aufgefangen.

Die Applikation der Testsubstanzen auf Feld und Lysimeter fand an 2 Terminen statt: 03.03.97 (DFB (6,1-6,3 kg ha^{-1})) und 13.11.97 (Bromid (249-327 kg ha^{-1}), ETD (1,2-1,6 kg ha^{-1}), MBT (1,4-1,7 kg ha^{-1})). Die in der Folge bis zum 30.06.99 im Sickerwasser aufgefangenen Stoffkonzentrationen und -frachten wurden in dieser Arbeit detailliert dargestellt. Die Beprobungssysteme spiegelten die erwartete Heterogenität in Wasserfluß und Stofftransport wider, und zwar je kleiner das beprobte Bodenvolumen war, desto ausgeprägter war die Heterogenität. Bei Saugplatten und Lysimetern konnten anhand der Dynamik der Sickerwasserbildung Fließregime mit direkter Abhängigkeit vom Niederschlag (schnelle Reaktion auf Niederschlag, jedoch auch baldiges Versiegen) sowie Fließregime mit sehr langsamer Reaktion auf Niederschlagsereignisse unterschieden werden. Sehr frühe Durchbrüche der applizierten Substanzen (präferentieller Fluß) konnten in allen Systemen beobachtet werden, in den Perkolaten der Lysimeter jedoch ausgeprägter als in denen der Saugplatten. Ein früher DFB-Durchbruch nach circa 0,25 Porenvolumen, etwa 100 d nach Applikation, trat in allen Lysimetern mehr oder wenig deutlich auf, während er im Feldversuch in 1,2 m Tiefe nur in einer Saugplatte registriert wurde. Für Bromid konnte nur in den Perkolaten der Saugplatten vereinzelt eindeutig präferentieller Stofftransport festgestellt werden. Dagegen waren an den Bromid-Durchbruchskurven der Lysimeter keine deutlichen Anzeichen zu erkennen. ETD und MBT traten hingegen in den Perkolaten vieler Saugplatten der Tiefe 1,2 m bereits bei den ersten Beprobungen auf, während in 0,4 m Tiefe kein präferentieller Fluß beobachtet werden konnte.
Auch die meisten Lysimeterperkolate wiesen bezüglich ETD und MBT präferentiellen Fluß auf, und zwar am Standort IRA zunächst deutlicher als in MRZ. Jedoch wurden die Durchbruchskurven der Lysimeter in MRZ durch ein präferentielles Fließereignis im Juni 1998 dominiert. Die mittleren Konzentrationen der 6 Lysimeter an diesem Beprobungstermin betrugen 30 $\mu g\ L^{-1}$ (ETD) und 25 $\mu g\ L^{-1}$ (MBT) während sie bei der Lysimetergruppe IRA nur 2,8 $\mu g\ L^{-1}$ (ETD) und 1,1 $\mu g\ L^{-1}$ (MBT) erreichten und die Saugplatten dieses Ereignis in weit geringerem Maße anzeigten. Die Tatsache, daß die Stoffausträge der reaktiven Substanzen sehr ähnlich waren und vor 1 Porenvolumen (bei 0,4 bis 0,5 Porenvolumen) gewonnenen Sickerwassers auftraten, klassifiziert diese Austräge klar als präferentiell. Die ausgetragenen Stoffmengen (Saugplatten: <0,05 %, Lysimeter IRA: 0,1-0,2 %, Lysimeter MRZ: 0,7-0,95 %) entsprechen dem typischen Bereich von unter 1 %. Warum die Saugplatten in 0,4 m Tiefe keinen präferentiellen Stofftransport registrierten, bleibt unklar. Insgesamt jedoch zeigte sich die gewählte Beprobungstechnik der Saugplatten in Verbindung mit der gewählten Anzahl als geeignet für eine annähernd quantitative Beprobung des Sickerwassers. Denn die Wiederfindung des konservativen Tracers Bromid zu 139 % in 0,4 m Tiefe (Durchbruchskurve vollständig) und 73 % in 1,2 m Tiefe (Durchbruchskurve unvollständig) deuten eine Erfassung des Sickerwassers von durchschnittlich circa 100 % an. DFB konnte für diesen Vergleich nicht in gleicher Weise herangezogen werden, da ein Abbau der Substanz beobachtet wurde (Wiederfindung in den Lysimetern: 53 %). Die Diskrepanz der insgesamt niedrigeren Sickerwassermengen gegenüber den Lysimetern konnte nicht geklärt werden, mehrere Erklärungsansätze wurden jedoch diskutiert: zu geringe und sich im Versuchsverlauf vermutlich weiter verringern-

de Leitfähigkeit der keramischen Platten, unklare Fläche des Beprobungsquerschnittes der Saugplatte aufgrund des offenen Charakters des Beprobungssystems, Anlegen eines mittleren Unterdruckes an je 6 Saugplatten trotz bestehender räumlicher Heterogenität der Saugspannung im Boden.

Der Vergleich des mittleren Verhaltens der Versuchsglieder Feld/Saugplatten (1,2 m Profiltiefe), Lysimeter MRZ und Lysimeter IRA (je 1,1 Profiltiefe) mit Hilfe der eindimensionalen Simulationsmodelle Pelmo und Hydrus erwies sich als schwierig, da die Modelle nicht in der Lage waren, den Wasserhaushalt quantitativ zu beschreiben. Während Pelmo die Verdunstung nach Haude mit vom Programmautor für Brache geschätzten Haude-Faktoren drastisch unterschätzte und damit stark überhöhte Sickerwassermengen und gegenüber den gemessenen deutlich verfrühte Tracer-Durchbruchskurven berechnete, konnte Hydrus mit zuvor vom Verdunstungsmodell Beklima berechneter Evaporation die Sickerwassermengen und Tracer-Durchbruchskurven wenigstens andeutungsweise korrekt beschreiben. Der Vergleich der von Hydrus berechneten Werte für Saugspannung, Wassergehalt und Bodentemperatur mit den gemessenen Werten zeigte, daß die Parametrisierung der hydraulischen und thermischen Eigenschaften des Bodens hinreichend präzise war. Die Berechnungsalgorithmen von Pelmo konnten die gemessenen Wassergehalte und Bodentemperaturen deutlich schlechter nachbilden. Der einzig mögliche direkte Vergleich der einzelnen Versuchsglieder mit den Simulationen auf Basis der kumulierten Darstellung von Sickerwasser (normiert auf Porenvolumen) und Bromid-Fracht ergab eine recht gute Beschreibung des prinzipiellen Stofftransportverhaltens durch Hydrus, während Pelmo auch in der normierten Darstellung einen verfrühten Substanzdurchbruch berechnete. Der Stoffaustrag von ETD wurde von beiden Modellen mit der Annahme einer spontanen Gleichgewichtssorption drastisch überschätzt. Mit den kinetischen Sorptionsparametern, die im Säulenversuch geschätzt wurden, sagte Hydrus bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes keine Stoffausträge voraus, was —sieht man von den durch präferentiellen Stofftransport bedingten Austrägen ab, die die gewählten Modelle ohnehin nicht abbilden können— den Messungen durchaus entspricht. MBT-Austräge wurden von keinem Modell vorhergesagt.
Pelmo ist aufgrund der vielen Einschränkungen, nicht zuletzt durch die Parametrisierung der Dispersivität mittels der räumlichen Diskretisierung, als prozeßorientiertes Stofftransportmodell nicht geeignet. Dennoch mag es in der Funktion eines einfach anzuwendenden Instruments zur initialen und möglichst konservativen Gefährdungsabschätzung für den Transport ins Grundwasser, wie es in Deutschland im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmitteln verwendet wird, sinnvoll einsetzbar sein.

Fazit:

- Die Niederschlagsmessung im freien Feld schien einer noch größeren Unterschätzung des tatsächlich gefallenen Niederschlages zu unterliegen, als durch rechnerische Korrektur auszugleichen war.

- Die tatsächliche Evaporation von unbewachsenem Boden ist schwierig zu schätzen. Wahrscheinlich haben die stark wechselnden Oberflächeneigenschaften (verkrustet, vermoost, frisch bearbeitet), die sich im Verlauf der Studie zwangsläufig ergaben, eine verläßliche Abschätzung auch durch das aufwendigere Modell Beklima verhin-

dert. Die Abschätzung nach dem Haude-Modell mit den in Pelmo implemetierten geschätzten Faktoren zeigte eine drastische Unterschätzung der Evaporation.

- Die Adsorption von ETD weist eine deutliche Kinetik auf, die im Batch-Adsorptions/Desorptionsversuch zwar angedeutet war, jedoch nicht quantifiziert werden konnte. Sie wurde in Säulenversuchen mit der Einschränkung quantifiziert, daß $K_{f,oc}$ und der Freundlich-Exponent n^{-1} nicht unabhängig schätzbar waren. Die Stofftransportversuche im Vergleich mit den Simulationen bestätigten, daß die effektive Adsorption deutlich höher als der Adsorptions-$K_{f,oc}$ sein muß. Die tatsächliche Höhe konnte nicht verifiziert werden, da der Beobachtungszeitraum zu kurz war.

- Für die beiden untersuchten Herbizidwirkstoffe wurden ausschließlich präferentielle Stofftransportphänomene mit Gesamtausträgen bis zu 1 % der applizierten Stoffmasse beobachtet. Sie waren fast unabhängig von den großen Unterschieden in den Adsorptionskoeffizienten von ETD und MBT. Der sogenannte Matrixpeak von ETD stand zum Ende des Beobachtungszeitraumes noch aus, für MBT war er aufgrund deutlich höherer Sorption nicht zu erwarten. Die Versuchsanlage ohne Pflanzenbewuchs hat das Auftreten präferentiellen Stofftransportes wahrscheinlich begünstigt, da hierdurch die Bodenwassergehalte bei Applikation jeweils recht hoch lagen. Außerdem läßt sich eine Etablierung und Stabilisierung von Makroporen durch die stark reduzierte Bodenbearbeitung postulieren.

- Die Heterogenität der Sickerwasserbildung und des Stofftransportes in den Saugplatten und den Lysimetern wurde in dieser Arbeit dargestellt, aber nicht eingehend analysiert. Alle Systemvergleiche basierten auf gemittelten Durchbruchskurven aus 30 (Saugplatten) beziehungsweise je 6 (Lysimetergruppen) Meßreihen und Simulationen mit eindimensionalen Modellen. Weitergehende Analysen des Datensatzes mit Hilfe mehrdimensionaler Modelle versprechen Erkenntnisse über kleinräumige Heterogenitäten des Wasserflusses und Stofftransportes in der Parabraunerde.

5.2 Ausblick

Trinkwasser wird in Deutschland überwiegend aus Grundwasser gewonnen. Eine besondere Schutzwürdigkeit dieser Ressource unseres wichtigsten Nahrungsmittels, die weit über die Anforderungen an andere Lebensmittel hinausgeht, ist in der Europäischen Union seit vielen Jahren politischer Konsens und ist in der Anwendung des Trinkwassergrenzwertes für Pflanzenschutzmittelkonzentrationen auf Grundwasser umgesetzt. Dahinter steht ein ausgeprägtes Sicherheitsdenken, das sogenannte Vorsorgeprinzip, das das Grundwasser in seiner Ursprungsform vor Einträgen von Pflanzenschutzmitteln schützen soll (Grenzwert für die Einzelsubstanz: 0,1 μg L^{-1}), auch wenn die jeweils betrachtete Substanz noch in einem weit darüber liegenden Konzentrationsbereich toxikologisch unbedenklich ist. In einigen anderen Teilen der Welt, zum Beispiel den USA (*United States Environmental Protection Agency*, 2002), wird die Gefährdungsabschätzung auf Basis toxikologischer Erkenntnisse durchgeführt.

Zur Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland kommt —wie in der Einleitung zu dieser Arbeit dargelegt— ein abgestuftes Instrumentarium zur Bewertung des Risikos einer Überschreitung der Grenzkonzentration von 0,1 μg L^{-1} zum Einsatz, und zwar von der Computersimulation bis zum realitätsnahen Feld- oder Lysimeterexperiment. Die vorliegende Arbeit vergleicht die Resultate der Computersimulation sowie der Experimente in Lysimeter und Feld miteinander. Neben den bereits diskutierten Unterschieden zwischen den betrachteten Systemen fällt besonders auf, daß in der im Vergleich zu vielen anderen Böden sehr homogenen Parabraunerde bereits in erheblichem Maße Prozesse abliefen, die bei der regulatorischen Bewertung der Substanzen wenig betrachtet werden. Die Bedeutung dieser Phänomene für realistische Anwendungsszenarien von Pflanzenschutzmitteln in der landwirtschaftlichen Praxis läßt sich auf Basis der vorliegenden Ergebnisse jedoch kaum abschätzen, da die Studie als Prozeßstudie ohne Pflanzenbewuchs angelegt war. Die ausgeprägte Heterogenität des Wasserflusses und des Stofftransportes und insbesondere das Auftreten präferentiellen Flusses, beides vielfach in der Literatur für sandige bis tonige Böden beschrieben, zeigen, daß die Prozesse im Boden komplex sind und als solche bewertet werden müßten. Jedoch ist es sehr schwierig, die komplexen Vorgänge so zu bewerten, daß eine juristisch zweifelsfreie Entscheidung getroffen werden kann. Die Aussage eines Wissenschaftlers, daß prinzipiell jeder Pflanzenschutzmittelwirkstoff bei bestimmten Konstellationen aus Standortbedingungen, Witterung und Bewirtschaftung und unabhängig von seinen Eigenschaften Grundwasserkonzentrationen von mehr als 0,1 μg L^{-1} erreichen kann, müßte in Deutschland, wo Einträge ins Grundwasser mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden müssen, die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln zum Erliegen bringen. Pragmatische Lösungen sind also gefragt: Der derzeitige Umgang mit der Problematik ist sehr konservativ. Eine Substanz wird bewertet, als werde sie jedes Jahr mit der maximal möglichen Anzahl Applikationen mit der maximalen Aufwandmenge flächendeckend in der Bundesrepublik Deutschland auf einen Sandboden mit geringem Gehalt an organischem Kohlenstoff und in 1 m Profiltiefe anstehendem Grundwasser ausgebracht. Der Stand des Wissens um die Beteiligung der verschiedenen prozeß-beeinflussenden Faktoren wird in diesem Bewertungsverfahren nicht berücksichtigt. Entweder sind die Sicherheitsreserven insgesamt so hoch, daß nicht berücksichtigte Prozesse wie präferentieller Fluß in der Realität praktisch keine Umweltrelevanz gewinnen, oder diese Prozesse haben tatsächlich eine geringe Umweltrelevanz. Dennoch ist davon auszugehen, daß in solch komplexen Ökosystemen immer ein Restrisiko besteht, das als unvermeidbar akzeptiert werden muß.

Die sehr geringe Bereitschaft zur Akzeptanz von Risiken scheint jedoch ein Grundprinzip heutiger Gesellschaftspolitik zu sein. Die Lebensmittelkrise um die BSE-Seuche und die Reaktionen bei den Nitrofen-Funden in Getreide haben gezeigt, daß die heutige Gesellschaft nicht bereit ist, im Lebensmittelbereich geringste, zum Teil schwer vermeidbare Restrisiken zu akzeptieren, und sich statt dessen der Illusion einer 100-prozentigen Sicherheit hingibt (*Bast*, 2003). Der gesellschaftliche Nutzen moderner Produktionsmethoden in der Landwirtschaft ist weitgehend verkannt, denn seit einigen Jahrzehnten ist in Deutschland eine sich sowohl quantitativ als auch qualitativ auf einem sehr hohen Entwicklungsstand befindliche Lebensmittelversorgung bei kontinuierlich sinkenden Realpreisen sichergestellt. Die Vokabel „Mißernte“ hat seit annähernd 5 Dekaden ihre lebensbedrohende Bedeutung verloren. Wir leben in einer reichen Gesellschaft, die von

Anspruchsdenken des Einzelnen an den Staat geprägt ist. Jedoch: „Im dramatischen globalen Wandel des 21. Jahrhunderts haben wir Europäer ... etwas zu gewinnen ... und am meisten zu verlieren ....“ (*Voscherau und Voscherau*, 2003). Risiken möchte die Gesellschaft aus Angst, Besitzstände zu verlieren, nicht eingehen, und ist im Umgang mit Risiken und Problemen überfordert, wie Bundespräsident Herzog feststellte: „Was sehe ich dagegen in Deutschland? Hier herrscht ganz überwiegend Mutlosigkeit. Krisenszenarien werden gepflegt. Ein Gefühl der Lähmung liegt über unserer Gesellschaft.“ (*Herzog*, 1997). Unserer westlichen Gesellschaft fehlt es an einer Kultur im Umgang mit Gefahren und Risiken, insbesondere im bewußten Akzeptieren kalkulierbarer Risiken. Sie zahlt enorm hohe Preise für extrem geringe Verringerungen von diffusen Risiken für die Gesundheit, wohingegen direktere Risikofaktoren wie zum Beispiel Fehlernährung, Zigaretten- und Kaffeekonsum oder Risikosportarten kultiviert werden (*Brody*, 2002). Nun möchte ich in diesem Ausblick kein Plädoyer für eine höhere Risikobereitschaft unserer Gesellschaft halten, jedoch für einen offenen Umgang mit bestehenden Risiken sowie für eine gesetzliche Regulierung auf Basis von wissenschaftlichen Erkenntnissen sowie einer Nutzen/Risiko-Abwägung.

Zurück zum Grundwasserschutz: Hier bedeutet dies, daß die in Deutschland übliche Bewertung der Versickerungsneigung von Pflanzenschutzmitteln der Komplexität unserer Umwelt nicht gerecht wird. Stoffeinträge ins Grundwasser durch präferentielle Fließwege und Heterogenitäten der Böden finden sehr wahrscheinlich statt. Nur so sind manche Befunde zu erklären. Ist dies ein grundsätzliches Problem? Worin besteht denn das Schutzziel? Meines Erachtens besteht das eigentliche Schutzziel darin, großflächige und langfristige Grenzwertüberschreitungen in unserem Grundwasser zu vermeiden. Lokale und sporadische, ohnehin nicht vermeidbare Einträge müssen akzeptiert werden. Genauso sind meines Erachtens zeitlich begrenzte Stoffeinträge akzeptabel. Abschätzungen für die Gesamtfläche einer Landschaft zur Identifizierung von Risikogebieten sind zwar sehr aufwendig, jedoch heute durchaus Stand der Technik (*Bach et al.*, 2000). Die Niederlande haben auf Basis derselben EU-Direktiven wie Deutschland ein anderes Bewertungsverfahren für Grundwassergefährdung durch den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln etabliert (*College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen*, 2003). Dort ist allerdings das Schutzziel anders definiert: Für einen Pflanzenschutzmittelwirkstoff dürfen in 90 % des Grundwassers unter den Gebieten seiner Anwendung keine Grenzwertüberschreitungen auftreten. Zum anderen wird eine Präsenz von Kontaminationen im Grundwasser bis zu 4 Jahren akzeptiert. Untersuchungen und Berechnungen zu Abbau- und Vermischungsprozessen mit nicht-kontaminiertem Grundwasser müssen angestellt werden, sofern notwendig. Eine endgültige Bewertung erfolgt auf Basis des 90. Perzentils von gemessenen oder berechneten Grundwasserkonzentrationen in 10 m Tiefe unter der Bodenoberfläche. Implizit wird mit diesem Verfahren eine Integration über größere Flächen, mehrere Jahre und die reale Anwendungshäufigkeit eines Pflanzenschutzmittels vorgenommen. Ein solcher wissenschaftsbasierter Umgang mit dem Risiko einer möglichen Überschreitung der Trinkwassergrenzwerte in unseren Haupttrinkwasserreserven, dem Grundwasser, erscheint mir angemessen, denn der Schutz des Grundwassers als Ganzes bleibt erhalten.

Zum Schluß dieses Ausblickes plädiere ich darauf, das Verfahren der Bewertung von Pflanzenschutzmitteln nach rein wissenschaftlichen Kriterien zu überarbeiten und da-

bei die Berücksichtigung des wissenschaftlichen Erkenntnisfortschrittes zum Grundprinzip zu erklären. Die Bewertung ihrer Risiken für Mensch und Umwelt muß mit einer Betrachtung des Nutzens für den Anwender, die Gesellschaft und die Volkswirtschaft einhergehen. Nur so kann der Nutzen von Pflanzenschutzmitteln kontinuierlich weiter optimiert werden.

Literaturverzeichnis

Aden, K., R. Binner, R. Fischer, D. Gottschild, R. Kloskowski, K. Schinkel und B. Michalski (2002): Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmitteleinträgen: Leitlinie zur Aufklärung von Funden und zur Durchführung von zulassungsbegleitenden Monitoringstudien, *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.*, **54**, 125–129.

Allen, S. J., J. S. Wallace, J. H. C. Gash und M. V. K. Sivakumar (1994): Measurements of albedo variation over natural vegetation in the Sahel, *Int. J. Climatol.*, **14**, 625–636.

Amin, M., R. Chorley und K. Richards (1999): Study of water and solute transport in soil using MRI, http://www.hslmc.cam.ac.uk/pdf/gaosoil.pdf.

Anderson, J. P. E. (1975): Einfluß von Temperatur und Feuchte auf Verdampfung, Abbau und Festlegung von Diallat im Boden, *Z. PflKrankh. PflSchutz*, **SH 7**, 141–146.

Andreini, M. S. und T. S. Steenhuis (1990): Preferential paths of flow under conventional and conservation tillage, *Geoderma*, **46**, 85–102.

Anonym (1975): Ustilan: Technische Information, Bayer AG, Leverkusen.

Anonym (1980): Richtlinie 80/778/EWG des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 229 (30.08.1980)**.

Anonym (1982): Tribunil - Technische Information, Bayer AG, Leverkusen.

Anonym (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung – TrinkwV), *BGBl.*, **1 (5. Dez. 1990)**, 2613.

Anonym (1991): Richtlinie 91/692/EWG des Rates, *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 377 (31.12.1991)**.

Anonym (1998): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen, *BGBl.*, **I (16.06.1998)**, 1527.

Anonym (2000a): Porous ceramics, Soilmoisture Equipment Corp. catalogue, http:\\www.soilmoisture.com, Goleta, U.S.A.

Anonym (2000b): Sicherheitsdatenblatt Kaliumbromid, http:\\chemdat.merck.de.

Anonym (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, *BGBl. I*, **24 (28. Mai 2001)**, 959.

Armbruster, J. und J. Kohm (1976): Auswertung von Lysimetermessungen zur Ermittlung der Grundwasserneubildung in der badischen Oberrheinebene, *Wasser und Boden*, **11**, 302–306.

Bach, M., A. Huber, H.-G. Frede, V. Mohaupt und N. Zullei-Seibert (2000): Schätzung der Einträge von Pflanzenschutzmitteln in die Oberflächengewässer Deutschlands, Band 3/00 , *UBA-Berichte*, E. Schmidt-Verlag, Berlin.

Baker, R. S. und D. Hillel (1990): Laboratory tests of a theory of fingering during infiltration into layered soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 20–30.

Barnes, C. J. und G. R. Walker (1989): The distribution of deuterium and oxygen-18 during unsteady evaporation from a dry soil, *J. Hydrol.*, **112**, 55–67.

Bast, A. (2003): The risk of eating: The toxicity of natural versus man-made chemicals, in: G. Voss und G. Ramos (Herausgeber), Chemistry of crop protection, Wiley-VCH, Weinheim.

Bauters, T. W. J., D. A. DiCarlo, T. S. Steenhuis und J. Y. Parlange (1998): Preferential flow in water-repellent sands, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 1185–1190.

Benson, C. F. und R. S. Bowman (1994): Tri- and tetrafluorobezoates as nonreactive tracers in soil and groundwater, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**, 1123–1129.

Bergs, W., H. Geiß und G. Polster (1986): Klimawerte der meteorologischen Station der Kernforschungsanlage Jülich 1961-1985, *Bericht 351*, Kernforschungsanlage Jülich GmbH.

Beven, K., D. E. Henderson und A. D. Reeves (1993): Dispersion parameters for undisturbed partially saturated soil, *J. Hydrol.*, **143**, 19–43.

Biggar, J. W. und D. R. Nielsen (1976): Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil, *Water Resour. Res.*, **12**, 78–84.

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (Herausgeber) (1990): Lysimeteruntersuchungen zur Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in den Untergrund, Nummer IV, 4-3 in Richtlinien für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren, Saphir Verlag, Ribbesbüttel.

Birchak, J. R., C. G. Gardner, J. E. Hipp und J. M. Victor (1974): High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture, *Proc. IEEE*, **62**, 93–98.

Bochkov, A. P. (1974): Compilation of water balances of river basins for particular time intervals, *Trans. State Hydrol. Inst.*, **217**, 3–44.

Boesten, J. (2000): persönliche Mitteilung.

Boesten, J. J. T. I. und L. J. T. van der Pas (1988): Modeling adsorption/desorption kinetics of pesticides in a soil suspension, *Soil Sci.*, **146**, 221–231.

Bowman, R. S. (1984): Evaluation of some new tracers for soil water studies, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 987–993.

Bowman, R. S. und J. F. Gibbens (1992): Difluorobenzoates as nonreactive tracers in soil and ground water, *Ground Water*, **30**, 8–14.

Bowman, R. S. und R. C. Rice (1986a): Accelerated herbicide leaching resulting from preferential flow phenomena and its implications for ground water contamination, in: Proc. FOCUS Conf. on Southwestern Ground Water Issues, Natl. Water Well Assoc.

Bowman, R. S. und R. C. Rice (1986b): Transport of conservative tracers in the field under intermittent flood irrigation, *Water Resour. Res.*, **22**, 1531–1536.

Bowman, R. S., J. Schroeder, R. Bulusu, M. Remmenga und R. Heightman (1997): Plant toxicity and plant uptake of fluorobenzoate and bromide water tracers, *J. Environ. Qual.*, **26**, 1292–1299.

Braden, H. (1995): The model AMBETI: A detailed description of a soil-plant-atmosphere model, Nummer 195 in Berichte des Deutschen Wetterdienstes, Deutscher Wetterdienst, Offenbach.

Braden, H. und T. Blanke (1993): About the use of remotely sensed surface temperatures for controlling estimates of evapotranspiration, *Modeling Geo-Biosph. Process.*, **2**, 53–66.

Brody, J. E. (2002): In a world of hazards, worries are often misplaced, *New York Times (20. August 2002)*.

Brooks, S. C., D. L. Taylor und P. M. Jardine (1998): Thermodynamics of bromide exchange on ferrihydrite: Implications for bromide transport, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 1275–1279.

Brumhard, B. (1991): Lysimeterversuche zum Langzeitverhalten der Herbizide Metamitron (GOLTIX^R) und Methabenzthiazuron (TRIBUNIL^R) in einer Parabraunerde mit besonderer Berücksichtigung der Transport- und Verlagerungsprozesse unter Einbeziehung von Detailuntersuchungen, Band 2465 , *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich.

Bucher-Pekrun, S. (1998): Verlagerung, Sorption und Abbau von Pflanzenschutzmitteln in Boden-Monolithen und im Freiland, Shaker Verlag, Aachen.

Burkhardt, M. (1999): Profilbeschreibung für den Standort Merzenhausen — Fläche Kleinparzellenversuch, unveröffentlicht.

Butters, G. L. und W. A. Jury (1989): Field scale transport of bromide in an unsaturated soil. 2. Dispersion modelling, *Water Resour. Res.*, **25**, 1583–1589.

Butters, G. L., W. A. Jury und F. F. Ernst (1989): Field scale transport of bromide in an unsaturated soil 1. Experimental methodology and results, *Water Resour. Res.*, **25**, 1575–1581.

Bürgisser, C. S. (1994): Transportverhalten von nicht-linear sorbierenden Stoffen in chromatographischen Säulen am Beispiel der Adsorption an Christobalit, Band 10653 , *Diss. ETH*, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

Caron, J., S. B. Jemia, J. Gallinchand und L. Trepanier (1999): Field bromide transport under transient-state: Monitoring with time domain reflectometry and porous cups, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 1544–1553.

Chanzy, A., A. Tarussov, A. Judge und F. Bonn (1996): Soil water content determination using a digital ground-penetrating radar, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 1318–1326.

Chen, W. und R. J. Wagenet (1997): Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 360–371.

Clarke, B. S. und P. J. Jewess (1990): The uptake, excretion and metabolism of the acylurea insecticide, flufenoxuron in *Spodoptera littoralis* larvae, by feeding and topical application, *Pestic. Sci.*, **28**, 357–365.

Clothier, B. E., L. Heng, G. N. Magesan und I. Vogeler (1995): The measured mobile-water content of an unsaturated soil as a function of hydraulic regime, *Aust. J. Soil Res.*, **33**, 397–414.

Coats, K. H. und B. D. Smith (1964): Dead-end pore volume and dispersion in porous media, *Soc. Petrol. Eng. J.*, **4**, 73–84.

College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen (2003): Handleiding voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen (HTB) versie 0.2, http://www.bib.wau.nl/ctb/inh_htb2.html.

Corban, C. (1998): Tracerbestimmungen in Bodenproben und die Eignung von 2,6-DFBA und Duadynsäure Blau zur Beschreibung des Transportregimes im Boden, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern.

Cox, L., M. C. Hermosin und J. Cornejo (1994): Retention of thiazafluron by surface horizons of some Spanish soils, *Fres. Environ. Bull.*, **3**, 129–134.

Crowe, A. und J. O'Connor (1998): Degradation and retention of teflubenzuron in marine water/sediment systems, in: 9th International Congress Pesticide Chemistry — The Food-Environment Challenge, Book of Abstracts, Band 2, The Royal Society of Chemistry and The International Union of Pure and Applied Chemistry.

Davis, S. N., G. M. Thompson, H. W. Bentley und G. Stiles (1980): Ground-water tracers — A short review, *Ground Water*, **18**, 14–23.

Dekker, L. W. und C. J. Ritsema (1995): Fingerlike wetting patterns in two water-repellent loam soils, *J. Environ. Qual.*, **24**, 324–333.

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V. (Herausgeber) (1985): Niederschlag — Aufbereitung und Weitergabe von Niederschlagsregistrierungen, Band 123 , *Regeln zur Wasserwirtschaft*, Paul Parey, Hamburg, Berlin.

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V. (Herausgeber) (1996): Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen, Band 238 , *Merkblätter zur Wasserwirtschaft*, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser, Bonn.

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V. (Herausgeber) (1991): Starkniederschläge in der Bundesrepublik Deutschland: Erläuterungen und Ergänzungen zu KOSTRA, Band 97 , *Schriften des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V. (DVWK)*, Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin.

Deutsches Institut für Normung e.V. (1992): DIN 4049 Teil 3: Hydrologie — Begriffe zur quantitativen Hydrologie.

Deutsches Institut für Normung e.V. (1997): DIN 19685: Klimatologische Standortuntersuchung — Ermittlung der meteorologischen Größen.

Dommermuth, H. und W. Trampf (1990): Die Verdunstung in der Bundesrepublik Deutschland — Zeitraum 1951-1980, Deutscher Wetterdienst, Offenbach.

Dressel, J. (1995): Transport von Octan und Trichlorethen sowie nicht sorbierender Benzoesäurederivate durch ungestörte Bodensäulen, Diplomarbeit, Universität Hohenheim, Institut für Bodenkunde und Standortslehre.

Dust, M. (1995): Vergleich von Resultaten eines zweijährigen Lysimeterexperimentes zu Abbau und Transport von Clopyralid im Boden mit Ergebnissen der Simulationsrechnungen von WAVE und PELMO, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn.

van Eimern, J. und H. Häckel (1979): Wetter- und Klimakunde, Verlag Eugen Ulmer.

Ellsworth, T. R., P. J. Shouse, T. H. Skaggs, J. A. Jobes und J. Fargerlund (1996): Solute transport in unsaturated soil: Experimental design, parameter estimation, and model discrimination, *Soil Sci. Soc. Am .J.*, **60**, 397–407.

Flury, M. (1996): Experimental evidence of transport of pesticides through field soils — a review, *J. Environ. Qual.*, **25**, 25–45.

Flury, M., H. Flühler, W. A. Jury und J. Leuenberger (1994): Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study, *Water Resour. Res.*, **30**, 1945–1954.

Flury, M., J. Leuenberger, B. Studer und H. Flühler (1995): Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy soil, *Water Resour. Res.*, **31**, 823–835.

Flury, M. und A. Papritz (1993): Bromide in the natural environment: occurrence and toxicity, *J. Environ. Qual.*, **22**, 747–758.

FOCUS (2000): FOCUS groundwater scenarios in the EU review of active substances, *EC Document Sanco/321/2000 rev.2*, Groundwater Scenarios Workgroup of FOCUS (FOrum for the Co-ordination of pesticide fate models and their USe).

FOCUS (2002): FOCUS Groundwater: Pelmo – General information, http://arno.ei.jrc.it:8181/focus/models/PELMO/index.html.

Forrer, I. (1997): Solute Transport in an Unsaturated Soil: Visualization and Quantification of Flow Patterns Using Image Analysis, Band 12476 , *Diss. ETH*, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich.

Freyberg, D. L. (1986): A natural gradient experiment on solute transport in a sandy aquifer: 2. Spatial moments and the advection and dispersion of nonreactive tracers, *Water Resour. Res.*, **22**, 2031–2046.

Führ, F. und R. J. Hance (Herausgeber) (1992): Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil, Band 53 , *BCPC Monograph*, British Crop Protection Council, Farnham, Großbritannien.

Führ, F., R. J. Hance, J. R. Plimmer und J. O. Nelson (Herausgeber) (1998): The Lysimeter Concept — Environmental Behavior of Pesticides, Band 699 , *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington, DC.

van Genuchten, M. T. (1980): A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 892–898.

Gish, T. J., A. R. Isensee, R. G. Nash und C. S. Helling (1991): Impact of pesticides on shallow groundwater quality, *Trans. ASAE*, **34**, 1745–1753.

Glass, R. J., G. H. Oosting und T. S. Steenhuis (1989a): Preferential solute transport in layered homogenous sands as a consequence of wetting front instability, *Journal of Hydrology*, **110**, 87–105.

Glass, R. J. und T. S. Steenhuis (1984): Factors influencing infiltration flow instability and movement of toxics in layered sandy soils, ASAE-Paper Nr. 84-2508.

Glass, R. J., T. S. Steenhuis und J. Y. Parlange (1988): Wetting front instability as a rapid and far-reaching hydrologic process in the vadose zone, *J. Contam. Hydrol.*, **3**, 207–226.

Glass, R. J., T. S. Steenhuis und J. Y. Parlange (1989b): Mechanism for finger persistence in homogeneous, unsaturated, porous media: theory and verification, *Soil Sci.*, **148**, 60–70.

Glass, R. J., T. S. Steenhuis und J. Y. Parlange (1989c): Wetting front instability - 2. Experimental determination of relationships between system parameters and two-dimensional unstable flow field behaviour in initially dry porous media, *Water Resour. Res.*, **25**, 1195–1207.

Gupte, S. M., D. E. Radcliffe, D. H. Franklin, L. T. West, E. W. Tollner und P. F. Hendrix (1996): Anion transport in a Piedmont ultisol: 2. Local scale parameters, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 762–770.

al Hagrey, S. A. und J. Michaelsen (1999): Resistivity and percolation study of preferential flow in vadose zone at Bokhorst, Germany, *Geophysics*, **64**, 746–753.

Hall, J. K., R. O. Mumma und D. W. Watts (1991): Leaching and runoff losses of herbicides in a tilled and untilled field, *Agric. Ecosys. Env.*, **37**, 303–314.

Hamaker, J. W. und J. M. Thompson (1972): Adsorption, in: C. A. I. Goring and J. W. Hamaker (Herausgeber), Organic Chemicals in the Soil Environment, Marcel Dekker, New York.

Hammel, K., J. Gross, G. Wessolek und K. Roth (1999): Two-dimensional simulation of bromide transport in a heterogeneous field soil with transient unsaturated flow, *Eur. J. Soil Sci.*, **50**, 633–648.

Haude, W. (1955): Zur Bestimmung der Verdunstung auf möglichst einfache Weise, *Mitteilungen des Deutschen Wetterdienstes*, **11**, 3–24.

Hawkins, D. R., L. F. Elsom und K. T. Weston (1979): The biodegradation of the herbicide ethiadimuron in soil, *Bericht*, Huntingdon Research Centre, Huntingdon, Cambridgeshire, England.

Henderson, D. E., A. D. Reeves, K. J. Beven und N. A. Chappell (1996): Flow separation in undisturbed soil using multiple anionic tracers. Part 2. Steady-state core-scale rainfall and return flows and determination of dispersion parameters, *Hydrol. Process.*, **10**, 1451–1465.

Hendrickx, J. M. H., J. L. Nieber und P. D. Siccama (1994): Effect of tensiometer cup size on field soil water tension variability, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**, 309–315.

Herzog, R. (1997): Aufbruch ins 21. Jahrhundert, Ansprache im Hotel Adlon, 26.04.1997.

Hill, D. E. und J.-Y. Parlange (1972): Wetting front instability in layered soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 697–702.

Hock, B., C. Fedtke und R. R. Schmidt (1995): Herbizide: Entwicklung, Anwendung, Wirkungen, Nebenwirkungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

Hoffmann, G. M., F. Nienhaus, F. Schönbeck, H. C. Weltzien und H. Wilbert (1985): Lehrbuch der Phytomedizin, 2. Auflage, Paul Parey, Berlin, Hamburg.

Holden, N. M., J. F. Dowd, A. G. Williams und D. Scholefield (1995): A field-based spectrophotometric flow-injection system for automatic determination of chloride in soil water, *Environmental Monitoring and Assessment*, **36**, 217–228.

Hsieh, J. C. C., O. A. Chadwick, E. F. Kelly, S. M. Savin und O. A. Chadwick (1998): Oxygen isotopic composition of soil water: quantifying evaporation and transpiration, *Geoderma*, **82**, 269–293.

Häckel, H. (1990): Meteorologie, 2. Auflage, Ulmer, Stuttgart.

Industrieverband Agrar e. V. (Herausgeber) (1990): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingbekämpfungsmitteln, BLV Verlagsgesellschaft, München.

Inman, D. J., R. S. Freeland, J. T. Ammons und R. E. Yoder (2002): Soil investigations using electromagnetic induction and ground-penetrating radar in southwest Tennessee, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 206–211.

Isensee, A. R., R. G. Nash und C. S. Helling (1990): Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater, *J. Environ. Qual.*, **19**, 434–440.

Jabro, J. D., J. J. Jr., R. H. Fox und D. D. Fritton (1994): Predicting bromide leaching under field conditions using SLIM and MACRO, *Soil Sci.*, **157**, 215–223.

Jarczyk, H. J. (1979): Method of gas-chromatographic determination of Ustilan® residues in soil and water, with an N-specific detector, *PflSchutz-Nachr. Bayer*, **32**, 186–195.

Jarczyk, H. J. (1987): Untersuchungen zum Sickerwasserverhalten von Pflanzenschutzmitteln in einer Monolith-Lysimeteranlage, *PflSchutz-Nachr. Bayer*, **40**, 49–77.

Jaynes, D. B. (1994): Evaluation of fluorobenzoate tracers in surface soils, *Ground Water*, **32**, 532–538.

Jaynes, D. B. und R. C. Rice (1993): Transport of solutes as affected by irrigation method, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1348–1353.

Jene, B. (1998a): PELMO 3.00: Manual extension, Staatliche Lehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Winbau und Gartenbau, Neustadt/Wstr.

Jene, B. (1998b): Transport of Bromide and Benazolin in Lysimeters and a Field Plot with Grid Suction Bases in a Sandy Soil, Verlag Ulrich E. Grauer, Stuttgart.

Jene, B. (1998c): WPELMO — MS WINDOWS interface for PELMO 3.00 — Manual, Staatliche Lehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Winbau und Gartenbau, Neustadt/Wstr.

Jene, B. (1999): persönliche Mitteilung.

Jene, B., G. Fent, R. Kubiak und M. Trevisan (1996): Comparison of lysimeters to the actual field situation with regard to the movement of soil water and a ^{14}C labelled herbicide and bromide, in: A. A. M. del Re, E. Capri und S. P. Evans (Herausgeber), The Environmental Fate of Xenobiotics, Proceedings of the 10th Symposium Pesticide Chemistry, 30 September-2 October, 1996, Castelnuovo Fogliani, Piacenza, Italy, 179-186.

Jevons, W. S. (1861): On the deficiency of rain in an elevated rain-gauge as caused by wind, *London, Edinburg & Dublin Phil. Mag.*, **4**, 421–433.

Ju, S. H. und K. J. S. Kung (1997): Impact of funnel flow on contaminant transport in sandy soils: numerical simulation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 409–415.

Julin, A. M. und H. O. Sanders (1978): Toxicity of the IGR diflubenzuron to freshwater invertebrates and fishes, *Mosquito News*, **38**, 256–259.

Jury, W. A., H. Elabd und M. Resketo (1986): Field study of napropamide movement through unsaturated soil, *Water Resour. Res.*, **22**, 749–755.

Jury, W. A., W. R. Gardner und W. H. Gardner (1991): Soil Physics, fünfte Auflage, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.

Jury, W. A., W. F. Spencer und W. J. Farmer (1983): Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description, *J. Environ. Qual.*, **12**, 558–564.

Jury, W. A. und G. Sposito (1985): Field calibration and validation of solute transport models for the unsaturated zone, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, 1331–1341.

Kaiser, R. (1995): Flächenvariabilität einer Parabraunerde in der Jülicher Börde in Bezug auf bodenphysikalische Parameter — Untersuchungen zum Rückhaltevermögen und Wasserhaushalt, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen.

Kaiser, R. (2002): Kleinparzellenversuche zur Beschreibung der räumlichen Variabilität des Transportverhaltens von Ethidimuron und zwei Wassertracern in einer Parabraunerde, Dissertation, Universität Bonn.

Kasteel, R. T. A. (1997): Solute Transport in an Unsaturated Soil: Describing Heterogeneous Flow Fields Using Spatial Distributions of Hydraulic Properties, Band 12477 , *Diss. ETH*, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich.

Kerpen, W. (1978): Das Verhalten des Herbizides Ethidimuron in 12 Böden, *Bericht 11/78*, KFA Jülich, ARA.

Kidd, H. und D. R. James (1991): The Agrochemicals Handbook, 3. Auflage, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Großbritannien.

Kim, D. J. und J. Feyen (2000): Comparison of flux and resident concentrations in macroporous field soils, *Soil Sci.*, **165**, 616–623.

Kladivko, E. J., G. E. vanScoyoc, E. J. Monke, K. M. Oates, W. Pask und G. E. vanScoyoc (1991): Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana, *J. Environ. Qual.*, **20**, 264–270.

Klein, M. (1995): PELMO — Pesticide leaching model, version 2.01, *Bericht*, Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg.

Klein, M. (1999): Erweiterung des Versickerungsmodells PELMO zur Berechnung des schnellen Stofftransports („preferential flow“), *Jahresbericht des Fraunhofer Institutes für Umweltchemie und Ökotoxikologie 1999*, 45–47.

Komor, S. C. und D. G. Emerson (1994): Movements of water, solutes, and stable isotopes in the unsaturated zones of two sand plains in the upper Midwest, *Water Resour. Res.*, **30**, 253–267.

Kreuels, R. K. (1988): Repräsentativität und Genauigkeit von Regenmeßsystemen, *Stadtentwässerung und Gewässerschutz*, **4**, 123–128.

Kubiak, R. (1986): Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Laborversuchungen und Agrarökosystemausschnitten auf die reale Feldsituation am Beispiel des Abbau- und Verlagerungsverhaltens der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde, Band 2055 , *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich*, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich.

Kung, K. J. S. (1990a): Influence of plant uptake on the performance of bromide tracer, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 975–979.

Kung, K. J. S. (1990b): Preferential flow in a sandy vadose zone: 1. Field observation, *Geoderma*, **46**, 51–58.

Kung, K. J. S. (1990c): Preferential flow in a sandy vadose zone: 2. Mechanism and implications, *Geoderma*, **46**, 59–71.

Kung, K. J. S. (1993): Laboratory observation of funnel flow mechanism and its influence on solute transport, *J. Environ. Qual.*, **22**, 91–102.

Kung, K. J. S. und S. V. Donohue (1991): Improved solute-sampling protocol in a sandy vadose zone using ground-penetrating radar, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 1543–1545.

Kung, K. J. S., E. J. Kladivko, T. J. Gish, T. S. Steenhuis, G. Bubenzer und C. S. Helling (2000a): Quantifying preferential flow by breakthrough of sequentially applied tracers: Silt loam soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 1296–1304.

Kung, K. J. S., T. S. Steenhuis, E. J. Kladivko, T. J. Gish, G. Bubenzer und C. S. Helling (2000b): Impact of preferential flow on the transport of adsorbing and non-adsorbing chemicals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 1290–1296.

Larson, L. W. und E. L. Peck (1974): Accuracy of precipitation measurements for hydrologic modeling, *Water Resour. Res.*, **10**, 857–863.

Lawes, J. B., J. H. Gilbert und R. Warrington (1882): On the amount and composition of the rain and drainage waters collected at Rothamsted, William Clowes and Sons, London.

Lennartz, B. (1997): Spatial and temporal variability of solute transport characteristics in soils, Habilitationsschrift, Christian-Albrechts-Universität, Institut für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie, Kiel.

Lennartz, B. (2001): persönliche Mitteilung.

Lennartz, B., J. Michaelsen, W. Wichtmann und P. Widmoser (1999): Time variance analysis of preferential solute movement at a tile-drained field site, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 39–47.

Lentz, R. D. und D. C. Kincaid (2003): An automated vacuum extraction control system for soil water percolation samplers, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **67**, 100–106.

Lide, D. R. (Herausgeber) (1993): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73 Auflage, CRC Press, London.

von Liebig, J. (1865): Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, 8. Auflage, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig.

Liu, Y. P., T. S. Steenhuis und J. Y. Parlange (1994): Formation and persistence of fingered flow fields in coarse grained soils under different moisture contents, *Journal of Hydrology*, **159**, 187–195.

Löpmeier, F.-J. (1987): Verdunstung und Energiehaushalt, *Verhandlungen des Deutschen Geographentages*, **45**, 434–438.

Ma, L. und H. M. Selim (1994): Tortuosity, mean residence time, and deformation of tritium breakthroughs from soil columns, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**, 1076–1085.

Martinec, J., U. Siegenthaler und H. Oeschger (1974): New insights into the run-off mechanism by environmental isotopes, in: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, Band 1, International Atomic Energy Agency, Wien, 129-143.

Matthess, G., A. Pekdeger, H. D. Schulz, H. Rast und W. Rauert (1978): Tritium tracing in hydrochemical studies using model lysmeters, in: Isotope Hydrology, International Atomic Energy Agency, Wien, 769-785.

McMahon, M. A. und G. W. Thomas (1974): Chloride and tritiated water flow in disturbed and undisturbed soil cores, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **38**, 727–732.

Metcalf, R. L., P.-Y. Lu und S. Bowlus (1975): Degradation and environmental fate of 1-(2,6-difluorobenzoyl)-3-(4-chlorophenyl)urea, *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 359–364.

Miguez, C. B., C. W. Greer und J. M. Ingram (1990): Degradation of mono- and dichlorobenzoic acid isomers by two natural isolates of Alcaligenes denitrificans, *Arch. Microbiol.*, **154**, 139–143.

Minten, B. (1996): Labor- und Lysimeterversuche zu Abbau, Bindung und Verlagerung der Herbizidwirkstoffe [^{14}C]CL23601 und [^{14}C]Pyridat in zwei verschiedenen Böden, Dissertation, Universität Bonn.

Monteith, J. L. (1965): Evaporation and environment, *Symp. Soc. Exp. Biol.*, **19**, 205–234.

Moore, M. S. (1976): MET 1486: A new herbicide for non-selective vegetation control, in: Proc. 29th N.Z. Weed and Pest Control Conference, 130-134.

Mualem, Y. (1976): A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.*, **12**, 593–622.

Natsch, A., C. Keel, J. Troxler, M. Zala, N. von Albertini und G. Defago (1996): Importance of preferential flow and soil management in vertical transport of a biocontrol strain of *Pseudomonas fluorescens* in structured field soil, *Appl. Environ. Microbiol.*, **62**, 33–40.

Neubert (1999): persönliche Mitteilung.

Nimmo, J. R. (1990): Experimental testing of transient unsaturated flow theory at low water content in a centrifugal field, *Water Resour. Res.*, **26**, 1951–1960.

Nimmo, W. B., P. C. deWilde, A. Verloop und P. C. D. Wilde (1984): The degradation of diflubenzuron and its chief metabolites in soils. Part 1: Hydrolytic cleavage of diflubenzuron, *Pestic. Sci.*, **15**, 574–585.

Nitzsche, O. (1999): persönliche Mitteilung.

Nkedi-Kizza, P., J. W. Biggar, H. M. Selim, M. T. van Genuchten, P. J. Wierenga, J. M. Davidson und D. R. Nielsen (1984): On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol, *Water Resour. Res.*, **19**, 691–700.

Novak, S. M., J.-M. Portal und M. Schiavon (2001): Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage, *Chemosphere*, **42**, 235–244.

OECD (1981): OECD-guideline for testing of chemicals (106): Adsorption/Desorption, http://www.oecd.org/ehs/chemtest/E106.pdf.

O'Neil, J. R. und Y. K. Kharaka (1976): Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 241–246.

Owens, L. B., R. W. van Keuren und W. M. Edwards (1985): Groundwater quality changes resulting from a surface bromide application to a pasture, *J. Environ. Qual.*, **14**, 543–548.

Parlange, J.-Y. und D. E. Hill (1979): Air and water movement in porous media: compressibility effects, *Soil Sci.*, **127**, 257–263.

Pearson, R. J., W. P. Inskeep, J. M. Wraith, S. D. Comfort und H. M. Gaber (1996a): Observed and simulated solute transport under varying water regimes: I. Bromide and pentafluorobenzoic acid, *J. Environ. Qual.*, **25**, 646–653.

Pearson, R. J., W. P. Inskeep, J. M. Wraith, H. M. Gaber und S. D. Comfort (1996b): Observed and simulated solute transport under varying water regimes: II. 2,6-Difluorobenzoic acid and Dicamba, *J. Environ. Qual.*, **25**, 654–661.

Penman, H. L. (1948): Natural evaporation from open water, bare soil and grass, *Proc. Royal Soc. A*, **193**, 120–146.

Pestemer, W. und B. Auspurg (1987): Prognose-Modell zur Erfassung des Rückstandsverhaltens von Metribuzin und Methabenzthiazuron im Boden und deren Auswirkungen auf Folgekulturen, *Weed Res.*, **27**, 275–286.

Pestemer, W. und H. Nordmeyer (1988): Sorption von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln an unterschiedlichen Schlauchmaterialien, *Zb. Bakt. Hyg. B*, **186**, 375–379.

Pfannkuch, H. O. (1963): Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscible dans un milieu poreux, *Rev. Inst. Fr. Petrol.*, **18**, 215–270.

Phillips, W. M. (1967): Persistence and movement of 2,3,6-TBA in soil, *Weed Sci.*, 144–148.

van der Ploeg, R. R. und F. Beese (1977): Model calculations for the extraction of soil water by ceramic cups and plates, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 466–470.

Prandtl, L., K. Oswatitsch und K. Wieghard (1990): Führer durch die Strömungslehre, 9. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig.

Printz, H. (1995): Lysimeter- und begleitende Detailuntersuchungen zum Einfluß einer Maissstrohdüngung auf Abbau und Verlagerung des Herbizidwirkstoffs Methabenzthiazuron im Boden sowie zur Bedeutung des Co-Transports unter Freilandbedingungen, Dissertation, Universität Bonn.

Puhl, R. J. und J. B. Hurley (1978): Soil adsorption and desorption of UstilanTM-thiadiazol-2-^{14}C, *Bericht 66596*, Mobay Ag Chem.

Pütz, T. (1993): Lysimeterversuche zum Verlagerungsverhalten von Methabenzthiazuron und gelöstem organischen Kohlenstoff in einer Parabraunerde, Aufbau von zwei Klimameßstationen und Untersuchungen zur Validierung des Lysimetersystems, Band 2812 , *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich.

Radcliffe, D. E., P. M. Tillotson, P. F. Hendrix, L. T. West, J. E. Box und E. W. Tollner (1996): Anion transport in a Piedmont Ultisol: 1. Field scale parameters, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 755–761.

Reeves, A. D., D. E. Henderson und K. J. Beven (1996): Flow separation in undisturbed soils using multiple anionic tracers. Part 1. Analytical methods and unsteady rainfall and return flow experiments, *Hydrol. Process.*, **10**, 1435–1450.

Reinken, G. (2000a): Bodenphysikalische Untersuchungen zur Prozeßanalyse der Wasserbewegung und des Stofftransportes in ungesättigten, strukturierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Mechanismen der präferentiellen Wirkstoffverlagerung, Dissertation, Universität Köln.

Reinken, G. (2000b): persönliche Mitteilung.

Reinken, G., B. Bowman, R. Brunke, W. Reynolds und F. Führ (1998): Preferential water flow and solute transport studies using large intact soil block lysimeters, Poster at American Society of Agronomy Meeting, Oct. 18-23, 1998, Baltimore, MD; http://res2.agr.ca/london/pmrc/download/pref_flow.pdf.

Reinken, G., F. Führ, N. Zadgorsky, H. Halling und O. Schult (1995a): Application of a novel high-resolution tomographic method for non-destructive characterization of pore structure in soil cores, in: Pesticide Movement to Water, Band 62 , *BCPC Monograph*, British Crop Protection Council, 39-44.

Reinken, G., N. Zadgorski und F. Führ (1995b): A new highly dispersive method of x ray computer tomography for undisturbed analysis of pore structure in soil cores, *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, **76**, 137–140.

Renault, P., D. Mohrath, J. C. Gaudu und J. C. Fumanal (1998): Air pressure fluctuations in a prairie soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 553–563.

Richard, T. L. und T. S. Steenhuis (1988): Tile drain sampling of preferential flow on a field scale, *J. Contam. Hydrol.*, **3**, 307–325.

Richter, D. (1995): Ergebnisse methodischer Untersuchungen zur Korrektur des systematischen Meßfehlers des Hellmann-Niederschlagsmessers, Band 194 , *Berichte des Deutschen Wetterdienstes*, Deutscher Wetterdienst, Offenbach.

Ritsema, C. J. und L. W. Dekker (1996): Water repellency and its role in forming preferred flow paths in soils, *Aust. J. Soil Res.*, **34**, 475–487.

Ritsema, C. J., L. W. Dekker und A. W. J. Heijs (1997): Three-dimensional fingered flow patterns in a water repellent sandy field soil, *Soil Sci.*, **162**, 79–90.

de Rooij, G. H. und F. Stagnitti (2000): Spatial variability of solute leaching: Experimental validation of quantitative parameterization, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 499–504.

Roth, K. (1996): Lecture Notes in Soil Physics, internet: http://www.uphys.uni-heidelberg.de/ts/students/sp3.html.

Roth, K., W. A. Jury, H. Flühler und W. Attinger (1991): Transport of chloride through an unsaturated field soil, *Water Resour. Res.*, **27**, 2533–2541.

Roth, K., R. Schulin, H. Flühler und W. Attinger (1990): Calibration of time domain reflectometry for water content measurement using a composite dielectric approach, *Water Resour. Res.*, **26**, 2267–2273.

Roth, K., H.-J. Vogel und R. Kasteel (1999): The scaleway: A conceptual framework for upscaling soil properties, in: J. Feyen und K. Wiyo (Herausgeber), Modelling of transport processes in soils, Wageningen Pers.

Rothamsted Research (2003): Rothamsted's classical experiments, http://www.iacr.bbsrc.ac.uk/res/corporate/ltexperiments/ltexpintro.htm.

Rupp, H., R. Meissner und J. Seeger (1996): Vergleich der Anionenkonzentrationen von Sickerwässern aus Saugsonden mit denen von Lysimetern, in: Lysimeter im Dienste des Grundwasserschutzes, 6. Gumpensteiner Lysimetertagung, Gumpenstein, 16.-17. Apr. 1996, 127-130.

Scheffer, F., P. Schachtschabel, H.-P. Blume, G. Brümmer, K.-H. Hartge, U. Schwertmann, W. R. Fischer, M. Renger und O. Strebel (1992): Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.

Schinkel, K. (1991): Modifizierung der Lysimeterrichtlinie, *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.*, **43**, 183.

Schlüter, W., A. Hennig und G. W. Brümmer (1996): Verlagerung und Dispersion von Chlorid-, Bromid-, Nitrat-, und Sulfat-Tracern in zwei typischen Auenböden, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **159**, 591–598.

Schmidt, H.-H. (2000): Ergebnisse der Wirkstoffmeldungen für Pflanzenschutzmittel nach §19 des Pflanzenschutzgesetzes für das Jahr 1998 im Vergleich zu den Jahren 1996 und 1997, *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzeschutzd.*, **52**, 81–91.

Schmitz, M. (2001): Die neue Trinkwasserverordnung, *Umwelt Technologie Aktuell*, **2**, 58–60.

Schneider, M. (1995): Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel —Feldversuche als Beitrag zur Problemlösung—, *Z. dt. geol. Ges.*, **146**, 17–24.

Schneider, M., L. Liebermann, A. Schroeter und B. Griesinger (1992): Untersuchung des Transportverhaltens von Pflanzenschutzmitteln und deren Abbauprodukten im Boden und Grundwasser, *Bericht Forschungsbericht 102 04 235*, Ingenieurbüro Liebermann+Schneider im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin.

Schröder, L. (1999): Vergleichende methodische Untersuchungen zum Adsorptionvermögen von zwei Herbizidwirkstoffen im Boden, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern.

Schrödter, H. (1985): Verdunstung — anwendungsorientierte Meßverfahren und Bestimmungsmethoden, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.

Schulin, R., M. T. van Genuchten, H. Flühler und P. Ferlin (1987a): An experimental study of solute transport in a stony field soil, *Water Resour. Res.*, **23**, 1785–1794.

Schulin, R., P. J. Wierenga, H. Flühler und J. Leuenberger (1987b): Solute transport through a stony soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 36–42.

Seaman, J. C. (1998): Retardation of fluorobezoate tracers in highly weathered soil and groundwater systems, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 354–361.

Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft (Herausgeber) (2001): Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf Arteninventar und Funktion von Flora und Fauna auf terrestrischen Nichtzielflächen, Nummer 6 in Mittlg.-Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft, Wiley - VCH, Weinheim.

Seuferer, S. L., H. D. Braymer und J. J. Dunn (1979): Metabolism of diflubenzuron by soil microorganisms and mutagenicity of the metabolites, *Pestic. Biochem. Physiol.*, **10**, 174–180.

Sevruk, B. (1981): Methodische Untersuchungen des systematischen Messfehlers der Hellmann-Regenmesser im Sommerhalbjahr in der Schweiz, Band 6798 , *Diss. ETH*, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

Simunek, J., K. Huang und M. T. van Genuchten (1998a): The HYDRUS code for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media (version 6.0), *Research report 144*, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.

Simunek, J., M. Sejna und M. T. van Genuchten (1998b): HYDRUS-1D — Simulating water flow, heat, and solute transport in one-dimensional variably-saturated media, *Report IGWMC - TPS 70*, International groundwater modeling center, Colorado School of Mines, Golden, CO.

Smith, A. E. und D. M. Secoy (1975): Forerunners of pesticides in classical greece and rome, *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 1050–1055.

Sommer (2000): Method for liquid chromatographic determination of Ethidimuron, Desmethyl-ethidimuron, Methabenzthiazuron and Desmethyl-methabenzthiazuron in water by HPLC-MS/MS, unveröffentlicht.

Sonntag, D. (1994): Advancements in the field of hygrometry, *Meteorol. Z.*, **3**, 51–66.

Sposito, G. (1994): Chemical Equilibria and Kinetics in Soils, Oxford University Press, New York, Oxford.

Starr, J. L., J. Y. Parlange und C. R. Frink (1986): Water and chloride movement through a layered field soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 1384–1390.

Steenhuis, T. S., W. Staubitz, M. S. Andreini, J. Surface, T. L. Richard, R. Paulsen, N. B. Pickering, J. R. Hagerman und L. D. Geohring (1990): Preferential movement of pesticides and tracers in agricultural soils, *J. Irrig. Drain. Eng.*, **116**, 50–66.

Stewart, G. L. (1973): The behavior of tritium in the soil, in: A. A. Moghissi (Herausgeber), Tritium, Papers of the Tritium Symposium 1971, Messenger Graphics, Phoenix, Arizona.

Stork, A. (1995): Windkanalanlage zur Bestimmung gasförmiger Verluste aus dem System Boden/Pflanze unter praxisgerechten Bedingungen mit direkten luftanalytischen Methoden unter Nutzung der ^{14}C-Traceranalytik, Dissertation, Universität Bonn.

Trebst, A. und E. Harth (1974): Herbicidal N-alkylated-ureas and ringclosed N-acylamides as inhibitors of photosystem II, *Z. Naturforsch.*, **29c**, 232–235.

United States Environmental Protection Agency (2002): 2002 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, http://www.epa.gov/ost/drinking/standards/dwstandards.pdf.

Vanderborght, J., C. Gonzalez, M. Vanclooster, D. Mallants und J. Feyen (1997a): Effects of soil type and water flux on solute transport, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 372–389.

Vanderborght, J., D. Jacques, D. Mallants, P. H. Tseng, J. Feyen und R. Froidevaux (1997b): Analysis of solute redistribution in heterogeneous soil: II. Numerical simulation of solute transport, in: A. Soares und J. G. Hernandez (Herausgeber), GeoENV I — Geostatistics for Environmental Applications, Proceedings, Lissabon, Portugal, 18-19 November 1996.

Vereecken, H. (1999): persönliche Mitteilung.

Vereecken, H., J. Maes und J. Feyen (1990): Estimating unsaturated hydraulic conductivity from easily measured soil properties, *Soil Sci.*, **149**, 1–12.

Vereecken, H., J. Maes, J. Feyen und P. Darius (1989): Estimating the soil moisture retention characteristic from texture, bulk density, and carbon content, *Soil Sci.*, **148**, 389–403.

Verloop, A. und C. D. Ferrell (1977): Benzoylphenyl ureas — a new group of larvicides interfering with chitin deposition, in: J. R. Plimmer (Herausgeber), Pesticide Chemistry in the 20th Century, Nummer 37 in ACS Symposium Series.

Voscherau, H. und E. Voscherau (2003): Nachhaltigkeit nationalstaatlicher Reformstrategien zu Anfang des 21. Jahrhunderts, http://www.basf.de/de/ag/reform/-strategie.htm.

Vujevic, M., Z. Vidakovic-Cifrek, M. Tkalec, M. Tomic und I. Regula (2000): Calcium chloride and calcium bromide aqueous solutions of technical and analytical grade in Lemna bioassay, *Chemosphere*, **41**, 1535–1542.

Waldispühl, P. (1996): Quantifizierung, Modellierung und Fließmusterbeschreibung eines Tracerexperiments in Merzenhausen, Diplomarbeit, Institut für Terrestrische Ökologie, Fachbereich Bodenphysik, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Schweiz.

Walker, A. (1974): A simulation model for prediction of herbicide persistence, *J. Environ. Qual.*, **3**, 396–401.

Walker, C. D. und J. P. Brunel (1990): Examining evapotranspiration in a semi-arid region using stable isotopes of hydrogen and oxygen, *J. Hydrol.*, **118**, 55–75.

Walker, G. R., M. W. Hughes, G. B. Allison und C. J. Barnes (1988): The movement of isotopes of water during evaporation from a bare soil surface, *Journal of Hydrology*, **97**, 181–197.

Webster, G. R. B. und B. L. Worobey (1979): Derivatization and GLC determination of the sterically hindered 2,6-difluorobenzoic acid in pond water, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **6**, 197–202.

Weiler, K. W., T. S. Steenhuis, J. Boll und K.-J. S. Kung (1998): Comparison of ground penetrating radar and time-domain reflectometry as soil water sensors, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 1237–1239.

Wendling, U. (1995): Berechnung der Gras-Referenzverdunstung mit der FAO Penman-Monteith-Beziehung, *Wasserwirtschaft*, **12**, 602–604.

Wendling, U., H.-G. Schellin und M. Thomä (1991): Bereitstellung von täglichen Informationen zum Wasserhaushalt des Bodens für die Zwecke der agrarmeteorologischen Beratung, *Z. Meteorol.*, **41**, 468–475.

Wenner, H.-L., H. Auernhammer, J. Boxberger, M. Estler, K.-H. Kromer, H. Schön und A. Strehler (1986): Landtechnik, Bauwesen, Band 3 , *Die Landwirtschaft*, 8. Auflage, BLV Verlagsgesellschaft, München.

Wessel-Bothe, S., S. Pätzold, C. Klein, G. Behre und G. Welp (2000): Adsorption von Pflanzenschutzmitteln und DOC an Saugkerzen aus Glas und Keramik, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **163**, 53–56.

Wessolek, G., J. Gross und K. Hammel (2000): Water and bromide transport in a heterogeneous glacial sand, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **163**, 13–20.

White, I., P. M. Colombera und J. R. Philip (1976): Experimental study of wetting front instability induced by sudden change of pressure gradient, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 824–829.

Wichtmann, W., B. Lennartz und P. Widmoser (1998): Bromide transport at two drained sites in Schleswig-Holstein, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **161**, 121–128.

Willems, P. (2001): Stochastic description of the rainfall input errors in lumped hydrological models, *Stoch. Environ. Res. Risk Assess.*, **15**, 132–152.

Wilson, N. (1995): Soil water and ground water sampling, Lewis Publishers, Boca Raton, London, Tokyo.

Winkler, R., B. Stein, D. Gottschild und M. Streloke (1999): Prüfung und Bewertung des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser sowie deren Bedeutung für die Entscheidung über die Zulassung, *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.*, **51**, 38–43.

Worthing, C. R. und R. J. Hance (1991): The Pesticide Manual: A World Compendium, 9. Auflage, British Crop Protection Council, Farnham, Großbritannien.

Wythers, K. R., W. K. Lauenroth und J. M. Paruelo (1999): Bare-soil evaporation under semiarid field conditions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 1341–1349.

Wüstemeyer, A. (1996): Entwicklung und Prüfung einer Labormethode zur Erfassung des Abbauverhaltens von Pflanzenschutzmitteln im Boden am Beispiel des Herbizides Ethidimuron, Diplomarbeit, Universität Dortmund.

Wüstemeyer, A. (2000): Abbau und Transport von Ethidimuron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde - Beitrag zur Validierung des Lysimeterkonzepts, Dissertation, Universität Bonn.

Zander, C. (1998): Räumliche Variabilität des Herbizidtransports in einem Sandboden: Messung und Modellierung, Dissertation, Technische Universität Braunschweig.

Zander, C., T. Streck, T. Kumke, S. Altfelder und J. Richter (1999): Field-scale study of chlortoluron movement in a sandy soil over winter: 1. experiments, *J. Environ. Qual.*, **28**, 1817–1823.

Zetler, F. I. (1998): Ungestörte Säulenversuche zum Sorptionsverhalten von [^{14}C]Ethidimuron und Bromid in einer Parabraunerde aus Schwemmlöß in Abhängigkeit der Beregnungsintensität und Batchversuch zur Berechnung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen und Verteilungskoeffizienten von Ethidimuron, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, Fachbereich 12: Chemieingenieurwesen, Ökologische Chemie.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Jül-4162
Februar 2005
ISSN 0944-2952