



Umsatz verschiedener Ernterückstände in einem Bodensäulenversuchssystem – Einfluss auf die organische Bodensubstanz und den Transport zweier Xenobiotika

Norbert Drewes



Umsatz verschiedener Ernterückstände in einem Bodensäulenversuchssystem – Einfluss auf die organische Bodensubstanz und den Transport zweier Xenobiotika

Norbert Drewes

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek
D-52425 Jülich
Telefon: 02461 61-5368 · Telefax: 02461 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2005

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Umwelt/Environment Band/Volume 59

D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2005)

ISSN 1433-5530

ISBN 3-89336-417-X

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Umsatz verschiedener Ernterückstände in einem Bodensäulenversuchssystem – Einfluss auf die organische Bodensubstanz und den Transport zweier Xenobiotika

Kenntnisse über Bildung und Struktur der organischen Substanz des Bodens liefern wesentliche Beiträge zum Verständnis grundlegender Bodenfunktionen und tragen so zur Sicherung einer ertragreichen und nachhaltigen Landwirtschaft bei. Die organische Bodensubstanz hat im Hinblick auf die Verlagerung bzw. Festlegung und die Umsetzung von unterschiedlichsten Xenobiotika in zahlreichen Studien vielfache Beachtung widerfahren.

In der vorliegenden Arbeit wurde in Bodensäulenexperimenten mit ungestörten Bodenkernen (40 cm Länge, 20 cm Durchmesser) einer Parabraunerde die Umsetzung vier verschiedener, in praxisüblichen Mengen aufgebrachten Ernterückstände (Maisstroh, Zuckerrübenblätter gefriergetrocknet, Haferstroh, Rapsstroh) und deren Auswirkung auf das Transportverhalten der beiden Xenobiotika Benzo[a]pyren und Benazolin untersucht. Zusätzlich wurde als Vergleich eine Bodensäulenvariante ohne Ernterückstände untersucht. Während der Versuchsdauer wurden verschiedene physikalische und chemische Parameter im Boden der Bodenkerne und im Sickerwasser beobachtet. Besondere Beachtung ist hierbei der Struktur der organischen Bodensubstanz widerfahren, die mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht wurde.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sie sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Umsetzung der unterschiedlichen Ernterückstände wurde über 12 Wochen mittels der Messung von Bodenatmungsraten beobachtet. Anschließend wurden ausgewählte Bodensäulen segmentiert und die Elementarzusammensetzung der Bodensegmente untersucht. Während der Versuchsdauer wurden pH-Wert und DOC-Gehalt im Perkolat bestimmt. Mit der Aufnahme der Bodenatmungsraten konnte sowohl die Qualität der Ernterückstände als auch der Verlauf der Umsetzung wiedergegeben werden. So wurden die gefriergetrockneten Rübenblätter mit Bodenatmungsraten von über $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \text{ h}^{-1}$ deutlich schneller umgesetzt als die anderen Ernterückstände. Auch der Einfluss der bodenbearbeitenden Maßnahme vor Einarbeitung der Ernterückstände auf die Aktivität der Bodenmikroorganismen konnte dokumentiert werden. Diese, neu im Institut eingeführte Technik bewährte sich sehr gut und kann bei weiteren Arbeiten wertvolle Hilfestellung bei der nichtinvasiven Untersuchung der mikrobiellen Aktivität geben. Ebenso können durch die begleitenden Messungen Probenahmezeitpunkte besser definiert werden.

- Der Austrag an gelöstem organischem Kohlenstoff wurde über 12 Wochen nach der Einarbeitung der Ernterückstände verfolgt. Die DOC-Konzentrationen im Perkolat der Bodensäulen variierten sowohl innerhalb einer Variante als auch zwischen den Bodensäulen sehr stark. Es wurden DOC-Konzentrationen im Perkolat zwischen ca. $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ und über $2500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ gemessen. Für die extrem hohen DOC-Konzentrationen konnte für andere Versuchsanordnungen in der Literatur keine Parallele gefunden werden. Trotzdem wurde die kritische Micellenkonzentration nicht erreicht. Die Einarbeitung der Ernterückstände führte bei fast allen Bodensäulen zu einem Anstieg der DOC-Konzentrationen, um dann im Verlauf der Messzeit bei fast allen Bodensäulen auf Werte von ca. $50 - 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ abzusinken. Der Verlauf der DOC-Konzentrationen zeigte einen ähnlichen Verlauf wie der der Bodenatmungsratenmessungen.
- Aus technischen Gründen konnte die Messung der Oberflächenspannung nur zu zwei Terminen durchgeführt werden. Eine oberflächenaktive Wirkung des DOC konnte im Vergleich zu Proben mit Milliporewasser festgemacht werden. Jedoch zeigten nicht die Bodensäulen mit den höchsten DOC-Konzentrationen die niedrigsten Oberflächenspannungen. Eine direkte Korrelation der DOC-Konzentrationen mit den Oberflächenspannungen war nicht möglich.
- Der pH-Wert der Säulenperkolate änderte sich während der ersten 12 Versuchswochen nur wenig (0,2 pH-Wert). Es konnte kein Einfluss der Ernterückstände festgestellt werden.
- Aus der Betrachtung der Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte einzelner Bodensäulen konnten im Versuchsverlauf mit Turnover-Raten von 28 Jahren (Mais) bis 44 Jahren (Raps) literaturähnliche Turnover-Raten berechnet werden. Durch die Gabe der Ernterückstände kam es logischerweise zu einer Kohlenstoffanreicherung in den obersten Abschnitten der so behandelten Bodensäulen.
- Beim Transport der beiden Xenobiotika Benzo[*a*]pyren und Benazolin konnte kein Einfluss der eingearbeiteten Ernterückstände beobachtet werden. Eine exakte Analyse des Transportverhaltens wurde aufgrund der großen Schwankungen innerhalb einer Variante aber auch zwischen den einzelnen Varianten unmöglich gemacht.
- Die analytische Charakterisierung der organischen Bodensubstanz wurde mittels GPC und MALDI-TOF-MS durchgeführt. Hierbei gelang es erstmalig, die Molmassenverteilungen die sich aus den GPC-Messungen ergeben hatten, mittels einer „absoluten“ Messmethode, der MALDI-TOF-MS zu bestätigen. Mittels einer neu im Institut etablierten GPC-Methode konnten vergleichende Spektren von Humin- und Fulvosäuren aufgenommen werden. Die Peakmaxima der GPC-Messungen der Fulvosäuren konnten erstmals, soweit be-

kannt, mit Hilfe der MALDI-TOF-MS reproduziert werden. Damit konnte gezeigt werden, dass die Zahlenwerte der GPC-Messungen, die mittels Polystyrolsulfonsäure-Standards erfolgten, mit einer, mit anderen Standards kalibrierten Messmethode bestätigt werden konnten. Die Ergebnisse, die auf sehr kleine Molekülgrößen der Fulvosäuren von hauptsächlich kleiner 1000 DA hindeuten, passen sich sehr gut in aktuelle Theorien von sehr kleinen, sich zufällig und reversibel zu größeren Aggregaten arrangierenden Untereinheiten.

Turnover of different crop residues in an experimental soil column system – Influence on soil organic matter and on the transport of two xenobiotics

Knowledge about the formation and structure of soil organic matter provides essential contributions towards understanding fundamental soil functions and thus contributes to securing a high-yielding and sustainable agriculture. With a view to the translocation or immobilization and the conversion of widely differing xenobiotics, soil organic matter has frequently received attention in numerous studies.

In the present study, the conversion of four different crop residues (maize straw, sugar beet leaves freeze-dried, oat straw, rape straw), applied in quantities as usual in agricultural practice, and their impact on the transport behaviour of the two xenobiotics benzo[a]pyrene and benazolin was investigated in soil column experiments with undisturbed soil cores (40 cm length, 20 cm diameter) of an orthic luvisol. In addition, a soil column variant without crop residues was examined for comparison. During the experimental period, different physical and chemical parameters were observed in the soil of the soil cores and in the percolate. Particular attention was given here to the structure of the soil organic matter, which was investigated by different spectroscopic methods.

The results of the study can be summarized as follows:

- The conversion of the different crop residues was observed for twelve weeks by measuring soil respiration rates. Subsequently, selected soil columns were segmented and the elemental composition of the soil segments analysed. During the experimental period, the pH value and the DOC content in the percolate were determined.

By recording the soil respiration rates it was possible to reproduce both the quality of the crop residues and the conversion profile. Thus, for example, the freeze-dried beet leaves with soil respiration rates of $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \text{ h}^{-1}$ were converted much faster than the other crop residues. The influence of soil tillage operations prior to incorporating the crop residues on the activity of soil microorganisms was also documented. This technique newly introduced at the institute has proved very efficient and can be a valuable aid in further noninvasive studies of microbial activity. Sampling times can also be better defined by accompanying measurements.

- The discharge of dissolved organic carbon was observed for twelve weeks after incorporating the crop residues. The DOC concentrations in the percolate of the soil columns varied significantly both within one variant and between the soil columns. DOC concentrations between approx. $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and more than $2500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ were measured in the percolate. For the extremely high DOC concentrations no parallel was found for other experimental arrangements in the literature. Nevertheless, the critical micelle concentration was not attained. The incorporation of the crop residues led to an increase in DOC concentration in nearly all the soil columns and then decreased

to values of approx. $50 - 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in nearly all soil columns in the course of the measuring time. The DOC concentrations showed an evolution similar to that of the measured soil respiration rates.

- For technical reasons, it was only possible to measure the surface tension on two dates. In comparison to samples with Millipore water, a surface-active effect of the DOC was established. However, it was not the soil columns with the highest DOC concentrations that showed the lowest surface tensions. A direct correlation of DOC concentrations with surface tensions was not possible.
- The pH value of the column percolates only changed slightly (0.2 pH value) during the first twelve experimental weeks. No influence of the crop residues was established.
- From the nitrogen and carbon contents of individual soil columns it was possible to calculate turnover rates similar to literature values from 28 years (maize) to 44 years (rape) in the course of the experiment. The application of crop residues logically led to carbon accumulation in the top segments of the soil columns thus treated.
- For the transport of the two xenobiotics benzo[a]pyrene and benazolin no influence of the incorporated crop residues was observed. An exact analysis of transport behaviour was impossible due to the great variations within one variant and also between individual variants.
- The analytical characterization of soil organic matter was performed by GPC and MALDI-TOF-MS. It was possible, for the first time, to confirm the molecular mass distributions obtained from GPC measurements by means of an "absolute" measuring method, MALDI-TOF-MS. Comparative spectra of humic and fulvic acids were recorded by a GPC method newly established at the institute. The peak maxima of the GPC measurements of fulvic acids were reproduced for the first time to our knowledge with the aid of MALDI-TOF-MS. It was thus demonstrated that the numerical values of the GPC measurements performed with polystyrene sulphonic acid standards could be confirmed by a measuring method calibrated with other standards. The results, which are indicative of very small molecular sizes of the fulvic acids of mainly smaller than 1000 DA, fit very well into current theories of very small subunits that randomly and reversibly arrange forming larger units.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND FRAGESTELLUNG	1
2 ALLGEMEINER TEIL	3
2.1 Verhalten und Bedeutung von PAK (Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe) und besonders Benzo[a]pyren in der Umwelt	3
2.1.1 Vorkommen und Entstehung der PAK	3
2.1.2 Ökologische Bedeutung der PAK	5
2.1.3 Mikrobieller Abbau von PAK	7
2.1.4 Verhalten und Bedeutung von Benazolin in der Umwelt	8
2.2 Umsatz von Ernterückständen im Boden	10
2.2.1 Bildung und Eigenschaften von Huminstoffen	13
2.2.2 Der Einfluss von Ernterückständen auf das Transportverhalten von Xenobiotika im Boden	17
2.2.3 Bedeutung der gebundenen (nicht extrahierbaren) Rückstände	17
2.2.4 Erhöhte Löslichkeit und Co-Transport von Xenobiotika bedingt durch SOM bzw. DOM	21
3 MATERIAL UND METHODEN	23
3.1 Prüfsubstanzen	23
3.1.1 Die Prüfsubstanz Benzo[a]pyren	23
3.1.2 Die Prüfsubstanz Benazolin-Ethyl bzw. Benazolinsäure	24
3.2 Das Pflanzenmaterial	26
3.3 Der Versuchsboden	27
3.3.1 Der Feldstandort Merzenhausen	27
3.3.2 Chemische und physikalische Analytik des Versuchsbodens	28
3.4 Das Versuchssystem	32
3.4.1 Die Bodensäulen	32
3.4.2 Konditionierung der Bodensäulen	36
3.5 Einarbeitung der Ernterückstände	36
3.5.1 Applikation der Xenobiotika	37
3.6 Analytik an den Bodensäulen und im Perkolat	38
3.6.1 Bestimmung der mikrobiellen Aktivität	38
3.6.2 Bestimmung des pH-Werts im Säulenperkolat	40

3.6.3	Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Säulenperkolat	40
3.6.4	Messung der Oberflächenspannung ausgewählter Säulenperkolate	40
3.6.5	Mineralisierung des Benzo[a]pyren	41
3.6.6	Segmentierung der Bodensäulen	42
3.6.7	Bodenfeuchte	44
3.6.8	Bestimmung der ¹⁴ C-Aktivität	44
3.7	Extraktionsmethoden	44
3.7.1	Huminstofffraktionierung	45
3.7.2	Lösungsmittelextraktionen	46
3.8	Qualitative Analytik	47
3.8.1	Analytik der Benzo[a]pyrenextrakte	47
3.9	Qualitative Untersuchungen der Huminstoffe	48
3.9.1	Gelpermeationschromatographie	48
3.9.2	MALDI-TOF-Massenspektroskopie	52
4	ERGEBNISSE	55
4.1	Umsetzung der vier verschiedenen Ernterückstände	56
4.1.1	Bodenrespiration	56
4.1.2	DOC-Gehalt	63
4.1.3	Oberflächenspannung der Säulenperkolate an zwei ausgewählten Probenahmeterminen	68
4.1.4	pH-Werte der Säulenperkolate	69
4.1.5	Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte von zehn ausgewählten Bodensäulen	70
4.2	Ergebnisse der mit ¹⁴C-Benzo[a]pyren (BaP) dotierten Bodensäulen	72
4.2.1	Kohlenstoff und Stickstoffgehalt in den Benzo[a]pyren-Säulen zu Versuchsende	72
4.2.2	Mikrobielle Aktivität in den Benzo[a]pyren-Säulen: DMSO-Reduktaseraten	75
4.2.3	Mineralisierung von Benzo[a]pyren	77
4.2.4	Verlagerung von Benzo[a]pyren bzw. Stoffäquivalenten ins Perkolat	77
4.2.5	Verteilung der verbliebenen Radioaktivität der Benzo[a]pyren-Säulen in den einzelnen Bodenschichten	84
4.2.6	Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den Benzo[a]pyren-Bodensäulen	86
4.2.7	Huminstofffraktionierung ausgewählter Abschnitte der Benzo[a]pyren-Bodensäulen	87
4.3	Ergebnisse der mit ¹⁴C-Benazolin dotierten Bodensäulen	93
4.3.1	Kohlenstoff und Stickstoffgehalt in den Benazolin-Säulen zu Versuchsende	93
4.3.2	Mikrobielle Aktivität in den Benazolin-Säulen: DMSO-Reduktaseraten	96
4.3.3	DOC-Gehalt im Perkolat der Benazolin-Säulen	97

4.3.4	Verlagerung von Benazolin bzw. Stoffäquivalenten ins Perkolat	98
4.3.5	Verteilung der verbliebenen Radioaktivität der Benazolin-Säulen in den einzelnen Bodenschichten	
	104	
4.3.6	Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den Benazolin-Bodensäulen	106
4.4	Analytische Charakterisierung der organischen Substanz	107
4.4.1	Systemtest der verwendeten GPC-Anlage	108
4.4.2	GPC-Analytik verschiedener Bodenhuminstoffe	110
4.4.3	MALDI-TOF-MS Untersuchung von Fulvo- und Huminsäuren	118
5	DISKUSSION	122
5.1	Umsetzung der Ernterückstände	122
5.1.1	Bodenrespiration	122
5.1.2	DOC-Gehalt im Perkolat der Bodensäulen	126
5.1.3	Oberflächenspannung	128
5.1.4	Mikrobielle Aktivität der Benzo[a]pyren- und Benazolin-Bodensäulen	132
5.1.5	pH-Wert	134
5.1.6	Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der Bodensäulen zu verschiedenen Versuchszeitpunkten	135
5.2	Huminstofffraktionierung ausgewählter Abschnitte der Benzo[a]pyren-Bodensäulen	139
5.3	Einfluss der Ernterückstände auf die Verlagerung der Xenobiotika	142
5.4	Analytische Charakterisierung der organischen Substanz	145
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	152
7	LITERATURVERZEICHNIS	157
8	ANHANG	178
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	178

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1	ENTSTEHUNG VON B[A]P BEI DER PYROLYSE NACH BADGER	4
ABBILDUNG 2	CARCINOGENE WIRKUNG DES BENZO[A]PYREN (VOLLHARDT, 1996)	6
ABBILDUNG 3	MÖGLICHE STOFFWECHSELWEGE DES MONO- UND DIOXYGENASE-KATALYSIERTEN ABBAUS VON AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN (CERNIGLIA, 1984)	7
ABBILDUNG 4	BENAZOLINSÄURE UND BENAZOLINETHYLESTER	8
ABBILDUNG 5	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER BIOPOLYMERDEGRADATION UND DER ABIOTISCHEN BZW. BIOTISCHEN KONDENSATION ZUR BILDUNG VON HUMINSTOFFEN (FRIMMEL & CHRISTMAN)	13
ABBILDUNG 6	FUNKTIONELLE GRUPPEN DER HUMIN- UND FULVOSÄUREN (LIVENS, 1991; SCHULTEN, 1995)	15
ABBILDUNG 7	MAKROMOLEKULARES STRUKTURMODELL VON HUMINSÄUREN NACH SCHULTEN & SCHNITZER	15
ABBILDUNG 8	STRUKTURMODELL VON HUMINSTOFFEN (WERSHAW, 1986)	16
ABBILDUNG 9	ARTEN DER PHYSIKALISCHEN ODER CHEMISCHEN SORPTION VON XENOBIOTIKA IN BÖDEN (HAIDER & SCHÄFFER, 2000; VERSTRAETE & DEVLIEGHER, 1996; VOLKERING, 1996)	18
ABBILDUNG 10	MÖGLICHKEITEN DER ASSOZIATION ZWISCHEN HUMINSTOFFEN UND SCHADSTOFFEN (SCHULZE, 1998)	19
ABBILDUNG 11	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER EINLAGERUNG VON PHENANTHREN IN HOHlrÄUME WASSERLÖSLICHER HUMINSTOFFE (ENGBRETSON & WANDRUSKA, 1994)	20
ABBILDUNG 12	MODELL DER INTERAKTIONEN ZWISCHEN GELÖSTEM XENOBIOTIKA, DOM UND DER BODENMATRIX MIT BESONDERER BERÜKSICHTIGUNG DES CO-TRANSPORTS (VEREECKEN ET AL., 2001)	22
ABBILDUNG 13	POSTULIERTER ABBAUWEG FÜR BENAZOLINETHYLESTER (MOEDE, 1995)	24
ABBILDUNG 14	GRAPHISCHE DARSTELLUNG DES BODENPROFILS DES FELDSTANDORTS MERZENHAUSEN. NEBEN DER KORNGRÖBENVERTEILUNG SIND DER GESAMT-KOHLENSTOFFGEHALT, DIE LAGERUNGSDICHTE, DAS EISEN/MANGAN-VERHÄLTNIS, DER CACO_3 -GEHALT, SOWIE DER pH-WERT DARGESTELLT (BURKHARDT, 1999).	27
ABBILDUNG 15	SCHEMATISCHE ZEICHNUNG EINER BODENSÄULE	32
ABBILDUNG 16	A: EINTREIBEN DER BODENSÄULEN MITTELS EINER HYDRAULIK-PRESSE B: DIE BODENSÄULEN WURDEN AUF EINER LÄNGE VON 13,4 M IN EINER REIHE ENTNOMMEN.	33
ABBILDUNG 17	A: FREILEGEN DER BODENSÄULEN; B: ANSICHT DES BODENPROFILS NACH SÄULENENTNAHME	33
ABBILDUNG 18	A: SÄULENUNTERTOPF; B: EINGESETZTE STAHLGAZE; C: GLASKUGELN EINGEFÜLLT; D: VERSUCHSAUFBAU MIT EINGESETZTEN BODENSÄULEN	34
ABBILDUNG 19	A: SEITENANSICHT BEREGNUNGSKOPF; B: VOGELPERSPEKTIVE BEREGNUNGSKOPF; C: BODENSÄULE KOMPLETT MIT BEREGNUNGSKOPF, ABSTANDSRING AUS EDELSTAHL UND 500 ML BOROSILIKATFLASCHE ZUR SICKERWASSERSAMMLUNG.	35

ABBILDUNG 20	SOIL RESPIRATION SYSTEM ZUR BESTIMMUNG DER BODENATMUNGSRÄTEN	38
ABBILDUNG 21	DMSO-REDUKTION NACH ALEF & KLEINER (1989)	39
ABBILDUNG 22	AUFBAU ZUM AUFFANGEN DES DURCH MINERALISIERUNG FREIGESETZTEN $^{14}\text{CO}_2$ AUS DEN BENZO[A]PYREN-SÄULEN	41
ABBILDUNG 23	A: EINE BODENSÄULE IN DER HALTERUNG DER SEGMENTIERUNGSVORRICHTUNG B: BODENSÄULE MIT AUFGESETZTER HYDRAULIKPUMPE C: DIE HANDHYDRAULIK DRÜCKT DIE BODENSÄULE NACH UNTEN; DIE SEGMENTE WERDEN MIT EINEM SCHNEIDBLECH ABGESCHNITTEN UND AUF EINEM PROBENTABLETT AUFGEFANGEN.....	42
ABBILDUNG 24	A: AUFFLEXEN EINER BODENSÄULE; B: SEGMENTIERTE BODENSCHEIBE IM PROFIL (30 – 40 CM TIEFE, BODENSÄULE 25, ERNTERÜCKSTAND MAIS).....	42
ABBILDUNG 25	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER HUMINSTOFFFRAKTIONIERUNG.....	45
ABBILDUNG 26	PRINZIP DER GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE	48
ABBILDUNG 27	KALIBRIERKURVE AUS POLYSTYROLSULFONSÄURE-NATRIUMSALZEN MIT ABLEITUNG 1. ORDNUNG	50
ABBILDUNG 28	ÜBERSICHT ÜBER MÖGLICHE UNEINHEITLICHKEIT EINER PROBE BEI GLEICHEM ZAHLENMITTEL	51
ABBILDUNG 29	PRINZIP DER MALDI-TOF-MS	53
ABBILDUNG 30	IN DER MALDI-TOF-MS VERWENDETE MATRIZES MIT ZUGEHÖRIGEN WELLENLÄNGEN UND ANWENDUNGSGEBIETEN	54
ABBILDUNG 31	BODENATMUNGSRÄTEN ALLER BODENSÄULEN MIT EINGEARBEITETEN ZUCKERRÜBENBLÄTTERN. SCHWARZ DARGESTELLT SIND DIE MESSWERTE, DIE VOR AUFARBEITUNG DER OBEREN BODENKRUME AUFGENOMMEN WURDEN. DUNKELGRAU SIND MESSWERTE NACH ERFOLGTER AUFLÖCKERUNG DER BODENKRUME. HELLGRAU MESSWERTE NACH EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE. BEI DEN IN WEIßER FARBE DARGESTELLTEN MESSWERTEN ERFOLGTEN DIE MESSUNGEN IN DEN ERSTEN DREI WOCHEN ZWEIMAL PRO WOCHE, DANN EINMAL WÖCHENTLICH	56
ABBILDUNG 32	BODENATMUNGSRÄTEN ALLER BODENSÄULEN MIT EINGEARBEITETEM RAPSSTROH. SCHWARZ DARGESTELLT SIND DIE MESSWERTE, DIE VOR AUFARBEITUNG DER OBEREN BODENKRUME AUFGENOMMEN WURDEN. DUNKELGRAU SIND MESSWERTE NACH ERFOLGTER AUFLÖCKERUNG DER BODENKRUME. HELLGRAU MESSWERTE NACH EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE. BEI DEN IN WEIßER FARBE DARGESTELLTEN MESSWERTEN ERFOLGTEN DIE MESSUNGEN IN DEN ERSTEN DREI WOCHEN ZWEIMAL, DANN WÖCHENTLICH.....	58
ABBILDUNG 33	BODENATMUNGSRÄTEN ALLER BODENSÄULEN MIT EINGEARBEITETEM HAFERSTROH. SCHWARZ DARGESTELLT SIND DIE MESSWERTE, DIE VOR AUFARBEITUNG DER OBEREN BODENKRUME AUFGENOMMEN WURDEN. DUNKELGRAU SIND MESSWERTE NACH ERFOLGTER AUFLÖCKERUNG DER BODENKRUME. HELLGRAU MESSWERTE NACH EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE. BEI DEN IN WEIßER FARBE DARGESTELLTEN MESSWERTEN ERFOLGTEN DIE MESSUNGEN IN DEN ERSTEN DREI WOCHEN ZWEIMAL, DANN WÖCHENTLICH.....	59

ABBILDUNG 34	BODENATMUNGSRATEN ALLER BODENSÄULEN MIT EINGEARBEITETEM MAISSTROH. SCHWARZ DARGESTELLT SIND DIE MESSWERTE, DIE VOR AUFARBEITUNG DER OBEREN BODENKRUME AUFGENOMMEN WURDEN. DUNKELGRAU SIND MESSWERTE NACH ERFOLGTER AUFLOCKERUNG DER BODENKRUME. HELLGRAU MESSWERTE NACH EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE. BEI DEN IN WEIßER FARBE DARGESTELLTEN MESSWERTEN ERFOLGTEN DIE MESSUNGEN IN DEN ERSTEN DREI WOCHEN ZWEIMAL, DANN WÖCHENTLICH.....	60
ABBILDUNG 35	BODENATMUNGSRATEN DER KONTROLLSÄULEN OHNE ERNTERÜCKSTÄNDE. SCHWARZ DARGESTELLT SIND DIE MESSWERTE, DIE VOR AUFARBEITUNG DER OBEREN BODENKRUME AUFGENOMMEN WURDEN. DUNKELGRAU SIND MESSWERTE NACH ERFOLGTER AUFLOCKERUNG DER BODENKRUME. HELLGRAU MESSWERTE NACH EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE. BEI DEN IN WEIßER FARBE DARGESTELLTEN MESSWERTEN ERFOLGTEN DIE MESSUNGEN IN DEN ERSTEN DREI WOCHEN ZWEIMAL, DANN WÖCHENTLICH.....	61
ABBILDUNG 36	DOC-KONZENTRATIONEN IM PERKOLAT DER BODENSÄULEN MIT ZUCKERRÜBENZUGABE. DARGESTELLT IST DER KONZENTRATIONSVERLAUF ÜBER 12 WOCHEN. JEDER BALKEN PRO SÄULE REPRÄSENTIERT VON LINKS NACH RECHTS EINE WOCHE IM ZEITRAUM VOM 06.05.1999 – 22.07.1999	63
ABBILDUNG 37	DOC-KONZENTRATIONEN IM PERKOLAT DER BODENSÄULEN MIT RAPSSTROHZUGABE. DARGESTELLT IST DER KONZENTRATIONSVERLAUF ÜBER 12 WOCHEN. JEDER BALKEN PRO SÄULE REPRÄSENTIERT VON LINKS NACH RECHTS EINE WOCHE IM ZEITRAUM VOM 06.05.1999 – 22.07.1999	64
ABBILDUNG 38	DOC-KONZENTRATIONEN IM PERKOLAT DER BODENSÄULEN MIT HAFERSTROHZUGABE. DARGESTELLT IST DER KONZENTRATIONSVERLAUF ÜBER 12 WOCHEN. JEDER BALKEN PRO SÄULE REPRÄSENTIERT VON LINKS NACH RECHTS EINE WOCHE IM ZEITRAUM VOM 06.05.1999 – 22.07.1999	65
ABBILDUNG 39	DOC-KONZENTRATIONEN IM PERKOLAT DER BODENSÄULEN MIT MAISSTROHZUGABE. DARGESTELLT IST DER KONZENTRATIONSVERLAUF ÜBER 12 WOCHEN. JEDER BALKEN PRO SÄULE REPRÄSENTIERT VON LINKS NACH RECHTS EINE WOCHE IM ZEITRAUM VOM 06.05.1999 – 22.07.1999	66
ABBILDUNG 40	DOC-KONZENTRATIONEN IM PERKOLAT DER KONTROLLSÄULEN. DARGESTELLT IST DER KONZENTRATIONSVERLAUF ÜBER 12 WOCHEN. JEDER BALKEN PRO SÄULE REPRÄSENTIERT VON LINKS NACH RECHTS EINE WOCHE IM ZEITRAUM VOM 06.05.1999 – 22.07.1999	67
ABBILDUNG 41	OBERFLÄCHENSPANNUNGEN DER UNTERSCHIEDLICHEN SÄULENPERKOLATE ZU DEN BEIDEN PROBENAHMETERMINEN 10.06.99 UND 24.06.1999	68
ABBILDUNG 42	PH-WERTE DER SÄULENPERKOLATE ÜBER EINEN ZEITRAUM VON ZWÖLF WOCHEN. DIE ABGEBILDENDEN DATENPUNKTE SIND JEWELLS MITTELWERTE AUS MESSUNGEN VON DEN ACHT PERKOLATEN DER ENTSPRECHENDEN VARIANTE.....	69
ABBILDUNG 43	KOHLENSTOFFGEHALTE AUSGEWÄHLTER BODENSÄULEN ZWÖLF WOCHEN NACH EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE.....	70

ABBILDUNG 44	GEHALTE AN ORGANISCHEM KOHLENSTOFF AUSGEWÄHLTER BODENSÄULEN ZWÖLF WOCHEN NACH EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE	71
ABBILDUNG 45	C/N-VERHÄLTNISSE AUSGEWÄHLTER BODENSÄULEN ZWÖLF WOCHEN NACH EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE.....	71
ABBILDUNG 46	C-GEHALTE DER BENZO[A]PYREN-SÄULEN IN DEN OBERSTEN 10 CM NACH EINER VERSUCHSDAUER VON 15 MONATEN.....	72
ABBILDUNG 47	C _{ORG} -GEHALTE DER BENZO[A]PYREN-SÄULEN IN DEN OBERSTEN 10 CM NACH EINER VERSUCHSDAUER VON 15 MONATEN.....	73
ABBILDUNG 48	N-GEHALTE DER BENZO[A]PYREN-SÄULEN IN DEN OBERSTEN 10 CM NACH EINER VERSUCHSDAUER VON 15 MONATEN.....	74
ABBILDUNG 49	DMSO-REDUKTASERATEN DER BENZO[A]PYREN-BODENSÄULEN IN DEN VERSCHIEDENEN BODENTIEFEN. PRO VARIANTE SIND MITTELWERTE AUS DREI BODENSÄULEN \pm 5 EINZELMESSUNGEN DARGESTELLT. DIE KLEINE GRAFIK DIENT ZUR BESSEREN VERDEUTLICHUNG DES VERLAFS IN DEN INDIVIDuellen VARIANTEN.....	75
ABBILDUNG 50	SICKERWASSERSPENDEN DER BENZO[A]PYREN-SÄULEN ÜBER EINEN ZEITRAUM VON 8 MONATEN NACH APPLIKATION DES BENZO[A]PYREN. BERECHNET WURDE JEWELLS MIT 16 MM REGENWASSER. AUSNAHMEN WAREN DER 06.01.00, 11.01.00 UND 19.01.00 MIT JEWELLS 9,6 MM REGENWASSER.	77
ABBILDUNG 51	RADIOAKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN IM PERKOLAT DER BENZO[A]PYREN-BODENSÄULEN, IN % DER APPLIZIERTEN RADIOAKTIVITÄT PRO mL PERKOLAT ANGEgeben (100 % = 0,1756 MG BENZO[A]PYREN). MITTELWERTE VON JEWELLS DREI BODENSÄULEN MIT ZUGEHÖRIGEN STANDARDABWEICHUNGEN. DIE KLEINE GRAFIK GIBT DEN VERLAUF DER MITTELWERTE OHNE STANDARDABWEICHUNGEN WIEDER.	78
ABBILDUNG 52	VERLAGERUNG VON ¹⁴ C-KOHLENSTOFF AUS BENZO[A]PYREN INS PERKOLAT DER ZUCKERRÜBENSÄULEN	79
ABBILDUNG 53	VERLAGERUNG VON BENZO[A]PYREN-ÄQUIVALENTEIN INS PERKOLAT DER RAPSSÄULEN ..	80
ABBILDUNG 54	VERLAGERUNG VON BENZO[A]PYREN-ÄQUIVALENTEIN INS PERKOLAT DER HAFERSÄULEN ..	81
ABBILDUNG 55	VERLAGERUNG VON BENZO[A]PYREN-ÄQUIVALENTEIN INS PERKOLAT DER MAISSÄULEN ..	82
ABBILDUNG 56	VERLAGERUNG VON BENZO[A]PYREN-ÄQUIVALENTEIN INS PERKOLAT DER KONTROLLSÄULEN.....	83
ABBILDUNG 57	PROZENT DER APPLIZIERTEN RADIOAKTIVITÄT IN DEN ERSTEN 10 ZENTIMETERN DER BENZO[A]PYREN-BODENSÄULEN , MITTELWERTE AUS JEWELLS DREI BODENSÄULEN MIT DEN ZUGEHÖRIGEN STANDARDABWEICHUNGEN. DIE KLEINE ABBILDUNG GIBT DIE BODENSCHICHTEN 2- 10 CM WIEDER.....	84
ABBILDUNG 58	BILANZIERUNG DER APPLIZIERTEN RADIOAKTIVITÄT IN DEN BENZO[A]PYREN-BODENSÄULEN	86
ABBILDUNG 59	RELATIVER ANTEIL DER MIT CaCl ₂ -Lsg. DESORBIERTEN RADIOAKTIVITÄT IN DER BODENSCHICHT 0 – 1 CM DER BENZO[A]PYREN-SÄULEN. MITTELWERTE AUS JE ZWEI DESORPTIONEN JEDER BODENSÄULE DER DREI BODENSÄULEN JEDER VARIANTE (6	

MEßWERTE PRO VARIANTE). DIE ERGEBNISSE FÜR DEN ABSCHNITT 0 – 1 CM WERDEN ALS PROZENT DER TATSÄCHLICH NOCH IN DIESER BODENSCHICHT (ZUM ZEITPUNKT DER SEGMENTIERUNG) VORHANDENEN RADIOAKTIVITÄT DARGESTELLT.	87
ABBILDUNG 60 RELATIVER ANTEIL DER MIT CaCl_2 -LSG. DESORBIERTEN RADIOAKTIVITÄT IN DER BODENSCHICHT 1 – 2 cm DER BENZO[A]PYREN-SÄULEN. MITTELWERTE AUS JE ZWEI DESORPTIONEN JEDER BODENSÄULE DER DREI BODENSÄULEN JEDER VARIANTE(6 MESSWERTE PRO VARIANTE).....	88
ABBILDUNG 61 PROZENT DER MIT 0,5 M NaOH EXTRAIERENEN RADIOAKTIVITÄT IN DER BODENSCHICHT 0 – 1 cm DER BENZO[A]PYREN-SÄULEN. MITTELWERTE AUS JE ZWEI EXTRAKTIONEN JEDER BODENSÄULE DER DREI BODENSÄULEN JEDER VARIANTE(6 MESSWERTE PRO VARIANTE. DIE ANTEILE AN EXTRAIERTER RADIOAKTIVITÄT IN % BEZIEHEN SICH AUF DEN RADIOAKTIVITÄTSGEHALT IN DEN BODENSCHICHTEN NACH DEN CaCl_2 -EXTRAKTIONEN..	89
ABBILDUNG 62 RELATIVER ANTEIL DER MIT 0,5 M NaOH EXTRAIERENEN RADIOAKTIVITÄT IN DER BODENSCHICHT 1 - 2 cm DER BENZO[A]PYREN-SÄULEN. MITTELWERTE AUS JE ZWEI EXTRAKTIONEN JEDER BODENSÄULE DER DREI BODENSÄULEN JEDER VARIANTE(6 MESSWERTE PRO VARIANTE).....	90
ABBILDUNG 63 AUFTEILUNG DER NACH DEN CaCl_2 -DESORPTIONEN NOCH IM BODEN VORHANDENEN RADIOAKTIVITÄT IN DER BODENSCHICHT 0 – 1 cm AUF HUMIN-, FULVOSÄUREN UND HUMINE. MITTELWERTE AUS JE SECHS HUMINSÄUREFÄLLUNGEN (2 PARALLELEXTRAKTIONEN MIT NaOH DER DREI BODENSÄULEN JEDER VARIANTE. DIE PROZENTANGABEN BEZIEHEN SICH IMMER AUF DIE NACH DEN CaCl_2 -DESORPTIONEN IM BODEN VERBLIEBENE RADIOAKTIVITÄT.	91
ABBILDUNG 64 AUFTEILUNG DER NACH DEN CaCl_2 -DESORPTIONEN NOCH IM BODEN VORHANDENEN RADIOAKTIVITÄT IN DER BODENSCHICHT 1 – 2 cm AUF HUMIN-, FULVOSÄUREN UND HUMINE. MITTELWERTE AUS JE SECHS HUMINSÄUREFÄLLUNGEN (2 PARALLELEXTRAKTIONEN MIT NaOH DER DREI BODENSÄULEN JEDER VARIANTE).....	92
ABBILDUNG 65 C _N -GEHALTE DER BENAZOLIN-SÄULEN NACH EINER VERSUCHSDAUER VON 18 MONATEN .	93
ABBILDUNG 66 C _{ORG} -GEHALTE DER BENAZOLIN-SÄULEN NACH EINER VERSUCHSDAUER VON 18 MONATEN 94	
ABBILDUNG 67 N-GEHALTE DER BENAZOLIN-SÄULEN NACH EINER VERSUCHSDAUER VON 18 MONATEN..	95
ABBILDUNG 68 DMSO-REDUKTASERATEN DER BENAZOLIN-BODENSÄULEN IN DEN VERSCHIEDENEN BODENTIEFEN. PRO VARIANTE MITTELWERTE AUS DREI BODENSÄULEN \bar{x} 5 EINZELMESSUNGEN. DIE KLEINE GRAFIK DIENT ZUR BESSEREN VERDEUTLICHUNG DES VERLAUFS IN DEN EINZELNEN VARIANTEN ..	96
ABBILDUNG 69 DOC-GEHALTE IM PERKOLAT DER BENAZOLIN-SÄULEN ..	97
ABBILDUNG 70 SICKERWASSERSPENDEN DER BENAZOLIN-SÄULEN. BEREGNET WURDE ZU JEDEM MESSTERMIN MIT 16 mm REGENWASSER. DIE ERSTE BEREGNUNG WURDE AM 18.02.2000 DURCHGEFÜHRT.	98

ABBILDUNG 71	RADIOAKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN IM PERKOLAT DER BENAZOLIN-BODENSÄULEN . IN % DER APPLIZIERTEN RADIOAKTIVITÄT PRO mL PERKOLAT ANGEgeben. (100 % = 0,009 MG BENAZOLIN). DARGESTELLT SIND DIE MITTELWERTE VON JEWELS DREI BODENSÄULEN MIT ZUGEHÖRIGEN STANDARDABWEICHUNGEN. DIE KLEINE GRAFIK GIBT DEN VERLAUF DER MITTELWERTE OHNE STANDARDABWEICHUNGEN WIEDER.	99
ABBILDUNG 72	VERLAGERUNG VON BENAZOLINÄQUIVALENten INS PERKOLAT DER ZUCKERRÜBENSÄULEN	100
ABBILDUNG 73	VERLAGERUNG VON BENAZOLINÄQUIVALENten INS PERKOLAT DER RAPSSÄULEN.....	101
ABBILDUNG 74	VERLAGERUNG VON BENAZOLINÄQUIVALENten INS PERKOLAT DER HAFERSÄULEN	102
ABBILDUNG 75	VERLAGERUNG VON BENAZOLINÄQUIVALENten INS PERKOLAT DER MAISSÄULEN	103
ABBILDUNG 76	VERLAGERUNG VON BENAZOLINÄQUIVALENten INS PERKOLAT DER KONTROLLSÄULEN 104	
ABBILDUNG 77	ANTEIL DER APPLIZIERTEN RADIOAKTIVITÄT IN DEN EINZELNEN BODENABSCHNITTEN DER BENAZOLIN-SÄULEN, ANGEgeben IN % DER APPLIZIERTEN RADIOAKTIVITÄT. DARGESTELLT SIND MITTELWERTE AUS JEWELS DREI BODENSÄULEN MIT DEN ZUGEHÖRIGEN STANDARDABWEICHUNGEN.	105
ABBILDUNG 78	BILANZIERUNG DER APPLIZIERTEN RADIOAKTIVITÄT IN DEN BENAZOLIN-BODENSÄULEN 106	
ABBILDUNG 79	SYSTEMTEST FÜR EINEN POLYSTYROLSULFONSÄURESTANDARD MIT EINER MOLMASSE VON 2290 DALTON	109
ABBILDUNG 80	GPC-CHROMATOGRAMME JEWELS EINER FULVOSÄURE PRO VARIANTE, EXTRAHIERT AUS DER BODENSCHICHT 0 – 1 CM DER ENTSPRECHENDEN BODENSÄULEN.....	110
ABBILDUNG 81	GPC-CHROMATOGRAMME JEWELS EINER FULVOSÄURE PRO VARIANTE, EXTRAHIERT AUS DER BODENSCHICHT 1 – 2 CM DER ENTSPRECHENDEN BODENSÄULEN.....	111
ABBILDUNG 82	GPC-CHROMATOGRAMME JEWELS EINER HUMINSÄURE PRO VARIANTE, EXTRAHIERT AUS DER BODENSCHICHT 0 – 1 CM DER ENTSPRECHENDEN BODENSÄULEN	113
ABBILDUNG 83	GPC-CHROMATOGRAMME JEWELS EINER HUMINSÄURE PRO ERNTERÜCKSTAND, EXTRAHIERT AUS DER BODENSCHICHT 1 – 2 CM DER ENTSPRECHENDEN BODENSÄULEN ..	114
ABBILDUNG 84	GPC-CHROMATOGRAMME GEFRIERGETROCKNETER PERKOLATE DER BODENSÄULEN 10 UND 11 DER RAPS VARIANTE.	115
ABBILDUNG 85	GPC-CHROMATOGRAMME DER DREI GEFRIERGETROCKNETEN FULVOSÄUREN DER BODENSÄULEN 4, 27 UND 38.....	116
ABBILDUNG 86	GPC-CHROMATOGRAMME DER IHSS-STANDARDS	117
ABBILDUNG 87	MALDI-TOF-MS-SPEKTRUM DER FLÜSSIGEN FULVOSÄURE DER BODENSÄULE 38; BODENABSCHNITT 0 – 1 CM	118
ABBILDUNG 88	MALDI-TOF-MS-SPEKTRUM DER GEFRIERGETROCKNETEN FULVOSÄURE DER BODENSÄULE 38; BODENABSCHNITT 0 – 1 CM	119
ABBILDUNG 89	MALDI-TOF-MS-SPEKTRUM DER GEFRIERGETROCKNETEN FULVOSÄURE DER BODENSÄULE 38; BODENABSCHNITT 0 – 1 CM. DAS UNTERE SPEKTRUM ZEIGT DIE MATRIX	120
ABBILDUNG 90	MALDI-TOF-MS-SPEKTRUM DER GEFRIERGETROCKNETEN FULVOSÄURE DER BODENSÄULE 27 MAIS; BODENABSCHNITT 0 – 1 CM. DAS UNTERE SPEKTRUM ZEIGT DIE MATRIX	121

ABBILDUNG 91	MINERALISIERUNGSRÄTEN DER 4 VERSCHIEDENEN ERNTERÜCKSTÄNDE MIT ZUGEHÖRIGEN FIT-FUNKTIONEN	125
ABBILDUNG 92	EFFEKT ANSTEIGENDER HUMINSÄUREKONZENTRATION AUF DIE OBERFLÄCHENSPANNUNG UND DIE LÖSLICHKEIT VON DDT UND PYREN. DURCH DIE SENKRECHTE LINIE WIRD DIE CMC DER HUMINSÄUREN ANGEZEIGT (GUETZLOFF & RICE, 1996)	131
ABBILDUNG 93	BODENSÄULE MIT NICHT UMGESETZTEN, ZWEI JAHRE ALTEN ZUCKERRÜBENBLATTRESTEN IN 30 CM TIEFE	133
ABBILDUNG 94	HUMUSDYNAMIK IN EINEM BODEN UNTER GRÜNLAND (ANGABEN IN $\text{KG C M}^{-2} \text{ A}^{-1}$). SCHEFFER & SCHACHTSCHNABEL, 1996	138
ABBILDUNG 95	REGENWURMGÄNGE UND REGENWÜRMER IN EINER BODENSÄULE.....	144
ABBILDUNG 96	HUMINSÄURE DECAMER, THEORETISCHEM MOLARE MASSE 56404,62. WASSERSTOFFATOME SIND WEIB, KOHLENSTOFFATOME HELLBLAU, SAUERSTOFF ROT UND STICKSTOFF DUNKELBLAU DARGESTELLT.....	149
ABBILDUNG 97	VERANSCHAULICHUNG DER STRUKTURVERÄNDERUNGEN VON MIZELLÄREN HUMINSTOFFEN DURCH DIE PENETRATION KLEINER ORGANISCHER SÄUREN (WANNER, 1999);.....	150
ABBILDUNG 98	PFLANZENANZUCHTKAMMER MIT AUTOMATISCHER $^{14}\text{CO}_2$ -ZUFÜHRUNG(A).....	155
ABBILDUNG 99 S	OURCE-LYSIMETER MIT CA. 180 KG BODENVORRAT	156

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1	16 VON DER EPA ALS „PRIORITY POLLUTANTS“ EINGESTUFTE PAK.....	3
TABELLE 2	HOLLÄNDISCHE LISTE(BDG, 1990).....	6
TABELLE 3	STRUKTURFORMEL DER PRÜFSUBSTANZ BENZO[A]PYREN SOWIE AUSGEWÄHLTE PHYSIKO-CHEMISCHE PARAMETER (SIMS UND OVERCASH, 1983; RIPPEN, 1993; DRESCHER-KADEN ET. AL., 1990,; TEBAAY, 1994).....	23
TABELLE 4	STRUKTURFORMELN DER PRÜFSUBSTANZ BENAZOLIN-ETHYL SOWIE DES ERSTEN METABOLITEN BENAZOLINSÄURE UND AUSGEWÄHLTE PHYSIKO-CHEMISCHE PARAMETER (TOMLIN, 1994; STREIT, 1994; DIESTEL ET. AL., 1993, IVA, 1990).....	25
TABELLE 5	ELEMENTGEHALTE (C, H, N, S) DER EINGESETZTEN STROH MATERIALIEN, SOWIE DEREN C/N-VERHÄLTNISSE.....	26
TABELLE 6	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DES REGENWASSERS (LAUT ZCH, FZ JÜLICH, 12.03.1999).....	35
TABELLE 7	DATEN ZUR EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE	36
TABELLE 8	AUFWANDMENGEN AN XENOBIOTIKA.....	37
TABELLE 9	ÜBERSICHT ÜBER SÄMTLICHE BODENSÄULEN UND DIE APLIZIERTEN ERNTERÜCKSTÄNDE BZW. XENOBIOTIKA	43
TABELLE 10	GRADIENTENPROGRAMM ZUR BENZO[A]PYRENANALYSE.....	47
TABELLE 11	EINIGE IN DER MALDI-TOF-MS EINGESETZTE LASER	52
TABELLE 12	BODENATMUNGSRATEN DIREKT NACH EINARBEITUNG DER ERNTERÜCKSTÄNDE, 27.04.1999	122
TABELLE 13	DURCHSCHNITTLICHE GEWICHTSANTEILE [% DER TROCKENMASSE] IN UNTERSCHIEDLICHEN FRAKTIONEN VERSCHIEDENER PFLANZENMATERIALIEN (VERÄNDERT NACH HENRIKSEN, 2000)	123
TABELLE 14	MITTELWERTE DER DOC-KONZENTRATIONEN UND ÖBERFLÄCHENSPANNUNGEN MIT DEN ZUGEHÖRIGEN STANDARDABWEICHUNGEN.....	129
TABELLE 15	C- UND N-GEHALTE EINER PARABRAUNERDE NACH UNTERSCHIEDLICHER ORGANISCHER DÜNGUNG (VERSUCHSDAUER 19 JAHRE, SAUERBECK, 1985).....	136
TABELLE 16	KOHLENSTOFFUMSATZ VON IM VERSUCH VERWENDETEN BODENSÄULEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN ERNTERÜCKSTÄNDEN NACH 12 WOCHEN	137
TABELLE 17	TURNOVER-RATEN DER UNTERSCHIEDLICHEN VERSUCHS VARIANTEN. DIE TURNOVER-RATE BEZIEHT SICH AUF EINE BODENSÄULE ALS REAKTIONSEINHEIT	137
TABELLE 18	ELEMENTARANALYSEN VERSCHIEDENER HUMIN- UND FULVOSÄUREN (CHIN & GSCHWEND, 1994)	140
TABELLE 19	GEGENÜBERSTELLUNG VON SELBST GEMESSENEN MOLEKULARGEWICHTSVERTEILUNGEN M_w UND POLYDISPERSITÄTEN D UND LITERATURDATEN	147

1 Einleitung und Fragestellung

„Als grundlegendes Ziel des Bodenschutzes ist im Bundes-Bodenschutzgesetz festgelegt, die Funktionen des Bodens nachhaltig zu schützen, indem der Boden in seiner Leistungsfähigkeit und als Fläche für Nutzungen aller Art nachhaltig zu erhalten oder wiederherzustellen ist. Insofern sind sowohl Gefahren abzuwehren, die dem Boden drohen, als auch solche, die vom Boden ausgehen“ (**RAT VON SACHVERSTÄNDIGEN FÜR UMWELTFRAGEN DER BUNDESREGIERUNG, 2000**).

Die natürlichen Bodenfunktionen werden aber im verstärkten Maße durch anthropogene Einflüsse, z.B. durch eine steigende Inanspruchnahme von Flächen, erhöhten Nähr- und Schadstoffeintrag, Bodenerosion und Altlasten beeinträchtigt. Somit ist es von erheblicher Bedeutung, ein gesichertes Verständnis über die Auswirkungen dieser externen Einflussfaktoren zu erhalten, um das oben formulierte Ziel zu erreichen.

Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der organischen Substanz des Bodens, da diese in ihrer komplexen Zusammensetzung unterschiedlichste Effekte auf die Verlagerung, bzw. Anreicherung von Schad- und Fremdstoffen (Xenobiotika) in Böden haben kann.

Dieser Problematik wird in der oben angeführten Literaturstelle ebenfalls Rechnung getragen, wenn es dort heißt: „.... Der Umweltrat sieht zunächst jedoch noch erheblichen Forschungsbedarf, um beispielsweise Kenntnislücken bezüglich des anzustrebenden (optimalen und tolerablen) standorttypischen Humusgehaltes zu schließen. Denn erst mit einer derartigen Definition können die Vorsorgeanforderungen nach § 7 und § 17 Abs. 1 Satz 1 BbodSchG überhaupt erfüllt werden.“

Obwohl die organische Bodensubstanz bereits seit mehr als 200 Jahren intensiv untersucht wird, sind immer noch viele Fragen bezüglich ihrer strukturellen Zusammensetzung, Größe, Gewicht und bezüglich ihres Einflusses auf den Metabolismus, die Bindung und den Transport von Xenobiotika ungeklärt.

Vor dem Hintergrund einer stetig wachsenden Weltbevölkerung und dem damit einhergehenden Ernährungsproblem müssen die Arbeiten intensiviert werden, um grundlegende Bodenfunktionen zu sichern und somit eine ertragreiche und nachhaltige Landwirtschaft zu gewährleisten.

In der vorliegenden Arbeit wurde in Bodensäulenexperimenten die Umsetzung von vier verschiedenen Ernterückständen in einer Parabraunerde (Merzenhausen, Kreis Düren) detailliert verfolgt. Als Ernterückstände wurden Rübenblätter, Hafer-, Mais- und Rapsstroh eingesetzt. Die Bodensäulenexperimente sollen Aufschluss über die Umwandlung der organischen Materialien im Boden, sowie die Auswirkung des zugeführten Materials auf die organische Substanz im Boden geben. Weiter ist es Teil der Arbeit, den Einfluss dieser Ernterückstände und ihrer Umsetzungsprodukte auf den Transport bzw. die Fixierung der zwei Modellsubstanzen Benzo[*a*]pyren und Benazolin zu untersuchen.

Für diese Untersuchungen wurden folgende Aufgaben definiert:

- Etablierung neuer Messtechniken und neuer physiko-chemischer Methoden im Institut
- Aufbau eines großen Bodensäulenversuchssystems als Bindeglied zwischen Feld- und Laborexperimenten
- Untersuchung des Umsatzes der vier verschiedenen Ernterückstände
- Bedeutung der organischen Substanz für den Transport der zwei Xenobiotika
- Charakterisierung der organischen Bodensubstanz mittels innovativer physiko-chemischer Techniken

2 Allgemeiner Teil

2.1 Verhalten und Bedeutung von PAK (Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe) und besonders Benzo[a]pyren in der Umwelt

2.1.1 Vorkommen und Entstehung der PAK

Benzo[a]pyren (BaP) gehört zur Stoffklasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, kurz PAK. Bei den PAK handelt es sich um eine Stoffklasse mit mehr als 100 Vertretern organischer heterozyklischer Ringstrukturen. Diese Ringstrukturen bestehen aus mindestens zwei kondensierten Benzolringen, die linear, clusterförmig oder angular angeordnet sein können. Charakteristisch für diese Stoffgruppe sind die geringe Wasserlöslichkeit sowie der geringe Dampfdruck.

Durch Laborversuche wurden eindeutig sowohl die Carzinogenität, Mutagenität als auch die Teratogenität dieser Komponenten nachgewiesen. Benzo[a]pyren zeigte sich hierbei als besonders krebserregend (*OSBORNE, 1987*).

Tabelle 1 16 von der EPA als „priority pollutants“ eingestufte PAK

Substanz	Anzahl der kondensierten Ringe	Molmasse	Siedepunkt [°C]	Sättigungsdampfdruck [Pa]	Wasserlöslichkeit bei 25 °C [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	Log K _{ow}
Naphtalin	2	128	218	$6,5 \times 10^0$	32,0	3,37
Acenaphtylen	3	152	265	$3,9 \times 10^0$	3,93	4,07
Acenaphthen	3	154	279	$2,7 \times 10^0$	4,47	4,33
Fluoren	3	166	294	$1,7 \times 10^0$	1,83	4,18
Phenanthren	3	178	346	$9,1 \times 10^{-2}$	1,28	4,46
Anthracen	3	178	340	$2,5 \times 10^{-2}$	0,066	4,45
Fluoranthen	4	202	377	$8,0 \times 10^{-4}$	0,242	5,33
Pyren	4	202	388	$9,1 \times 10^{-5}$	0,145	5,32
Benzo[a]anthracen	4	228	417	$6,7 \times 10^{-5}$	0,011	5,61
Chrysen	4	228	448	$8,4 \times 10^{-5}$	0,0029	5,61
Benzo[e]pyren	5	252	493	$3,2 \times 10^{-7}$	0,0063	6,44
Benzo[b]fluoranthen	5	252	481	$6,7 \times 10^{-5}$	0,00125	6,57
Benzo[k]fluoranthen	5	252	481	$6,7 \times 10^{-5}$	0,00076	6,84
Benzo[a]pyren	5	252	495	$6,7 \times 10^{-5}$	0,00403	6,04
Dibenzo[a,h]anthracen	5	278	524	$1,3 \times 10^{-8}$	0,00056	5,97
Benzo[g,h,i]perlylen	6	276	500	$1,3 \times 10^{-8}$	0,00026	7,66
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	6	276	536	$1,3 \times 10^{-8}$	0,00019	7,23

Dies führte konsequenter Weise dazu, dass 16 PAK von der Umweltschutzbehörde der USA (Environmental Protection Agency, EPA) in einer Liste zusammengefasst und als “priority pollutants” eingestuft wurden.

Hauptsächlich entstehen PAK bei unvollständiger Verbrennung organischer Materialien, sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs (**BACK, 1991**). Die natürlichen Ursachen schließen Waldbrände und Vulkanausbrüche ein (**FREEMAND & CATELLEN, 1990**).

Schon 1963 postulierte Badger (**ZANDER, 1995**) einen Mechanismus (Abbildung 1) zur Entstehung von PAK bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen.

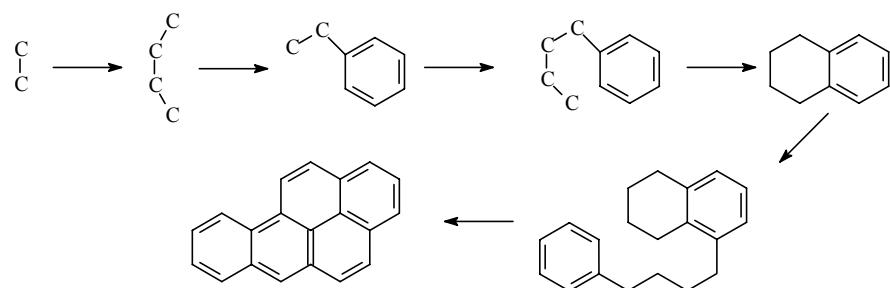


Abbildung 1 Entstehung von B[a]P bei der Pyrolyse nach Badger

In weiteren Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass sich bei der Entstehung der höher kondensierten PAK zuerst kleine aromatische Systeme bilden, die dann entsprechend zu den Endprodukten weiter reagieren (**FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000; HOMANN, 1998**).

Mineralische PAK-Verbindungen werden im Bereich heißer Quellen oder in Erzen festgestellt (**BLUMER, 1975**). Über die mögliche Produktion von PAK durch Bakterien oder Algen geht die Meinung in der Wissenschaft auseinander (**BORNEFF et al., 1968; HASE & HITES, 1976; SUESS, 1976; GRIMMER & DUVEL, 1970**).

Die weltweit größten Mengen an PAK werden aus Industrieprozessen, Autoverkehr, Hausheizungen und Müllverbrennungsanlagen freigesetzt (**BJORSETH, 1985**). Der berechnete Ausstoß von BaP in den USA betrug in den frühen 70er-Jahren ca. 894 t a^{-1} . Für die alte BRD schätzten **FÜHR ET AL. (1985)** eine PAK-Emission von ca. 500 – 1000 Tonnen pro Jahr, wobei der Anteil an Benzo[a]pyren bei ca. 20 t lag.

Die PAK und damit auch BaP sind ubiquitär vorhanden (**OSBORNE, 1987**). Bei den höherkondensierten PAK erfolgt der atmosphärische Langstreckentransport fast vollständig in der partikelgebundenen Form an Ruß, bzw. Verbrennungsaerosolen (**KNEIB & RUNGE, 1989**). Dieser partikelgebundene Transport führt zu einer Verbreitung der PAK bis in die entlegensten Gebiete. Selbst in Grönland konnten elf hochmolekulare PAK nachgewiesen werden (**JAFFREZO ET. AL., 1993**). Nur bei 2 - 4-Ringsystemen spielt der Transport in der Gasphase eine Rolle.

Diese ubiquitäre Verbreitung führt unter anderem dazu, dass BaP in Boden, Luft, Wasser und Nahrungsmittelproben zu finden ist.

Der Eintrag der PAK in Böden oder Gewässer erfolgt hauptsächlich durch Sedimentation und Adsorption, oder durch Auswaschungs- bzw. Lösungsvorgänge (**KNEIB & RUNGE, 1989; LIGOCKI & PANKOW, 1989**).

2.1.2 Ökologische Bedeutung der PAK

Von entscheidender ökologischer Bedeutung ist bei der ubiquitären Verbreitung der PAK, aufgrund ihrer carcinogenen Eigenschaften, die Anreicherung dieser lipophilen Substanzen in der Nahrungskette. Durch den lipophilen Charakter der PAK erfolgt diese Akkumulierung hauptsächlich im Fettgewebe der betroffenen Organismen (**DJOMO ET. AL. 1996**). Bei **SCHNÖDER (1995)** findet sich eine Übersicht über verschiedene Anreicherungsformen und Konzentrationen in der Umwelt.

Die eigentlich als Carcinogene wirksamen Verbindungen sind in den meisten Fällen Umwandlungsprodukte der PAK, wie dies z.B. für das Benzo[*a*]pyren gezeigt worden konnte. Hierbei wird durch ein Enzym (eine Mono-Oxidase) der Leber in dem Zielorganismus der Kohlenwasserstoff in das entsprechende Epoxid an C-7 und C-8 überführt. Ein anderes Enzym (Epoxid-Hydratase) katalysiert die Hydratisierung des Produkts zum *trans*-Diol. Durch weitere Oxidation entsteht dann das eigentliche Carcinogen, ein neues Oxacyclopropan an C-9 und C-10. Das so entstandene Carcinogen kann von dem Aminostickstoff des Guanins nucleophil an dem Epoxid angegriffen werden. Bei dieser Reaktion wird die Struktur eines der Basenpaare der DNA signifikant geändert, was zu Fehlern und Störungen bei der DNA-Replikation führt (Abbildung 2).

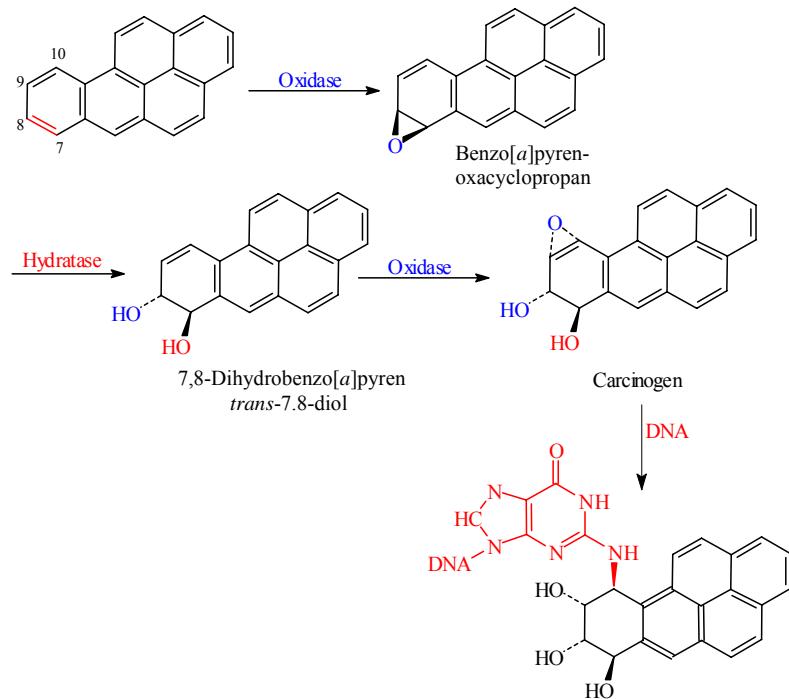


Abbildung 2 *Carcinogene Wirkung des Benzo[a]pyren (VOLLHARDT, 1996)*

Wegen ihrer hohen Gefährlichkeit für die Umwelt wurde der Grenzwert für PAK im Trinkwasser in der Trinkwasserverordnung und in den Richtlinien der EU über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch auf $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ festgelegt, für BaP jedoch auf $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$. Die WHO empfiehlt eine max. Obergrenze von nur $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ für bestimmte PAK. In der so genannten holländischen Liste (Tabelle 2) sind Richtwerte für die Sanierung von kontaminierten Kompartimenten angegeben. Diese Grenzwerte wurden jedoch ohne Berücksichtigung der Nutzung oder der Bodenbeschaffenheit des Geländes festgesetzt.

Tabelle 2 *Holländische Liste (BDG, 1990)*

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	Im Boden [mg kg ⁻¹ Ts.]	Im Grundwasser [μg L ⁻¹]
Naphtalin	50	30
Anthracen	100	10
Phenanthen	100	10
Fluoranthen	100	5
Pyren	100	5
Benzo[a]pyren	10	1
PAK (gesamt)	200	40

2.1.3 Mikrobieller Abbau von PAK

In verschiedenen Übersichtsartikeln ist der mikrobielle Abbau von PAH teilweise in hypothetischer, teilweise in gesicherter Form dargestellt (**CERNIGLIA, 1984; SCHEUNERT, 1994, MAHRO & KÄSTNER 1993A, 1993B**). Abbildung 3 stellt zwei anerkannte Wege des PAK-Abbaus dar:

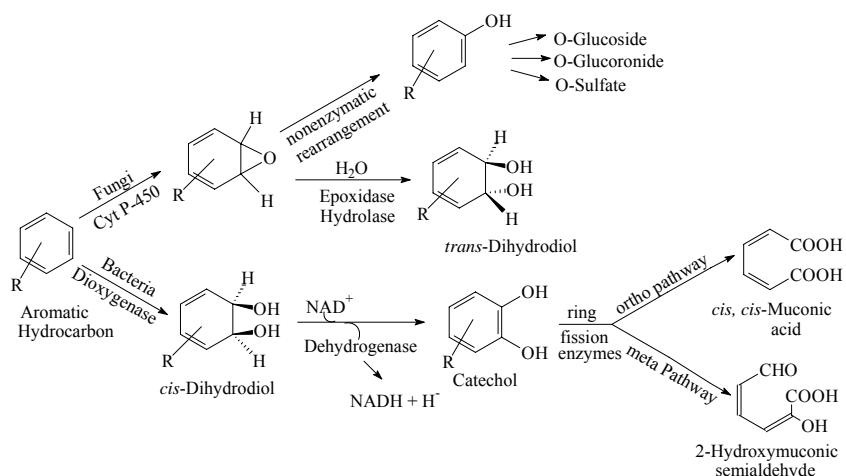


Abbildung 3 *Mögliche Stoffwechselwege des Mono- und Dioxygenase-katalysierten Abbaus von aromatischen Kohlenwasserstoffen (CERNIGLIA, 1984)*

Unter dem Einfluss von bakteriellen Dioxygenasen werden zwei Sauerstoffatome in den aromatischen Ring eingeführt. Es entsteht ein *cis*-Dihydrodiol als Zwischenprodukt, welches durch eine Dehydrogenase zu einem *ortho*-Dihydroxyderivat rearomatisiert. Schließt sich eine durch eine Dioxygenase katalysierte meta-Spaltung an, bildet sich ein 2-Hydroxymuconsäuresemialdehyd. Anschließend kann eine aldolase-katalysierte Pyruvatspaltung erfolgen, so dass das entstandene Aldehyd zur Carbonsäure oxidiert und decarboxyliert wird. Dies führt letztendlich zum einfachen Abbauweg für Aromaten (**MAHRO & KÄSTNER, 1993; SCHNÖDER, 1995**). Die *ortho*-Spaltung wird für einfache Aromaten, wie z.B. Benzol, beschrieben (**FOCHT, 1993; PARSONS ET AL., 1983**).

Bestimmte Pilze können PAK co-metabolisch unter Beteiligung von Monooxygenasen transformieren und die auf diese Weise entstandenen Epoxide enzymatisch zu *trans*-Dihydrodiolen umwandeln (**MAHRO & KÄSTNER, 1993**). Auf nicht enzymatischem Weg bilden sich leicht umsetzbare Hydroxy-PAK, die weiter in ihre Bestandteile zerlegt werden können.

Beeinflusst wird der mikrobielle Abbau der PAK besonders durch ihre Wasserlöslichkeit, Struktur, Konzentration, klimatische Bedingungen und die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaften im Boden (**LEAHY & COLWELL, 1990**).

2.1.4 Verhalten und Bedeutung von Benazolin in der Umwelt

Benazolin, ein Vertreter der Benzothiazole, gehört zur Klasse der Auxin-Herbizide. Bekanntester Vertreter dieser Klasse von Herbiziden ist das so genannte „Agent Orange“, eine Mischung aus 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) und 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T), welches von 1961-75 im Vietnamkrieg zur Entlaubung des Dschungels vom Flugzeug aus appliziert wurde.

Auxin-Herbizide sind funktionale künstliche Auxine, deren Konzentration mangels rascher Metabolisierung in sensiblen Pflanzen dauerhaft zu hoch bleibt. Natürliche Auxine kontrollieren und steuern das Wachstum sowie den Stoffwechsel.

Die zu hohe Konzentration an künstlichen Auxinen führt zu einer Überanregung durch ständige Besetzung aller Auxin-Rezeptoren. Schließlich entgleiten Stoffwechsel und Wachstum den normalen hormonalen Kontrollmechanismen und die Pflanze wächst sich zu Tode.

Die Wirkungen beständig zu hoher Auxin-Konzentrationen im Gewebe können grob vereinfachend in drei Phasen eingeteilt werden (**THE PESTICIDE MANUAL, 1997**)

1. Stimulierung
2. Wachstum
3. Zerfall

In Form des entsprechenden Ethylesters war Benazolinsäure unter der Formulierung Galtak[®] von Januar 1983 bis September 1992 in der Bundesrepublik Deutschland im Handel. Hier diente es als Spezialherbizid zur Bekämpfung breitblättriger Unkräuter, besonders von Vogelmiere (*Stella media*) und Klettenkraut (*Gallium aparine*) in Winterraps im Nachlaufverfahren. Der aufgebrachte Ethylester wird innerhalb weniger Tage (1-3) im Boden zu der Säure abgebaut, welche das eigentlich wirksame Herbizid darstellt (Abbildung 4).

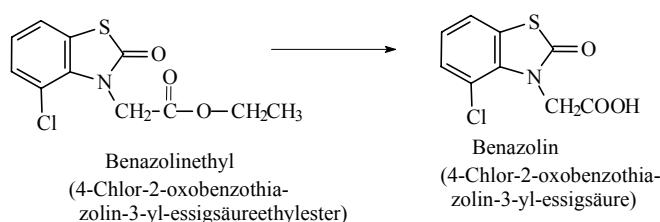


Abbildung 4 Benazolinsäure und Benazolinethylester

Es ist bekannt, dass schwach polare Säuren bei einem saurem pH-Wert ein schwaches, bzw. bei einem alkalischen oder neutralem pH-Wert ein äußerst schwaches Adsorptionspotential aufweisen (**NICHOLLS & EVANS, 1991**). Dies führt bei hoher Persistenz aufgrund des hohen Leachingpotenzials der Substanzen zu einer potentiellen Grundwassergefährdung. Benazolinsäure besitzt die oben aufgeführten Eigenschaften, so dass sie sich als starker Leacher sehr gut für Verlagerungsstudien eignet (**LEAKE, 1989**).

Benazolinsäure fällt nicht unter die Kennzeichnungspflicht nach der Gefahrstoffverordnung. Im Tierversuch konnten weder mutagene, cancerogene noch neurotoxische Eigenschaften nachgewiesen werden. Bei längerer Exposition im subchronischen Bereich kann es im Tierversuch bei Hunden und Katzen zu einer Schädigung der Leber kommen. Bei Benazolinsäure wurde bis jetzt keine Beeinträchtigung der Regenwurmpopulation oder etwaiger Bodenmikroorganismen festgestellt. Jedoch besteht ein Gefährdungspotential für Fische und Fischnärtiere (**TOMLIN, 1994; IVA 1990**).

2.2 Umsatz von Ernterückständen im Boden

Durch den zunehmenden Anteil der viellos arbeitenden landwirtschaftlichen Betriebe, bzw. durch den arbeitstechnisch bedingten Mangel (Stichwort: „Lattenrosthaltung“) an Einsatzmöglichkeiten für Stroh, müssen für die entstehenden Mengen an Ernterückständen neue Verwendungsmöglichkeiten gefunden werden. Zur Zeit bestehen jedoch noch erhebliche Probleme, die anfallenden Strohmengen außerhalb der Betriebe ökonomisch sinnvoll zu nutzen (Zelluloseherstellung, Futtererzeugung nach chemischem Aufschluss, Baumaterialien).

Aus diesem Grund verbleibt momentan der Großteil der anfallenden Ernterückstände auf dem Feld. Da zur erneuten Bestellung der Acker geräumt sein muss, werden die Strohmassen größtenteils eingearbeitet und dienen somit als organischer Dünger.

Der Umsatz der Ernterückstände beeinflusst zum einen in starkem Maße Umfang und Leistung der organischen Biomasse, zum anderen sind sie als Vorstufen für Bodenhuminstoffe von erheblicher Bedeutung für die Erhaltung der festen organischen Bodensubstanz. Diese prägt entscheidend den Nährstoffhaushalt, die Aggregatstabilität sowie den Gas- und Wasserhaushalt des Bodens.

Zur Verfolgung der Umsetzung von Ernterückständen in Böden eignen sich in besonderem Maße ^{14}C - bzw. ^{15}N -markierte Pflanzenrückstände. Mittels isotopenmarkierter Pflanzenrückstände wurden seit Beginn der 60er-Jahre eine Vielzahl von Studien zum Abbauverhalten von Ernterückständen durchgeführt (z. B.: *AMATO & LADD, 1980; AMATO ET. AL., 1984; FÜHR & SAUERBECK, 1968; JENKINSON, 1965, 1971, 1977; OBERLÄNDER & ROTH, 1968; OBERLÄNDER 1973; SAUERBECK ET AL., 1972; SAUERBECK & GONZALES, 1977*).

Der Abbau von Pflanzenrückständen im Boden lässt sich in zwei unterschiedliche Phasen trennen:

Die Initialphase zeichnet sich durch eine intensive Mineralisierung des mit den Ernterückständen dem Boden zugesetzten Kohlenstoffs aus. Innerhalb weniger Wochen können hierbei bis zu 80 % des mit den Ernterückständen eingebrachten ^{14}C -Kohlenstoffs zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisiert werden und dem Boden entweichen (*JENKINSON, 1965; 1977; MUNEER & OADES, 1989; SCOTT ET AL., 1983*). Auch neuere Untersuchungen weisen ähnliche Ergebnisse auf (*KLIMANEK, 1995; VINKEN, 1999; PRINTZ, 1995*).

In der sich daran anschließenden Umsetzungsphase verringert sich die Mineralisierungsrate der stabilisierten mikrobiellen Abbauprodukte und der noch unzersetzten Pflanzenreste deutlich (*AMATO & LADD, 1980; OBERLÄNDER & ROTH, 1968, KILLOPS & KILLOPS, 1997*).

Dieses typische Muster des Abbaus von Ernterückständen im Boden konnte auch bei Abbaustudien mit einfacheren organischen Substraten wie z.B. Glukose oder isolierten Pflanzenmaterialfraktionen bestätigt werden (*AZAM ET AL., 1985; SCHEU, 1992*).

Bodeneigenschaften und klimatische Faktoren bestimmen entscheidend die anfänglichen Abbauraten der in den Boden eingebrachten Ernterückstände. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Bodentemperatur und die Bodenfeuchte. **PRINTZ (1995)** gibt in seiner Doktorarbeit eine Übersicht über verschiedene Studien, die sich mit diesen Parametern befassen.

So stellten **JENKINSON & AYANABA (1977)** fest, dass die Abbauraten von Weidelgras unter den klimatischen Gegebenheiten des Tropischen Regenwaldes um das Vierfache höher liegen als im Südosten Englands.

GEISLER (1988) kam zum dem Schluss, dass es bei trockenen bzw. sehr nassen Böden in Verbindung mit niedrigen Temperaturen zu beträchtlichen Problemen bei der Umsetzung der eingebrachten Strohmassen kommen kann, so dass sich die Rottevorgänge bis über das nächste Jahr hinaus hinziehen können. Bei mäßig feuchten Böden und hohen Temperaturen werden diese Prozesse jedoch stark beschleunigt.

Von untergeordneter Bedeutung auf die Umsetzung der Pflanzenreste scheinen pH-Wert und organischer Kohlenstoffgehalt (Corg) zu sein. pH-Werte im Bereich von 5 – 8 und C_{org}-Ge halte von 1 – 5 % beeinflussen laut **JENKINSON (1965)** die Mineralisierungsraten von Weidelgras nicht.

Während der Initialphase bestimmt die durch den Reifegrad determinierte Zusammensetzung der Pflanzen die Geschwindigkeit des Abbaus. Frisches Pflanzenmaterial wird wesentlich schneller umgesetzt als getrocknetes Material bzw. Stroh. Dies berichten **LESPINAT ET AL. (1976)** respektive **ÖBERLÄNDER (1973)** von Studien mit Mais bzw. Weizenstroh.

Die wasserlöslichen Bestandteile der Ernterückstände wie Zucker, Stärke, organische Säuren und Proteine werden bevorzugt vor den Fetten, Wachsen und Ölen abgebaut (**REBER & SCHARA, 1971; PAAR & PAPENDICK, 1978**). Wesentlich langsamer gestaltet sich der Abbau von Zellulosen und Hemizellulosen, während Lignin und andere phenolische Substanzen nur in geringem Umfang mineralisiert werden (**STOTT ET AL., 1983**). Der Abbau von Lignin ist zusätzlich verzögert, da erst eine Umschichtung der mikrobiellen Flora stattfinden muss, wobei ein anfängliches Bakterienwachstum einer entstehenden Pilzpopulation weicht, welche das schwer zersetzbare Lignin besser umsetzen kann (**LUNDQUIST ET AL., 1998**)

Nach einem Jahr ist der Großteil des mit den Ernterückständen dem Boden zugeführten Kohlenstoffs in Abhängigkeit von den beschriebenen Parametern (Klima, Zusammensetzung, Bodeneigenschaften) mineralisiert, in stabile mikrobielle Abbauprodukte überführt, in die mikrobielle Biomasse inkorporiert (**MUNER & OATES, 1989; ÖBERLÄNDER, 1973; VORONNEY ET AL., 1988**) oder Teil des Huminstoffpools des Bodens geworden (**KASIM ET AL., 1982; MARTIN ET AL., 1982; STOTT ET AL., 1983; WANG ET AL., 1983**).

Verschiedene Autoren beschreiben den Einfluss der Zugabe von Ernteresten auf die mikrobielle Biomasse im Boden. In der Regel berichten alle von einer deutlichen Erhöhung der mikrobiellen Biomasse als Reaktion auf die erhöhte Nährstoffzufuhr (*SØRENSEN, 1987; SAKAMOTO & OBA, 1990; OCIO & BROOKES, 1990; SINGH ET AL., 1992; HARDEN ET AL., 1993*). *SAKAMOTO & OBA* weisen zusätzlich auf eine deutliche Erhöhung der Bodenatmung sowie einen Anstieg des ATP-Gehalts im Boden nach einer organischen Düngung hin. *ALLISON & KILLHAM (1988)* registrierten in diesem Zusammenhang vor allem einen Anstieg des Beitrags von Bodenpilzen an der Bodenatmung nach der Einarbeitung von Weizenstroh in schottischen Lehmböden.

2.2.1 Bildung und Eigenschaften von Huminstoffen

Ernterückstände bilden neben abgestorbenen Pflanzenrückständen wie Blättern, Wurzeln oder Holzteilen die Ausgangssubstanz für Bodenhuminstoffe.

Die Entstehung der Bodenhuminstoffe ist hierbei auf zwei Arten denkbar. Zum einen kann die Kondensation niedermolekularer organischer Verbindungen zur Bildung von Huminstoffen führen, zum anderen ist dies durch die Degradation von Biopolymeren möglich.

Die Degradation von Biopolymeren führt hierbei zu einer Verringerung der Molekülmasse bis hin zur Mineralisierung der organischen Substanz. Abiotische oder biotische Kondensation hat eine Erhöhung der Molekülmasse zur Folge (Abbildung 5). Unter abiotischen Bindungen werden Huminstoffe durch Kondensations- und Polymerisationsreaktionen von Sacchariden mit Aminosäuren und Proteinen gebildet (**FRIMMEL & CHRISTMAN, 1988**).

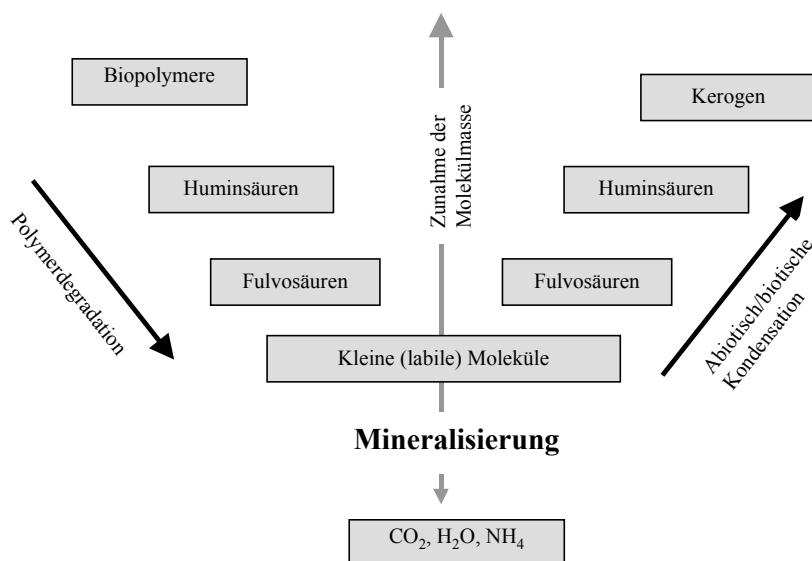


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Biopolymerdegradation und der abiotischen bzw. biotischen Kondensation zur Bildung von Huminstoffen (**FRIMMEL & CHRISTMAN**)

Die Huminstoffe sind Hauptbestandteil des organischen Materials im Boden (SOM, Soil Organic Matter). Das organische Material beeinflusst als eine Schlüsselkomponente des Bodens dessen physikalische, chemische und biologische Eigenschaften wesentlich. Die genaue Definition des Begriffs *soil organic matter* ist zur Zeit noch nicht abschließend geklärt (**KÖRSCHENS ET AL.; 1997**). Laut **MÜLLER** wird SOM definiert als „the living and dead organic matter, which is integrated in soil, where the first represents the edaphone

(autochtonous microorganisms) and the latter the humus^{1“} (**MÜLLER, 1980**). Der Anteil der Huminstoffe an SOM übertrifft hierbei den der lebenden Biomasse um ein bis zwei Größenordnungen (**INSAM, 1996**).

Ein genügend hoher Gehalt an SOM in landwirtschaftlich genutzten Böden ist eine Grundbedingung für eine ertragreiche und nachhaltige Landwirtschaft. Eine Übersicht über den positiven Einfluss besonders des Humus zur Erreichung dieses Ziels ist bei **HAYES (1989)** und **HAIDER (1996)** zu finden.

Huminstoffe sind die organischen Bodenkomponenten, die nicht wie z.B. Polysaccharide oder Proteine nach einer bestimmten chemischen Klasse eingeteilt werden können. Traditionell werden sie, ausgehend von der Separierung der verschiedenen Fraktionen aus der Ausgangsmixtur mit Natronlauge, nach ihrer Löslichkeit klassifiziert:

- **Fulvosäuren:** wasserlöslich bei jedem pH-Wert
- **Huminsäuren:** unlöslich bei pH < 2; löslich bei höheren pH-Werten
- **Humin:** wasserunlöslich bei jedem pH-Wert

Den wasserlöslichen Anteil der organischen Substanz bezeichnet man auch DOM (**Dissolved Organic Material**), der somit zum Großteil aus Humin- und Fulvosäuren gebildet wird.

In der Literatur wird eine relativ große Spannweite der festgestellten Molekulargewichte und Größen von Huminstoffen beschrieben. Diese reichen von einigen hundert bis zu einigen hunderttausend atomaren Masseneinheiten. Generell ist festzustellen, dass Fulvosäuren ein niedrigeres molekulares Gewicht als Huminsäuren aufweisen. Ebenso sind bodenbürtige Humin- bzw. Fulvosäuren größer als solche aus Gewässern (**CHOPPIN, 1985; STEVENSON, 1985**).

Die Zusammensetzung der Huminstoffe schwankt abhängig von ihrem Ursprung sowie der verwendeten Extraktionsmethode. Sie weisen meist einen Kohlenstoffgehalt von ca. 40 – 60 %, 30 – 50 % Sauerstoff, 4 – 5 % Wasserstoff, 1 – 4 % Stickstoff, 1 – 2 % Schwefel und 0 – 0,3 % Phosphor auf (**MC CARTHY ET AL., 1989**). Hierbei zeichnen sich die Huminsäuren durch einen höheren Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt gegenüber den Fulvosäuren aus. Die Humine ähneln eher den Huminsäuren, wobei sie aber wesentlich stärker an Ton und Schwermetalle gebunden werden, was letztendlich ihre Unlöslichkeit bedingt (**SCHNITZER ET AL., 1972**).

¹ Humus: lat.; „Erde, Erdboden“.

Die Struktur der Huminstoffe ist seit vielen Jahren Gegenstand intensivster Forschung und hat auch in der letzten Zeit nichts an Aktualität verloren (z.B. **HAYES ET AL., 1989; PICCOLO ET AL. 1996 a, b; BEYER, 1996; BURDON, 2001; KLIKA, 2004**)

Einigkeit herrscht darüber, dass Humin- und Fulvosäuren ein Skelett aus alkylischen und Aromateneinheiten besitzen, die untereinander hauptsächlich über Stickstoff und Sauerstoffbrücken vernetzt sind. Als funktionelle Gruppen weisen sie vor allem Ketone, Carbonsäuren und Hydroxylgruppen auf (Abbildung 6).

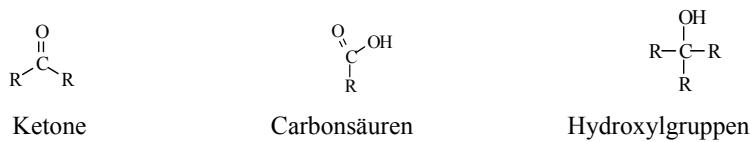


Abbildung 6 *Funktionelle Gruppen der Humin- und Fulvosäuren (LIVENS, 1991; SCHULTEN, 1995).*

Die eigentliche räumliche Anordnung dieser Einheiten zueinander ist jedoch noch nicht abschließend geklärt.

SCHULTEN UND SCHNITZER definieren z.B. Huminsäuren (Abbildung 7) als makromolekulare Struktur, die in schwammartiger Form im Boden vorliegen (**SCHNITZER, 1994; SCHULTEN, 1996; SCHULTEN & SCHNITZER, 1995; 1997**).

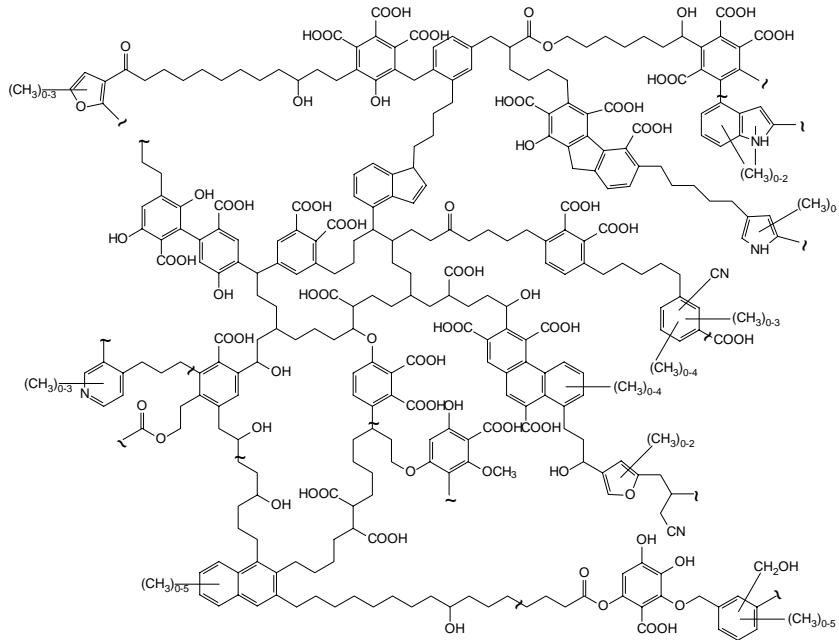


Abbildung 7 *Makromolekulares Strukturmodell von Huminsäuren nach Schulten & Schnitzer*

Dieses Modell wird jedoch von verschiedener Seite stark kritisiert (**BORTIATYNISKI, 1996; DEL RIO & HATCHER, 1996; BURDON, 2001**).

Ein alternatives Modell zu den recht großräumigen Makromolekülen von **SCHULTEN & SCHNITZER (1997)** postuliert **WERSHAW (1986)**. Er geht davon aus, dass es sich bei Huminsäuren um relativ kleine, amphiphile Strukturen handelt. Wie in Abbildung 8 dargestellt, richten sich diese amphiphilen Einheiten aufgrund ihres hydrophoben Charakters in Doppelschichten auf der anorganischen Matrix aus.

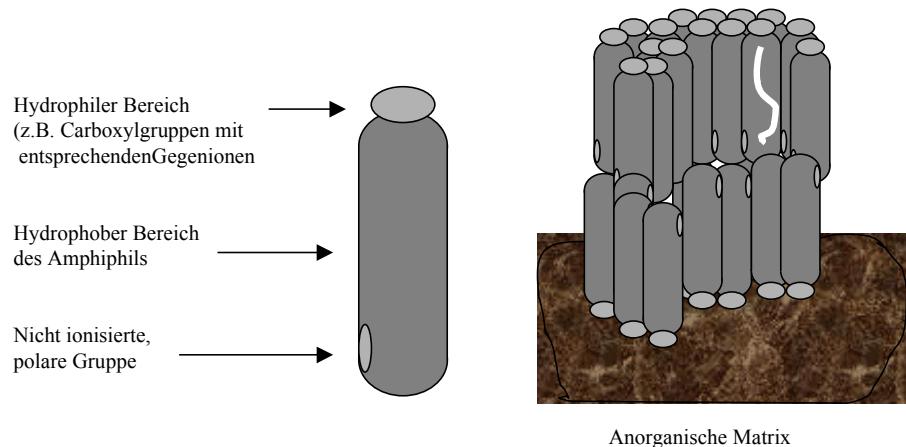


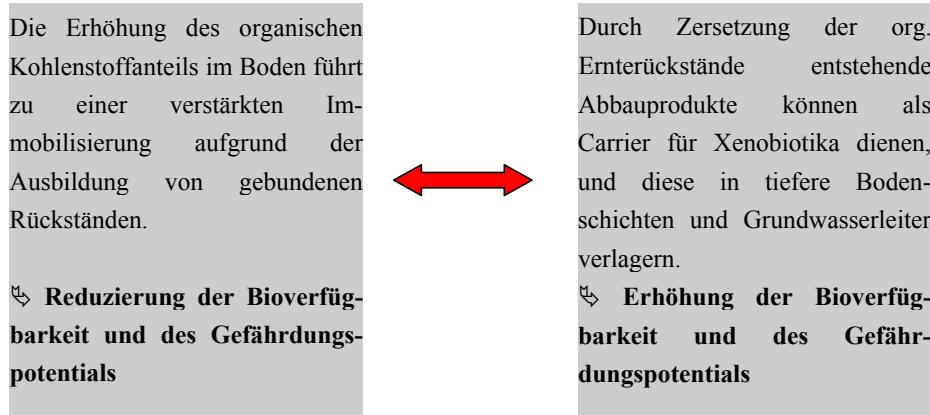
Abbildung 8 Strukturmodell von Huminstoffen (WERSHAW, 1986)

In einer Erweiterung dieses Schichtmodells geht **WERSHAW (1993)** davon aus, dass Huminstoffe ebenfalls in der Lage sind, micellenartige Strukturen mit hydrophoben, käfigartigen Innenräumen zu bilden. In diese Innenräume können hydrophobe Xenobiotika eingelagert werden (**STRUMPF, 1998; SCHULTEN & SCHNITZER, 1997**). Untersuchungen von **GUETZLOFF & RICE (1994)** konnten diese micellenartigen Strukturen zwar bestätigen, aber nur bei sehr hohen, nicht umweltrelevanten Konzentrationen der Huminstoffe.

Die von **WERSHAW** entwickelte Theorie der micellaren Strukturen von Huminstoffen wurden von anderen Autoren wie z.B. **CONTE & PICCOLO (1999)**, **DE PAOLIS & KUKKONEN (1997)** und **RAGLE (1997)** aufgegriffen und weiterentwickelt.

2.2.2 Der Einfluss von Ernterückständen auf das Transportverhalten von Xenobiotika im Boden

Untersucht man den Einfluss von Ernterückständen auf die Mobilität von Xenobiotika im Boden, so sind theoretisch zwei antagonistische Auswirkungen denkbar:



2.2.3 Bedeutung der gebundenen (nicht extrahierbaren) Rückstände

Die Definition von gebundenen Rückständen bezieht sich von ihrem Ursprung her auf Pflanzenschutzmittel. In der EU-Richtlinie 91/141/EWG vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (PSM) heißt es in Anhang II A über nicht extrahierbare Rückstände: „Unter nicht extrahierbaren Rückständen sind chemische Stoffe zu verstehen, die aus der Anwendung eines Pflanzenschutzmittels gemäß guter landwirtschaftlicher Praxis stammen und durch Verfahren, welche die chemische Natur dieser Rückstände nicht bedeutend verändern, nicht extrahiert werden können. Durch Stoffwechselprozesse entstandene Bruchstücke, die zu natürlichen Produkten führen, gelten nicht als nicht extrahierbare Rückstände.“

Einen detaillierten Überblick über die intensive Diskussion über die Definition der gebundenen Rückstände kann man sich bei **WANNER (1999)** verschaffen.

Der Wortlaut der Definition kann, da er sich auf Pflanzenschutzmittel bezieht, nur aus methodischer Sicht auf organische Schadstoffe übertragen werden, da diese nicht gewollt ausgetragen werden.

In welchem Maße solche gebundenen Rückstände tatsächlich im Boden auftreten, hängt stark von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen, den Bodeneigenschaften einschließlich des Mikroorganismenspektrums und deren Aktivität sowie

von klimatischen und bewirtschaftungstechnischen Faktoren ab (**HAIDER, 19;** **FÜHR, 1987;** **ZITIERT NACH SCHNÖDER, 1995**).

Die in Böden eingebrachten organischen Fremdstoffe und deren Metaboliten sorbieren im Boden bevorzugt an die organische Substanz, die Ton-Humus-Komplexe und die Tonminerale (**FÜHR ET AL., 1985**). Durch das zusätzliche Einbringen der Ernterückstände und der damit einhergehenden Erhöhung der organischen Substanz, stehen somit eine erhöhte Anzahl an Bindungsplätzen für die sorbierenden Chemikalien zu Verfügung.

Bei der Sorption der Fremdstoffe an die Bodenmatrix ist zwischen einer reversiblen Adsorption und einer reversiblen chemischen Absorption an organische oder anorganische Bodenbestandteile zu unterscheiden (**HAIDER & SCHÄFFER, 2000**).

Nach Ansicht verschiedener Autoren kann die Sorption von Chemikalien an Huminstoffe oder Tonminerale als ein zweigeteilter Prozess beschrieben werden. Relativ schnell erfolgt eine oberflächliche Sorption, an die sich ein Eindringen der sorbierten Moleküle in die inneren Poren oder molekularen Hohl- und Zwischenräume der Huminstoffe und Tonminerale anschließt (**WEISSENFELS, 1992;** **HAIDER & SCHÄFFER, 2000**).

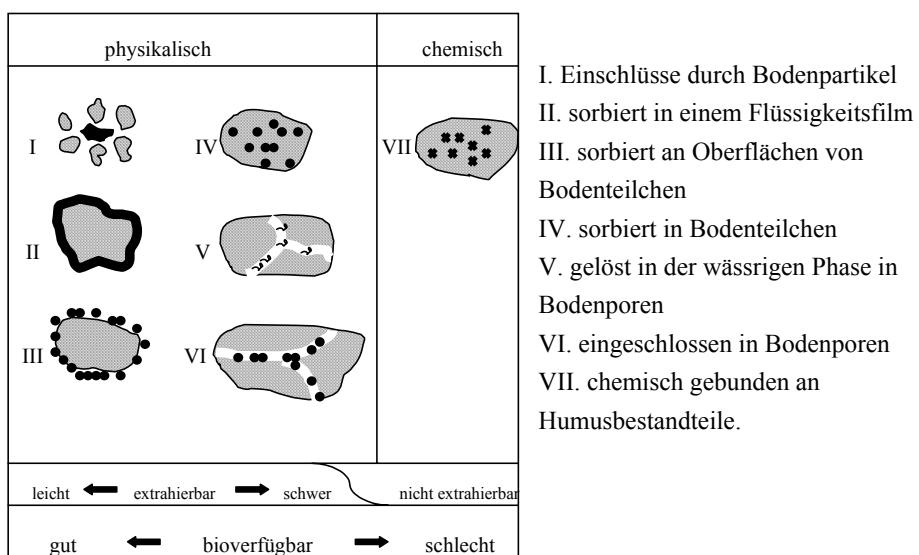


Abbildung 9 Arten der physikalischen oder chemischen Sorption von Xenobiotika in Böden (**HAIDER & SCHÄFFER, 2000;** **VERSTRAETE & DEVLIEGHER, 1996;** **VOLKERING, 1996**)

PIGNATELLO und **WEBER** (**PIGNATELLO & XING, 1996; WEBER & HUANG, 1996; XING & PIGNATELLO, 1997**) fanden bei ihren Untersuchungen zur Sorption von organischen Verbindungen an SOM deutliche Hinweise darauf, dass SOM „innere Strukturen“ wie Makroporen und Lücken aufweist, in die organische Fremdstoffe eingeschlossen werden können („Sequestrierung“, **ALEXANDER, 1995; LUTHY, 1997**). Dies kann jedoch dazu führen, dass sorbierte Rückstände nach und nach wieder freigesetzt werden und somit wieder bioverfügbar sind und zu Grenzwertüberschreitungen führen können.

Neben der so genannten Sequestrierung und den, vor allem zu Beginn der Forschung über gebundene Rückstände häufig vermuteten kovalenten Bindungen, werden heute auch van-der-Waals-Bindungen, Wasserstoff-Brückenbindungen, Charge-Transfer-Komplexe u.a. als mögliche Bindungsformen beschrieben (Abbildung 10). Eine sehr gute Übersicht über die Literatur zu dem Thema ist bei **DEC & BOLLAG (1997)** und **WAIS (1998)** zu finden.

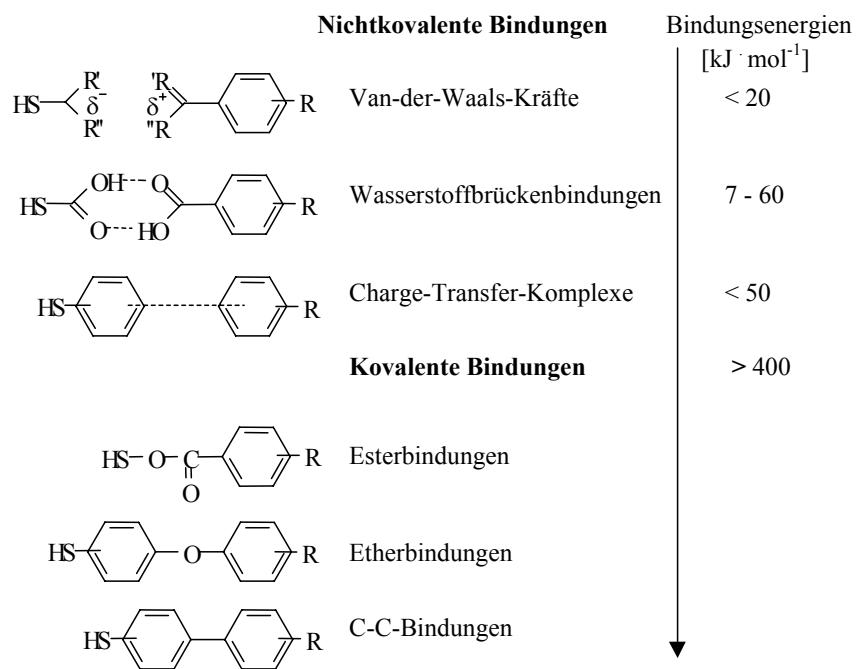


Abbildung 10 Möglichkeiten der Assoziation zwischen Huminstoffen und Schadstoffen (SCHULZE, 1998)

Da, wie beschrieben, organische Xenobiotika im Boden bevorzugt an die organische Boden-Substanz binden (SOM), werden diese in den ersten, humusreichen Horizonten des Bodens angereichert. Von den in den Boden eingetragenen Chemikalien werden häufig bis zu 40 - 50 % von Huminstoffen und anderen Bodenkolloiden sorbiert (**RENNER, 1997**).

Besonders ausgeprägt ist dieses Phänomen bei hydrophoben organischen Xenobiotika, da diese aufgrund ihrer Hydrophobizität das Bestreben haben, aus der wässrigen polaren Phase zu entweichen. Dies gelingt, wenn sie in die hydrophoben Innenräume von z.B. Huminsäuren oder Fulvosäuren eindringen. Hierdurch sind sie gegen die polare Phase abgeschirmt und gehen so in einen thermodynamisch günstigeren Zustand über (Abbildung 11, **KILE & CHIOU, 1989; RABER, 1996**).

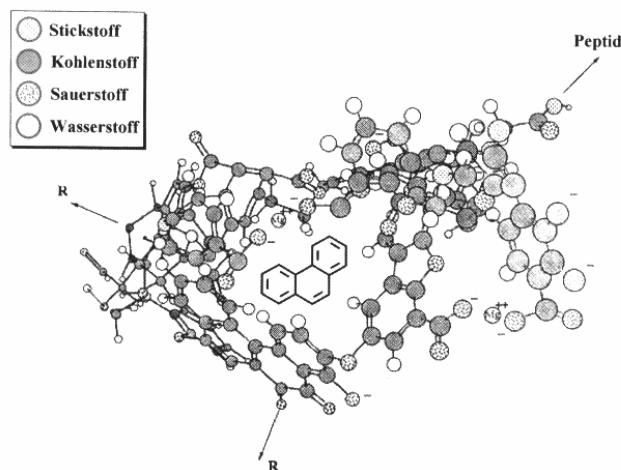


Abbildung 11 Schematische Darstellung einer Einlagerung von Phenanthren in Hohlräume wasserlöslicher Huminstoffe (**ENGBRETSON & WANDRUSKA, 1994**)

Sind die Huminstoffe an die Bodenmatrix gebunden, kommt es zu einer verstärkten Immobilisierung und einer Verringerung der Bioverfügbarkeit, einhergehend mit einer starken Anreicherung der hydrophoben Chemikalien (Co-Sorption, **TOTSCHE ET AL. 1997**).

JONES ET AL. (1989) stellten z.B. fest, dass sich der PAK-Gehalt an Standorten im Südosten Großbritanniens, die industriell nur gering belastet waren, in den letzten hundert Jahren ca. verfünfach hat. Besonders ausgeprägt ist die Anreicherung in den organischen Oberbodenhorizonten bei den höhermolekularen, schlechter wasserlöslichen PAK.

Dass der Gehalt an PAK in weniger belasteten Böden durch den Gehalt an Humusstoffen bestimmt wird, an den die PAK adsorptiv gebunden werden, konnten auch **MATZNER ET AL (1981)** bestätigen. So wurden in einem Waldboden $0,6 - 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ Boden nachgewiesen,

wohingegen in den darunter liegenden mineralischen Bodenhorizonten nur 0,007 – 0,05 mg kg⁻¹ nachgewiesen wurden.

2.2.4 Erhöhte Löslichkeit und Co-Transport von Xenobiotika bedingt durch SOM bzw. DOM

Trotz der starken Sorption hydrophober Chemikalien besonders in den obersten Bodenschichten gibt es starke Hinweise auf eine Verlagerung („Leaching“) dieser Xenobiotika in tiefere Bodenschichten. Für Pflanzenschutzmittel ist dieser Effekt unter anderem bei *CARTER & SUFFET (1982)*, *CHIOU ET AL. (1987)*, *MCCARTHY & JIMENEZ (1985)* und *KUKKONEN ET AL. (1990)* beschrieben.

Besonders aber auch für PAK gibt es hierauf zahlreiche Hinweise (*WILD & JONES, 1995; WILCKE ET AL., 1996; KRAUß ET AL., 2000*). *JONES (1989)* berechnete aus archivierten Bodenproben eine Leachingrate von 0,009 – 0,14 mg Benzo[a]pyren m⁻¹ a⁻¹.

Auffallend war bei diesen Studien, dass die Verlagerungsneigung mit zunehmendem Molekulargewicht der PAK nicht abnahm, wie es aufgrund ihrer Wasserlöslichkeiten theoretisch zu erwarten wäre. Dies kann als ein Hinweis auf einen DOM-induzierten oder partikel-assoziierten Transport gewertet werden.

Dass die erhöhte Löslichkeit der Xenobiotika durch eine Assoziation mit DOM bedingt sein könnte, stellten auch *GAUTHIER ET AL. (1987)*, *MAXIN & KÖGEL-KNABER (1995)* und *CHIN ET AL. (1997)* fest. In ähnlicher Weise deuten die Resultate von *SIMMLEIT & HERMANN (1987 a, b)* von Untersuchungen in einem Karstgestein darauf hin, dass kaum wirklicher Lösungstransport, sondern partikelgebundener Transport der PAK stattfand.

Um den Transport von hydrophoben organischen Chemikalien zu beschreiben, wird häufig ein Modell benutzt, das die gelöste, die feste und die partikel/kolloid-assoziierte Phase berücksichtigt (*WILCKE, 2000*). Das Modell geht auf *MCCARTHY & ZACHARA (1989)* zurück und geht davon aus, dass DOM als Carrier für Xenobiotika dienen und somit deren Löslichkeit erhöhen kann (Abbildung 12).

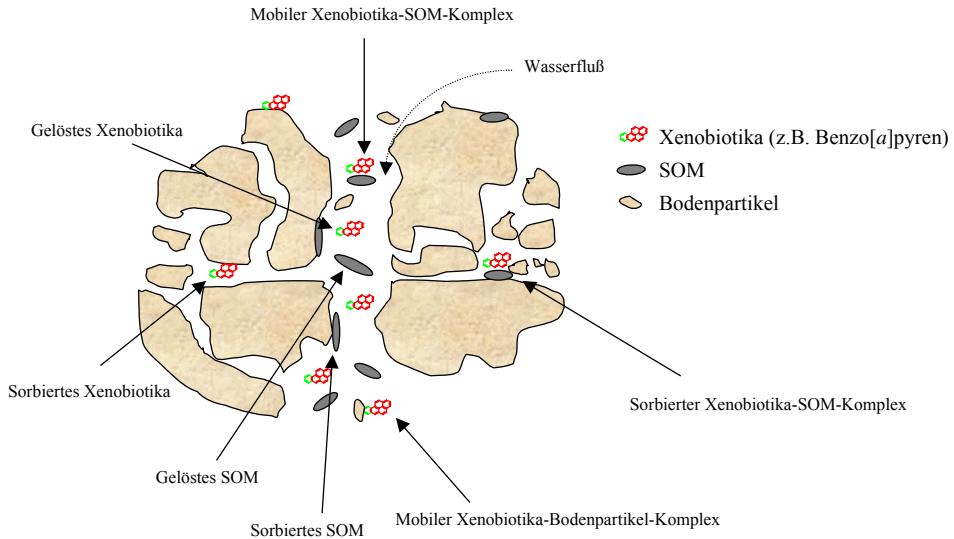


Abbildung 12 *Modell der Interaktionen zwischen gelöstem Xenobiotika, DOM und der Bodenmatrix mit besonderer Berücksichtigung des Co-Transports (VEREECKEN ET AL., 2001)*

Von besonderer Bedeutung für die Sorption von z.B. PAK an DOM ist die Qualität des DOM, aber auch die der Bodenlösung, wie z.B. pH-Wert und Ionenstärke. Wichtig für die Assoziation von PAK an DOM sind die Polarität, die Größe, die Konfiguration und die chemische Zusammensetzung des Trägermoleküls (WILCKE, 2000). So haben die größeren, unpolaren Huminsäuren eine größere Bindungskapazität für PAK als die kleineren, polareren Fulvosäuren (CHIOU ET AL., 1983, 1986).

3 Material und Methoden

3.1 Prüfsubstanzen

3.1.1 Die Prüfsubstanz Benzo[a]pyren

Das in den Studien verwendete ^{14}C -Benzo[a]pyren wies eine spezifische Radioaktivität von $98,42 \times 10^7$ Bequerel mmol $^{-1}$ bei einer radiochemischen Reinheit von > 98 % auf.

In *Tabelle 3* sind die Strukturformel und einige physiko-chemische Daten der Substanz aufgeführt.

Tabelle 3 Strukturformel der Prüfsubstanz Benzo[a]pyren sowie ausgewählte physiko-chemische Parameter (SIMS und OVERCASH, 1983; RIPPEN, 1993; DRESCHER-KADEN et. al., 1990,; TEBAAY, 1994)

Chemische Bezeichnung (IUPAC):	1,2-Benzpyren			
CAS-Nr.:	[50-32-8]			
Markierung:	^{14}C			
Trivialname:	Benzo[a]pyren			
Strukturformel:				
Summenformel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	Dampfdruck:	$6,7 \cdot 10^{-7}$ Pa (20 °C)	
Molekulargewicht:	252,3 g · mol $^{-1}$	Aussehen:	kristallin, weiß	
Schmelzpunkt:	178 °C	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient		
Siedepunkt:	496 °C	$\log P_{\text{ow}}$	6,04	
Wasserlöslichkeit:	$4 - 14 \mu\text{g} * \text{L}^{-1}$	Adsorbierbarkeit (je nach Boden)		
Henry-Koeffizient:	$< 10^{-4}$ (25 °C)	K_{oc}	$1,8 - 5,8 * 10^6$	

3.1.2 Die Prüfsubstanz Benazolin-Ethyl bzw. Benazolinsäure

In den hier vorgestellten Versuchen wurde der Ethylester eingesetzt, welcher im Boden innerhalb weniger Tage in die biologisch wirksame freie Säure umgesetzt wird (Abbildung 13).

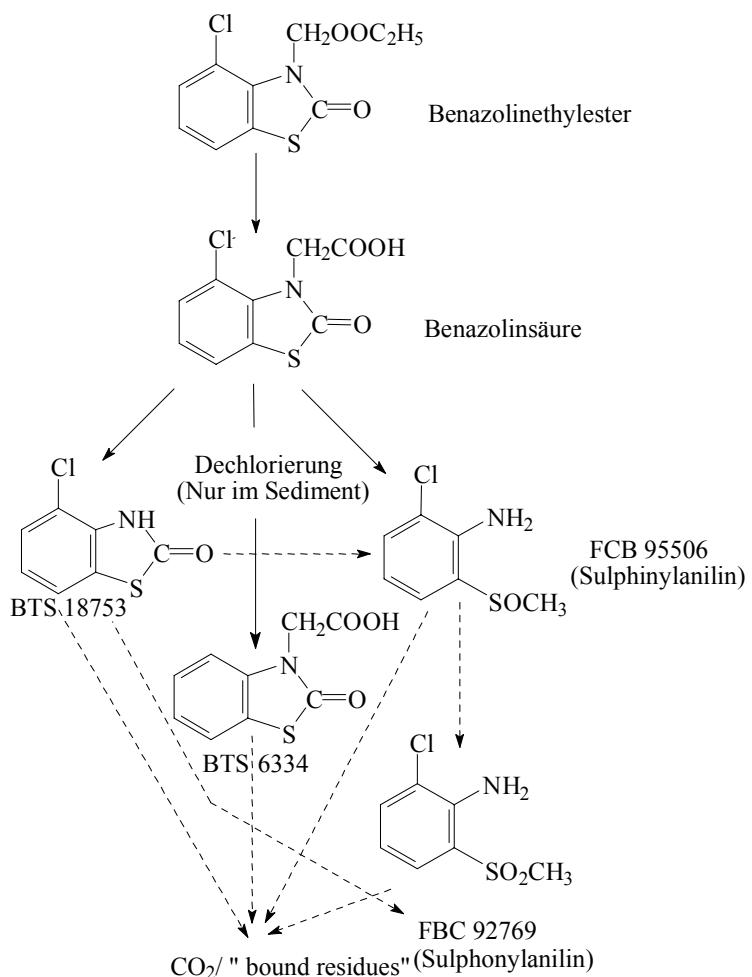


Abbildung 13 Postulierter Abbauweg für Benazolinethylester (MOEDE, 1995)

Benazolin-Ethyl wurde mit einer spezifischen Radioaktivität von $158 \mu\text{Ci} \cdot \text{mg}^{-1}$ sowie einer radiochemischen Reinheit von > 99 % von der Firma AgrEvo (AgrEvo UK Limited, Cambridge, GREAT BRITAIN) zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über einige ausgewählte physiko-chemische Daten des Benazolinethylesters sowie seines ersten Abbauproduktes.

Tabelle 4 Strukturformeln der Prüfsubstanz Benazolin-Ethyl sowie des ersten Metaboliten Benazolinsäure und ausgewählte physiko-chemische Parameter (TOMLIN, 1994; STREIT, 1994; DIESTEL ET. AL., 1993, IVA, 1990)

Chemische Bezeichnung (IUPAC): 4-Chlor-oxobenzothiazolin-3-yl-essigsäure Strukturformel:	Chemische Bezeichnung (IUPAC). 4-Chlor-2-oxobenzothiazolin-3-yl-essigsäureethylester Strukturformel:
CAS-Nr.: 3813-05-6	CAS-Nr.: 25059-80-7
Summenformel: C ₉ H ₈ ClNO ₃ S	Summenformel: C ₁₁ H ₁₀ ClNO ₃
Molekulargewicht: 243,7 g · mol ⁻¹	Molekulargewicht: 271,7 g · mol ⁻¹
Dampfdruck: nicht bekannt (n. b.)	Dampfdruck: 0,01 µPA
Schmelzpunkt: 193 °C	Schmelzpunkt: 79 °C
Wasserlöslichkeit: 0,60 g · L ⁻¹	Wasserlöslichkeit: 0,047 g · L ⁻¹
n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient log Pow: n. b.	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient log Pow: 2,5
* : ¹⁴ C-Markierung an einem C-Atom im Benzolring	* : ¹⁴ C-Markierung an einem C-Atom im Benzolring

3.2 Das Pflanzenmaterial

Bei den in den Bodensäulenversuchen eingesetzten Pflanzenmaterialien handelte es sich um das jeweils bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Stroh der vier für die Rheinische Tiefebene typischen Ackerfrüchte Mais, Zuckerrübe (gefriergetrocknet), Hafer und Raps. Das Rapsstroh stellte hierbei die Landwirtschaftskammer Düren zur Verfügung. Sowohl das Mais- als auch das Haferstroh stammten von Versuchsflächen im Freigelände des ICG-IV des Forschungszentrums Jülich. Das Zuckerrübenmaterial wurde von einem Feldbestand nahe dem Forschungszentrum Jülich entnommen.

Alle Pflanzenmaterialien wurden in der Vegetationsperiode 1998 auf Ackerflächen geerntet, die vom Bodentyp der Gemarkung Merzenhausen ähneln. Bei den drei Getreidesorten handelte es sich um erntereifes Material. Die Zuckerrübenblätter wurde ca. 1 Monat vor der Ernte gesammelt.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Gehalte der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel in den Ernterückständen. Die Analysen wurden in der Zentralabteilung für Chemische Analysen der Forschungszentrum Jülich GmbH (ZCH) mittels CHNS-Analysator (CHNS-932, Firma *LECO* Corporation, USA) durchgeführt.

Tabelle 5 Elementgehalte (C, H, N, S) der eingesetzten Strohmaterialien, sowie deren C/N-Verhältnisse

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	C/N
Zuckerrübe	41,6	6,1	3,20	0,25	13
Rapsstroh	42,7	5,9	0,45	0,12	95
Haferstroh	43,2	5,7	0,58	0,11	75
Maisstroh	43,6	5,7	0,86	0,16	51

Bei dieser Technik wurden mindestens 3 g feingemörserter Ernterückstände bei einer Temperatur von 1000 °C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die entstehenden Verbrennungsgase CO₂, H₂O, NO_x und SO₂ wurden mit einem Heliumgasstrom durch ein auf über 1000 °C erhitztes Reduktionsrohr geleitet. Die Stickoxide NO_x wurden zu N₂ reduziert und der überschüssige Sauerstoff gebunden.

Die Mengen der Verbrennungsgase CO₂, H₂O, und SO₂ wurden durch selektive Infrarotdetektoren gemessen und in die entsprechenden Elementmengen umgerechnet. Nach der chemischen Absorption dieser Gase an einer Absorbersäule erfolgte die Messung des verbleibenden Stickstoffs durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Absorbersäule war für CO₂ und SO₂ mit NaOH, sowie für H₂O mit Mg(ClO₄)₂ gefüllt. Die Kalibrierung geschah mit Standardsubstanzen.

3.3 Der Versuchsboden

3.3.1 Der Feldstandort Merzenhausen

Der in den Bodensäulenversuchen eingesetzte Versuchsboden, eine typische Parabraunerde, entstammte der Parzelle „Im Brühl“ der Gemarkung Merzenhausen, Rheinland. Die Parzelle befindet sich in etwa 10 km Entfernung nordwestlich des Forschungszentrums Jülich. Parabraunerden gehören zu den verbreitetsten Böden der gemäßigt feuchten Klimagebiete Eurasiens und Europas. Generell sind Parabraunerden sehr ertragreiche Ackerböden und zählen somit zu den landwirtschaftlich am intensivsten genutzten Bodentypen in Deutschland (SCHEFFER & SCHACHTSCHNABEL 1998). Für den Versuchsstandort wurden schon verschiedene Bodencharakterisierungen vorgenommen (KUBIAK, 1986, PÜTZ, 1993, KAISER 1995). Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf eine Probenahme vom 30.06.1999.

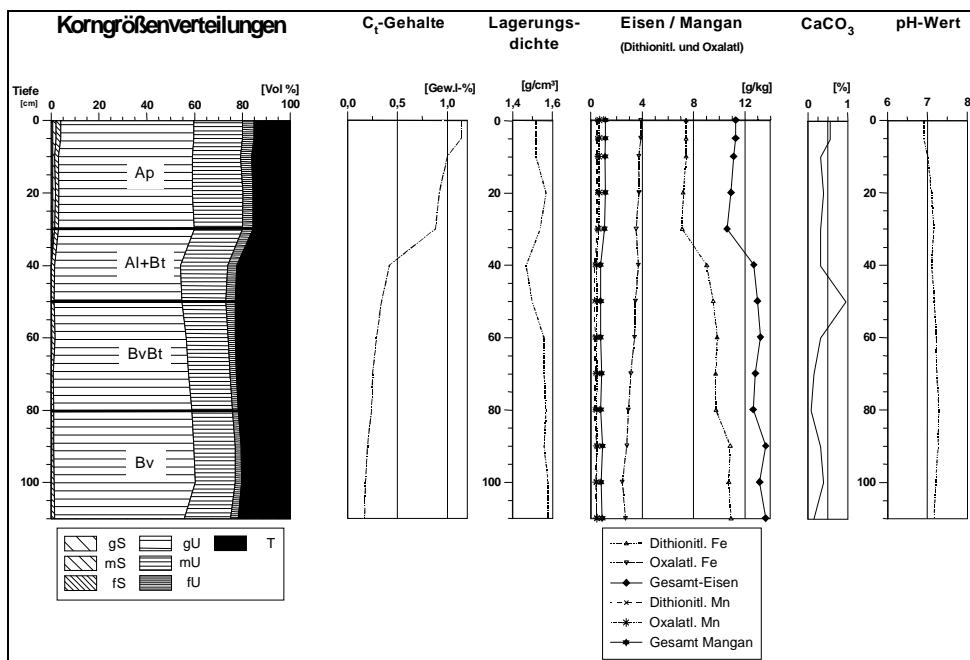


Abbildung 14 Graphische Darstellung des Bodenprofils des Feldstandorts Merzenhausen. Neben der Korngrößenverteilung sind der Gesamt-Kohlenstoffgehalt, die Lagerungsdichte, das Eisen/Mangan-Verhältnis, der CaCO_3 -Gehalt, sowie der pH-Wert dargestellt (BURKHARDT, 1999).

Abbildung 14 zeigt das Bodenprofil des Standorts Merzenhausen. Von besonderem Interesse sind die ersten 50 cm dieses Profils, aus dem die Bodensäulen gewonnen wurden.

Bis zu einer Bodentiefe von 30 cm kann ein **A_p-Horizont** erkannt werden. Dieser **A_p-Horizont** wird durch einen mittel tonigen Schluff dominiert, welcher schwach bis mittel humos und sehr karbonatarm ist und eine geringe Lagerungsdichte aufweist. Daran schließt sich bis zu einer Bodentiefe von 50 cm ein verzahnter **A_I + B_I-Übergangshorizont** an. Hierbei handelt es sich um einen stark tonigen Schluff mit tonverarmten Flecken. Aufgrund von Regenwurmgängen, die in dieser Tiefe vermehrt aufgetreten sind, zeigt die Lagerungsdichte in 40 cm Tiefe einen starken Abfall. Für die Tiefe von 50 – 80 cm kann ein **B_{vt}-Horizont** definiert werden. Vorherrschend ist immer noch stark toniger Schluff, eine Anreicherung aus dem vorherigen **A_I-Horizont**. Es findet aber schon eine Verbraunung statt, die in der Tiefe von 80 – 110 cm den **A_v-Horizont** bildet. Dieser Horizont zeichnet sich durch eine Anreicherung von Tonmineralneubildungen aus.

Durch die landwirtschaftliche Nutzung wurde die für eine Parabraunerde typische Horizontabfolge (**A_h/A_I/B_I/(B_v)/C**) so verändert, dass der Oberboden als **A_p-Horizont** (Pflughorizont) angesprochen werden kann (HAGEMANN, 1999). Bei einer Parabraunerde kommt es normalerweise zu einer Karbonatauswaschung, begleitet von einer schwachen Versauerung. Diesem Phänomen wird bei Ackerböden durch Aufkalkung in den neutralen Bereich entgegengewirkt (SCHEFFER & SCHACHTSCHNABEL, 1998). Die dem Feldstandort Merzenhausen entsprechende Bodencharakterisierung mit der Horizontabfolge (**A_p/A_I+B_I/B_{vt}/B_v**) wird nach der Bodenkundlichen Kartieranleitung dem Subtyp Braunerde-Parabraunerde zugeordnet (AG BODEN, 1994).

3.3.2 Chemische und physikalische Analytik des Versuchsbodens

3.3.2.1 Kohlenstoff- und Schwefelgehalt des Versuchsbodens

Der Kohlenstoff- und Schwefelgehalt des Bodens wurde zu verschiedenen Versuchszeitpunkten mittels CS-Analytik in der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt (CS-Analysator: CS-344, Firma LECO Corporation, USA). Hierbei wurde die Bodenprobe in einem Keramik-Tiegel im Sauerstoffstrom erhitzt und Kohlenstoff und Schwefel wurden zu SO₂ bzw. CO₂ und CO umgesetzt. Die Messgase gelangten zuerst in eine Messzelle zur SO₂-Detektion, ausgerüstet mit einer Infrarotlichtquelle (NiCr-Draht, T = 850 °C). Bei Eintritt des SO₂-Gases in die Messzelle erfolgt eine Absorption der IR-Energie. Die Änderung der Absorption wird über die Zeit integriert und stellt ein Maß für die Gesamtmenge an Schwefel in der Probe dar.

Bei 350 °C erfolgte eine Nachoxidation des CO. Eine anschließende Messung des CO₂-Signals geschah analog der Schwefel-Bestimmung.

Die Genauigkeit dieser Messmethode betrug 99 %. Die Kalibrierung wurde als Einpunktikalibrierung mit zertifizierten Standards durchgeführt.

3.3.2.2 Stickstoffgehalt des Bodens

Die Bestimmung des Stickstoffsgehalts im Versuchsboden erfolgte mittels der NO-Analyse (NO-Analysator: TC-436AR, Firma *LECO* Corporation, USA). Hierbei handelte es sich um eine Heißgasextraktionsmethode. Die Detektion des Messgases geschah mit Infrarotabsorptions- und Wärmeleitfähigkeits-Detektoren.

In einem als Widerstandsheizung fungierenden Graphittiegel wurde die Probe im Heliumgasstrom erhitzt. Der in der Probe enthaltene Sauerstoff reagierte mit dem Kohlenstoff des Tiegels zu CO₂ bzw. CO, der Stickstoff wird zu N₂ reduziert. Nach Reinigung der Messgase vom Graphitstaub wurde das CO₂-Signal mit einem Infrarotabsorptionsdetektor bestimmt. Die Detektion des Stickstoffs erfolgte nach Reinigung des Messgases von CO₂ und Wasser in einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle.

Die Genauigkeit dieser Messmethode betrug 99 %. Die Kalibrierung wurde als Einpunktikalibrierung mit zertifizierten Standards durchgeführt.

3.3.2.3 Korngrößenanalyse

Für die Bestimmung der Korngrößenverteilung des Versuchsbodens kam die kombinierte Sieb- und Schlämmemethode nach **KÖHN** zum Einsatz (**HARTGE & HORN, 1989**).

Um eine Störung der Korngrößenanalyse durch zu große Bodenteilchen mit hoher Sinkgeschwindigkeit oder durch agglutinierende Partikel (Ton, Humus), welche größere Aggregate vortäuschen, zu vermeiden, war eine Vorbehandlung des Bodens notwendig. Die organische Substanz wurde zunächst oxidativ entfernt. Mit Hilfe einer Dispergiersubstanz wurde der Boden aus der Aggregatstruktur in die Einzelkornstruktur überführt.

Der prozentuale Anteil der Sandfraktion (0,63 – 0,2 mm) wurde durch Siebe mit definierter Maschenweite ermittelt. Hierzu wurden 150 g Boden im Trockenschrank bei 150 °C getrocknet und anschließend von Hand gesiebt. Die Rückstände auf den einzelnen Sieben wurden gewogen und auf den prozentualen Anteil an der Gesamtmasse umgerechnet.

Der Anteil der Schluff- ($63 - 2 \mu\text{m}$) und Tonfraktion ($< 2 \mu\text{m}$) wurde durch die Schlämmbzw. Sedimentationsanalyse bestimmt. Die Korngrößen wurden durch die verschiedenen Sinkgeschwindigkeiten im Wasser ermittelt. Grundlage dieser Methode ist das **STOKESCHE** Gesetz (Gleichung 1):

$$V = \frac{H}{t} = \frac{2\sigma^2 \Delta g}{9\eta}$$

V = Sedimentationsgeschwindigkeit

H = Gefäßhöhe

t = Sedimentationszeit

σ = Partikelradius

g = Erdbeschleunigung

η = Viskosität des Lösungsmittels

Δ = Dichtedifferenz zwischen Partikel und Lösungsmittel

D = Teilchendurchmesser

Gleichung 1 STOKESCHES Gesetz

Wie aus der Gleichung zu erkennen ist, wächst die Sinkgeschwindigkeit bei gleicher Kondichte mit größer werdendem Durchmesser der Bodenpartikel. Die Fraktionsbestimmung erfolgte mit der Pipett-Methode. Hierzu wurde der Schluff- und Tonanteil der Bodenprobe in ein Sedimentationsgefäß mit definiertem Volumen gegeben und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln wurde nach einer vorberechneten Sedimentationszeit für eine einzelne Fraktion ein Aliquot mit einer geeichten Pipette entnommen. Der Inhalt wurde bei 105°C getrocknet und nach der Trocknung gewogen.

Dieser Vorgang wurde für die Korngrößenanalyse im Schluff- und Tonbereich mehrfach mit unterschiedlich langen Sedimentationszeiten wiederholt.

3.3.2.4 Der pH-Wert des Versuchsbodens

Der pH-Wert des Versuchsbodens wurde elektrometrisch mit einer Glaselektrode in einer $0,01 \text{ M}$ CaCl_2 -Lösung bestimmt. Durch die CaCl_2 -Lsg. wurde die Ionenkonzentration einer Bodenlösung simuliert, welche der eines landwirtschaftlich genutzten Bodens ähnelt (calciumarme Böden sollten für die pH-Wert-Bestimmung in destilliertem Wasser aufgeschlämmt werden).

Zur Bestimmung des $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ wurden 10 g gemahlener Boden mit 25 mL $0,01 \text{ M}$ CaCl_2 -Lsg. in einem Becherglas aufgeschlämmt und unter Verdunstungsschutz sowie gelegentlichem Schwenken mindestens 30 min stehengelassen (**SCHLICHTING ET AL., 1995**). Der pH-Wert wurde nach dieser Zeit mit der Glaselektrode gemessen.

Der pH(CaCl₂)-Wert variiert in Abhängigkeit von der Bodenladung und kann sowohl um 0,5 Einheiten tiefer oder höher liegen als der pH(H₂O)-Wert. In neutralen Böden werden infolge der erhöhten Salzkonzentration mehr Wasserstoffionen am Boden sorbiert. Dies führt zu einer Erhöhung des pH(CaCl₂)-Wertes. Im Gegensatz dazu wird in sauren Böden durch den Kationenaustausch Calcium sorbiert und Wasserstoff in Lösung freigesetzt. Als Folge sinkt der pH(CaCl₂)-Wert. In basischen, kalkreichen Böden ist die Bodenlösung reich an Calcium und die gelöste Carbonatmenge ist reduziert. Daraus resultiert eine Absenkung des pH(CaCl₂)-Wertes (**ROWELL, 1997**). Aus dem pH-Wert des Bodens kann somit auch auf den Kalkgehalt geschlossen werden.

3.3.2.5 Der Carbonatgehalt

Der Carbonatgehalt des Bodens wurde mit der Methode nach **SCHEIBLER** bestimmt. Im Boden liegt das Carbonat hauptsächlich in Form von CaCO₃ vor; der Anteil an MgCO₃ ist wesentlich geringer. Bei der Schnellbestimmung nach **SCHEIBLER** wird das CaCO₃ durch Salzsäure quantitativ zu CO₂ umgesetzt und gasvolumetrisch unter Berücksichtigung des Temperatur- und Druckeinflusses bestimmt. Zur Ausführung der Schnellbestimmung wurden 10 g gemahlener Boden in einem Gasentwicklungsgefäß nach *Scheibler* eingewogen und mit 10 mL H₂O versetzt (**SCHLICHTING ET AL., 1995**). 20 mL 10%-ige HCl wurden zugegeben. Ein graduiertes U-Rohr der Messvorrichtung wurde mit 1%-iger KCl-Lösung gefüllt. Durch Neigen des Entwicklungsgefäßes kam es zum Ausfließen von HCl. An dem einen Rohrende wurde in demselben Maße Flüssigkeit abgelassen, wie das Niveau im anderen Rohrende infolge des CO₂-Druckes sank. Nach Abschluss der CO₂-Entwicklung (ca. 10 – 40 min) konnte somit die Menge des freigelassenen Gases am U-Rohr abgelesen werden. Unter Berücksichtigung des Atmosphärendruckes, der Lufttemperatur und der Bodeneinwaage wurde der CO₂-Gehalt auf die äquivalente Menge CaCO₃ [%] umgerechnet.

3.3.2.6 Die Lagerungsdichte

Die Lagerungsdichte gibt als relativ stabiles Bodenmerkmal Aufschluss über Substanzvolumen und wasser- oder luftgefüllte Hohlräume in den einzelnen Horizonten (**SCHLICHTING ET AL., 1995**). Da die Poren variierende Anteile an Wasser und Luft enthalten, wurde die Bestimmung mit getrocknetem Boden durchgeführt. Zur Ermittlung der Lagerungsdichte kam die Stechzylindermethode zur Anwendung (**HARTGE & HORN, 1989**). Bei der Stechzylindermethode wurde der Stechzylinder mit übergestülpter Schlaghaube und einem Stützring versehen auf die Bodenfläche aufgesetzt. Der Zylinder mit definiertem Volumen und bestimmten Taragewicht wurde mit einem Gummihammer in den Boden getrieben, bis die Schlaghaube in den Boden eindrang. Der gefüllte Stechzylinder wurde entnommen und nach Glätten der Oberfläche auf beiden Seiten mit Deckeln verschlossen. Die Gesamtprobe wurde gewogen und anschließend der Wassergehalt bei 105 °C im Trockenschrank bestimmt. Aus der Differenz von Probenmasse, Wassermasse und Zylindermasse, dividiert durch das Stechzylindervolumen, berechnete sich die Lagerungsdichte [g · cm⁻³].

3.4 Das Versuchssystem

3.4.1 Die Bodensäulen

Die Bodensäulen bilden im ICG-IV das Verbindungsglied zwischen Versuchen im Labormaßstab (z.B. Erlenmeyerkolben, Kleinsäulen mit 5 cm Ø) und den etablierten Lysimeterversuchen (**FÜHR, 1985; FÜHR & HANCE, 1992, FÜHR ET AL., 1998**). Sie bieten den Vorteil, dass man eine deutlich größere Zahl dieser Versuchssysteme im Vergleich zu Lysimeterstudien gleichzeitig zum Einsatz bringen kann. Der Vorteil gegenüber Versuchen im Labormaßstab liegt in der Beibehaltung feldnaher Bedingungen.

Als Bodensäulen dienten Edelstahlrohre (Stahl nach DIN 17457, Kurzzeichen X6CrNiMoTi17-12-2) von 45 cm Länge und 20 cm Durchmesser. Hierbei wurde die untere Seite dieser Edelstahlrohre an der Außenwand schräg angeschärft, um eine leichteres Eindringen in den Boden zu gewährleisten. Diese Stahlrohre wurden bis zu einer Tiefe von 40 cm mit Boden gefüllt (Abbildung 15).

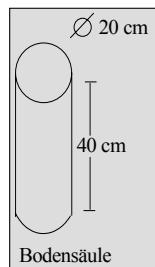


Abbildung 15 Schematische Zeichnung einer Bodensäule

Ein Ziel dieser Arbeit war es, unter möglichst feldnahen Bedingungen zu arbeiten, so dass keine künstlich geschichteten Bodensäulen zum Einsatz kamen, sondern ungestörte Bodenkerne. Um dies zu erreichen, wurden die Stahlröhren mittels einer Hydraulik in den Boden getrieben (Abbildung 16). Als Widerlager für die Hydraulikpresse fungierte ein Unimog (Unimog 1800, Firma *Mercedes-Benz*) der Betriebsfeuerwehr des Forschungszentrums Jülich, welcher auch gleichzeitig die Hydraulikpresse (Firma *Pfaff, Königbrunn*) betreiben konnte. Mit Hilfe dieser neu entwickelten Technik gelang ein zügiges und schonendes Einpressen der Bodensäulen, ohne den eingefüllten Boden zu stauchen.

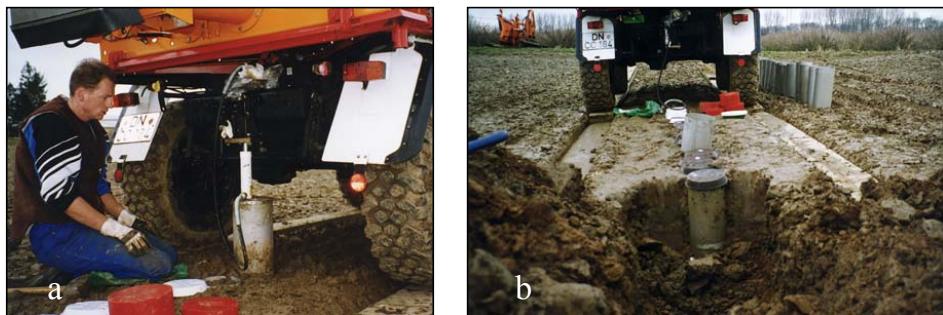


Abbildung 16 a: Einsetzen der Bodensäulen mittels einer Hydraulik-Presse b: die Bodensäulen wurden auf einer Länge von 13,4 m in einer Reihe entnommen.

Nach dem Eintreiben der Stahlrohre in den Boden wurde der umgebende Boden entfernt (Abbildung 17) und die Bodensäulen mit einem Schneidblech unterfahren, um sie vom Unterboden abzutrennen. Auf diese Art wurden am 20.01.1999 40 Bodensäulen am Feldstandort Mertenhausen entnommen und anschließend in einem Gewächshaus des ICG-IV aufgestellt und für den weiteren Versuchsablauf vorbereitet.



Abbildung 17 a: Freilegen der Bodensäulen; b: Ansicht des Bodenprofils nach Säulenentnahme.

3.4.1.1 Die Säulenuntertöpfe

Als Säulenuntertöpfe dienten Edelstahlgefäße mit einer Höhe von 50 mm und einem Durchmesser von 240 mm (Abbildung 18). Der Boden dieser Gefäße wurde zur Mitte hin bombiert und mit einem Loch (\varnothing 6 mm) versehen, um ein Ablaufen des Sickerwassers zu gewährleisten, welches durch ein angeschweißtes Stahlröhren mit einem Durchmesser von 6 mm erfolgte. In einer Höhe von 20 mm über dem Boden wurde in diese Stahlgefäße eine Lochplatte (29 Löcher, \varnothing 10 mm) eingeschweißt. Auf diese Lochplatte folgte eine Auflage aus V2A-Maschendrahtgewebe mit einer Maschenweite von 0,040 mm (Firma *Willy Kaldenbach*, Berlin). Hieran anschließend wurde eine 1 cm starke Schicht aus Glaskugeln (SiLibeads, \varnothing 40 μm , Firma *Sigmund Lindner*, Warmensteinach) aufgebracht. Diese Drainage aus Glaskugeln sicherte den Anschluss der Bodensäulen an den Säulenuntertopf und damit den Abfluss des Perkolats über den Säulenuntertopf in untergestellte braune Borosilikatflaschen (500 mL Volumen). Des Weiteren wurde durch diese „Sperrschicht“ ein Austragen des Bodens weitestgehend verhindert.

Nach Einsetzen der Bodensäulen in die Säulenuntertöpfe wurden etwaige Öffnungen zwischen der Oberkante der Säulenuntertöpfe und der Außenwand der Stahlrohre mittels Silikondichtungsmasse verschlossen.

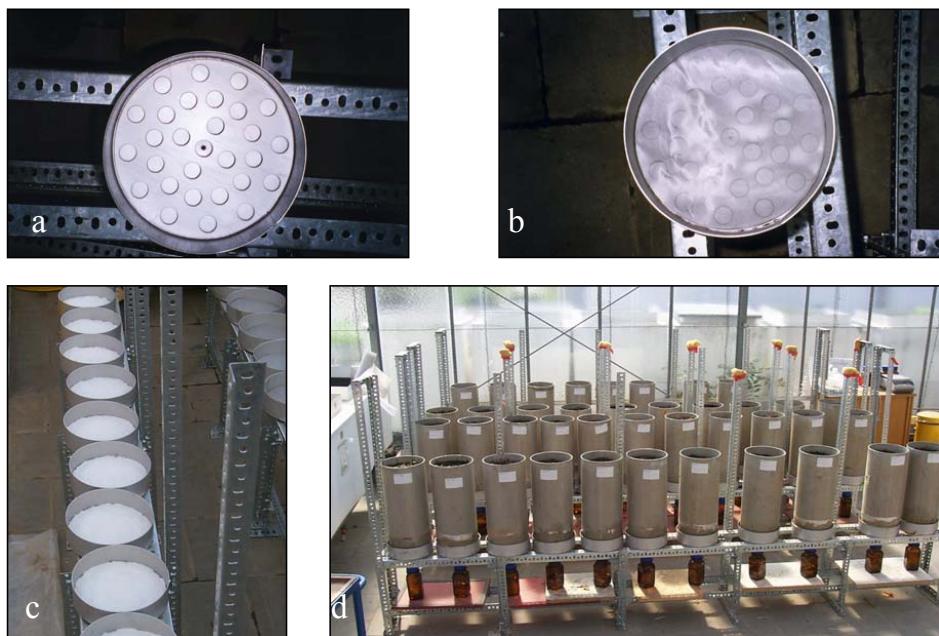


Abbildung 18 a: Säulenuntertopf; b: eingesetzte Stahlgaze; c: Glaskugeln eingefüllt; d: Versuchsaufbau mit eingesetzten Bodensäulen

3.4.1.2 Die Beregnung

Die Beregnung erfolgte, an die jeweils vorliegende Feuchtesituation des Bodens angepasst, mit Regenwasser, welches im Freigelände des ICG-IV von einem Gebäudedach in regelmäßigen Abständen aufgefangen wurde. Bis zur Verwendung wurde das Regenwasser in einem 60-Liter Behälter in einer dunklen Kühlzelle bei 4 °C für maximal 3 Wochen gelagert. **Tabelle 6** gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung des verwendeten Regenwassers.

Tabelle 6 *Chemische Zusammensetzung des Regenwassers (laut ZCH, FZ Jülich, 12.03.1999)*

Chlorid-Gehalt	2,48 mg · L ⁻¹	Calcium-Gehalt	44,5 ± 2,5 mg · L ⁻¹
Nitrit-Gehalt	< 0,02 mg · L ⁻¹	Kalium-Gehalt	2,4 ± 0,1 mg · L ⁻¹
Nitrat-Gehalt	2,69 mg · L ⁻¹	Magnesium-Gehalt	3,7 ± 0,1 mg · L ⁻¹
Phosphat-Gehalt	< 0,05 mg · L ⁻¹	Natrium-Gehalt	1,9 ± 0,1 mg · L ⁻¹
Sulfat-Gehalt	6,04 mg · L ⁻¹	Zink-Gehalt	1,1 ± 0,1 mg · L ⁻¹
pH-Wert	7,91	Kupfer-Gehalt	18 ± 5 µg · L ⁻¹
Leitfähigkeit	35,8 µS · cm ⁻¹	Eisen-Gehalt	26 ± 5 µg · L ⁻¹
Gesamthärte	2,87 °da	Mangan-Gehalt	52 ± 5 µg · L ⁻¹
		Cadmium-Gehalt	< 3 ± µg · L ⁻¹

Mittels spezieller Beregnungseinheiten konnte das Regenwasser gleichmäßig, einem natürlichem Niederschlagsereignis nachempfunden, auf die Bodensäulen aufgebracht werden (Abbildung 19).

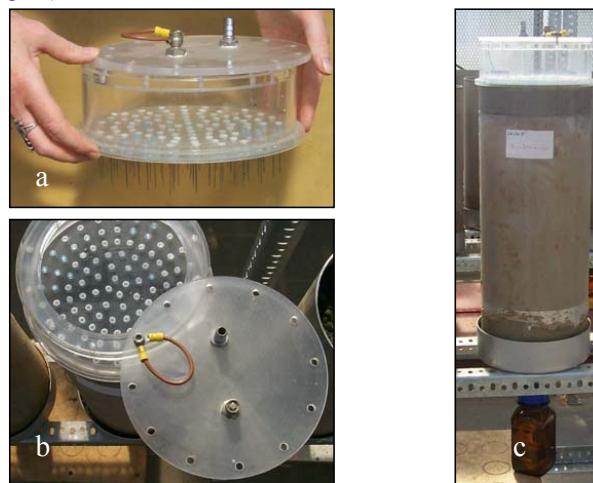


Abbildung 19 *a: Seitenansicht Beregnungskopf; b: Vogelperspektive Beregnungskopf; c: Bodensäule komplett mit Beregnungskopf, Abstandsrings aus Edelstahl und 500 mL Borosilikatflasche zur Sickerwassersammlung.*

Die so genannten Beregnungsköpfe bestanden aus Kunststofftöpfen, in deren Boden 100 Löcher mit einem Durchmesser von 4 mm passgenau für entsprechenden Einmal-Injektions-Kanülen (Sterican®, 23 G x 1 1/4'' Luer Lock, Firma *Braun*, Melsungen) eingefräst wurden. Hierdurch war es möglich, 500 mL (= 16 mm · m⁻²) Wasser über eine Zeit von 3 – 4 h zu applizieren.

3.4.2 Konditionierung der Bodensäulen

Um einen gleichmäßigen Sickerwasserfluss, sowie eine einheitliche Bodenfeuchte in den Bodensäulen einzustellen, wurden die Bodenblöcke vom 10.02.1999 bis zum 26.04.1999 wöchentlich mit 500 mL Regenwasser (=16 mm · m⁻²) beregnet.

3.5 Einarbeitung der Ernterückstände

Die beschriebenen Ernterückstände der Ackerpflanzen Zuckerrübe, Mais, Raps und Hafer wurden am 26.04.1999 in praxisüblichen Mengen (*LANDWIRTSCHAFTSVERLAG, 1988*) in die oberste Bodenkrume (ca. 0 – 7 cm) eingearbeitet. Hierzu wurde als vorbereitende Maßnahme am 20.04.1999 diese Bodenschicht mit einer Handharke aufgelockert. Da sowohl durch die Auflockerung des Bodens, als auch durch die Einarbeitung der Ernterückstände eine Steigerung der Aktivität der Mikroorganismen zu erwarten war, erfolgte die Auflockerung bereits eine Woche vor der Einarbeitung, um den Einfluss der Auflockerung auf die gemessenen Bodenatmungsraten zu verringern.

Hafer und Raps wurden als 2 – 3 cm lange Halme, Mais und Zuckerrübenblätter als Stücke von 5 – 6 cm² eingebracht. **Tabelle 7** zeigt die Mengen der pro Säule eingebrachten Ernterückstände und deren Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel.

Tabelle 7 Daten zur Einarbeitung der Ernterückstände

Ernterückstand	Säule Nr.	Menge pro ha	Menge pro Säule	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
Rübenblätter	1 - 8	10 t	31,4 g	41,6	6,1	3,2	0,25
Rapsstroh	9 - 16	7 t	21,98 g	42,7	5,9	0,45	0,12
Maisstroh	17 - 24	10 t	31,4 g	43,6	5,7	0,86	0,16
Haferstroh	25 - 32	8 t	25,12 g	43,2	5,7	0,58	0,11
Kontrolle	33 - 40	-	-	-	-	-	-

Um im weiteren Verlauf den etwas länglichen Terminus „Bodensäulen mit Maisstrohzugabe“ etc. zu vermeiden, wird der Begriff Maissäulen, Rübensäulen etc. verwendet werden.

3.5.1 Applikation der Xenobiotika

Die beiden Xenobiotika Benzo[a]pyren und Benazolin wurden jeweils in den entsprechenden Lösungsmitteln (Toluol bzw. Wasser) gelöst und anschließend mit einer Glaspipette tropfenweise gleichmäßig auf die Bodenoberfläche aufgebracht. Beim Ansetzen der Applikationslösungen wurden Glasgefäße verwendet, um die Adsorption der Xenobiotika an den verwendeten Gerätschaften möglichst gering zu halten. Nach der Applikation wurden die verwendeten Geräte mehrfach mit dem entsprechenden Lösungsmittel gespült und die Spülösungen ebenfalls auf die Bodensäulen ausgebracht.

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Aufwandmengen an Xenobiotika, die pro Bodensäule appliziert wurden.

Tabelle 8 Aufwandmengen an Xenobiotika

Benzo[a]pyren	Benazolin
Menge pro Bodensäule :	ca. 0,1756 mg
Menge pro g Boden:	ca. 0,007 µg g ⁻¹
Applizierte Radioaktivität pro Bodensäule:	ca. 685 kBq
	Menge pro Bodensäule: ca. 0,09 mg
	Menge pro g Boden: ca. 0,0036 µg g ⁻¹
	Applizierte Radioaktivität pro Bodensäule: ca. 533 kBq

3.6 Analytik an den Bodensäulen und im Perkolat

3.6.1 Bestimmung der mikrobiellen Aktivität

3.6.1.1 Bestimmung der mikrobiellen Aktivität mittels Bodenatmungsraten

Die mikrobielle Aktivität wird standardmäßig im ICG-IV über das Verfahren der DMSO-Reduktaserate nach *ALEF* (*ALEF, 1989, 1990, 1991*) bestimmt. Hierbei handelt es sich jedoch um eine invasive Bestimmungsmethode, bei der die Bodenprobe letztendlich zerstört wird.

Zur Bestimmung der direkten Reaktion der Bodenmikroorganismen auf die Zugabe der Ernterückstände im laufenden Versuch ist diese Technik ungeeignet. Deshalb wurde für die Bestimmung der mikrobiellen Aktivität eine bisher nicht verwendete Methode im ICG-IV eingeführt, die auf der Bestimmung der Bodenatmungsraten mittels eines Infrarot-CO₂-Analysators beruht (Abbildung 20) (*BLANKE, 1996, 1997; HAMACHER; BLANKE & LENZ, 1994*). In einer so genannten „Soil Respiration Chamber“ wird über einen Zeitraum von 2 min das von den Bodensäulen aufsteigende CO₂ gesammelt und mittels des IR-Analysators dessen Konzentration bestimmt. Über eine geräteinterne Umrechnung bekommt man die Bodenatmungsraten in [g CO₂ · m⁻² · h⁻¹] ausgegeben und kann so Rückschlüsse auf die mikrobielle Aktivität ziehen. An jeder Bodensäule wurde die Messung so oft wiederholt, bis drei aufeinander folgende Messungen einen konstanten Wert ergaben. Zwischen jeder Messung fand ein automatischer Nullpunktabgleich mit der Umgebungsluft statt. Die Messung der Bodenatmungsraten erfolgte über einen Versuchszeitraum von 12 Wochen.

Die Aufnahme der Bodenatmungsraten begann kurz vor der Auflockerung der Oberfläche der Bodensäulen. Am Tag der Aufarbeitung und, soweit möglich, an den folgenden drei Tagen erfolgten weitere Messungen. Am Tag der Einarbeitung der Ernterückstände wurden ebenfalls Bodenatmungsraten aufgezeichnet. Weitere Messungen wurden in den nächsten 3 Wochen zweimal, dann einmal wöchentlich durchgeführt. Durch diese Methode ist es möglich, während der gesamten Versuchsdauer ohne Störung des Versuchssystems Aussagen über die mikrobielle Aktivität der Bodenorganismen zu treffen.

SRC-1 Soil Respiration System (Firma *PP*

Systems Hitchin, England)

Messbereich - Bodenatmung: 0 – 10 g CO₂ m⁻² h⁻¹

Messbereich - Temperatur: 0 – 50 °C

Schnittstelle EGM: RS 232 C (seriell)

Anzeige: digital (beleuchtbar)

Stromversorgung: 12 V Akku

Messprinzip: Infrarot



Abbildung 20 Soil Respiration System zur Bestimmung der Bodenatmungsraten.

3.6.1.2 Bestimmung der mikrobiellen Aktivität mittels DMSO-Reduktaseraten

Um weitere Hinweise auf die mikrobielle Aktivität zu erhalten, wurden nach Versuchsende die Dimethylsulfoxid-(DMSO)-Reduktaseraten ausgewählter Bodenproben bestimmt. Bei diesem Verfahren nach **ALEF & KLEINER (1989)** handelt es sich um ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung der mikrobiellen Aktivität in Böden, in Bodenaggregaten, in Kompost und in Abwässern (**ALEF & KLEINER, 1989; ALEF 1991**). Die beiden Autoren konnten nachweisen, dass die DMSO-Reduktion von fast allen Mikroorganismen (aerobe und anaerobe Bakterien und Pilze) in Böden und Wässern katalysiert wird. Weiterhin konnte bestätigt werden, dass die DMSO-Reduktion mit verschiedenen anderen Methoden zur Bestimmung der mikrobiellen Aktivität korreliert werden kann. Als Beispiel sei hier die Arginin-Ammonifizierung genannt, wobei der Vorteil der DMSO-Methode jedoch in ihrem geringen Zeitaufwand liegt (**ALEF, 1990**).

Das Prinzip der DMSO-Reduktion beruht auf folgender 2-Elektronen-Transfer-Reaktion (Abbildung 21):

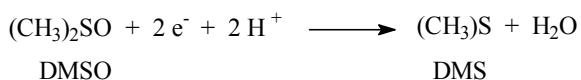


Abbildung 21 DMSO-Reduktion nach ALEF & KLEINER (1989)

Die Bestimmung des durch die DMSO-Reduktaseaktivität der Mikroorganismen freigesetzten Dimethylsulfid erfolgte gaschromatographisch per head-space-Technik. Der verwendete Gaschromatograph von Hewlett-Packard (HP8590 Series II) mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) war mit einer GS-Q Megapore Säule, $l = 30 \text{ m}$, $\varnothing = 0,53 \text{ mm}$ (Fisons Instrument) ausgerüstet. Vor der Messung wurde mit DMS eine Kalibrierkurve aufgenommen, um die erhaltenen Flächenintegrale (HP Integrator) in DMS-Massen umrechnen zu können.

In mindestens dreifacher Wiederholung wurden 10 g Feuchtboden in luftdicht verschließbare Glasgefäße mit definiertem Volumen eingewogen und nach 10 min Vorinkubation bei 40 °C mit 2 mL einer 10 %igen DMSO-Lösung (w/v) versetzt, so dass der Boden vollständig befüllt war. Die Gefäße wurden mit gasdichten Gummisepten verschlossen und für 3 h bei 40 °C in einem Wasserbad inkubiert.

Nach der Inkubation wurden aus dem Gasraum oberhalb der Bodenprobe 250 µL mit einer gasdichten Hamiltonspritze entnommen und direkt in die GC-Säule injiziert (on-column). Die gaschromatographische Trennung erfolgte bei einer isokratischen Temperatur von 160 °C. Anschließend wurden die Bodenproben bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um die erhaltenen Reduktaseraten auf die Trockenmasse beziehen zu können. Die Angabe der Reduktaserate erfolgt in [ng DMS · g⁻¹ TB · h⁻¹].

3.6.2 Bestimmung des pH-Werts im Säulenperkolat

Der pH-Wert des Säulenperkolats wurde in den ersten 12 Wochen nach Einarbeitung der Ernterückstände wöchentlich elektrometrisch bestimmt. Die Messungen erfolgten direkt am Versuchsstandort mit einem portablen pH-Meter (pH-Meter: Profi Line pH 197, pH-Einstab-Messkette: Sen Tix 61, Firma WTW GmbH, Weilheim).

Zu jeder Messung wurde die Einstabmesskette direkt in das Perkolat getaucht und anschließend solange gewartet, bis die Schwankungen ΔpH über einen Zeitraum von $30\text{ s} < 0,02$ waren.

3.6.3 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Säulenperkolat

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Säulenperkolat erfolgte mit dem DOC-Analysator TOC 5050 (Firma Shimadzu Europa GmbH, Duisburg), ausgerüstet mit einem Autosampler (ASI-5000A, Firma Shimadzu Europa GmbH, Duisburg). Messprinzip ist hierbei die non-dispersive Infrarotgasanalyse. Die Messungen erfolgten nach Möglichkeit wöchentlich. Aus technischen Gründen war bei einigen Proben eine Zwischenlagerung nötig. Diese erfolgte bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ in absoluter Dunkelheit in luftdicht abgeschlossenen 20 mL Probenfläschchen.

Um den Anteil an anorganischem Kohlenstoff nicht mit zu erfassen, wurden die Proben mit 6 N HCl angesäuert und mit Stickstoff abgeblasen. Das Kohlendioxid der Huminsäuren wurde durch diese Prozedur nicht ausgetrieben, da die Huminsäuren durch das Ansäuern wieder ausflocken würden. Als Nullproben dienten Proben des Regenwassers, das zur Berechnung verwendet wurde.

Vor jeder Messreihe wurden frisch angesetzte Kaliumhydrogenphtalat-Standards mit einem definiertem Kohlenstoffgehalt vermessen, um die Genauigkeit des Messgerätes zu verifizieren.

3.6.4 Messung der Oberflächenspannung ausgewählter Säulenperkolate

Die Messung der Oberflächenspannung der Säulenperkolate wurde mit einem Tensiometer der Firma Lauda Dr. R. Wobster GmbH (Lauda-Königshofen) durchgeführt. Das verwendete Verfahren beruht auf der so genannten Ringmethode nach **DU NOUY (1919)**. Das Prinzip dieser Methode besteht auf der Messung der Kraft kurz vor dem Abriss eines Flüssigkeitsfilms, der durch das Eintauchen und das langsame Herausziehen eines Ringes in eine Flüssigkeit entsteht. Das Gerät verfügt über eine automatische Korrektur des Gewichtes der Flüssigkeitssäule, die ebenfalls beim Herausziehen mit angehoben wird, so dass keine Korrektur der automatisch berechneten Oberflächenspannungen mittels Tabellenwerten (**HARKINS & JORDAN, 1930**) notwendig war. Die genauen Formeln zur Berechnung der Oberflächenspannung finden sich bei **SCHWUGER & HAESEL (1996)**. Jede Messung wurde in fünffacher Wiederholung ausgeführt, bis ein konstantes Ergebnis vorlag. Als Vergleichsstandards wurden wiederum Proben des zur Berechnung verwendeten Regenwassers verwendet.

3.6.5 Mineralisierung des Benzo[a]pyren

Die Bodensäulen, auf die Benzo[a]pyren appliziert wurde, wurden mit CO₂-Fallen ausgerüstet, um den mineralisierten Radiokohlenstoff aufzufangen. Die CO₂-Fallen wurden analog den Abbauversuchen nach **ANDERSON (1975)** präpariert (Abbildung 22) und wöchentlich gewechselt. Vor jedem Wechsel wurden die Bodensäulen über den Belüftungsstutzen 2 für 5 min mit Stickstoff gespült.

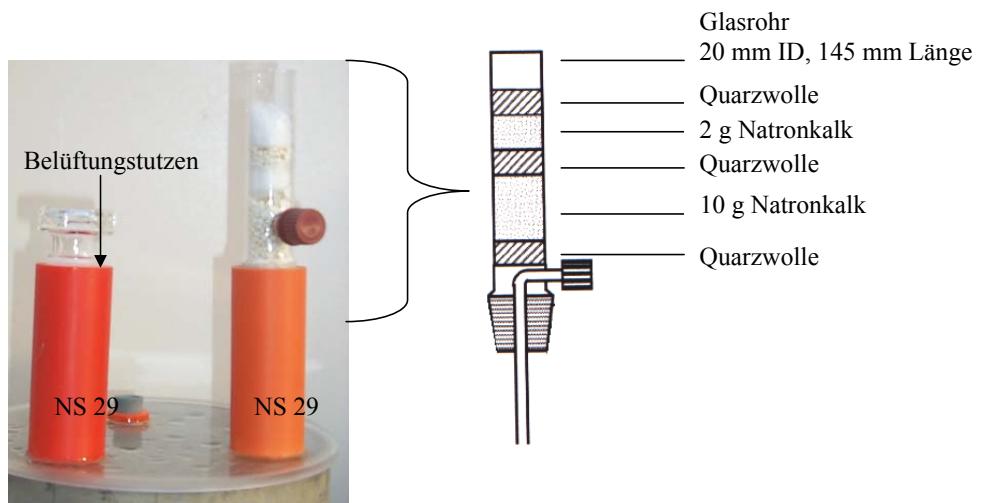


Abbildung 22 Aufbau zum Auffangen des durch Mineralisierung freigesetzten ¹⁴CO₂ aus den Benzo[a]pyren-Säulen

Die CO₂-Fallen wurden bis zur Aufarbeitung in Plastikfolie eingeschweißt. Das im Natronkalk gebundene ¹⁴CO₂ wurde mit 50 mL 6 N HCl freigesetzt und in 75 mL Methanol/Ethanolamin (70:30) wieder sorbiert. Aliquote von 1 mL wurden mit einem Szintillationscocktail (Instant Scint-Gel Plus, Canberra Packard) vermischt und im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (LSC Liquid Szintillation Counter. TRI-CARB 2500 TR, Canberra Packard) gemessen.

3.6.6 Segmentierung der Bodensäulen

Zu verschiedenen Versuchszeitpunkten, bzw. nach Versuchsende wurden Bodensäulen aus dem Versuch entnommen und in einzelne Bodenabschnitte segmentiert. An diesen Bodenabschnitten konnten dann verschiedene chemische und physikalische Parameter bestimmt werden. Zuerst kam für diese Separierung die in Abbildung 23 gezeigte, „traditionelle“ Technik zum Einsatz.



Abbildung 23 *a: Eine Bodensäule in der Halterung der Segmentierungsvorrichtung
b: Bodensäule mit aufgesetzter Hydraulikpumpe c: Die Handhydraulik drückt die Bodensäule nach unten; die Segmente werden mit einem Schneidblech abgeschnitten und auf einem Probentablett aufgefangen*

Durch diese Technik gelang es, Bodenabschnitte von exakt definierter Dicke zu erzeugen. Als nachteilig bei dieser Art der Bodensegmentierung erwies sich jedoch der enorme Zeitaufwand, der zur Segmentierung einer Bodensäule aufgewendet werden musste. Als wesentlich zeitsparender und einfacher erwies sich das Auftrennen der Stahlsäulen mit einer Handflex (Firma Metabo, Nürtingen) (Abbildung 24). Der Bodenmonolith konnte nach Aufschneiden der Rohre leicht von Hand herausgedrückt werden und ebenfalls mit einem Schneidblech segmentiert werden. Diese Methode bewährte sich so, dass sie für die letzten 30 Bodensäulen zum Einsatz kam.

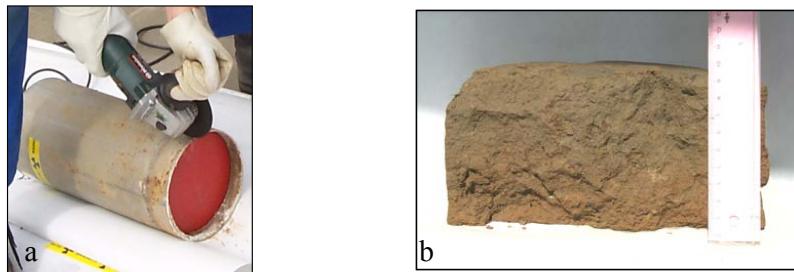


Abbildung 24 *a: Aufflexen einer Bodensäule; b: Segmentierte Bodenscheibe im Profil (30 – 40 cm Tiefe, Bodensäule 25, Ernterückstand Mais)*

Tabelle 9 fasst die Daten bezüglich der Applikation der Ernterückstände und Xenobiotika, sowie der Aufteilung der Bodensäulen zusammen.

Tabelle 9 Übersicht über sämtliche Bodensäulen und die applizierten Ernterückstände bzw. Xenobiotika

Bodensäule	Ernterückstand	Xenobiotika	Bodensäule	Ernterückstand	Xenobiotika
1			6		
3	Zuckerrübe	Benzo[a]pyren	7	Zuckerrübe	Benazolin
4			8		
2	Zuckerrübe	---	5	Zuckerrübe	---
9			10		
13	Raps	Benzo[a]pyren	11	Raps	Benazolin
15			16		
12	Raps	---	14	Raps	---
18			20		
19	Hafer	Benzo[a]pyren	21	Hafer	Benazolin
23			22		
17	Hafer	---	24	Hafer	---
27			26		
31	Mais	Benzo[a]pyren	28	Mais	Benazolin
32			29		
25	Mais	---	30	Mais	---
35			33		
36	Kontrolle	Benzo[a]pyren	39	Kontrolle	Benazolin
38			40		
34	Kontrolle	---	37	Kontrolle	---
Abschnitte der Segmentierung:			Abschnitte der Segmentierung:		
0 – 10 cm: zentimeterweise			0 – 5 cm		
5 – 10 cm			5 – 10 cm		
10 – 15 cm			10 – 15 cm		
15 – 20 cm			15 – 20 cm		
20 – 30 cm			20 – 30 cm		
30 – 40 cm			30 – 40 cm		
Entnahmedatum der Säulen:		20.01.1999	Entnahmedatum der Säulen:		20.01.1999
Einarbeitung der Ernterückstände:		27.04.1999	Einarbeitung der Ernterückstände:		27.04.1999
Applikation des Xenobiotika:		23.11.1999	Applikation des Xenobiotika:		15.02.2000
Segmentierung:		19.07. – 27.07.2000	Segmentierung:		16.10. – 17.10.2000
Versuchsdauer (Applikation der Xenobiotika – Separierung)		8 Monate	Versuchsdauer (Applikation der Xenobiotika – Separierung)		8 Monate

Die Bodensäulen 2, 5, 12, 14, 17, 24, 25, 30, 34 und 37 (fett gedruckt in **Tabelle 9**) wurden bereits vor der Applikation der Ernterückstände segmentiert (26.07.1999), um den Einfluss der Ernterückstände auf den Boden nach zwölf Wochen zu untersuchen. Die Segmentierung erfolgte analog den Bodensäulen, auf die Benazolin appliziert wurde.

3.6.7 Bodenfeuchte

Zur Bestimmung der Bodenfeuchte wurden jeweils mindestens 10 g Boden in zweifacher Wiederholung eingewogen und bei 105 °C im Trockenschrank für 16 h getrocknet. Die absolute Bodenfeuchte wurde durch Subtraktion des Gewichts des getrockneten Bodens von dem eingewogenen Frischboden abgezogen.

3.6.8 Bestimmung der ^{14}C -Aktivität

Aliquote der Bodenabschnitte wurden bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet und mittels einer Kugelmühle (Firma *Retsch*) vermahlen.

In jeweils dreifacher Wiederholung wurden 500 mg des getrockneten Bodens in Cellulosetücher eingewogen und der Cellulosegehalt auf 600 mg aufgefüllt. Die Cellulosetücher wurden zu Pillen gepresst und 120 s verascht (Tri-Carb Sample Oxidizer 306, Firma *Canberra Packard* GmbH). Das entstandene CO_2 wurde in Carbosorb (Firma *Canberra Packard* GmbH) absorbiert und mittels LSC mit Permafluor (Firma *Canberra Packard* GmbH) als Szintillationscocktail vermessen.

3.7 Extraktionsmethoden

In dieser Arbeit wurden verschiedene Extraktionsmethoden angewendet. Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf der klassischen Natronlaugeextraktion zur Auf trennung der Humin stoffe in Fulvo- bzw. Huminsäuren. Die Natronlaugeextraktion hat im Vergleich zur Pyrophosphatextraktion den Vorteil, dass sie nicht zu einer verstärkten Extraktion von paramagnetischen Kationen führt, die nachfolgende NMR-Untersuchungen nachteilig beeinflussen können (*ALEXANDROVA, 1960; WAIS, 1997*).

Weiterhin kamen unterschiedliche Lösungsmittelextraktionen zur Rückgewinnung der applizierten Xenobiotika zum Einsatz.

3.7.1 Huminstofffraktionierung

Die Huminstofffraktionierung folgte dem in Abbildung 25 dargestelltem Schema. Das Verhältnis Boden/Lösungsmittel betrug jeweils 1:2. Die im 1. Extraktionsschritt eingesetzte 0,01 M CaCl₂-Lösung simuliert die native Bodenlösung, mit dem Ziel durch die Extraktion den Anteil an Xenobiotikarückstand im Boden zu erfassen, der maximal in die Bodenlösung übergehen kann. Aus den Ergebnissen können Rückschlüsse auf die potentielle Bioverfügbarkeit der untersuchten Substanzen gezogen werden. **FÜHR ET AL. (1980)** bevorzugten diese Extraktionsmethoden ebenfalls gegenüber einer ausschließlichen Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, da diese die Bodenstruktur sehr stark verändern können.

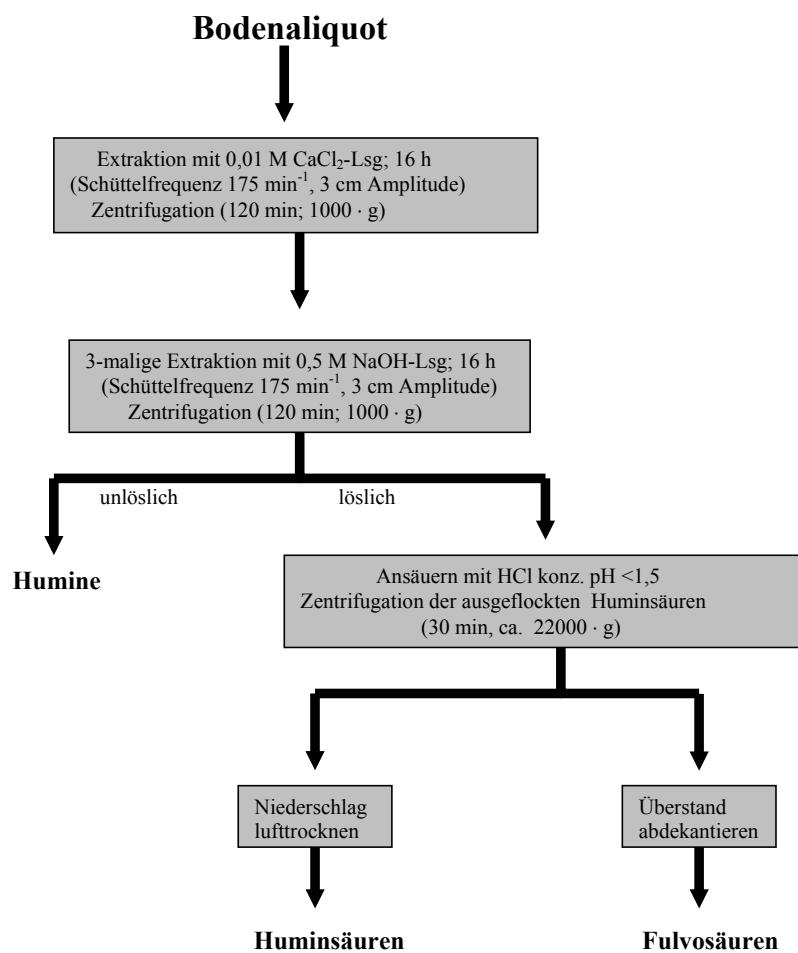


Abbildung 25 Schematische Darstellung der Huminstofffraktionierung

Für die Radioaktivitätsbestimmungen in den einzelnen Fraktionen wurden Aliquote (0,2 mL pro NaOH-Extraktionsschritt, 5 mL CaCl₂-Extraktion, 2 mL Fulvosäuren) mittels LSC (Instagel[®]; Firma *Canberra Packard* GmbH) quantitativ vermessen. Huminsäuren wurden luftgetrocknet und bei Bedarf für entsprechende Untersuchungen wieder in geeigneten Lösungsmitteln aufgenommen.

3.7.2 Lösungsmittelextraktionen

3.7.2.1 Extraktion von Benzo[*a*]pyren mit Aceton

Zur Lösungsmittelextraktion von Benzo[*a*]pyren wurden luftgetrocknete und gemahlene Bodenaliquote mit Aceton im Verhältnis 1:3 in einer Soxhletapparatur 16 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und für HPLC-Untersuchungen in Acetonitril aufgenommen. Zuvor wurden Aliquote des Extrakts mittels LSC (Instagel[®]; *Canberra Packard* GmbH) hinsichtlich ihrer Radioaktivitätskonzentration untersucht. Mit dem extrahierten Boden wurden ebenfalls Radioaktivitätsmessungen durchgeführt.

3.8 Qualitative Analytik

3.8.1 Analytik der Benzo[a]pyrenextrakte

Die Extrakte der Benzo[a]pyrenproben wurden mittels HPLC-Technik vermessen. Als Säule kam eine Multispher 120 RP 18 HP mit einer Länge von 250 mm bei einem Innendurchmesser von 4 mm zum Einsatz. Die Korngröße betrug 5 µm. Die Säule wurde in eine HPLC-Anlage (Firma *Gynkotec*), bestehend aus einer Gradientenpumpe (Mitsubishi, M 480 G), einem Diodenarraydetektor (Firma *Gynkotec*, UVD 340) und einem Fraktionssammler (Firma *Gynkotec*, SF 2120) eingebaut. Die Radioaktivität der getrennten Substanzen wurde in einer Durchflussmesszelle mit einem Feststoffszintillator aus Yttriumglas (Typ LB507 A, Firma *Berthold*) detektiert. Als Eluent wurde ein Acetonitril/Wasser-Gemisch verwendet. Die Flussrate betrug 0,9 mL · min⁻¹ bei einer Ofentemperatur von 25 °C.

Tabelle 10 Gradientenprogramm zur Benzo[a]pyrenanalyse

Zeit	Acetonitril/Wasser-Verhältnis [Vol.-%]
0 min	6 : 4
2 min	6 : 4
20 min	1 : 0
30 min	1 : 0
33 min	6 : 4
40 min	6 : 4

3.9 Qualitative Untersuchungen der Huminstoffe

Zur qualitativen Untersuchung der Humin- bzw. Fulvosäuren, besonders zur Größenanalyse, kamen Gelpermeationschromatographie und MALDI-TOF-Massenspektroskopie² zur Anwendung.

3.9.1 Gelpermeationschromatographie

Bei der Gelpermeationschromatographie handelt es sich um eine Größenausschlusschromatographie (engl.: SEC, Size Exclusion Chromatography). Die zu untersuchenden Proben sollen bei dieser Technik ausschließlich nach der Größe aufgetrennt werden. Besonders wichtig ist es, sicher zu stellen, dass keine chemischen Wechselwirkungen zwischen Säulenmaterial und Probe stattfinden. Das Prinzip der GPC ist in Abbildung 26 dargestellt. Die größeren Probenpartikel wandern ohne Wechselwirkung mit dem Trägermaterial der Säule durch diese hindurch. Die kleineren Teilchen dringen in die Poren des Gels ein und legen damit einen längeren Weg zurück. Das führt dazu, dass die größeren Probenpartikel als erste die Säule verlassen. Die kleineren Teilchen folgen nach einer längeren Retentionszeit.

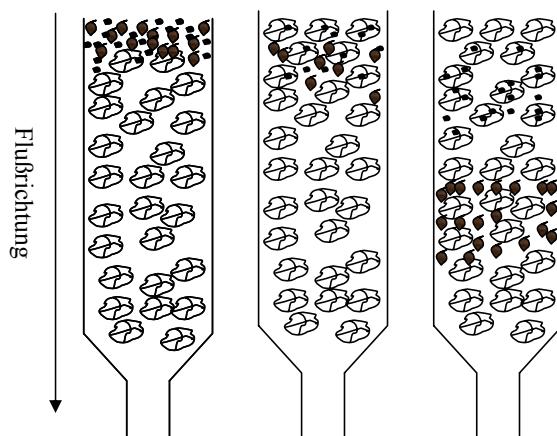


Abbildung 26 Prinzip der Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie wird seit vielen Jahren besonders in der Routineanalytik von Kunststoffen standardmäßig zur Kontrolle der Molmassenverteilung eingesetzt. Bei der Untersuchung von sehr heterogenen Proben wie z.B. Humin- oder Fulvosäuren kommt es üblicherweise zu Problemen bei der Analyse der Molmassenverteilung, da die Auswahl sowohl eines geeigneten Säulenmaterials als auch entsprechender Standards zur Kalibrierung der Messungen sich sehr schwierig gestaltet.

² Matrix Aktivierte Laserdesorptions Interferenz Time of Flight Massenspektroskopie

In dieser Arbeit wurde eine MCX GPC-Säule der Firma *PSS* (Mainz) zur Untersuchung der Humin- bzw. Fulvosäuren eingesetzt. Die MCX-Säulen arbeiten auf der Basis eines Sulfonsäure-Ionenaustauschers und sind mit Polystyrolsulfonsäure-Natriumsalzen als Säulenmaterial belegt.

Die verwendete Säule hatte eine Länge von 300 mm bei einem Innendurchmesser von 8 mm. Die Korngröße betrug 5 μm . Als Vorsäule wurde ebenfalls eine MCX-Säule verwendet (5 cm Länge, 0,8 mm Innendurchmesser). Die Säule wurde in eine HPLC-Anlage (Firma *Gynkotec*), bestehend aus einer Gradientenpumpe (Firma *Merck*, M 480 G), einem Diodenarraydetektor (Firma *Gynkotec*, UVD 340) und einem Fraktionssammler (Firma *Gynkotec*, SF 2120), eingebaut. Optional bestand die Möglichkeit, die Radioaktivität der getrennten Substanzen in einer Durchflussmesszelle mit einem Feststoffszintillator aus Yttriumglas (Typ LB507 A, Firma *Berthold*) zu detektieren. Die GPC-Untersuchungen wurden isokratisch mit K_2CO_3 (6 g · L^{-1}) als Laufmittel bei einer Flussrate von 0,3 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Je nach Probenkonzentration wurden zwischen 15 und 25 μL der ebenfalls in K_2CO_3 -Lsg. (6 g · L^{-1}) aufgenommenen Proben mittels eines Injektionsautomaten (*Gynkotec*, GINA 169) injiziert. Teilweise wurden Proben fraktioniert gesammelt und hinsichtlich ihrer Radioaktivität im LSC vermessen.

Als Kalibrierstandards kamen Polystyrolsulfonsäure-Natriumsalze unterschiedlicher Größenverteilungen zum Einsatz.

Als Referenzsubstanzen dienten Humin- und Fulvosäuren der IHSS (International Humic Substances Society), die jeweils aus einem Fluß bzw. aus Boden gewonnen wurden.

Mit der zur Verfügung stehenden Software (PSS, WINGPCTM scientific V 6.10) war es möglich, den optimalen Trennbereich der eingesetzten GPC-Säule zu bestimmen. Hierzu wurden verschiedene Standards bekannter Molmassenverteilung vermessen. Nach Auftragen des dekadischen Logarithmus des Molekulargewichts gegen das Elutionsvolumen konnte mit Hilfe der Software eine geeignete Kalibrierkurve bestimmt werden. Im vorliegenden Fall war dies ein spezielles Polynom 5. Grades. Über die Bildung der 1. Ableitung dieser Funktion an jeder Stelle war es möglich, zu überprüfen, ob die gewählte Kalibrierfunktion physikalisch sinnvoll ist. Dies setzt sowohl Stetigkeit, als auch einen möglichst waagerechten Verlauf der 1. Ableitung der Kalibrierkurve voraus. Nur in diesem Bereich findet eine optimale Trennung der zu untersuchenden Proben statt (Abbildung 27).

Material und Methoden

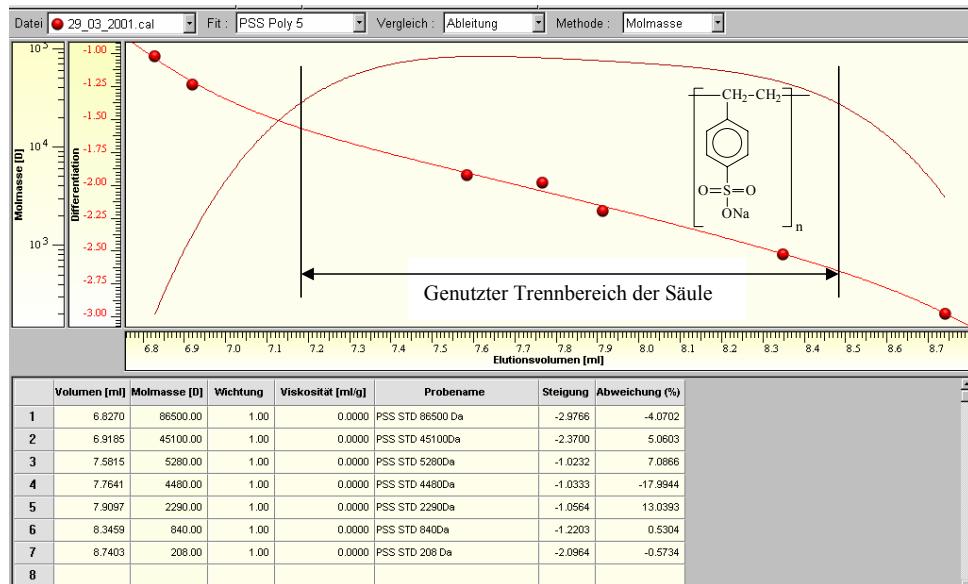


Abbildung 27 Kalibrierkurve aus Polystyrolsulfonsäure-Natriumsalzen mit Ableitung 1. Ordnung

Die aus dem Peakmaximum aus dem Elugramm einer Probe erhaltene mittlere molare Masse M_p gibt keine weitere Aussage über die Uneinheitlichkeit der Probe, bzw. die prozentuale Größenverteilung innerhalb der Probe. Diese Daten sind jedoch von erheblicher Bedeutung für eine weitergehende Interpretation der gewonnenen Spektren. Ohne sie ist eine zufriedenstellende Analyse der injizierten Proben nicht möglich. Zwei unterschiedliche Proben können ein identisches Zahlenmittel aufweisen, in ihrer Uneinheitlichkeit jedoch stark differieren. Dies ist in Abbildung 28 anschaulich dargestellt. Mit Hilfe der eingesetzten Software, war es möglich, auch Informationen über diese Werte zu erhalten und entsprechend die zu untersuchenden Proben zu charakterisieren.

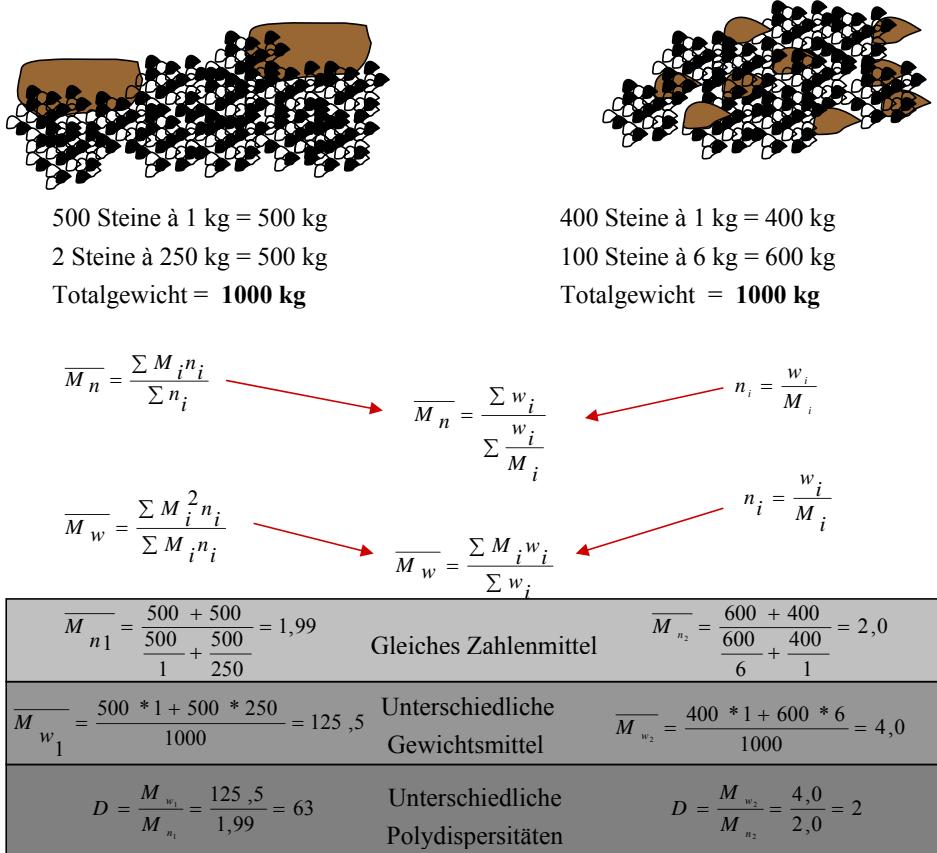


Abbildung 28 Übersicht über mögliche Uneinheitlichkeit einer Probe bei gleichem Zahlenmittel

3.9.2 MALDI-TOF-Massenspektroskopie

Die Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) Massenspektrometrie mit Time-Of-Flight (TOF) Geräten hat sich seit ihrer ersten Erwähnung von **KARAS ET AL. (1988, 1990)** zu einem sehr wirkungsvollem Instrument für die Ionisierung von artifiziellen und natürlichen Polymeren bis zu einer Molekularen Masse von 500.000 Dalton entwickelt (**KOPINKE, 1995; OVERBERG & HASSENBURG, 1992**).

Massenspektrometrische Untersuchungsmethoden hatten sich zwar schon in den letzten fünfzig Jahren zu einem Standardverfahren in der Analytik entwickelt, jedoch waren mit den klassischen Gasphasentechniken wie Elektronenstoß-Ionisation und Chemischer Ionisation nur relativ kleine Verbindungen zugänglich, die unzersetzt verdampfbar sind und bei der Ionisation nicht in unspezifische Molekülionen zerfallen (**KARAS, 1990**). Dies führte zu großen Problemen bei thermisch labilen und großen polaren Molekülen wie z.B. Kohlenhydraten, Antibiotika und Enzymen. Desorptionsverfahren liefern im Gegensatz dazu ausschließlich Molekülionen und geben somit Auskunft über das Molekulargewicht einer Substanz. Mit der Entwicklung der Felddesorption (**BECKY, 1977**) waren erste Untersuchungen von thermisch-labilen nicht flüchtigen organischen Verbindungen bis zu einem Molekulargewicht ≤ 20.000 Dalton möglich.

Das Elektronspray-Ionisationsverfahren macht organische Moleküle mit einer Größe von bis zu 100.000 Dalton zugänglich, und ist dabei sehr einfach zu realisieren (**FENN ET AL., 1989**). Mit dem an der Universität Münster entwickelten Verfahren der matrixunterstützten UV-Laser-Desorption gelang es, Molmassen bis zu einer Größe von 300.000 Dalton mit einer sehr hohen Empfindlichkeit zu untersuchen (**KARAS, 1990**). Bei dieser Technik wird die Energie eines Lasers (**Tabelle 11**) von der kristallisierten Proben/Matrix-Mischung absorbiert.

Tabelle 11 Einige in der MALDI-TOF-MS eingesetzte Laser

Laser	Wellenlänge	Photonenenergie [eV]	Pulsdauer [ns]
N ₂	337 nm	3,68	<1 bis einige ns
Nd:YAG ' 3	355 nm	3,49	5
Nd:YAG ' 4	266 nm	4,66	5
Er:YAG	2,94 μ m	0,42	85
CO ₂	10,6 μ m	0,12	100

Dies führt zur Desorption und Ionisation sowohl der Probe, als auch der Matrix. Die Ionen werden beschleunigt und entsprechend ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis in einem Time-Of-Flight-Spektrometer getrennt (Abbildung 29).

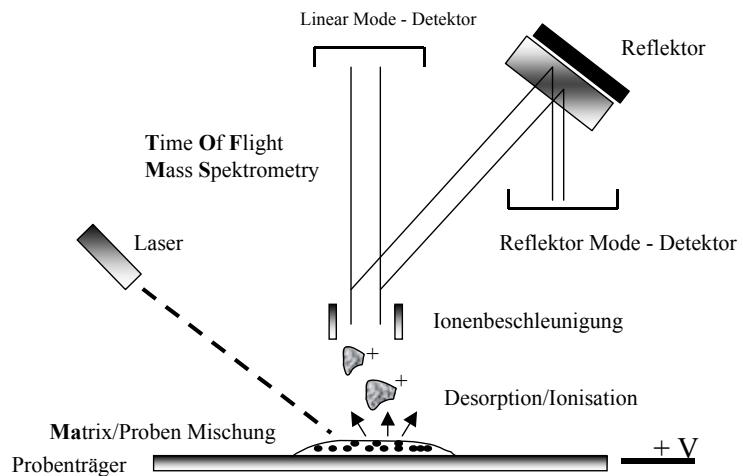


Abbildung 29 Prinzip der MALDI-TOF-MS

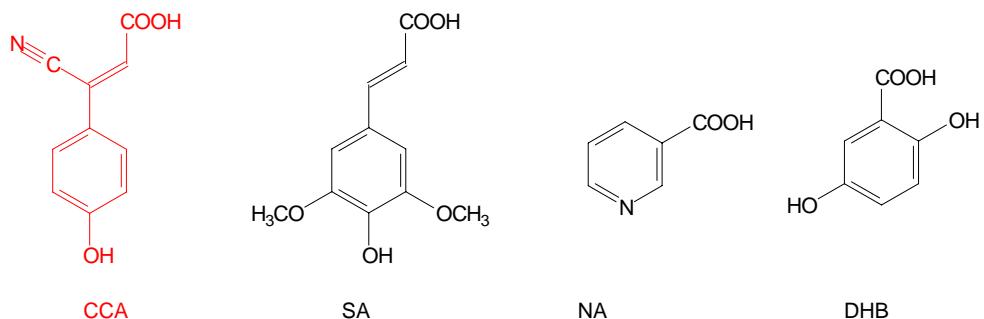
Wahrscheinlich läuft der Mechanismus der Ionisierung über Charge-Transfer-Prozesse, die sich an die Desorption anschließen. Als ein anderer Prozess der Ionenbildung ist eine Desorption bereits vorgeformter Ionen von der Matrix denkbar (**KARBACH & KNOCHENMUSS, 1998**).

Für die innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Humin- und Fulvosäuren kam ein Flugzeitmassenspektrometer (MALDI-MD-Biflex[®]II) der Firma *Bruker*, Bremen, zum Einsatz. Es wurde sowohl im Linear-, als auch im Reflektormodus gearbeitet.

Als Proben wurden gefriergetrocknete Fulvosäuren bzw. getrocknete Huminsäuren in ein Eppendorfreaktionsgefäß eingewogen und in Ethanol/Wasser (1:3) gelöst.

Die konz. Lösung ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) von CCA (α -Cyano-4-hydroxyimtsäure, s. Abbildung 30) wurde in 0,1 % Trifluoressigsäure (TFA)/Acetonitril (2:1) hergestellt. Zur Untersuchung der Massenverteilung wurde auf die 2-Schichttechnik zurückgegriffen. Als 1. Schicht wurden hierzu $7 \mu\text{L}$ Matrix auf den Probenträger aufgetragen und luftgetrocknet. Als 2. Schicht wurde die Probenlösung in unterschiedlichen Konzentrationen aufgebracht.

Die Anzahl der Laserschüsse pro Messung betrug 10 – 150. Die Kalibration wurde mit Bradykinin ($M = 757,4$) und Angiotensin II ($M = 1046,54$) durchgeführt.



Matrix	Wellenlänge	Geeignet für:
Nicotinsäure (NA)	266 nm	Proteine, Peptide
2,5-Dihydroxybenzoësäure (DHB)	266 nm, 337 nm, 355 nm	Proteine, Peptide
3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtsäure (Sina- pinsäure, SA)	266nm, 337 nm, 355 nm	Proteine
α-Cyano-4-hydroxyzimtsäure (CCA)	337 nm, 355 nm	Peptide
4-Hydroxypicolinsäure	337 nm, 355 nm	Oligonucleotide
Bernsteinsäure	2,94 µm, 10,6 µm	Proteine, Peptide
Glycerin	2,94 µm, 10,6 µm	Proteine, Peptide

Abbildung 30 In der MALDI-TOF-MS verwendete Matrizes mit zugehörigen Wellenlängen und Anwendungsbereichen

4 Ergebnisse

In diesem Ergebnisteil werden Messwerte, wenn möglich, aus den Mittelwerten mehrerer Messungen gebildet und mit den zugehörigen Standardabweichungen dargestellt. Häufig erscheint eine ausschließliche Mittelwertbildung jedoch im Hinblick auf eine konstruktive Diskussion der Ergebnisse nicht sinnvoll. Gerade Hinweise auf z.B. Bodenheterogenitäten oder ähnliches wären so nicht leicht zu entdecken. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse der Bodensäulenversuche häufig detailliert jeweils einzeln vorgestellt.

4.1 Umsetzung der vier verschiedenen Ernterückstände

Über einen Versuchszeitraum von 3 Monaten wurde die Umsetzung der Ernterückstände in den 40 Bodensäulen exakt verfolgt. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf den Bodenatmungsraten, dem DOC-Gehalt der Perkolate, der Oberflächenspannung ausgewählter Perkolate, dem pH-Wert der Perkolate sowie dem C-, C_{org}- und N-Gehalt ausgewählter Bodensäulen (s. Material und Methoden)

4.1.1 Bodenrespiration

Im Folgenden werden die Bodenatmungsraten der Bodensäulen mit Zugabe von Ernterückständen, respektive der Kontrollsäulen graphisch dargestellt. Die detaillierten Zahlenwerte der Messwerte sind im Anhang (Kap. 8, Tabelle II) zu finden.

4.1.1.1 Bodenrespiration der Bodensäulen mit Zuckerrübenstrohzugabe

Abbildung 31 gibt eine Übersicht über die Bodenatmungsraten aller Bodensäulen, in die gefriergetrocknete Zuckerrübenblätter eingearbeitet wurden. Deutlich sind vier verschiedene Versuchsabschnitte zu erkennen (durch die Farbtöne schwarz, dunkelgrau, hellgrau und weiß kenntlich gemacht).

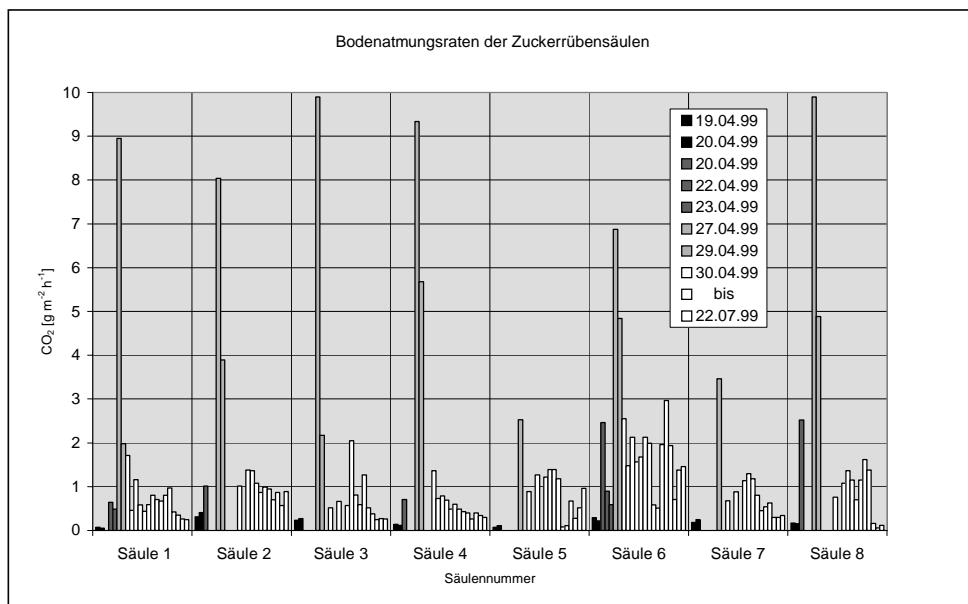


Abbildung 31 Bodenatmungsraten aller Bodensäulen mit eingearbeiteten Zuckerrübenblättern. Schwarz dargestellt sind die Messwerte, die vor Aufarbeitung der oberen Bodenkrume aufgenommen wurden. Dunkelgrau sind Messwerte nach erfolgter Auflockerung der Bodenkrume. Hellgrau Messwerte nach Einarbeitung der

Ernterückstände. Bei den in weißer Farbe dargestellten Messwerten erfolgten die Messungen in den ersten drei Wochen zweimal pro Woche, dann einmal wöchentlich

Die Bodensäulen der Variante mit Rübenblattzugabe zeigten vor der Auflockerung der Bodenoberfläche Bodenatmungsraten von $0,05 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei Säule 1 und maximal $0,41 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei Säule 2.

Durch das Auflockern der obersten Bodenschicht kam es bei allen 8 Bodensäulen zu einem Anstieg der Bodenrespiration gegenüber der konsolidierten Bodenschicht. Die Werte der Bodenatmungsraten steigerten sich auf bis zu $2,46 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei der Bodensäule 6. Den niedrigsten Wert wies die Bodensäule 1 mit nur $0,64 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ auf.

Innerhalb eines Tages nahmen die Werte der Bodenatmungsraten jedoch wieder ab, um mit der Einarbeitung der Zuckerrübenblätter signifikant anzusteigen. Die Bodenatmungsraten stiegen auf Werte von über $9 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Nur die Bodensäule 5 wies mit weniger als $3 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ einen vergleichsweise niedrigen Respirationswert auf. Anschließend an die Einarbeitung der Ernterückstände erfolgte ein kontinuierliches Absinken der Respirationswerte, teilweise schon nach 2 Tagen um mehr als 50 % (Säulen 1, 2, 3). Ca. 1 Woche nach der Einarbeitung der Ernterückstände pendelten sich die Bodenatmungsraten auf einem, gegenüber dem Ausgangszustand leicht erhöhten Niveau ein ($0,3 - 1 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Es kam nur noch zu geringen Schwankungen der Respirationswerte. Bis auf die Bodensäulen 3 und 8 hatte nach 12 Wochen keine weitere Bodensäule wieder ihr Ausgangsniveau erreicht.

4.1.1.2 Bodenrespiration der Bodensäulen mit Rapsstrohzugabe

Abbildung 32 zeigt die CO₂-Abgabe der Bodensäulen mit Rapsstrohzugabe.

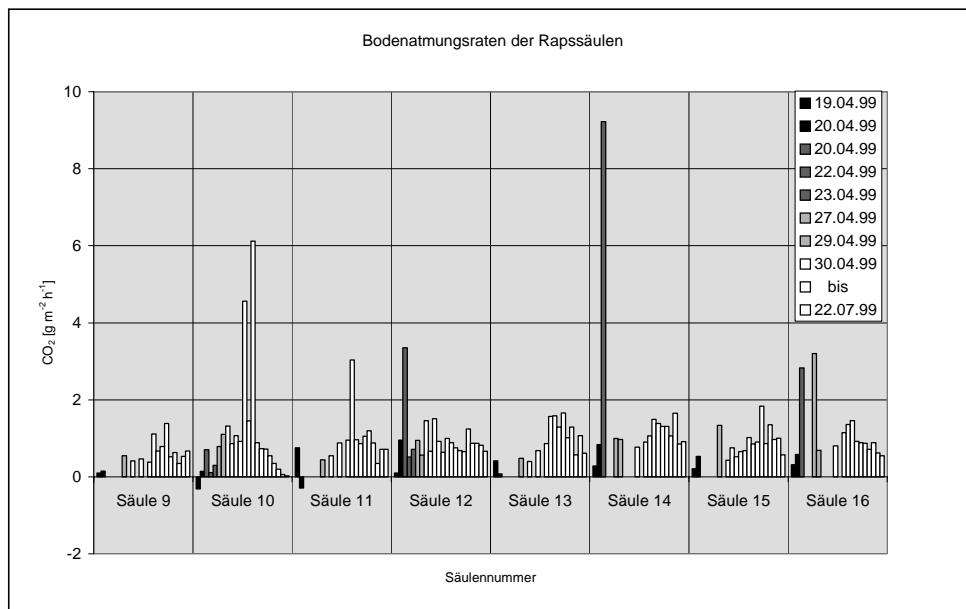


Abbildung 32 Bodenatmungsraten aller Bodensäulen mit eingearbeitetem Rapsstroh. Schwarz dargestellt sind die Messwerte, die vor Aufarbeitung der oberen Bodenkrume aufgenommen wurden. Dunkelgrau sind Messwerte nach erfolgter Auflockerung der Bodenkrume. Hellgrau Messwerte nach Einarbeitung der Ernterückstände. Bei den in weißer Farbe dargestellten Messwerten erfolgten die Messungen in den ersten drei Wochen zweimal, dann wöchentlich

Auch hier war ein Anstieg der Respirationsraten nach der Auflockerung der obersten Bodenschicht zu verzeichnen. Auffällig ist, dass bei den Säulen 10 und 11 eine negative Bodenatmungsrate zu verzeichnen war. Das bedeutet, dass von diesen Bodensäulen atmosphärisches CO₂ aufgenommen wurde.

Nach der Einarbeitung der Ernterückstände erfolgte auch bei den Rapssäulen ein Anstieg der CO₂-Abgabe, jedoch bis auf die Säulen 12 und 14 in weit geringerem Maße als bei den Säulen mit eingearbeiteten Zuckerrübenblättern.

Nach einem kurzen Abklingen der Respirationsraten kam es zu einem erneuten Anstieg bis zur 5. – 6. Woche. Die Werte stiegen hierbei mit Ausnahme der Säulen 10 und 11 (6,1 bzw. 3,03 g CO₂ · m⁻² · h⁻¹) auf ca. 1,75 g CO₂ · m⁻² · h⁻¹. Hiernach fielen die Werte wieder kontinuierlich ab, lagen aber bei allen Säulen bis auf Nr. 10 leicht über dem Ausgangsniveau.

4.1.1.3 Bodenrespiration der Bodensäulen mit Haferstrohzugabe

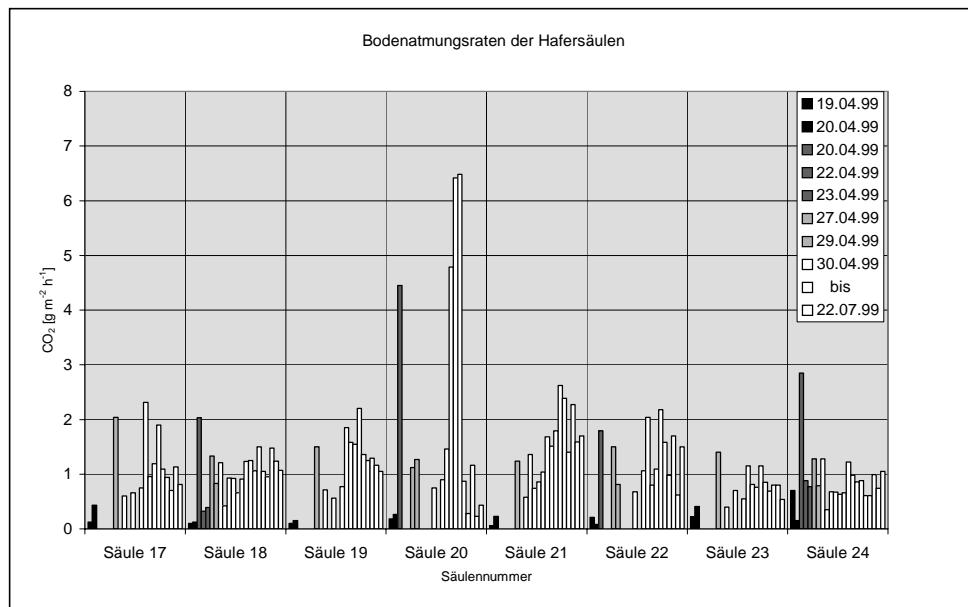


Abbildung 33 Bodenatmungsraten aller Bodensäulen mit eingearbeitetem Haferstroh. Schwarz dargestellt sind die Messwerte, die vor Aufarbeitung der oberen Bodenkrume aufgenommen wurden. Dunkelgrau sind Messwerte nach erfolgter Auflockerung der Bodenkrume. Hellgrau Messwerte nach Einarbeitung der Ernterückstände. Bei den in weißer Farbe dargestellten Messwerten erfolgten die Messungen in den ersten drei Wochen zweimal, dann wöchentlich

Wie aus Abbildung 33 ersichtlich wird, zeigte sich bei den Bodensäulen mit Haferstrohzugabe ein ähnliches Verhalten der Bodenatmungsraten wie bei den Bodensäulen mit eingearbeitetem Rapsstroh.

Vor der Bodenauflockerung lagen die Werte der Bodenatmungsraten im Bereich von $0,06 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (Säule 21) und $0,7 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (Säule 24). An den Säulen 18, 20, 22, 24 ist zu erkennen, dass es auch hier zu einem Anstieg der CO_2 -Abgabe durch die vorbereitende Bodenauflockerung kam (bis zu $4,45 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei Säule 20).

Der folgende Messzeitpunkt, einen Tag später, zeigt eine deutliche Abnahme der CO_2 -Abgabe um bis zu 70 %. Nach der Einarbeitung des Haferstrohs erfolgte ein Anstieg der Bodenatmungsraten, der am nächsten Tag von einem erneuten Abfall gefolgt wurde. Bis zur 7. Woche ereignete sich bei allen Bodensäulen ein erneuter Anstieg der Respirationsraten. Dieser betrug bei der Bodensäule 21 $2,62 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Aus dem relativ einheitlichen Gesamtbild fällt die Bodensäule 20 heraus, die stark erhöhte Respirationsraten mit bis zu $6,48 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ in der 7. Woche aufwies. Nach der 7. Woche war das Maximum der CO_2 -Abgabe überschritten und es stellte sich eine unregelmäßige Abnahme der Respirationsraten ein. Zum Abschluss der 12. Woche lagen die Respirationsraten mit $1 - 1,5 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ über den Atmungsraten zu Versuchsbeginn.

4.1.1.4 Bodenrespiration der Bodensäulen mit Maisstrohzugabe

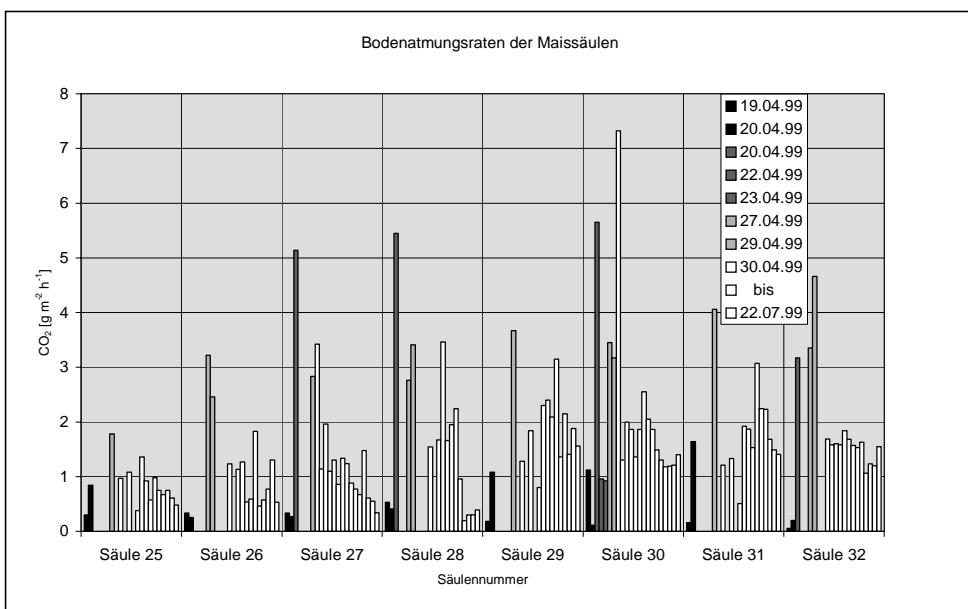


Abbildung 34 Bodenatmungsraten aller Bodensäulen mit eingearbeitetem Maisstroh.
 Schwarz dargestellt sind die Messwerte, die vor Aufarbeitung der oberen Bodenkrume aufgenommen wurden. Dunkelgrau sind Messwerte nach erfolgter Auflockerung der Bodenkrume. Hellgrau Messwerte nach Einarbeitung der Ernterückstände. Bei den in weißer Farbe dargestellten Messwerten erfolgten die Messungen in den ersten drei Wochen zweimal, dann wöchentlich

Abbildung 34 gibt die Bodenatmungsraten der Bodensäulen mit eingearbeitetem Maisstroh über einen Zeitraum von 12 Wochen wieder. Bei diesen Bodensäulen sind Parallelen zu den Säulen mit eingearbeiteten Zuckerrübenblättern zu erkennen.

Die Bodensäulen 29, 30 und 31 weisen schon vor der Auflockerung der obersten Bodenschicht erhöhte Respirationsraten im Vergleich zu den übrigen fünf Säulen dieser Variante auf.

Als Reaktion auf die Auflockerung konnte teilweise ein starker Anstieg der CO₂-Abgabe registriert werden. Dies ist durch Messungen an den Bodensäulen 27, 28, 30 und 32 belegt worden. Schon am folgenden Tag kam es zu einem sehr starken Rückgang der CO₂-Abgabe um ein Vielfaches. Bei der Säule 30 reduzierte sich die CO₂-Abgabe von 5,65 g CO₂ · m⁻² · h⁻¹ auf unter 1 g CO₂ · m⁻² · h⁻¹. Durch die Einarbeitung der Ernterückstände erhöhte sich die CO₂-Abgabe wiederum stark, um dann bis zum Ende der 12 Wochen wieder zu sinken, aber, bis auf Säule 27 und 28, über dem Ausgangsniveau zu bleiben.

4.1.1.5 Bodenrespiration der Kontrollsäulen

Als Vergleich zu den Bodenmonolithen mit der Einarbeitung von Ernterückständen dienten ungestörte Bodensäulen, die während der Versuchsdauer ohne Strohgabe verblieben.

In Abbildung 35 sind die deutlich verringerten Bodenatmungsraten im Vergleich zu den Varianten mit Ernterückständen zu erkennen. Zu beachten ist die Skalierung der Ordinate, die einen im Vergleich zu den vorherigen Grafiken deutlich kleineren Werteraum abdeckt.

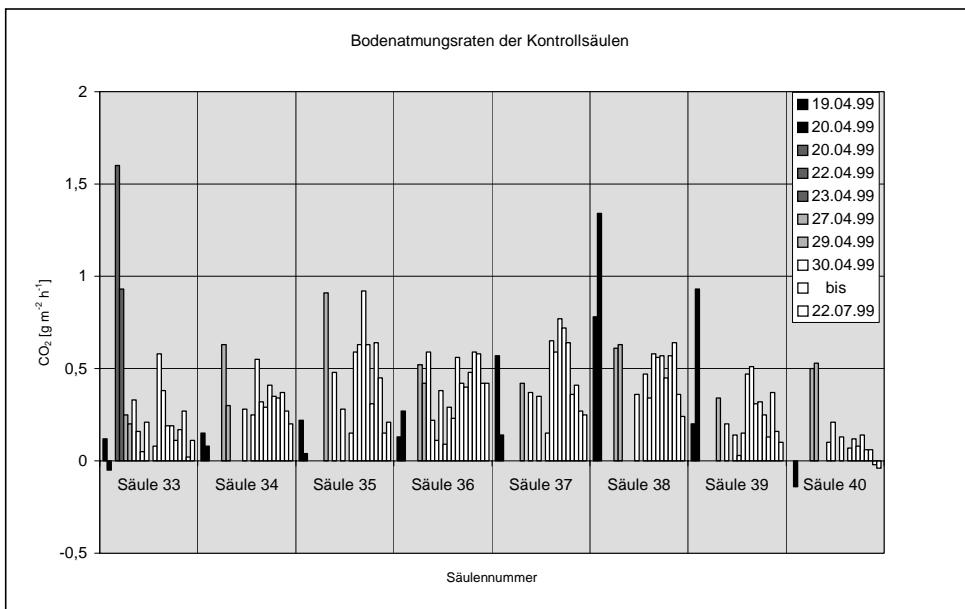


Abbildung 35 Bodenatmungsraten der Kontrollsäulen ohne Ernterückstände.
 Schwarz dargestellt sind die Messwerte, die vor Aufarbeitung der oberen Bodenkrume aufgenommen wurden. Dunkelgrau sind Messwerte nach erfolgter Auflockerung der Bodenkrume. Hellgrau Messwerte zum Zeitpunkt der Einarbeitung der Ernterückstände bei den anderen Versuchsvarianten. Bei den in weißer Farbe dargestellten Messwerten erfolgten die Messungen in den ersten drei Wochen zweimal, dann wöchentlich

Ergebnisse

Die Respirationsraten erreichten über den ganzen Messzeitraum, abgesehen von den Säulen 33 und 38, maximal einen Wert von $0,93 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. In der ersten Messphase wiesen die Bodensäulen 33 und 40 negative Atmungsraten auf.

Der Bodenauflockerung schloss sich ein Anstieg der CO_2 -Abgabe an, der zu dem Höchstwert von $1,6 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei dem Bodenkörper 33 führt. Es erfolgte bei fast allen Säulen (Ausnahme: 38) ein Abfall bis zur 3. Messwoche, gefolgt von einem Anstieg bis zur 6. Woche. Danach sanken alle Respirationsraten bis auf Werte um ca. $0,25 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ab. Bei der Säule 40 stellten sich wieder negative Bodenatmungsraten wie zu Versuchsbeginn ein.

4.1.2 DOC-Gehalt

Im Folgenden werden die DOC-Werte (Kap.8, Tabelle I) der Perkolate der Bodensäulen mit und ohne Ernterückstände, wie sie über einen Messzeitraum von 12 Wochen aufgenommen wurden, präsentiert. Die Messungen fanden einmal wöchentlich statt.

4.1.2.1 DOC-Gehalt im Perkolat der Bodensäulen mit Zuckerrübenzugabe

In Abbildung 36 sind die DOC-Messwerte im Perkolat der Bodensäulen mit Zuckerrübenzugabe dargestellt.

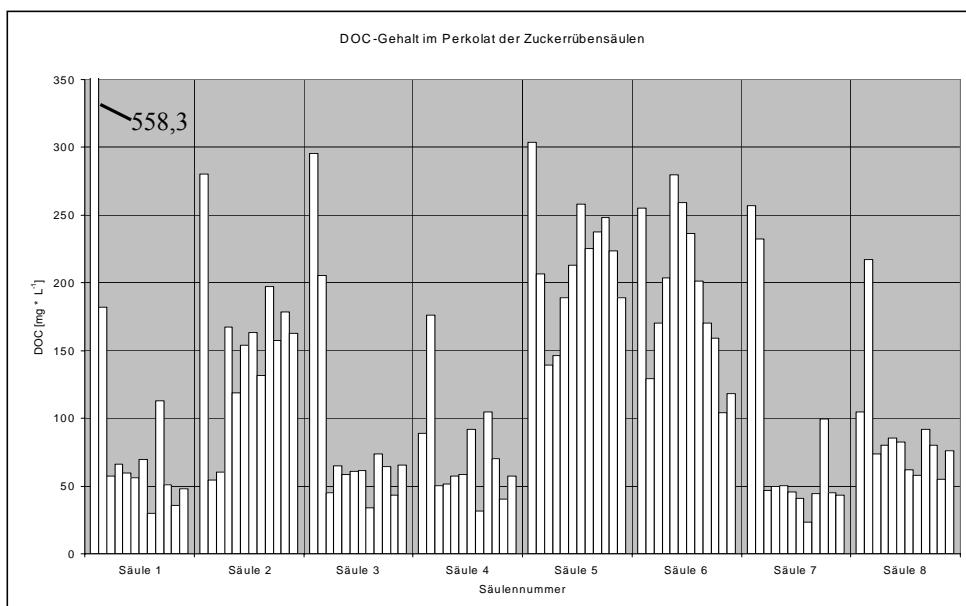


Abbildung 36 *DOC-Konzentrationen im Perkolat der Bodensäulen mit Zuckerrübenzugabe. Dargestellt ist der Konzentrationsverlauf über 12 Wochen. Jeder Balken pro Säule repräsentiert von links nach rechts eine Woche im Zeitraum vom 06.05.1999 – 22.07.1999*

In der ersten, bzw. zweiten Messwoche, kurz nach Einarbeitung der Zuckerrübenblätter am 27.04.1999, wiesen die Perkolate aller Bodensäulen sehr hohe DOC-Konzentrationen auf. In der ersten Woche zeigten die Bodensäulen 1, 2, 3, 5, 6 und 7 DOC-Konzentrationen von 254,9 mg C · L⁻¹ (Säule 6) bis zu 558,3 mg C · L⁻¹ (Säule 1, Wert aus graphischen Gründen nicht dargestellt, s. Anhang).

Bei den Sickerwässern der Bodensäulen Nr. 4 und Nr. 8 wurde die höchste DOC-Konzentration mit 176,4 bzw. 217,3 mg C · L⁻¹ erst in der zweiten Woche erreicht. Bis zur dritten Woche kam es zu einem rapiden Abfall der DOC-Werte bei allen Perkolaten, teilweise um bis zu 80 %. Nach der dritten Woche nahm die DOC-Konzentration nur noch sehr wenig ab und pendelte sich um 50 mg C · L⁻¹ ein. Eine Ausnahme hiervon stellten die Bodensäulen 2, 5 und

6 dar, bei denen sich die DOC-Konzentrationen im Bereich von $150 - 200 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ bewegten. Auffallend war der fast identische Verlauf der DOC-Konzentrationen bei den Säulen 5 und 6, die als einzige einen kontinuierlichen An- und Abstieg der DOC-Gehalte erkennen ließen.

4.1.2.2 DOC-Gehalte der Bodensäulen mit Rapsstrohzugabe

Die Bodensäulen mit Rapsstrohzugabe wiesen in den ersten zwei Messwochen relativ hohe DOC-Gehalte von $235,8 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ (Säule 15) bis zu $327,9 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ (Säule 11) auf (Abbildung 37). Die Bodensäule 14 zeigte als einzige während der gesamten zwölf Wochen keine auffälligen Schwankungen des DOC-Gehalts, der bei ca. $100 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ lag. Bodensäule 15 erreichte den höchsten Konzentrationswert mit $300,8 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ erst in der zweiten Woche. Ab der dritten Woche lagen die DOC-Werte bei allen Säulen dicht beieinander ($50 - 75 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$). Die Bodensäulen 9 und 12 fielen deutlich aus dem beschriebenen Rahmen. Bei der Bodensäule 9 betrug der durchschnittliche DOC-Gehalt im Perkolat $2500 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Bodensäule 12 brachte es immerhin noch auf $750 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese beiden Säulen nicht in Abbildung 37 abgebildet, werden aber in der Diskussion besondere Beachtung erfahren.

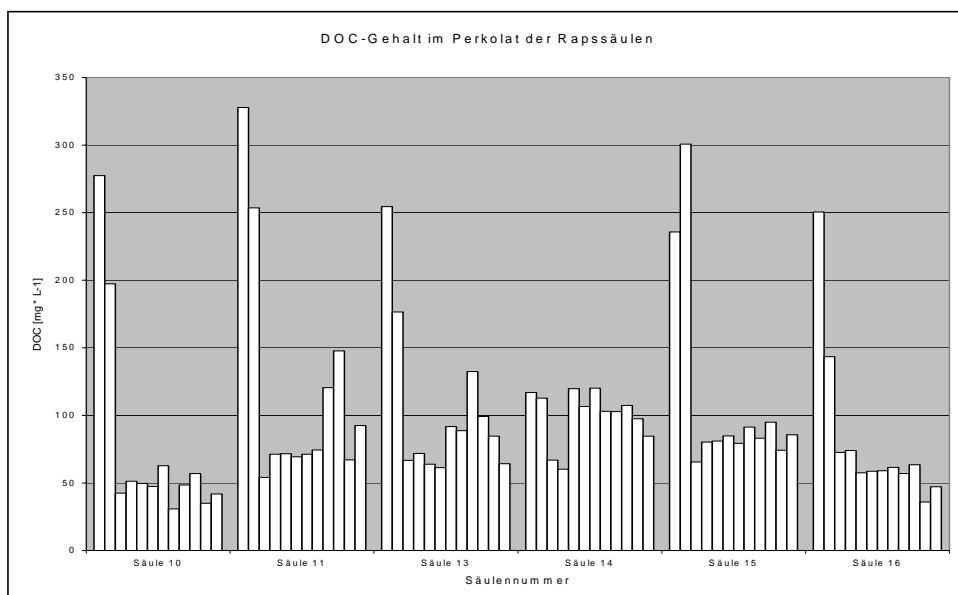


Abbildung 37 *DOC-Konzentrationen im Perkolat der Bodensäulen mit Rapsstrohzugabe. Dargestellt ist der Konzentrationsverlauf über 12 Wochen. Jeder Balken pro Säule repräsentiert von links nach rechts eine Woche im Zeitraum vom 06.05.1999 – 22.07.1999*

4.1.2.3 DOC-Gehalt der Bodensäulen mit Haferstrohzugabe

Bei den Bodensäulen mit eingearbeitetem Haferstroh (Abbildung 38) erhöhte sich von der ersten bis zur zweiten Messwoche die DOC-Konzentration bei dem Großteil der acht Monolithen. Nur bei den Säulen 18 und 23 wurde der maximale DOC-Austrag bereits in der ersten Messwoche beobachtet. Die Bodensäulen 22 und 24 zeigten bis zum Versuchsende eine aufsteigende Tendenz bezüglich des DOC-Gehalts. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Bodensäule 20 und 24 während des gesamten Zeitraums relativ wenig veränderten. Die Bodensäule 19 ist bei den Säulen mit Haferstrohzugabe besonders auffällig, da sie zum einen mit $309,8 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ die höchste DOC-Konzentration dieser Variante aufwies, zum anderen auch zum Versuchsende noch deutlich erhöhte DOC-Gehalte von ca. $120 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ im Perkolat registriert wurden.

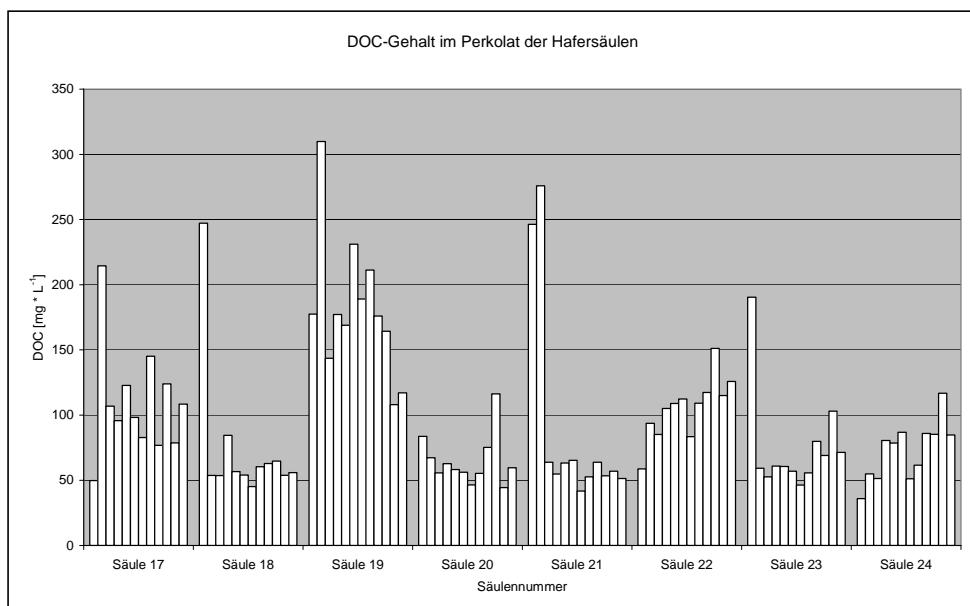


Abbildung 38 *DOC-Konzentrationen im Perkolat der Bodensäulen mit Haferstrohzugabe. Dargestellt ist der Konzentrationsverlauf über 12 Wochen. Jeder Balken pro Säule repräsentiert von links nach rechts eine Woche im Zeitraum vom 06.05.1999 – 22.07.1999*

4.1.2.4 DOC-Gehalt der Bodensäulen mit eingearbeitetem Maisstroh

Die Bodensäulen mit Maisstrohzugabe boten ein recht uneinheitliches Bild, wie Abbildung 39 deutlich macht. Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Ernterückständen war nur bei den Bodensäulen 25, 29 und 32 ein ausgeprägtes Maximum der DOC-Konzentrationen in der ersten, bzw. zweiten Messwoche zu erkennen. Von diesem Maximum aus verringerten sich die DOC-Gehalte rasch auf ca. $75 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$, abgesehen von zwei höheren Konzentrationen bei den Säulen 25 und 29 in der vorletzten, respektive drittletzten Woche.

Bei der Bodensäule 26 kletterten die DOC-Werte stetig von einem Ausgangswert von 27,21 auf 108,0 $\text{mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ in der 12. Woche. Ein kleiner Anstieg der DOC-Werte im Perkolat war bei der Säule 28 zur Mitte des Messzeitraums erkennbar. Ansonsten bewegten sich die DOC-Spenden im Perkolat dieser Säule auf einem hohen Niveau von ca. $100 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$. Ähnlich konstant präsentierte sich die Bodensäule 31, bei der die DOC-Konzentrationen nach einem erhöhten Beginn in der ersten zwei Wochen um ca. $75 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ pendelten.

Die Konzentrationen des gelösten organischen Kohlenstoffs in den Sickerwässern der Säulen 27 und 30 boten einen annähernd parallelen Verlauf mit einem Anstieg zu Versuchsbeginn, einem leichten Abfall während der Versuchsmitte, gefolgt von einem Anstieg zum Versuchsende. Die letzte Woche war durch einen erneuten starken Abfall der DOC-Abgabe geprägt.

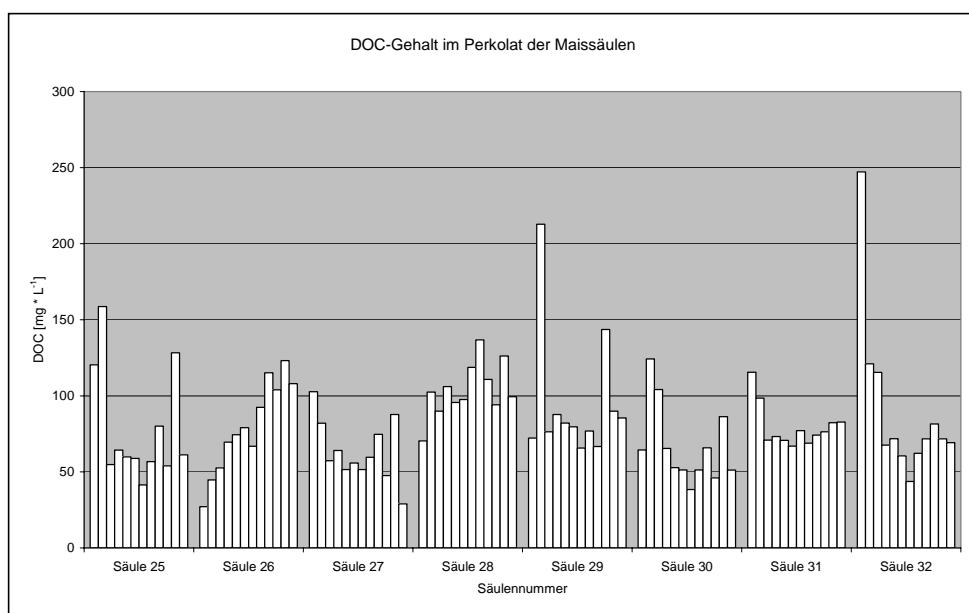


Abbildung 39 *DOC-Konzentrationen im Perkolat der Bodensäulen mit Maisstrohzugabe. Dargestellt ist der Konzentrationsverlauf über 12 Wochen. Jeder Balken pro Säule repräsentiert von links nach rechts eine Woche im Zeitraum vom 06.05.1999 – 22.07.1999*

4.1.2.5 DOC-Gehalt im Perkolat der Kontrollsäulen

Bei den Bodensäulen ohne Zugabe von Ernterückständen (Abbildung 40) war jeweils in der ersten oder zweiten Woche die höchste DOC-Konzentration zu beobachten. Abweichungen hiervon fanden sich nur bei Säule 36 (max. DOC-Konzentration von $152,3 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ in der 3. Woche). Nach den ersten Wochen sank bei allen Bodensäulen der DOC-Gehalt im Perkolat auf teilweise unter $50 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$.

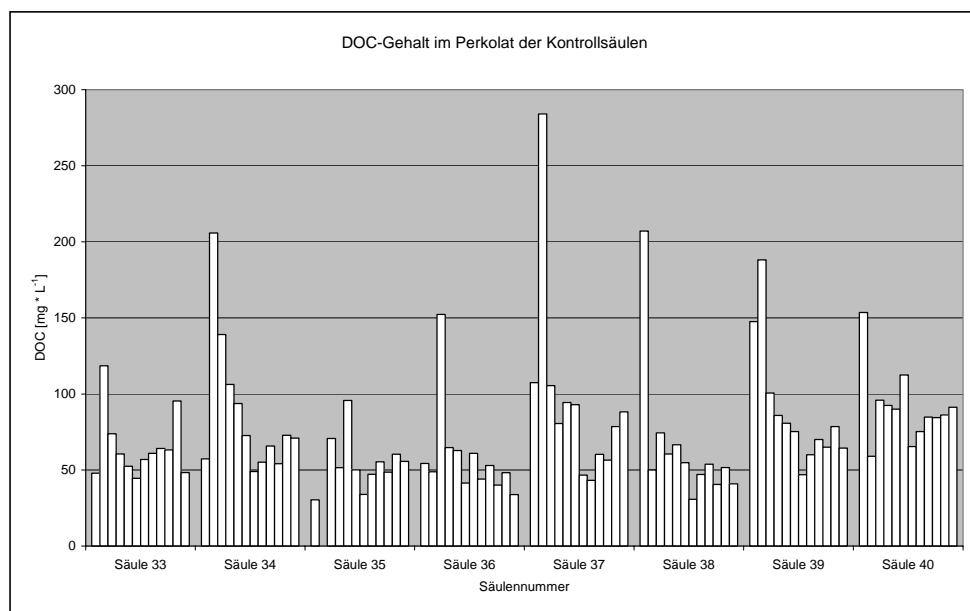


Abbildung 40 *DOC-Konzentrationen im Perkolat der Kontrollsäulene. Dargestellt ist der Konzentrationsverlauf über 12 Wochen. Jeder Balken pro Säule repräsentiert von links nach rechts eine Woche im Zeitraum vom 06.05.1999 – 22.07.1999*

4.1.3 Oberflächenspannung der Säulenperkolate an zwei ausgewählten Probenahmeterminen

Die Messungen der Oberflächenspannungen der Säulenperkolate wurden in den Sickerwasserproben des 10.06.1999 und des 24.06.1999, sieben bzw. acht Wochen nach Einarbeitung der Ernterückstände und kurz nach der Hälfte der angesprochenen zwölf Wochen, bestimmt.

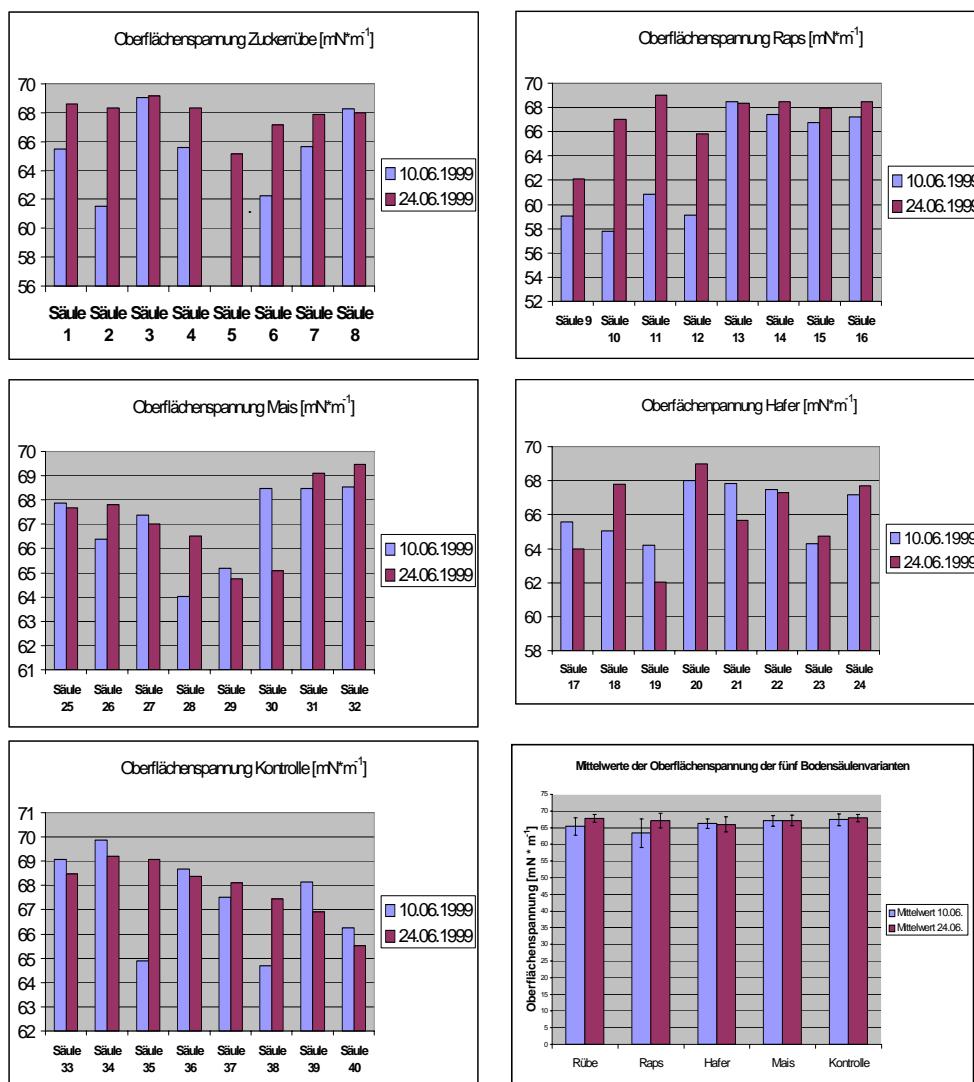


Abbildung 41 Oberflächenspannungen der unterschiedlichen Säulenperkolate zu den beiden Probenahmeterminen 10.06.99 und 24.06.1999

Aus Abbildung 41 ist zu entnehmen, dass sich die Oberflächenspannung der Säulenperkolate bei den Varianten mit Zuckerüben- bzw. Rapsstrohzugabe vom 10.06.99 bis zum 24.06.99 jeweils deutlich erhöhte. Besonders ausgeprägt trat dieser Effekt bei den Perkolaten der Säulen 9, 10, 11 und 12 zu Tage. Abweichungen von diesem Verhalten zeigten bei diesen beiden Säulenvarianten nur die Bodensäulen 8 und 13.

Bei den Sickerwasserspenden der Hafer- und Strohvarianten bot sich ein gemischtes Bild. Jeweils vier Bodensäulen zeigten vom 10.06.99 bis zum 24.06.99 einen leichten Anstieg der Oberflächenspannungen im Perkolat, jedoch demonstrierten die anderen vier Säulen das genau entgegengesetzte Bild. Die Kontrollversion ohne Ernterückstände wies bei den Säulen 35, 37 und 38 einen Anstieg der Oberflächenspannung vom ersten zum zweiten Messtermin auf.

Insgesamt deckten die Werte der Oberflächenspannungen einen Bereich von 57,78 (Säule 10, Raps) bis 69,88 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (Säule 34, Kontrolle) ab.

Die niedrigsten Oberflächenspannungen wurden zu diesen Zeitpunkten innerhalb der Raps-Perkolate erreicht. Hier lagen die gemessenen Werte am 10.06.99 bei den Säulen 9, 10 und 12 jeweils unter $60 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (s. Kap. 8, Tabelle V).

4.1.4 pH-Werte der Säulenperkolate

Die pH-Werte der Säulenperkolate im Zeitraum 06.05.99 – 22.07.99 sind jeweils als Mittelwerte von acht Säulen einer entsprechenden Variante dargestellt (s. Kap. 8, Tabelle III). Bei dieser Abbildung wurde auf die Mittelwerte zurückgegriffen, da die einzelnen pH-Werte innerhalb eines Ernterückstands bzw. der Kontrolle nicht stark differierten.

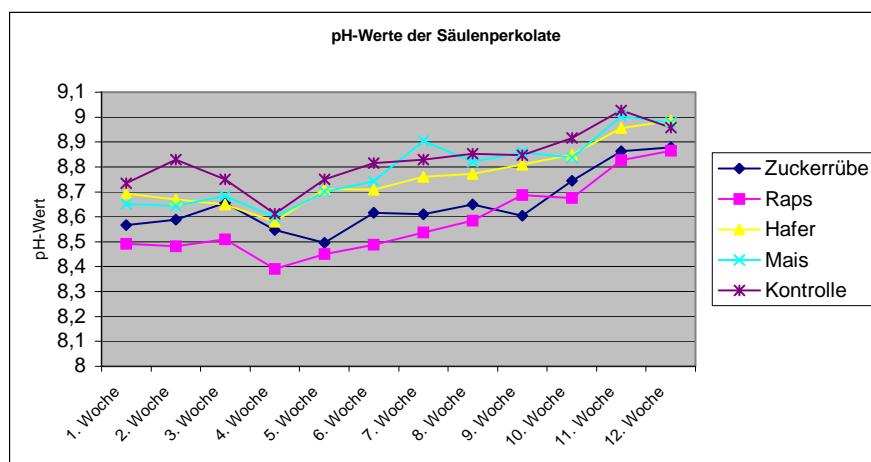


Abbildung 42 pH-Werte der Säulenperkolate über einen Zeitraum von zwölf Wochen.
Die abgebildeten Datenpunkte sind jeweils Mittelwerte aus Messungen von den acht Perkolaten der entsprechenden Variante

Aus Abbildung 42 wird ein Anstieg der pH-Werte über den Messzeitraum von zwölf Wochen erkennbar. Zu beachten ist, dass es sich, entsprechend der Definition des pH-Wertes, um eine logarithmische Darstellung handelt. Besonders ausgeprägt ist die Erhöhung des pH-Wertes bei den Perkolaten der Bodensäulen, in die Rapsstroh eingearbeitet wurde. Innerhalb der Rapsstrohperkolate waren es die Bodensäulen 9 und 12, die mit pH-Werten < 8 von allen 40 Bodensäulen die niedrigsten pH-Werte aufwiesen. Die Kontrollperkolate zeigten nur einen vergleichsweise geringen pH-Wert-Anstieg. Fast identische Daten zeigten Mais- und Hafersäulen, wohingegen die Zuckerrübenperkolate sich im Vergleich zu den zwei vorher genannten Varianten noch deutlicher steigerten.

4.1.5 Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte von zehn ausgewählten Bodensäulen

In den folgenden Abbildungen werden die C- und C_{org}-Gehalte sowie die C/N-Verhältnisse der zehn Bodensäulen präsentiert, die zwölf Wochen nach der Einarbeitung der Ernterückstände aus dem Versuch genommen und in einzelne Abschnitte segmentiert wurden (s. Kap. 8, Tabelle IX).

Abbildung 43 gibt einen Überblick über den Gesamtkohlenstoffgehalt in den einzelnen Bodentiefen. Bei jeder Variante handelt es sich um Mittelwerte aus zwei Bodensäulen. Die genauen Daten sind im Anhang zu finden.

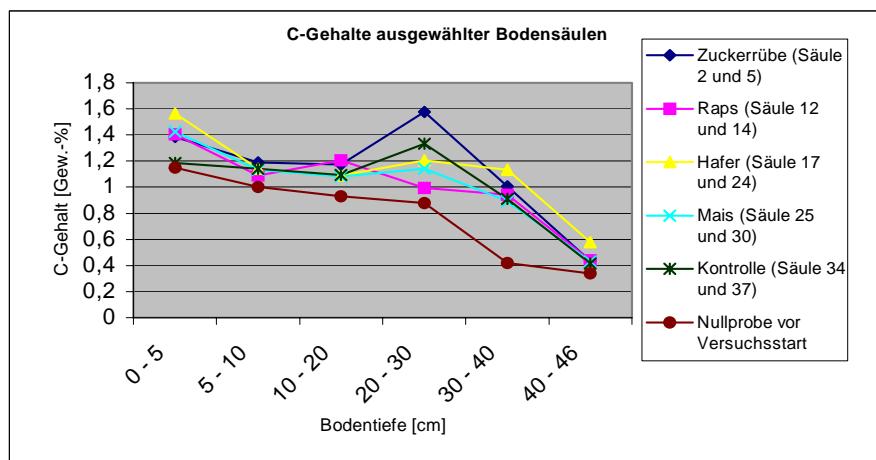


Abbildung 43 Kohlenstoffgehalte ausgewählter Bodensäulen zwölf Wochen nach Einarbeitung der Ernterückstände

Deutlich zu erkennen ist der im Vergleich zur Kontrollvariante, respektive einer Nullprobe vor Versuchsstart, erhöhte Kohlenstoffgehalt in der ersten Bodenschicht der Bodensäulen, denen Ernterückständen zugegeben wurden. Besonders ausgeprägt war dieser Effekt bei den beiden Bodensäulen mit Haferstrohzugabe. Der Kohlenstoffgehalt nahm bei allen Bodensäulen zu tieferen Bodenschichten hin ab. Bis auf die Nullprobe vor Versuchsbeginn

sowie die Rapsvariante zeigten alle anderen Bodensäulen einen schwachen bis sehr stark ausgeprägten (Zuckerrübe) Anstieg des Gesamtkohlenstoffgehalts in der Bodenschicht 20 – 30 cm. Wie Abbildung 44 wiedergibt, stellte sich der Verlauf der Gehalte an organischem Kohlenstoff C_{org} ähnlich dar.

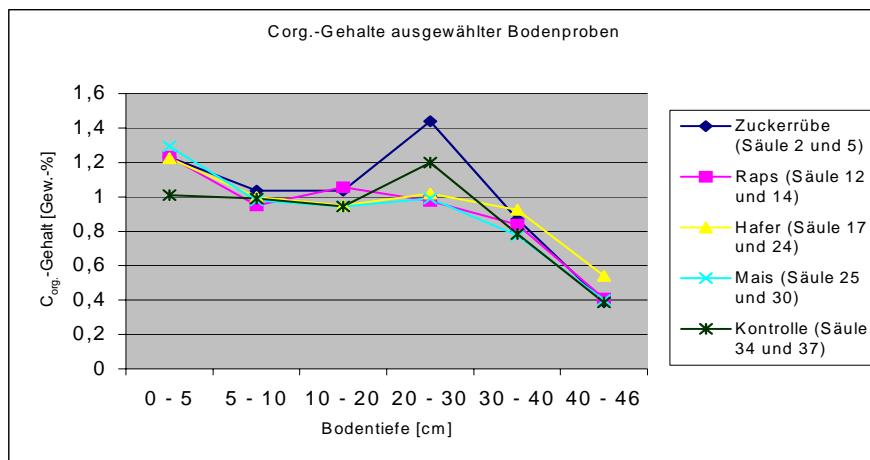


Abbildung 44 Gehalte an organischem Kohlenstoff ausgewählter Bodensäulen zwölf Wochen nach Einarbeitung der Ernterückstände

Abbildung 45 zeigt die Kohlenstoff-Stickstoffverhältnisse der zehn ausgewählten Bodensäulen. Allen Bodensäulen gemein war, dass die C/N-Verhältnisse zu tieferen Bodenschichten hin enger wurden.

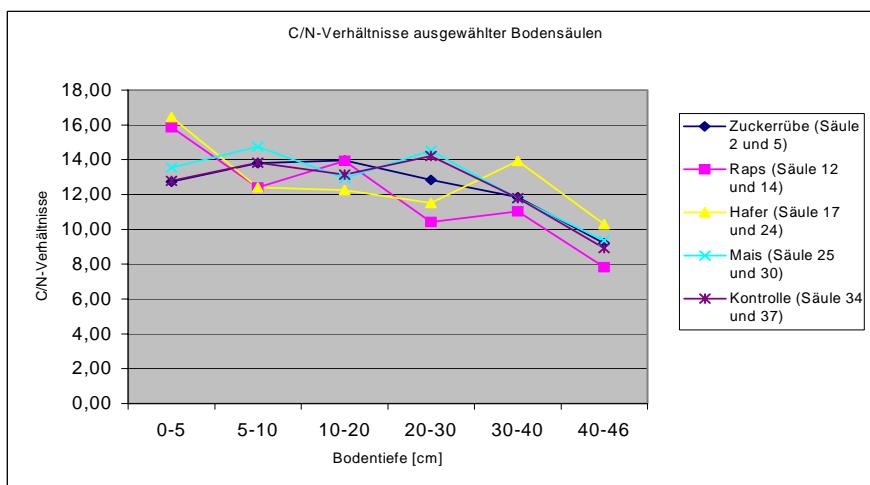


Abbildung 45 C/N-Verhältnisse ausgewählter Bodensäulen zwölf Wochen nach Einarbeitung der Ernterückstände

4.2 Ergebnisse der mit ^{14}C -Benzo[*a*]pyren (BaP) dotierten Bodensäulen

4.2.1 Kohlenstoff und Stickstoffgehalt in den Benzo[*a*]pyren-Säulen zu Versuchsende

Im Folgenden werden die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der BaP-Bodensäulen unter Zugeabe von Ernterückständen im Vergleich zur Kontrollvariante präsentiert, wie sie sich zum Versuchsende (=Segmentierung der Bodensäulen) darstellten. Die Segmentierung der Bodensäulen erfolgte 15 Monate nach Einarbeitung der Ernterückstände.

4.2.1.1 Kohlenstoffgehalte der Benzo[*a*]pyren-Säulen

Die dargestellten Kohlenstoffgehalte sind jeweils Mittelwerte aus den verbliebenen Bodensäulen. Gezeigt werden nur die Werte für die obersten zehn Zentimeter, da auch nur diese für eine Verlagerung des Benzo[*a*]pyren von Interesse sind (s. Kapitel 1.2.5)

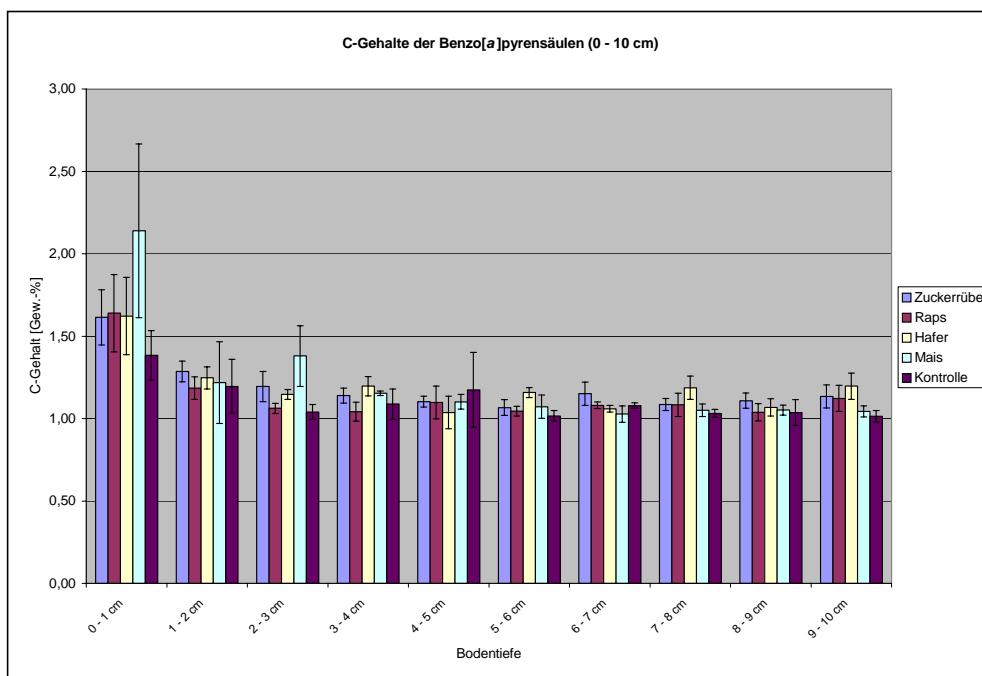


Abbildung 46 C-Gehalte der Benzo[*a*]pyren-Säulen in den obersten 10 cm nach einer Versuchsdauer von 15 Monaten

Aus Abbildung 46 kann entnommen werden, dass die Bodensäulen der Variante mit Maisstroh die höchsten C-Gehalte aufwiesen. Besonders augenfällig wird dies bei Betrachtung des ersten Bodenabschnitts 0 – 1 cm mit einem C-Gehalt von 2,14 Gew.-% C. Die Bodensäulen die Raps-, Hafer oder Zuckerrübenstroh erhielten, zeigten im ersten Abschnitt annähernd ähnliche C-Gehalte von 1,61 – 1,64 Gew.-%, die deutlich unter denen der Maisvariante lagen. Die Kontrollsäulen ohne Strohzugabe hatten im ersten Abschnitt mit 1,39 Gew.-% die

Ergebnisse

deutlich niedrigsten C-Gehalte. Mit zunehmender Bodentiefe glichen sich die C-Gehalte der unterschiedlichen Varianten zunehmend an, wobei die Hafervariante fast durchgehend die höchsten C-Gehalte zeigte. Allen Bodensäulen gemeinsam war eine Abnahme der C-Gehalte mit zunehmender Bodentiefe in der 0 – 10 cm Schicht.

Abbildung 47 gibt den Gehalt an organischem Kohlenstoff C_{org} in den Benzo[a]pyren-Säulen wieder, wobei ebenfalls ein Abfall der C_{org} -Gehalte zu tieferen Bodenschichten hin festzustellen war. Auffällig war jedoch, dass der C_{org} -Gehalt in der ersten Bodenschicht nicht dem Verlauf der C-Gehalte folgte. Der C_{org} -Gehalt stieg in der Tiefe 0 – 1 cm bei den Varianten mit Ernterückständen über 1,41 Gew.-% bei der Zuckerrüben-, 1,48 Gew.-% bei der Raps-, 1,52 Gew.-% bei der Hafer- bis zu 1,95 Gew.-% bei der Maisvariante. Wiederum fielen die Kontrollsäulen dagegen deutlich ab (1,25 Gew.-% C_{org} ; 0 – 1 cm).

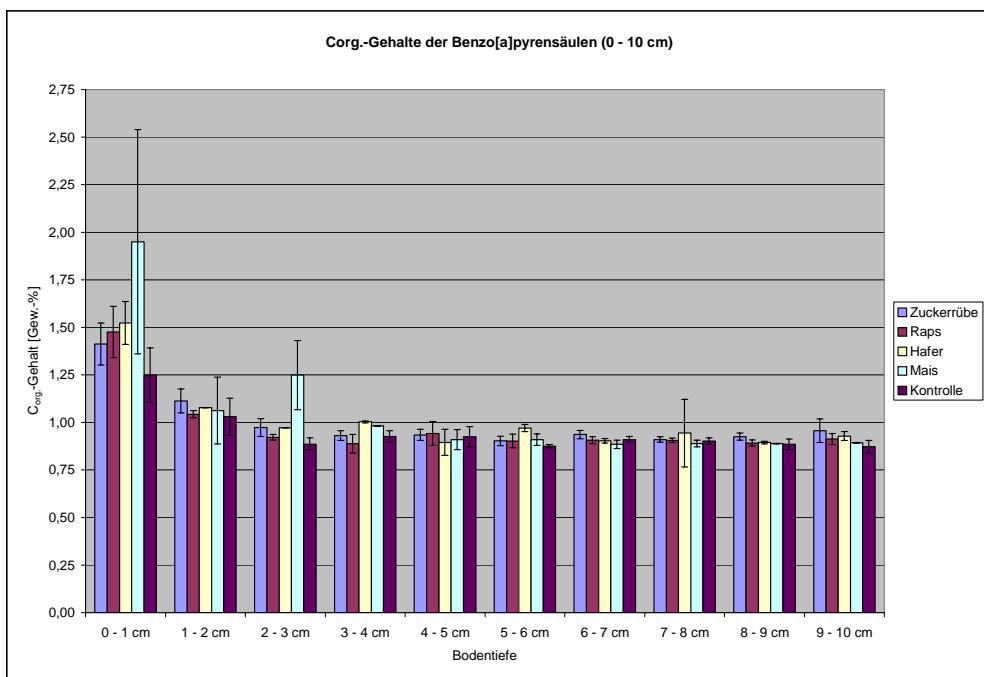


Abbildung 47 C_{org} -Gehalte der Benzo[a]pyren-Säulen in den obersten 10 cm nach einer Versuchsdauer von 15 Monaten

In den tieferen Bodenschichten pendelten sich die C_{org} -Gehalte sehr schnell auf einem Niveau von ca. 0,9 Gew.-% ein. Ausnahmen hiervon bildeten bei allen Bodensäulen die Bodenschicht 1 – 2 cm, sowie bei den Maisbodensäulen in der Bodenschicht 2 – 3 cm. Hier lag der C_{org} -Gehalt mit 1,25 Gew.-% relativ hoch und folgte dem hohen Gesamtkohlenstoffgehalt dieser Variante in dieser Bodenschicht.

4.2.1.2 Stickstoffgehalte der Benzo[a]pyren-Säulen

In Abbildung 48 sind die Stickstoffgehalte der Benzo[a]pyren-Säulen abgebildet.

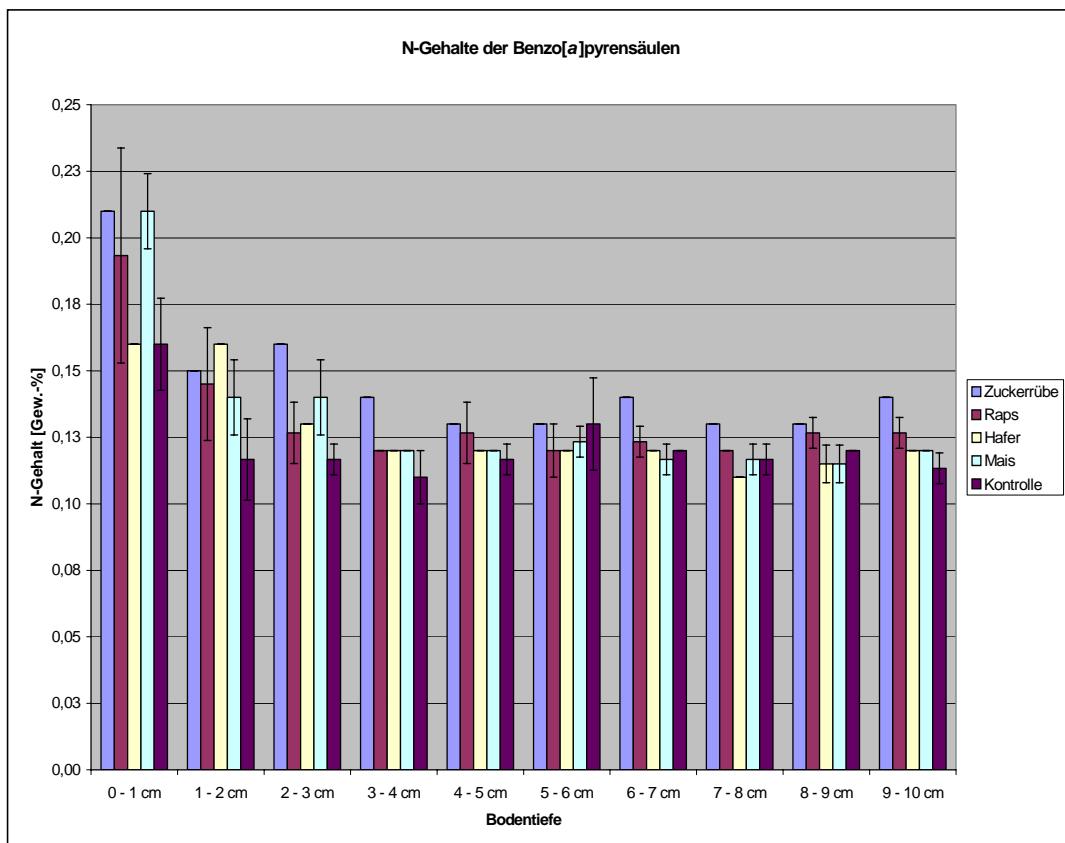


Abbildung 48 N-Gehalte der Benzo[a]pyren-Säulen in den obersten 10 cm nach einer Versuchsdauer von 15 Monaten

Auffällig ist bei den Stickstoffgehalten, dass bis auf den Bodenabschnitt 1 – 2 cm immer die Zuckerrüben den höchsten N-Gehalt aufwiesen.

Im ersten Bodenabschnitt 0 – 1 cm lagen die N-Gehalte der Zuckerrübenvariante mit 0,21 Gew.-% gleichauf mit denen der Maisvariante. Die Rapsvariante enthielt in dieser Schicht 0,19 Gew.-% Stickstoff, Hafer- und Kontrollvariante jeweils 0,16 Gew.-% Stickstoff. Zu tieferen Bodenschichten hin nahm der Stickstoffgehalt bei allen Bodensäulen ab. Die Hafervariante zeigte diesen Abfall erst im dritten Bodenabschnitt 2 – 3 cm.

4.2.2 Mikrobielle Aktivität in den Benzo[a]pyren-Säulen: DMSO-Reduktaseraten

Direkt nach der Segmentierung der Benzo[a]pyren-Säulen wurde mit der Bestimmung der DMSO-Reduktaseraten dieser Bodensäulen begonnen. Die DMSO-Reduktaseraten wurden jeweils über die gesamte Bodentiefe in den verbliebenen drei Bodensäulen jeder Variante bestimmt.

In Abbildung 59 wird der Verlauf der DMSO-Reduktaseraten von den oberen zu tieferen Bodenschichten hin gezeigt.

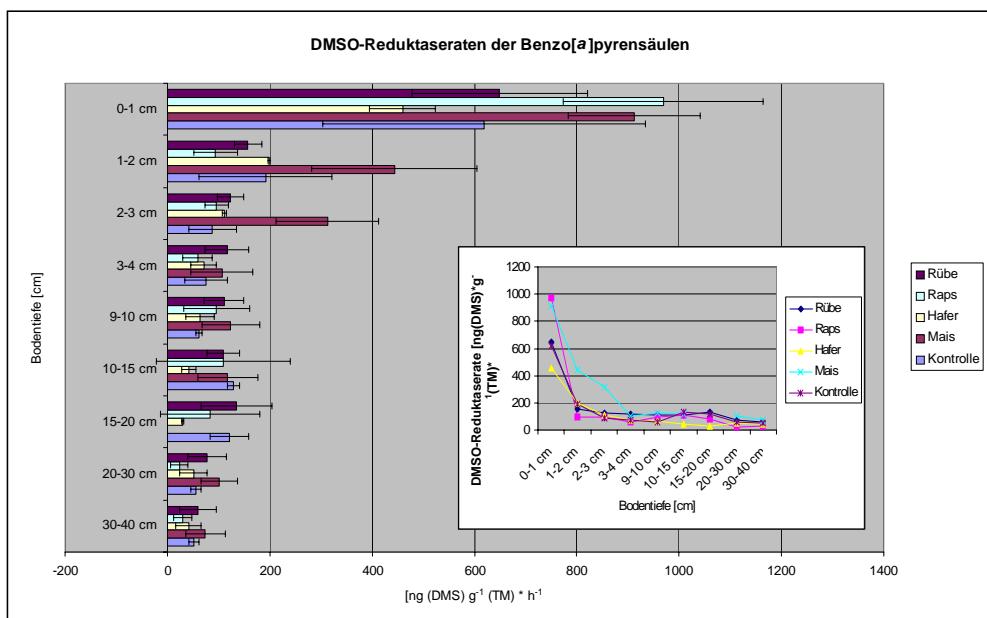


Abbildung 49 DMSO-Reduktaseraten der Benzo[a]pyren-Bodensäulen in den verschiedenen Bodentiefen. Pro Variante sind Mittelwerte aus drei Bodensäulen à 5 Einzelmessungen dargestellt. Die kleine Grafik dient zur besseren Verdeutlichung des Verlaufs in den einzelnen Varianten

Deutlich ins Auge fallen die in der ersten Bodenschicht, im Vergleich zu den folgenden Bodenabschnitten, stark erhöhten Werte der DMSO-Reduktaseraten. Hier wurden von $460 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} \text{ (TM) · h}^{-1}$ in der Rapsvariante, über $619 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} \text{ (TM) · h}^{-1}$ in den Kontrollsäulen und $650 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} \text{ (TM) · h}^{-1}$ in den Zuckerrübensäulen, Spitzenwerte von 912 (Mais) bzw. $970 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} \text{ (TM) · h}^{-1}$ bei den Rapsbodensäulen erreicht. Die DMSO-Reduktaseraten fielen in der zweiten Bodenschicht (1-2 cm) bei allen Varianten rapide ab. Bei den Zuckerrüben-, Raps-, Hafer- und Kontrollsäulen lagen die Reduktaseraten unter $200 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} \text{ (TM) · h}^{-1}$. Die Rapssäulen erreichten nur noch $94 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} \text{ (TM) · h}^{-1}$. Als einzige verhielten sich die Maissäulen im Vergleich zu den anderen Bodensäulen gegensätzlich. Hier wurden auch in der zweiten Bodenschicht noch Reduktaseraten

Ergebnisse

von mehr als $440 \text{ ng (DMS) } \cdot \text{g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$ erreicht. Auch in dem Bodenabschnitt 2 – 3 cm lag die Maisstrohvariante mit über $310 \text{ ng (DMS) } \cdot \text{g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$ deutlich vor allen anderen Bodensäulen, die hier alle um die $100 \text{ ng (DMS) } \cdot \text{g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$ erzielten. Ab der vierten Bodenschicht glichen sich alle Varianten sehr stark an, um zum tiefsten Punkt der Bodensäule hin auf Werte von 30 (Raps) bis 73 $\text{ng (DMS) } \cdot \text{g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$ in den Maissäulen abzufallen.

4.2.3 Mineralisierung von Benzo[a]pyren

Die Benzo[a]pyren-Bodensäulen waren wie in Kapitel 3.6.5 beschrieben mit CO₂-Fallen ausgerüstet, um eventuelle entstehende Mineralisierungsprodukte des ¹⁴C-Benzo[a]pyren aufzufangen. Über die gesamte Versuchsdauer konnte keinerlei Radioaktivität in den CO₂-Fallen nachgewiesen werden.

4.2.4 Verlagerung von Benzo[a]pyren bzw. Stoffäquivalenten ins Perkolat

Beabsichtigt war eine wöchentliche Beregnung der Benzo[a]pyren-Bodensäulen mit 16 mm (= 500 mL) Regenwasser. Diese Beregnungsintensität war jedoch nicht einzuhalten, da es aufgrund der, durch die Abdeckung der Bodensäulen (CO₂-Fallen) bedingten, fehlenden Verdunstung sonst zu einem Wasserstau auf der Säulenoberfläche gekommen wäre. Die Bodensäulen wurden aus diesem Grund der jeweiligen Bodenfeuchtesituation entsprechend angepasst beregnet. Dies führt zu Zwischenräumen größer als eine Woche zwischen den einzelnen Beregnungszeitpunkten. Teilweise wurde daher das Beregnungsvolumen auf 9,6 mm (300 mL) pro Woche abgesenkt. Abbildung 50 zeigt den Verlauf der Sickerwasserspenden über den Versuchszeitraum von 8 Monaten.

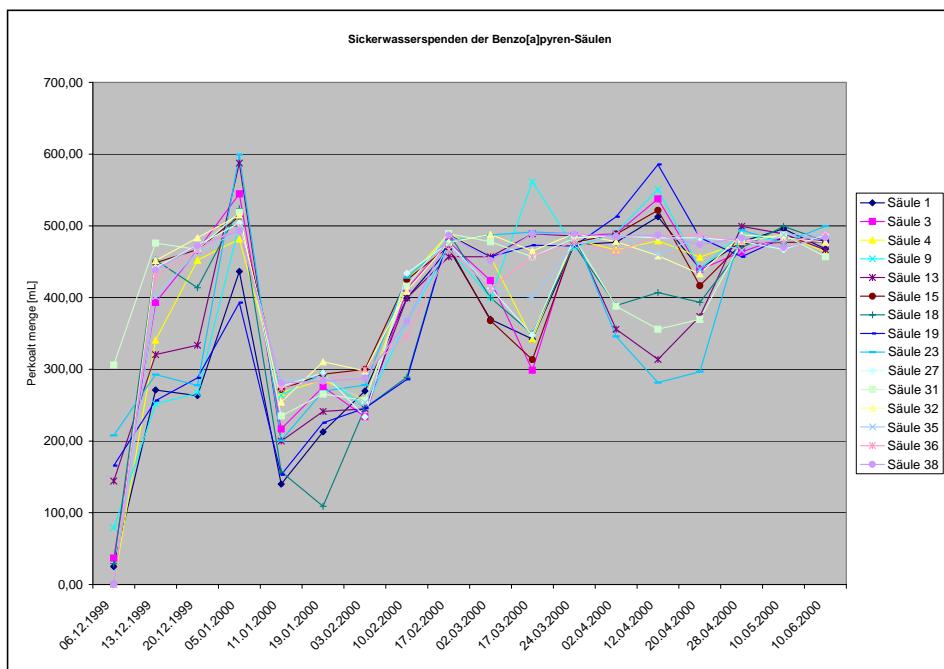


Abbildung 50 Sickerwasserspenden der Benzo[a]pyren-Säulen über einen Zeitraum von 8 Monaten nach Applikation des Benzo[a]pyren. Beregnet wurde jeweils mit 16 mm Regenwasser. Ausnahmen waren der 05.01.00, 11.01.00 und 19.01.00 mit jeweils 9,6 mm Regenwasser.

Ergebnisse

In Abbildung 51 werden die Konzentrationen der Stoffäquivalente im Perkolat der Benzo[a]pyren-Säulen gezeigt. Die Konzentrationen werden als Prozent der applizierten Radioaktivität (AR) pro Milliliter angegeben [% · mL⁻¹].

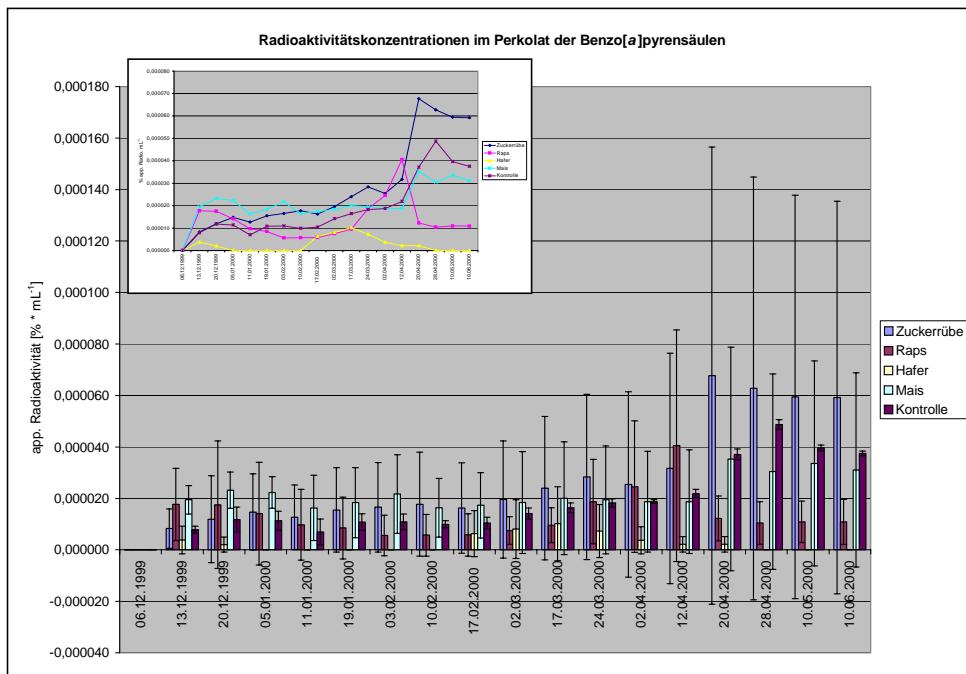


Abbildung 51 Radioaktivitätskonzentrationen im Perkolat der Benzo[a]pyren-bodensäulen, in % der applizierten Radioaktivität pro mL Perkolat angegeben (100 % = 0,1756 mg Benzo[a]pyren). Mittelwerte von jeweils drei Bodensäulen mit zugehörigen Standardabweichungen. Die kleine Grafik gibt den Verlauf der Mittelwerte ohne Standardabweichungen wieder.

Wie aus der Abbildung und den entsprechenden Standardabweichungen innerhalb der jeweiligen drei Bodensäulen einer Variante leicht erkennbar wird, erscheint eine Mittelwertbildung wenig sinnvoll. Einige Bodensäulen innerhalb einer Variante lieferten über den gesamten Zeitraum von 8 Monaten überhaupt keinen, oder einen sehr unregelmäßigen Austrag von Benzo[a]pyren ins Perkolat. Aus diesem Grund werden in den folgenden Abbildungen die Radioaktivitätskonzentrationen im Perkolat der einzelnen Bodensäulen präsentiert.

4.2.4.1 Verlagerung von Benzo[*a*]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Zuckerrübensäulen

Abbildung 52 gibt die Konzentrationen des ^{14}C -Kohlenstoff im Perkolat der Bodensäulen mit Zuckerrübenzusatz wieder.

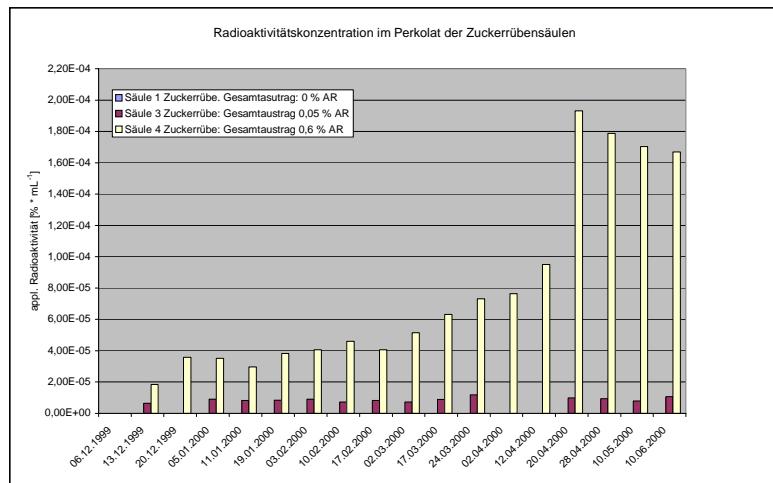


Abbildung 52 Verlagerung von ^{14}C -Kohlenstoff aus Benzo[*a*]pyren ins Perkolat der Zuckerrübensäulen

Alle drei Bodensäulen wiesen am 06.12.1999, 13 Tage nach Einarbeitung der Ernterückstände und 9 Tage nach der ersten Beregnung noch keine Radioaktivität im Perkolat auf. Zu erkennen ist, dass die Bodensäule 1 vom 06.12.1999 bis zum letzten Messtermin kurz vor der Segmentierung der Bodensäulen keinen Radioaktivitätsaustausch ins Perkolat zeigte. Die Bodensäule 3 lieferte bis auf drei Ausnahmen (20.12.99; 02.04.00; 12.04.00) ab dem 13.12.1999 Radioaktivitätskonzentrationen im Perkolat, die jeweils knapp über der Nachweisgrenze von $5,83 \cdot 10^{-6} \text{ %} \cdot \text{mL}^{-1}$ der applizierten Radioaktivität lagen. Wesentlich höher im Vergleich hierzu lagen die Radioaktivitätskonzentrationen im Perkolat der Bodensäule 4. Hier steigerten sich die Konzentrationen kontinuierlich von $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ im Perkolat des 13.12.1999 bis hin zu dem Höchstwert von $1,93 \cdot 10^{-4} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ nach 5,5 Monaten am 20.04.2000. Nach dem 20.04.2000 nahmen die Konzentrationen im Perkolat wieder leicht ab, um am letzten Messtermin (am 10.06.2000) $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ im Perkolat aufzuweisen.

4.2.4.2 Verlagerung von Benzo[a]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Rapssäulen

In der folgenden Abbildung 55 werden die Konzentrationswerte an applizierter Radioaktivität im Perkolat der Rapssäulen gezeigt.

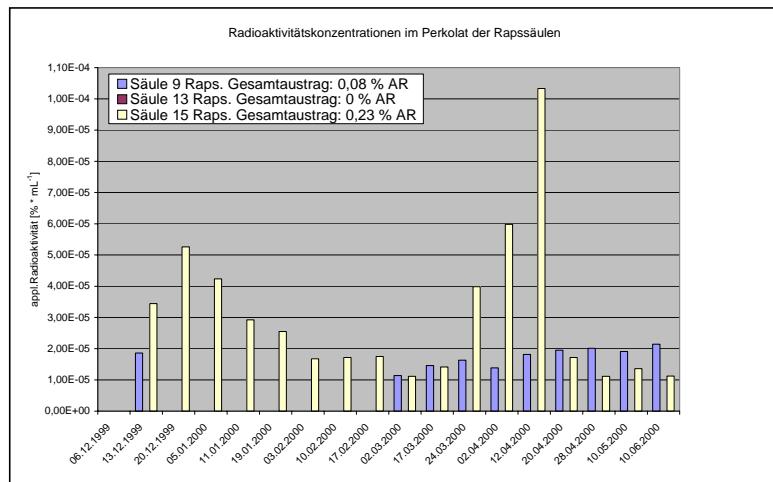


Abbildung 53 Verlagerung von Benzo[a]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Rapssäulen

Bei dieser Strohvariante war bei der Bodensäule 13 über den gesamten Messzeitraum keine Radioaktivität im Perkolat festzustellen. Die Bodensäule 9 lieferte am 13.12.1999 einen Austrag von $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ im Perkolat. Erst am 02.03.2000 konnte hier erneut Radioaktivität im Perkolat gemessen werden. Von diesem Datum steigerte sich der Radioaktivitätsaustrag von $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ auf $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ zum Versuchsende. Die Bodensäule 15 zeigte einen wellenförmigen Verlauf der Radioaktivitätskonzentrationen. Vom 13.12.2000 bis zum 20.12.2000 stiegen die Konzentrationswerte auf $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$, um bis zum 10.02.2000 wieder auf $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ abzusinken. Bis zum 20.04.2000 wurde ein neues Maximum von $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ erreicht, um bis zum Versuchsende auf $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ abzufallen.

4.2.4.3 Verlagerung von Benzo[*a*]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Hafersäulen

Abbildung 54 gibt die Radioaktivitätskonzentrationen im Perkolat der Hafersäulen wieder. Hier trat der Extremfall auf, dass zwei Säulen keinen (Säule 23) bzw. nur zu einem Messtermin (Säule 19) einen Austrag von Radioaktivität ins Perkolat aufwiesen.

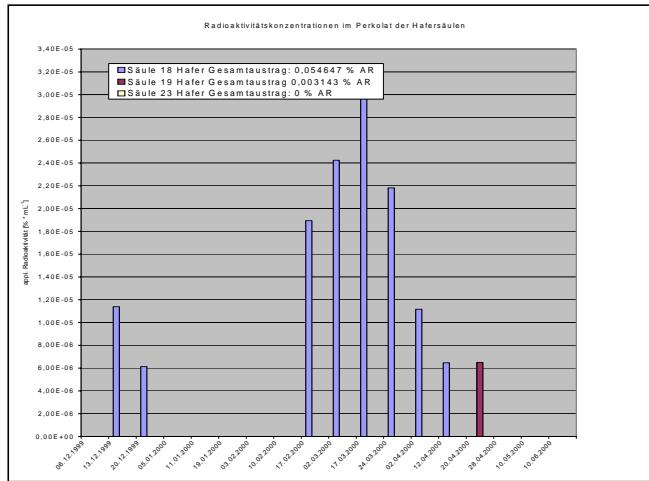


Abbildung 54 Verlagerung von Benzo[*a*]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Hafersäulen

Bodensäule 18 brachte es am 13.12. und 20.12.2000 auf $1,1 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-6}$ % AR · mL⁻¹. Erst am 17.02.2000 konnte mit $1,9 \cdot 10^{-5}$ % AR · mL⁻¹ erneut Radioaktivität im Perkolat gemessen werden. Am 20.04.2000 wurde der Höchstwert mit $3,05 \cdot 10^{-5}$ % AR · mL⁻¹ erreicht, um bis zum 12.04.2000 wieder auf $6 \cdot 10^{-6}$ % AR · mL⁻¹ abzufallen.

4.2.4.4 Verlagerung von Benzo[a]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Maissäulen

Abbildung 55 zeigt die Verlagerung von Benzo[a]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Maissäulen.

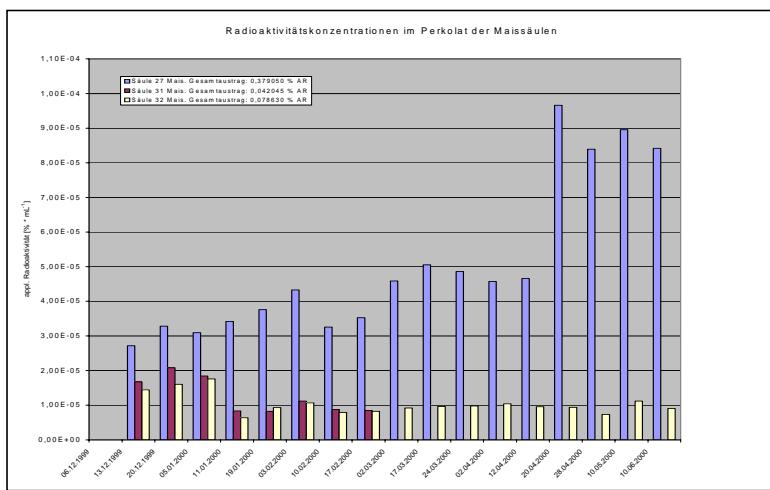


Abbildung 55 Verlagerung von Benzo[a]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Maissäulen

Bei diesen Bodensäulen fand bei der Säule 27 die stärkste Verlagerung von Radioaktivität statt. Bei dieser Bodensäule ist ein ähnlich wellenförmiger Verlauf der Konzentrationswerte wie bei der Rapssäule 15 zu erkennen. Die Konzentrationswerte stiegen vom 13.12.1999 von $2,7 \cdot 10^{-5}$ bis zum 03.02.2000 auf $4,3 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ an, um nach einem kurzen Abfall auf das Maximum von $9,7 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ am 20.04.2000 anzusteigen. An den letzten drei Messterminen fielen die Werte dann wieder leicht bis auf $8,4 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ ab.

Bodensäule 31 wies nur vom 13.12.1999 bis zum 17.02.2000 messbare Radioaktivitätskonzentrationen im Perkolat auf. Hier schwankten die Werte zwischen dem Höchstwert von $2,1 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ am 20.12.1999 und dem Tiefstwert von $8,0 \cdot 10^{-6} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ am 17.02.2000. Bodensäule 32 verhielt sich annähernd parallel zur Bodensäule 31. Hier waren jedoch auch noch nach dem 17.02.2000 Radioaktivitätskonzentrationen von bis zu $1,1 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ zu detektieren. Das Maximum wurde bei dieser Säule am 05.01.2000 mit $1,8 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ erreicht.

4.2.4.5 Verlagerung von Benzo[*a*]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Kontrollsäulen

In Abbildung 56 werden die Ergebnisse der Kontrollsäulen bezüglich des Austrags von Radioaktivität ins Perkolat präsentiert.

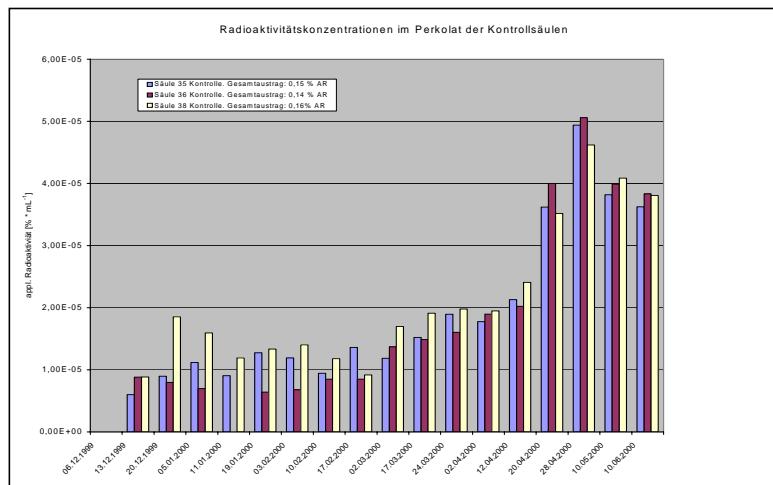


Abbildung 56 Verlagerung von Benzo[*a*]pyren-Äquivalenten ins Perkolat der Kontrollsäulen

Die Kontrollsäulen waren von allen Varianten die einzigen Säulen, die jeweils fast den gleichen Gesamtaustrag von Radioaktivität ins Perkolat lieferten. Bei allen Säulen konnte, mit einer Ausnahme (Säule 36, 11.01.2000), zu jedem Zeitpunkt Radioaktivität im Sickerwasser nachgewiesen werden. Die Werte an $\% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ steigerten sich vom ersten Messzeitpunkt am 13.12.1999 von $6,0 \cdot 10^{-6} - 9,0 \cdot 10^{-6} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ bis zum Maximum am 28.04.2000 mit $4,9 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ (Säule 35), $5,1 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ (Säule 36) und $4,6 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ bei Bodensäule 38. Danach fielen die Messwerte bei allen drei Säulen bis zum 10.06.2000 wieder auf Werte um $3,8 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ ab.

4.2.5 Verteilung der verbliebenen Radioaktivität der Benzo[a]pyren-Säulen in den einzelnen Bodenschichten

Die Benzo[a]pyren-Bodensäulen wurden, wie bereits beschrieben (Kap. 3.6.6.), in einzelne Bodenschichten segmentiert. In den jeweiligen Bodenschichten wurde die Menge der verbliebenen Radioaktivität bestimmt und auf den Anteil an der applizierten Gesamtradioaktivität umgerechnet. In den folgenden Abbildungen werden jeweils nur die ersten zehn Zentimeter jeder Bodensäule präsentiert, da in tieferen Bodenschichten keine Radioaktivität mehr nachweisbar war.

In der folgenden Abbildung 57 sind die Mittelwerte der Radioaktivitätskonzentrationen von jeweils drei Bodensäulen pro Variante in Prozent der applizierten Radioaktivität wiedergegeben.

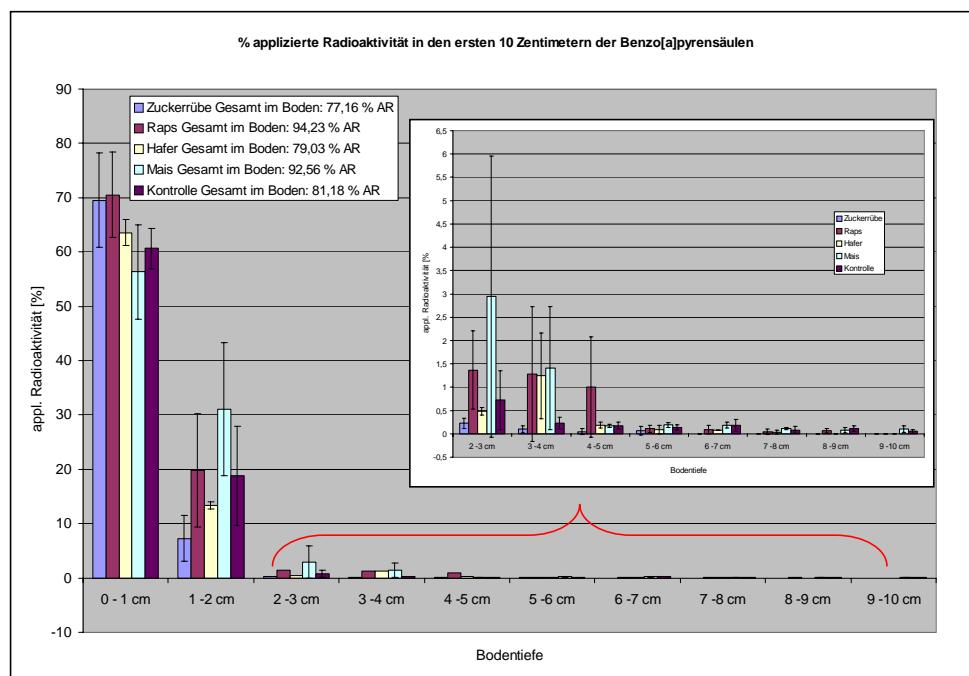


Abbildung 57 Prozent der applizierten Radioaktivität in den ersten 10 Zentimetern der Benzo[a]pyren-Bodensäule, Mittelwerte aus jeweils drei Bodensäulen mit den zugehörigen Standardabweichungen. Die kleine Abbildung gibt die Bodenschichten 2- 10 cm wieder

Sehr deutlich ist zu erkennen, dass der Großteil der applizierten Radioaktivität in den ersten zwei Zentimetern der einzelnen Bodensäulen gefunden wurde. In der ersten Bodenschicht 0 – 1 cm erstreckten sich die Prozentzahlen an applizierter Radioaktivität von 56,3 % (Mais), über 60,7 % und 63,5 % (Kontrolle, Hafer) bis hin zu 70,5 % bei den Rapsäulen und 70,5 % bei den Rapsäulen. In der zweiten Bodenschicht 1 – 2 cm sanken die

Ergebnisse

Radioaktivitätskonzentrationen drastisch ab. Mit 7,2 % der applizierten Radioaktivität wurden bei den Zuckerrübensäulen die niedrigsten Werte gemessen. In dieser Schicht hatten die Hafersäulen einen Anteil von 13,34 % AR, die Kontroll- und Rapssäulen von ca. 19,2 % und die Maissäulen von 31,3 % AR der applizierten Radioaktivität. In den folgenden zwei Bodenschichten bis zu einer Tiefe von 4 cm wiesen jeweils die Maissäulen die höchsten Konzentrationen an AR auf. Bei diesen Säulen wurden in der Bodenschicht 2 – 3 cm Konzentrationen von im Mittel 2,9 % AR gemessen. Die Rapssäulen wiesen hier 1,4 % AR, die Kontrollsäulen 0,7 % AR, die Hafersäulen 0,5 % AR und die Zuckerrübensäulen nur noch 0,2 % AR auf. In der Bodenschicht 4 – 5 cm erreichten nur die Rapssäulen einen Mittelwert von > 1 % AR. Ab einer Bodentiefe von 5 cm konnten bei allen Bodensäulen nur noch Radioaktivitätsmengen < 1 % AR gemessen werden. Nur bei den Bodensäulen mit Maisstrohzugabe, bzw. ohne Ernterückstände war bis zu einer Bodentiefe von 9 – 10 cm noch Radioaktivität messbar (Mais: 0,1 % AR; Kontrolle: 0,6 % AR). In den Zuckerrübensäulen konnte ab einer Bodentiefe von 6 cm keine Radioaktivität mehr detektiert werden. Bei den Hafersäulen war dies ab 8 cm und bei den Rapssäulen ab 9 cm der Fall.

4.2.6 Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den Benzo[a]pyren-Bodensäulen

Abbildung 58 zeigt die Radioaktivitätsbilanzen der Benzo[a]pyrenbodensäulen. Gezeigt werden jeweils Mittelwerte der gesamt ausgetragenen Radioaktivität ins Perkolat jeder Variante und Mittelwerte der im Boden verbliebenen Radioaktivität jeder Bodensäule.

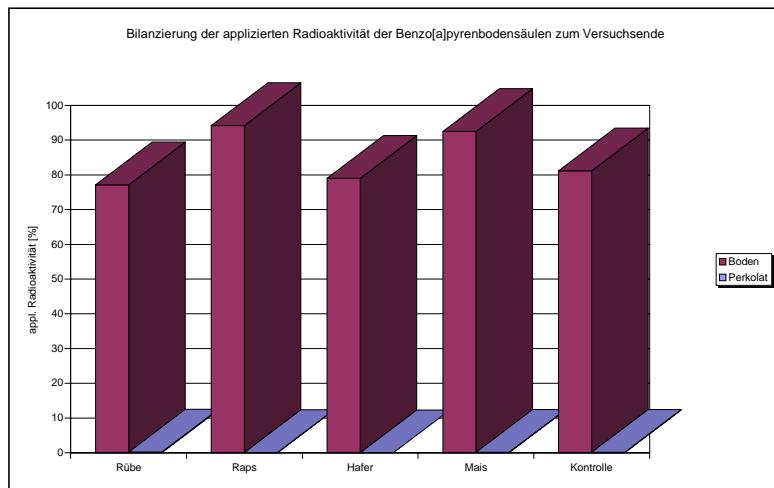


Abbildung 58 Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den Benzo[a]pyren-Bodensäulen

In dieser Darstellung wird auf die Abbildung der Standardabweichungen verzichtet, da nur in einer dreidimensionalen Grafik auf einen Blick deutlich wird, wie gering der mit dem Perkolat ausgetragene Anteil an applizierter Radioaktivität im Vergleich zu der im Boden verbliebenen Radioaktivität war. Bei der Zuckerrübenvariante verblieben im Mittel 77,1 % der applizierten Radioaktivität im Boden. Mit dem Sickerwasser ausgetragen wurden 0,22 % der AR und 22,6 % der applizierten Radioaktivität konnten nicht wieder gefunden werden. Im Perkolat der Rapssäulen wurden im Mittel 0,10 % AR gemessen. 94,2 % der AR verblieben im Boden und 5,7 % der applizierten Radioaktivität konnten nicht wieder gefunden werden. Bei den Hafersäulen verblieben im Boden 79,0 % AR. 0,02 % AR wurden ausgetragen und 20,9 % AR wurden nicht wieder gefunden. Im Boden der Maissäulen wurden 92,6 % der applizierten Radioaktivität festgestellt. Bei diesen Bodensäulen wurden 0,17 % AR mit dem Perkolat verlagert und 7,3 % konnten nicht wieder gefunden werden. Die Kontrollsäulen wiesen im Boden zum Versuchsende 81,2 % AR und im Perkolat 0,15 % AR auf. Nicht wieder gefunden wurden 18,8 % der applizierten Radioaktivität.

4.2.7 Huminstofffraktionierung ausgewählter Abschnitte der Benzo[a]pyren-Bodensäulen

In den nächsten Abschnitten werden die Ergebnisse der Huminstofffraktionierung ausgewählter Abschnitte der Benzo[a]pyren-Bodensäulen beschrieben. Es wurden nur Bodenaliquote der Bodenabschnitte 0 – 1 cm und 1 – 2 cm einer Huminstofffraktionierung unterzogen, da nur in diesen Bodenabschnitten relevante Konzentrationen an Radioaktivität zu bestimmen waren.

4.2.7.1 Desorption mit 0,01 M CaCl₂-Lösung

Um Hinweise auf die mögliche Remobilisierung von Benzo[a]pyren und Metaboliten zu erhalten und in Vorbereitung der Huminstofffraktionierung wurden Aliquote der Bodenabschnitte 0 – 1 cm und 1 – 2 cm mit 0,01 M CaCl₂-Lösung desorbiert (s. Kap. 3.7.1). Aliquote der Desorptionslösungen wurden auf ihren Radioaktivitätsgehalt hin vermessen.

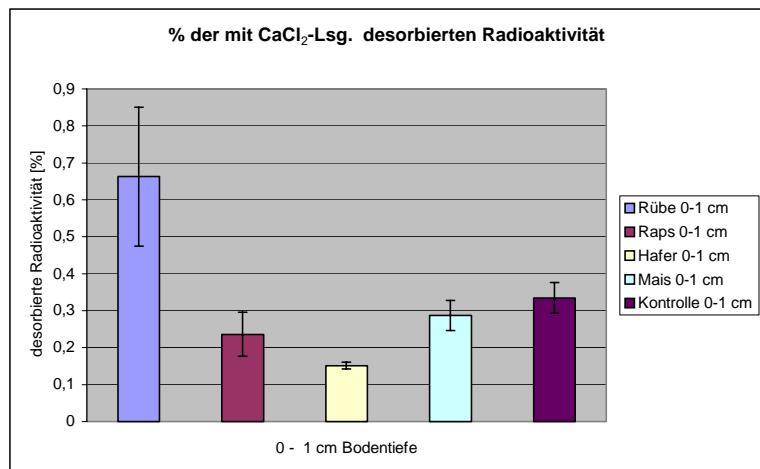


Abbildung 59 *Relativer Anteil der mit CaCl₂-Lsg. desorbierten Radioaktivität in der Bodenschicht 0 – 1 cm der Benzo[a]pyren-Säulen. Mittelwerte aus je zwei Desorptionen jeder Bodensäule der drei Bodensäulen jeder Variante (6 Meßwerte pro Variante). Die Ergebnisse für den Abschnitt 0 – 1 cm werden als Prozent der tatsächlich noch in dieser Bodenschicht (zum Zeitpunkt der Segmentierung) vorhandenen Radioaktivität dargestellt.*

Aus Abbildung 59 kann man entnehmen, dass bei den Bodensäulen der Variante mit Zuckerrübenstroh mit 0,66 % der in der Schicht verbliebenen Radioaktivität der deutlich größte Anteil im Vergleich zu den vier anderen Varianten desorbiert werden konnte. Bei den Kontrollsäulen konnten 0,33 % und bei den Maissäulen 0,29 % desorbiert werden. 0,24 % der Radio-

Ergebnisse

aktivität wurden bei den Rapssäulen in den Desorptionslösungen nachgewiesen. Den geringsten Anteil an desorbierbarer Radioaktivität zeigten mit 0,15 % die Bodensäulen mit Haferstrohzugabe.

In der Abbildung 60 werden die Ergebnisse der Desorptionsversuche in der Bodenschicht 1 – 2 cm präsentiert.

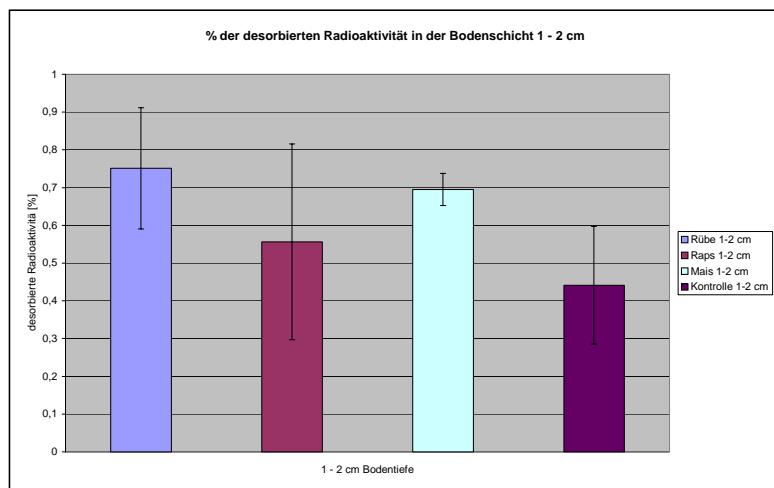


Abbildung 60 Relativer Anteil der mit CaCl_2 -Lsg. desorbierten Radioaktivität in der Bodenschicht 1 – 2 cm der Benzo[a]pyren-Säulen. Mittelwerte aus je zwei Desorptionen jeder Bodensäule der drei Bodensäulen jeder Variante(6 Messwerte pro Variante)

Auch in dieser Bodenschicht ließ sich mit 0,75 % bei den Zuckerrübensäulen der größte Anteil der verbliebenen Radioaktivität extrahieren. Bei den Maissäulen waren dies 0,70 % und bei den Rapssäulen 0,56 % der verbliebenen Radioaktivität. Den geringsten Anteil an desorbierbarer Radioaktivität zeigten die Kontrollsäulen mit 0,44 % der verbliebenen Radioaktivität.

4.2.7.2 Natronlaugeextraktionen mit 0,5 N NaOH an den Benzo[a]pyren-Bodensäulen

Die zuvor mit CaCl_2 -Lösung behandelten Bodenproben der Benzo[a]pyren-Bodensäulen wurden anschließend dreimal mit 0,5 M NaOH extrahiert, um die Auf trennung in Humin-, Fulvosäuren und Humine durchzuführen (Kap. 3.7.1).

In den folgenden Abbildungen 61 – 64 werden die Ergebnisse der NaOH-Extraktionen präsentiert. Abbildung 61 gibt die Anteile an extrahierter Radioaktivität in der Bodenschicht 0 – 1 cm wieder.

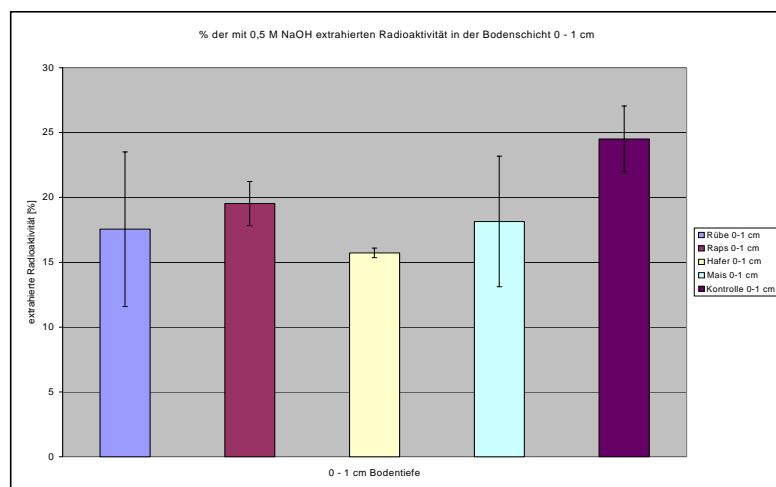


Abbildung 61 *Prozent der mit 0,5 M NaOH extrahierten Radioaktivität in der Bodenschicht 0 – 1 cm der Benzo[a]pyren-Säulen. Mittelwerte aus je zwei Extraktionen jeder Bodensäule der drei Bodensäulen jeder Variante (6 Messwerte pro Variante. Die Anteile an extrahierter Radioaktivität in % beziehen sich auf den Radioaktivitätsgehalt in den Bodenschichten nach den CaCl_2 -Extraktionen.*

Aus der Abbildung 61 kann entnommen werden, dass mit NaOH in der Bodenschicht 0 – 1 cm bei den Kontrollsäulen der größte Anteil der verbliebenen Radioaktivität extrahiert werden konnte. Dieser betrug bei dieser Säulenvariante 24,5 %. Aus den Zuckerrüben- und Maissäulen konnten mit 17,5 %, respektive 18,1 % sehr ähnliche Mengen an Radioaktivität extrahiert werden. Bei den Rapssäulen betrug der Anteil an extrahierbarer Radioaktivität 19,5 % und bei den Hafersäulen wurde mit 15,7 % der niedrigste Prozentsatz gemessen.

Ein ähnliches Bild zeigte sich bei den Ergebnissen der Bodenschicht 1 – 2 cm, die in Abbildung 62 vorgestellt werden.

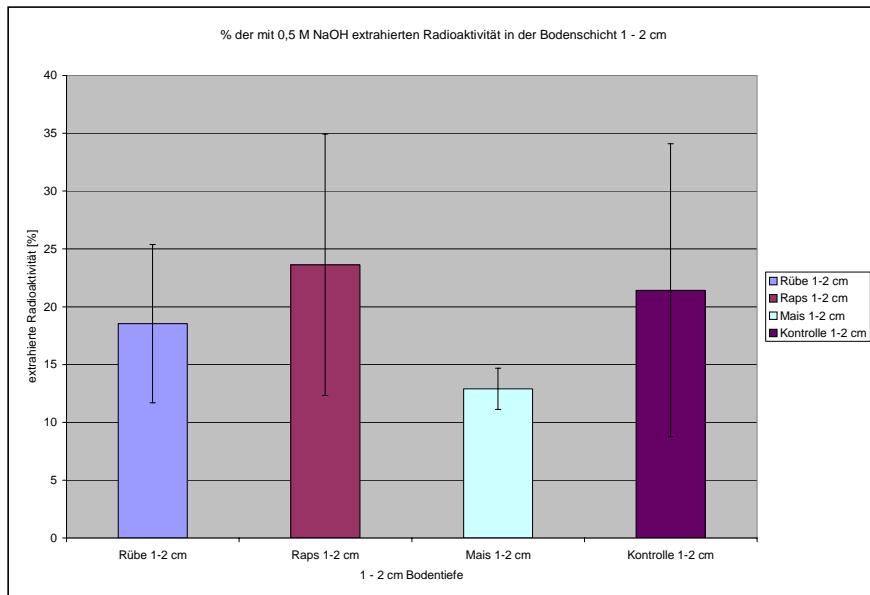


Abbildung 62 Relativer Anteil der mit 0,5 M NaOH extrahierten Radioaktivität in der Bodenschicht 1 - 2 cm der Benzo[a]pyren-Säulen. Mittelwerte aus je zwei Extraktionen jeder Bodensäule der drei Bodensäulen jeder Variante (6 Messwerte pro Variante)

Auch hier wurde bei den Raps- und Kontrollsäulen der größte Anteil der verbliebenen Aktivität extrahiert. Hier lagen jedoch die Rapssäulen mit 23,6 % gegenüber den Kontrollsäulen mit 21,4 % der extrahierten Radioaktivität in Front. Aus den Zuckerrübensäulen konnten im Mittel 18,5 % und aus den Maissäulen 12,9 % der verbliebenen Radioaktivität extrahiert werden.

4.2.7.3 Aufteilung der in den Bodenschichten 0 – 1 und 1 – 2 cm verbliebenen Radioaktivität in Huminsäuren, Fulvosäuren und Humine

Die vereinigten Extrakte der drei NaOH-Extraktionen jeder Bodensäule wurden mit Salzsäure angesäuert und so die Huminsäuren ausgefällt. Der Überstand enthielt die Fulvosäuren und das verbliebene Bodenpellet die Humine.

In der Bodenschicht 0 – 1 cm der Benzo[a]pyren-Bodensäulen stellten sich die gewonnenen Ergebnisse wie folgt dar (Abbildung 63).

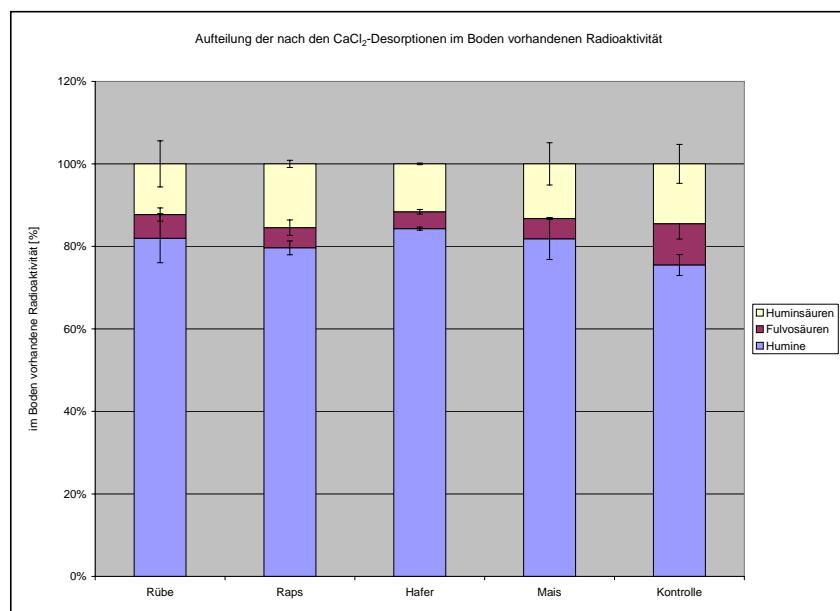


Abbildung 63 Aufteilung der nach den CaCl_2 -Desorptionen noch im Boden vorhandenen Radioaktivität in der Bodenschicht 0 – 1 cm auf Humin-, Fulvosäuren und Humine. Mittelwerte aus je sechs Huminsäurefällungen (2 Parallelextraktionen mit NaOH der drei Bodensäulen jeder Variante. Die Prozentangaben beziehen sich immer auf die nach den CaCl_2 -Desorptionen im Boden verbliebene Radioaktivität.

Aus der Abbildung kann entnommen werden, dass in der Kontrollvariante mit 75,5 % der geringste Anteil an Radioaktivität in den Huminen zu finden war. Bei dieser Variante verteilte sich die restliche Radioaktivität mit 10,05 % auf die Fulvosäuren und mit 14,47 % auf die Huminsäuren. Zuckerrüben- und Maissäulen wiesen mit einem Prozentsatz von 82,45 %, respektive 81,85 % der verbliebenen Radioaktivität einen nahezu identischen Radioaktivitätsgehalt in den Huminen auf. Bei den Zuckerrübensäulen konnten 5,76 % in den Fulvosäuren und 12,35 % in den Huminsäuren wieder gefunden werden. Im Vergleich hierzu war der An-

teil der Radioaktivität in den Fulvosäuren der Maissäulen mit 4,9 % etwas niedriger und in den Huminsäuren mit 13,24 % etwas höher. Die Hafersäulen wiesen in den Huminen 84,28 %, in den Fulvosäuren 4,11 % und in den Huminsäuren 11,62 % der verbliebenen Radioaktivität auf. Bei den Rapssäulen wurden 80,47 % der Radioaktivität in den Huminen, 4,9 % in den Fulvosäuren und 15,64 % in den Huminsäuren detektiert.

In der nachfolgenden Abbildung 64 werden die analogen Ergebnisse für die Bodenschicht 1-2 cm präsentiert.

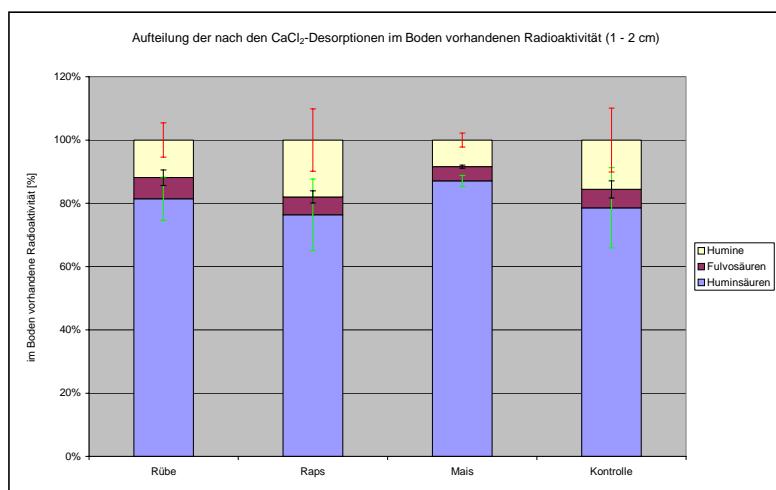


Abbildung 64 Aufteilung der nach den CaCl_2 -Desorptionen noch im Boden vorhandenen Radioaktivität in der Bodenschicht 1 – 2 cm auf Humin-, Fulvosäuren und Humine. Mittelwerte aus je sechs Huminsäurefällungen (2 Parallelextraktionen mit NaOH der drei Bodensäulen jeder Variante)

Wenn man die entsprechenden Standardabweichungen beachtet, kann davon gesprochen werden, dass sich in der Bodenschicht 1 – 2 cm die Aufteilung des Benzo[a]pyren- ^{14}C in Humin, Fulvosäuren und Humine nicht gravierend verändert hat. Bei der Rübenvariante fanden sich 81,47 % der verbliebenen Radioaktivität in den Huminen, 6,62 % in den Fulvosäuren und 11,91 % in den Huminsäuren wieder. In den Huminen der Rapssäulen konnten 76,37 %, in den Fulvosäuren 5,63 % und in den Huminsäuren 18,00 % detektiert werden. Mit 87,09 % der verbliebenen Radioaktivität war in den Huminen der Maissäulen der vergleichsweise größte Anteil an Radioaktivität zu finden. Hier wurden in den Fulvosäuren 4,52 % und in den Huminsäuren 8,39 % gemessen. Die Humine der Kontrollsäulen wiesen 78,57 %, die Fulvosäuren 5,82 und die Huminsäuren 15,61 % der im Boden vorhandenen Radioaktivität auf.

4.3 Ergebnisse der mit ^{14}C -Benazolin dotierten Bodensäulen

4.3.1 Kohlenstoff und Stickstoffgehalt in den Benazolin-Säulen zu Versuchsende

Im Folgenden werden die Kohlenstoff und Stickstoffgehalte der Benazolin-Bodensäulen unter Zugabe von Ernterückständen im Vergleich zur Kontrollvariante präsentiert, wie sie sich zum Versuchsende (= Segmentierung den Bodensäulen) darstellten. Die Segmentierung der Bodensäulen erfolgte 18 Monate nach Einarbeitung der Ernterückstände.

4.3.1.1 Kohlenstoffgehalte der Benazolin-Säulen

Bei den präsentierten Werten handelt es sich jeweils um Mittelwerte der verbliebenen drei Bodensäulen mit den zugehörigen Standardabweichungen. Abbildung 65 zeigt die Gesamtkohlenstoffgehalte der Benazolin-Säulen über die gesamte Säulentiefe.

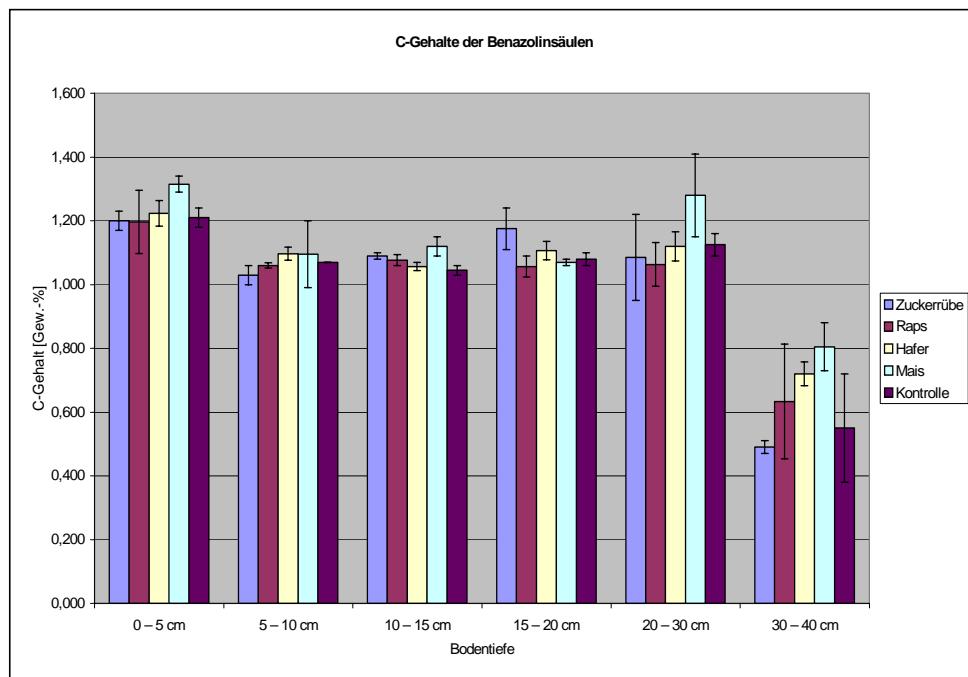


Abbildung 65 C-Gehalte der Benazolin-Säulen nach einer Versuchsdauer von 18 Monaten

Zu erkennen ist, dass in der obersten Bodenschicht 0 – 5 cm die Maisvariante mit 1,31 Gew.-% den höchsten Kohlenstoffgehalt aufwies. Die anderen Bodensäulen lagen hier mit ca. 1,2 Gew.-% fast gleich auf. In den folgenden vier Bodenschichten pendelten die C-Gehalte der einzelnen Varianten um 1,1 Gew.-%. Signifikante Ausnahmen hiervon bildete die Zuckerrübenvariante in der Bodenschicht 15 – 20 cm (1,175 Gew.-%), sowie die Maisvariante in der Bodenschicht 20 – 30 cm (1,280 Gew.-%). In der tiefsten Bodenschicht 30 – 40 cm erfolgte

dann ein rapider Abfall der C-Gehalte. Am ausgeprägtesten war dieser bei der Zuckerrübenvariante (0,49 Gew.-%) und den Kontrollsäulen mit 0,55 Gew.-% C-Gehalt. Die übrigen drei Varianten bewegten sich mit Werten von 0,63 Gew.-% (Raps), 0,72 Gew.-% (Hafer) und 0,805 Gew.-% C-Gehalt in einem höheren Wertebereich.

In Abbildung 66 sind die C_{org} -Gehalte der Benazolin-Säulen abgebildet. Auch hier waren in der ersten Bodenschicht 0 – 5 cm die höchsten Werte zu beobachten. Den höchsten C_{org} -Gehalt wiesen die Maissäulen mit 1,145 Gew.-% auf. Gefolgt von Raps, Hafer und Zuckerrübensäulen. Als einzige unter 1,0 Gew.-% C_{org} -Gehalt liegen die Kontrollsäulen.

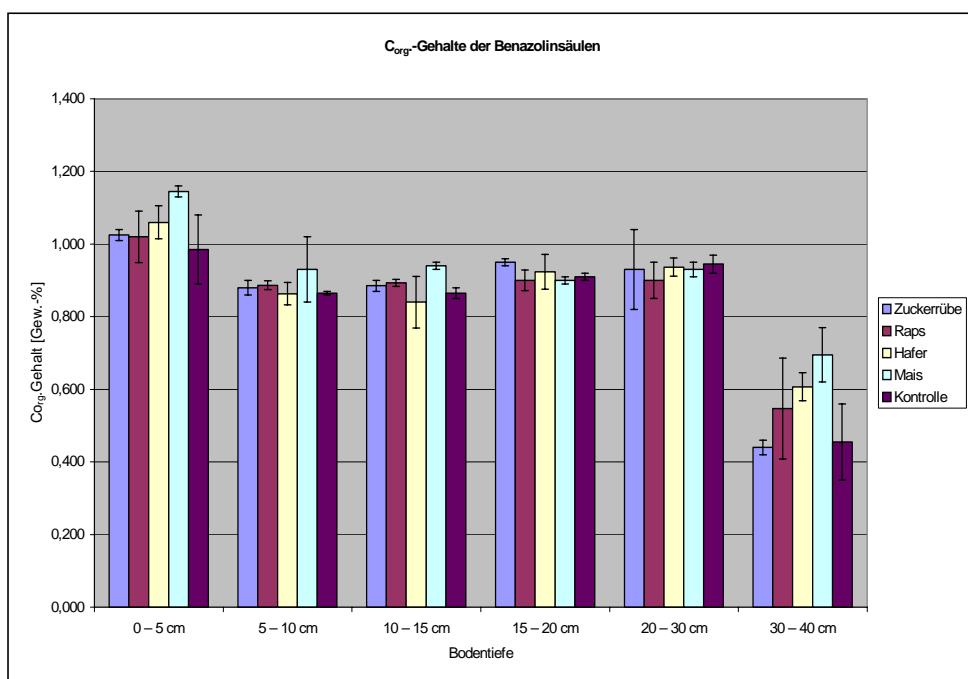


Abbildung 66 C_{org} -Gehalte der Benazolin-Säulen nach einer Versuchsdauer von 18 Monaten

In den folgenden vier Bodenabschnitten lagen alle Varianten annähernd auf gleicher Höhe, wobei der erneute Anstieg der C_{org} -Gehalte in den Schichten 15 – 20 cm und 20 – 30 cm ins Auge fällt. In der Schicht 20 – 30 cm wies auch die Kontrollvariante mit 0,945 Gew.-% höhere C_{org} -Gehalte als die Säulen mit Ernterückständen auf. Im letzten Bodenabschnitt 30 – 40 cm war der gleiche Verlauf wie bei den C-Gehalten zu beobachten. Die Maisvariante zeigte hier die höchsten C_{org} -Gehalte (0,695 Gew.-%), gefolgt von Hafer und Raps. Zuckerrübe und Kontrolle lagen bei ca. 0,46 Gew.-% C_{org} .

4.3.1.2 Stickstoffgehalte der Benazolin-Säulen

In Abbildung 67 sind die Stickstoffgehalte der Benazolin-Säulen abgebildet.

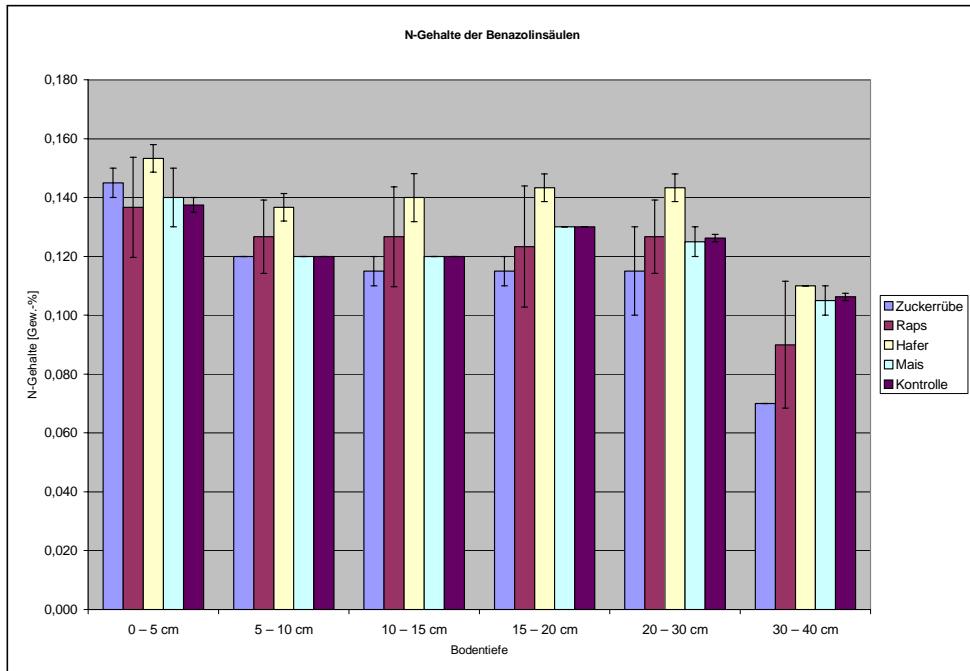


Abbildung 67 N-Gehalte der Benazolin-Säulen nach einer Versuchsdauer von 18 Monaten

Die Bodensäulen mit Haferstrohzugabe wiesen durchgehend die höchsten Stickstoffgehalte auf. Auffallend ist, dass diese auch in den ersten fünf Bodenabschnitten bis zu einer Tiefe von 20 – 30 cm auf einem annähernd gleichen Niveau blieben und erst in der tiefsten Bodenschicht stark abfielen. Im ersten Bodenabschnitt zeigte nur noch die Zuckerrübenvariante mit 0,15 Gew.-% einen ähnlich hohen N-Gehalt wie die Hafervariante mit 0,15 Gew.-%. Die anderen Bodensäulen hatten einen N-Gehalt in dieser Schicht knapp unter 0,14 Gew.-%. In den folgenden Schichten fielen, bis auf die beschriebenen Ausnahmen, die N-Gehalte ab, um in der letzten Bodenschicht die niedrigsten Werte zu erreichen. Auffallend ist, dass die Kontrollvariante häufig höhere N-Gehalte als einige der Strohbodensäulen aufwies und sich fast parallel zu den Maissäulen verhielt.

4.3.2 Mikrobielle Aktivität in den Benazolin-Säulen: DMSO-Reduktaseraten

Analog zu den Benzo[a]pyren-Bodensäulen (s. Kap. 4.2.2.) wurden auch bei den Benazolin-Bodensäulen die DMSO-Reduktaseraten bestimmt. Diese sind in Abbildung 68 wiedergegeben.

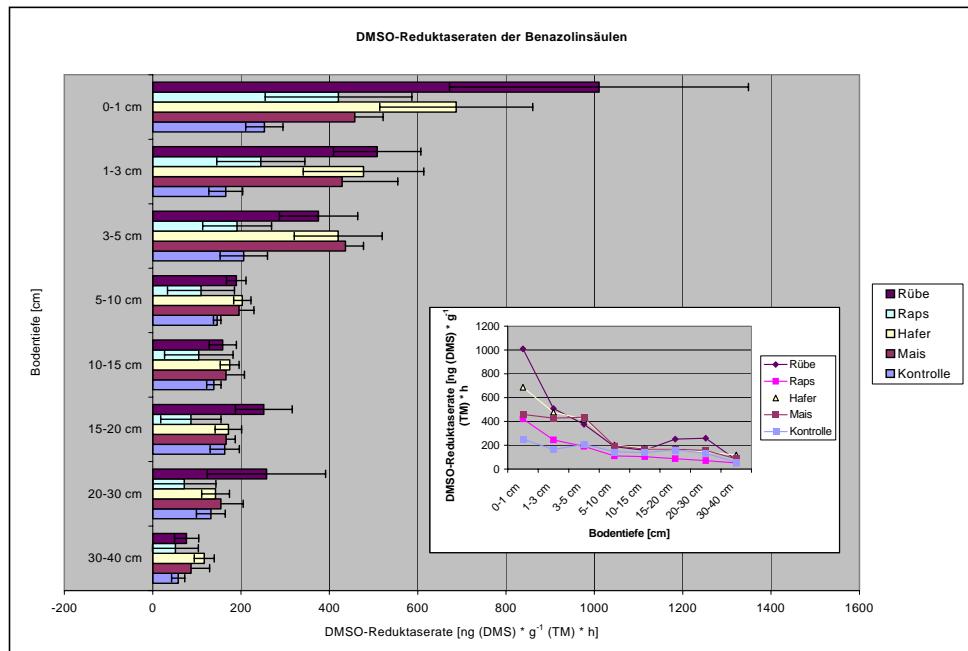


Abbildung 68 DMSO-Reduktaseraten der Benazolin-Bodensäulen in den verschiedenen Bodentiefen. Pro Variante Mittelwerte aus drei Bodensäulen à 5 Einzelmessungen. Die kleine Grafik dient zur besseren Verdeutlichung des Verlaufs in den einzelnen Varianten

In der ersten Bodenschicht von 0 – 1 cm wurden für jede Variante die höchsten DMSO-Reduktaseraten gemessen. Die Werte steigerten sich hier von ca. $250 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$ in der Kontrollversion über Raps und Hafer (über $400 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$) bis hin zu den Mais- und Rübensäulen. Diese wiesen mit $687 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$ beim Mais, reziproker 1010 $\text{ng (DMS) · g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$ bei den Zuckerrüben die höchste mikrobielle Aktivität auf. In den folgenden Bodenschichten 1 – 3 cm und 3 – 5 cm sanken die Reduktaseraten, jedoch nicht im gleichen Ausmaß wie bei den Benzo[a]pyren-Bodensäulen. Zuckerüben-, Hafer- und Maissäulen zeigten in diesen Abschnitten noch Werte von ca. $400 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$. Raps- und Kontrollversion erreichten deutlich niedrigere Reduktaseraten. Ab der Bodenschicht 5 – 10 cm näherten sich alle Versuchsvarianten stark aneinander an, wobei die Bodenabschnitte unter Rapsinfluss jeweils die niedrigsten Reduktaseraten erreichten. Auffallend ist der Anstieg der mikrobiellen Aktivität auf über $200 \text{ ng (DMS) · g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$ in

den Bodentiefen 15 – 20 cm, bzw. 20 – 30 cm der bei den Rübensäulen beobachtet werden konnte.

In einer Tiefe von 30 – 40 cm wurden DMSO-Reduktaseraten von 51 (Raps) bis 116 $\text{ng} (\text{DMS}) \cdot \text{g}^{-1} (\text{TM}) \cdot \text{h}^{-1}$ bei der Hafervariante gemessen.

4.3.3 DOC-Gehalt im Perkolat der Benazolin-Säulen

Nach Applikation des Benazolin wurde im Perkolat der Bodensäulen vom 21.02.2000 bis zum 03.08.2000 der DOC-Gehalt bestimmt. Abbildung 69 zeigt die Mittelwerte aus jeweils drei Bodensäulen jeder Variante im Zeitverlauf.

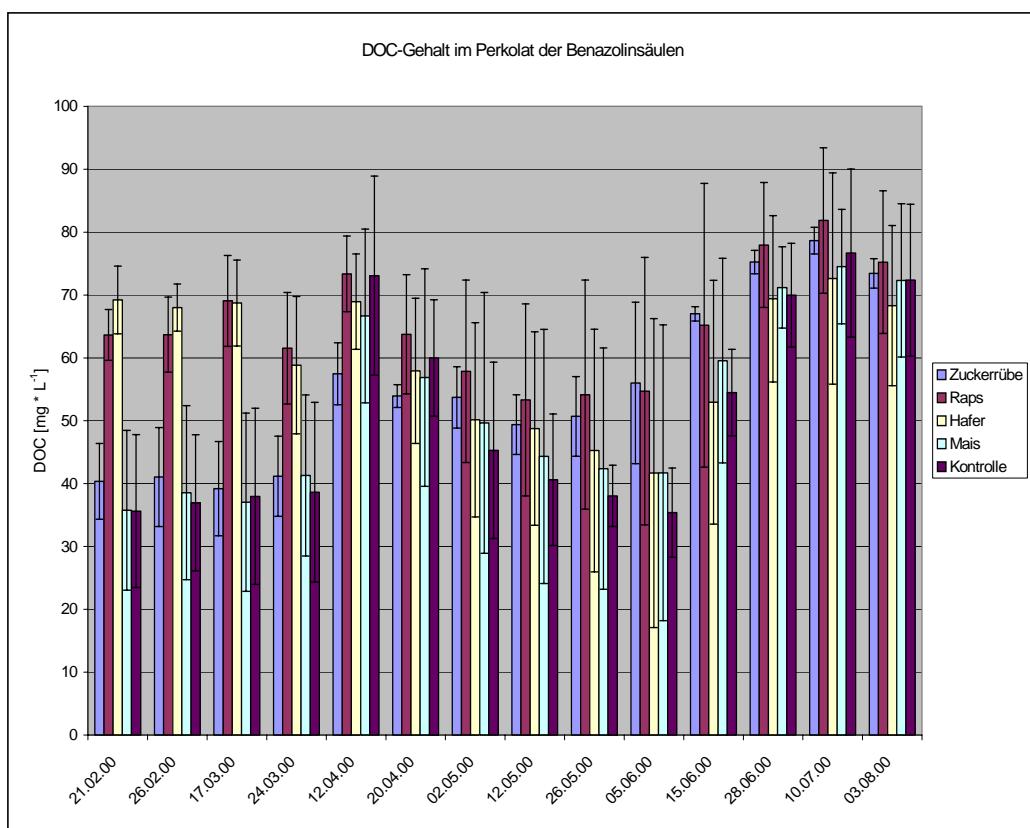


Abbildung 69 **DOC-Gehalte im Perkolat der Benazolin-Säulen**

Die DOC-Gehalte im Perkolat der Bodensäulen bewegten sich im Bereich von $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ und $82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Der Abbildung kann man entnehmen, dass sich die Raps- und Hafersäulen vom 21.02.2000 bis zum 12.04.2000 fast gleich verhielten und beide die höchsten DOC-Konzentrationen im Perkolat aufwiesen ($58 – 73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). In diesem Zeitraum wurden im Perkolat der Zuckerrüben, Mais- und Kontrollsäulen deutlich niedrigere DOC-Konzentrationen gemessen. Erst am 12.04.2000 stiegen hier die Werte von $35 – 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in den ersten Wochen auf

57,4 mg · L⁻¹ (Zuckerrübe) und auf bis zu 73 mg · L⁻¹ bei den Kontrollsäulen. Vom 12.04.2000 fielen bei allen Bodensäulen die DOC-Konzentrationen bis zum 26.05.2000 leicht ab, um dann am 10.07.2000 die Höchstwerte jeder Variante zu erreichen. Diese lagen bei den Zuckerrübensäulen bei 75,24 mg · L⁻¹, bei den Rapssäulen bei 77,9 mg · L⁻¹, bei den Hafersäulen bei 69,4 mg · L⁻¹, bei den Maissäulen bei 71,2 mg · L⁻¹ und bei den Kontrollsäulen bei 76,7 mg · L⁻¹. Am letzten Messtermin lagen die DOC-Konzentrationen dann wieder etwas niedriger. Insgesamt zeigten die Rapssäulen über den gesamten Zeitraum die höchsten DOC-Konzentrationen im Perkolat. Gefolgt von den Hafer-, Zuckerrüben-, Mais- und Kontrollsäulen (in dieser Reihenfolge).

4.3.4 Verlagerung von Benazolin bzw. Stoffäquivalenten ins Perkolat

Bei den Benazolin-Bodensäulen trat das gleiche Problem, wie bei den Benzo[a]pyren-Bodensäulen auf. Eine wöchentliche Beregnung mit 16 mm Regenwasser (= 500 mL) war wegen dem damit einhergehendem Wasserstau nicht möglich, so dass die Beregnungsabstände der jeweiligen Feuchtesituation entsprechend gewählt wurden. Abbildung 70 zeigt den Verlauf der Sickerwasserspenden der Benazolin-Bodensäulen über den beobachteten Zeitraum von 8 Monaten.

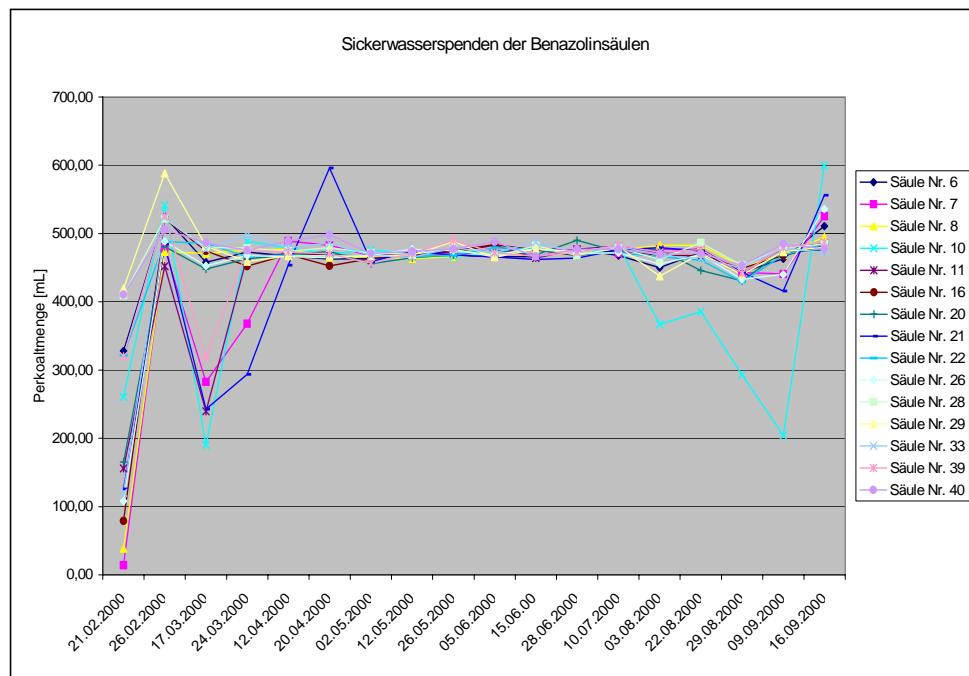


Abbildung 70 Sickerwasserspenden der Benazolin-Säulen. Berechnet wurde zu jedem Messtermin mit 16 mm Regenwasser. Die erste Berechnung wurde am 18.02.2000 durchgeführt.

Ergebnisse

Gut zu erkennen ist, dass sich die Bodensäulen bis auf die Bodensäule 10 nach kurzer Zeit sehr einheitlich verhielten und fast identische Sickerwasserspenden lieferten.

In Abbildung 71 sind die Mittelwerte der Radioaktivitätskonzentrationen im Perkolat der Benazolin-Bodensäulen aus jeweils drei Säulen pro Variante abgebildet.

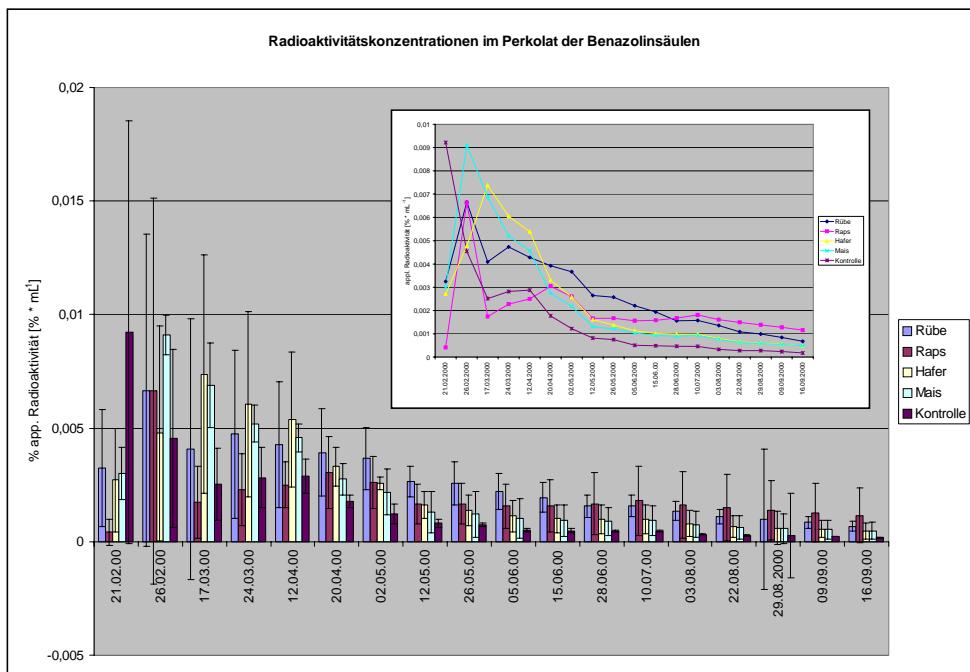


Abbildung 71 Radioaktivitätskonzentrationen im Perkolat der Benazolin-Bodensäulen. In % der applizierten Radioaktivität pro mL Perkolat angegeben. (100 % = 0,009 mg Benazolin). Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils drei Bodensäulen mit zugehörigen Standardabweichungen. Die kleine Grafik gibt den Verlauf der Mittelwerte ohne Standardabweichungen wieder.

Da auch hier, analog zu den Benzo[a]pyren-Säulen, die Schwankungsbreiten innerhalb der drei Bodensäulen einer Variante sehr groß waren, werden im Folgenden die drei Bodensäulen jeder Variante detailliert vorgestellt.

4.3.4.1 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Zuckerrübensäulen

Abbildung 72 gibt die Radioaktivitätskonzentrationen im Perkolat der Zuckerrübensäulen wieder.

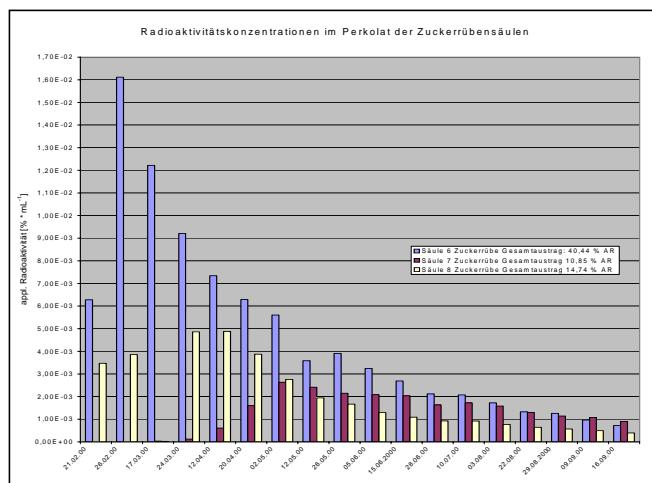


Abbildung 72 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Zuckerrübensäulen

Die Bodensäule 6 lieferte hier durchgehend die höchsten Radioaktivitätskonzentrationen im Sickerwasser. Das Konzentrationsmaximum wurde am zweiten Messtermin, dem 26.02.2000 mit $1,6 \cdot 10^{-2} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ erreicht. In den nächsten Wochen sanken die Konzentrationen kontinuierlich bis auf einen Endwert von $7,2 \cdot 10^{-4} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ ab. Bei der Bodensäule 7 konnten erst ab dem 17.03.2000 geringe Konzentrationen von $3,2 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ festgestellt werden. Bis zum 02.05.2000 steigerten sich die Anteile an applizierter Radioaktivität auf $2,6 \cdot 10^{-3} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$, um von dort bis zum 16.09.2000 auf den Endwert von $9,0 \cdot 10^{-4} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ zu fallen. Die Bodensäule 8 trug von Beginn an Radioaktivität ins Perkolat aus. Die Konzentrationsmaxima wurden am 12.04. und 20.04.2000 mit $4,0 \cdot 10^{-3} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ gemessen. Anschließend fielen die Messwerte stetig bis zum Minimum von $4,0 \cdot 10^{-4} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ zum Versuchsende ab. Am 17.03.2000 konnten nur $2,0 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ gemessen werden.

4.3.4.2 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Rapssäulen

Die drei Bodensäulen der Rapsvariante boten ein recht uneinheitliches Bild (Abbildung 73). Die Bodensäule 10 steigerte sich sehr langsam vom 26.02.2000 ($5,0 \cdot 10^{-4} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$) bis auf $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ am 10.07.2000. Bis zum Versuchsende am 16.09.2000 fielen die Konzentrationswerte bis auf $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ ab. Die Bodensäule 11 wies schon am ersten Messzeitpunkt $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ im Perkolat auf. Die höchsten Konzentrationen wurden am 20.04.2000 mit $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$, die niedrigsten am 16.09.2000 mit $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ gemessen. Die Konzentrationen im Perkolat der Bodensäule 16 lagen am zweiten Messzeitpunkt mit $1,86 \cdot 10^{-2} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ deutlich höher als bei den zwei übrigen Säulen. Zwei Messtermine später wurde ein zweites Maximum mit $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ festgestellt. Der niedrigste Wert wurde mit $1,86 \cdot 10^{-4} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ am Versuchsende gemessen.

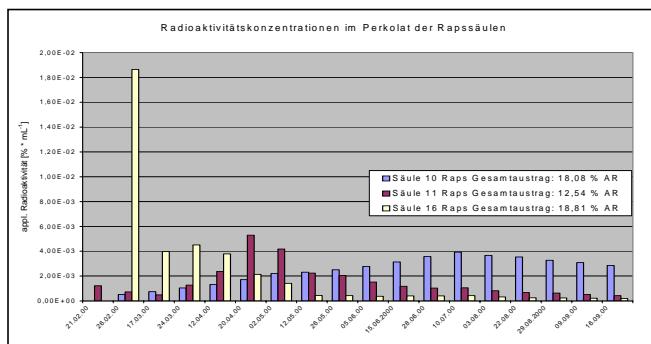


Abbildung 73 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Rapssäulen

4.3.4.3 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Hafersäulen

In der Abbildung 74 werden die Konzentrationen an applizierter Radioaktivität im Sickerwasser der Hafersäulen gezeigt.

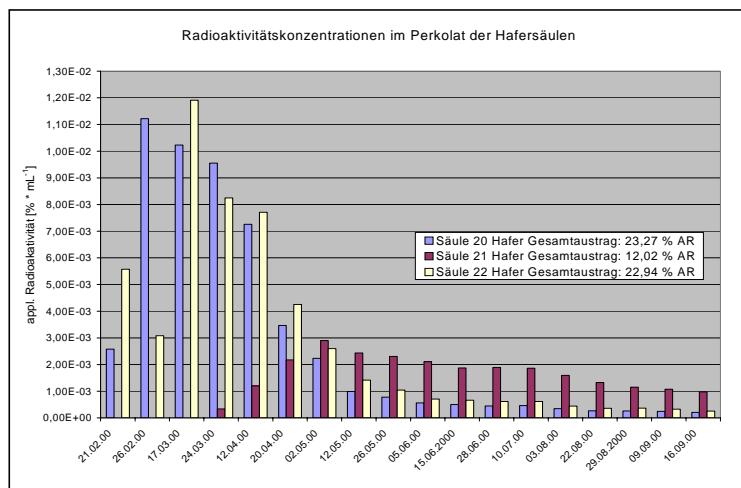


Abbildung 74 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Hafersäulen

Bei der Hafervariante fällt auf, dass die Säulen 20 und 22 ab dem 24.03.2000 einen ähnlichen Konzentrationsverlauf zeigten, wobei jedoch die Konzentrationen der Säule 20 etwas unter denen der Säule 22 lagen. An den ersten beiden Messpunkten war dies noch umgekehrt. Die Bodensäule 20 erreichte schon am 26.02.2000 ihre höchste Konzentration mit $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$. Bis zum Versuchsende fielen die Konzentrationen stetig bis zum Tiefstwert $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$. Bei der Bodensäule 22 betrug das Maximum am 17.03.2000 $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ und das Minimum zum Versuchsende $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$. Bei der Bodensäule 21 war erst am 24.03.2000 eine geringe Menge der Radioaktivität im Perkolat zu detektieren. Die Höchstmenge an applizierter Radioaktivität wurde am 02.05.2000 mit $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ ausgetragen. Zum Versuchsende lag die Konzentration bei $9,8 \cdot 10^{-5} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$.

4.3.4.4 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Maissäulen

Abbildung 75 gibt die Konzentrationsverläufe der applizierten Radioaktivität im Perkolat der Maissäulen wieder.

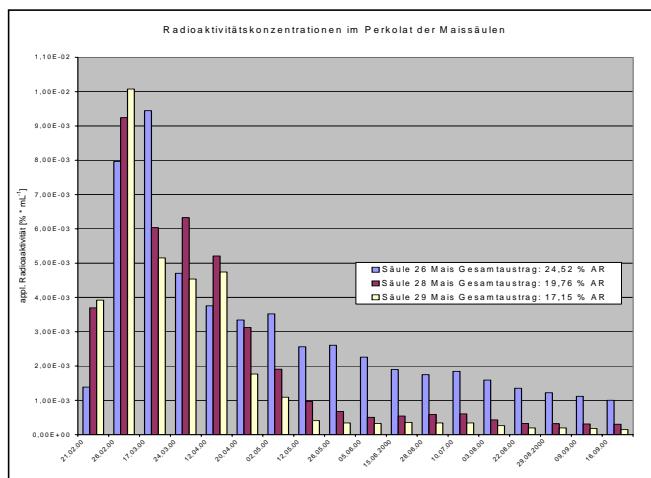


Abbildung 75 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Maissäulen

Die Bodensäulen mit Maisstrohzugabe zeigten einen sehr ähnlichen Verlauf der Radioaktivitätswerte im Perkolat. Sie erreichten ihr Maximum am 26.02.2000 (Säule 28, 29) bzw. am 17.03.2000 (Säule 29). Bodensäule 29 wies hier mit $1,0 \cdot 10^{-2} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ den höchsten Wert auf, gefolgt von der Bodensäule 26 mit $9,4 \cdot 10^{-3} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ und der Bodensäule 28 mit $9,2 \cdot 10^{-3} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$. Bei den Bodensäulen 28 und 29 vollzog sich dann ein rascher Abfall der Konzentrationswerte, welcher bei der Bodensäule 26 etwas langsamer verlief. Die letztgenannte Bodensäule zeigte auch zum Versuchsende mit $1,0 \cdot 10^{-3} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ deutlich höhere Werte als die Bodensäule 28 mit $3,0 \cdot 10^{-4} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ und die Bodensäule 29 mit $1,5 \cdot 10^{-5} \% \text{ AR} \cdot \text{mL}^{-1}$.

4.3.4.5 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Kontrollsäulen

Bei den Kontrollsäulen waren die extremsten Unterschiede bezüglich des Anteils der applizierten Radioaktivität im Sickerwasser zu beobachten. Dies verdeutlicht Abbildung 76.

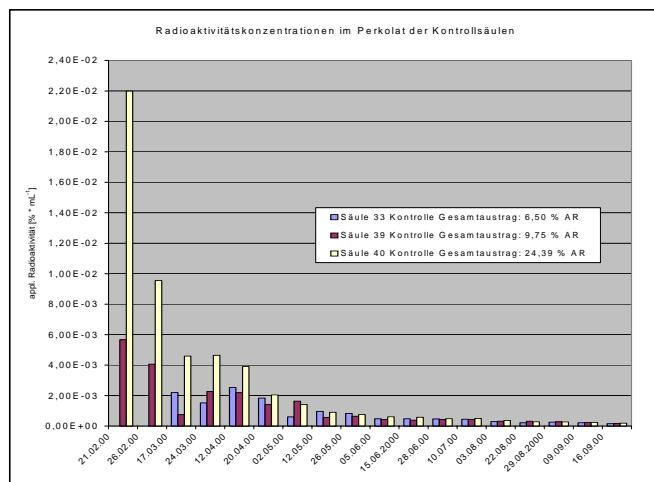


Abbildung 76 Verlagerung von Benazolinäquivalenten ins Perkolat der Kontrollsäulen

Die Bodensäule 40 zeigte hier am ersten Messtermin eine Konzentration von $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$, was zu einem Gesamtaustrag von 9 % AR an diesem Termin führte. Anschließend fielen die Konzentrationen im Perkolat deutlich ab, um zum Versuchsende gleichauf mit den anderen zwei Säulen bei $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ zu liegen. Auch die Bodensäule 39 wies am ersten Beprobungszeitpunkt mit $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$ den Höchstwert auf. Die Bodensäule 33 erreichte diesen erst am 12.04.2000 mit $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ % AR} \cdot \text{mL}^{-1}$.

4.3.5 Verteilung der verbliebenen Radioaktivität der Benazolin-Säulen in den einzelnen Bodenschichten

Die Benazolin-Säulen wurden in die Bodenabschnitte 0 – 5 cm, 5 – 10 cm, 10 – 15 cm, 15 – 20 cm, 20 – 30 cm und 30 – 40 cm segmentiert. Die im Vergleich zu den Benzo[a]pyren-Säulen gröbere Separierung wurde gewählt, da bei Benazolin als starker Leacher mit einer Verlagerung des Wirkstoffs bis in die unteren Bodenschichten gerechnet werden konnte. Bei der folgenden Abbildung ist zu beachten, dass die letzten zwei Bodenschichten doppelt so mächtig wie die vorangehenden sind. Die dadurch verdoppelte Bodenmasse ist bei der Betrachtung der Mengen an applizierter Radioaktivität je Bodenschicht zu beachten. Eine rechnerische Aufteilung der unteren Bodenschichten in jeweils zwei 5-Zentimeterabschnitte scheidet aus, da ansonsten eine zu große Verlagerung in die tiefsten Bodenschichten vorgetäuscht werden könnte.

In Abbildung 77 sind die Mittelwerte der Radioaktivitätskonzentrationen von jeweils drei Bodensäulen pro Variante in Prozent der applizierten Radioaktivität wieder gegeben.

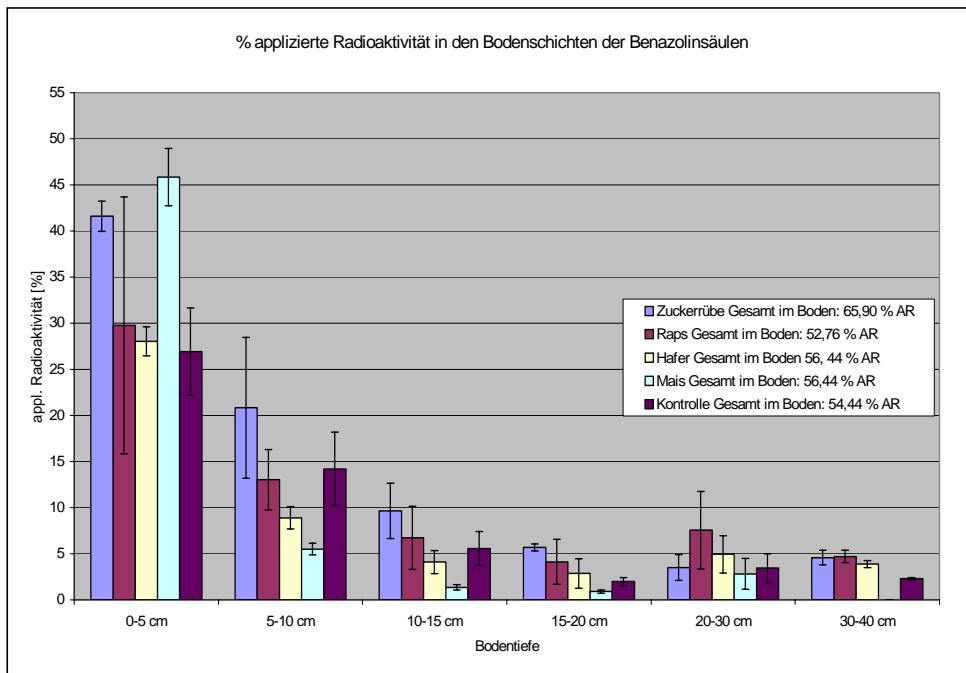


Abbildung 77 Anteil der applizierten Radioaktivität in den einzelnen Bodenabschnitten der Benazolin-Säulen, angegeben in % der applizierten Radioaktivität. Dargestellt sind Mittelwerte aus jeweils drei Bodensäulen mit den zugehörigen Standardabweichungen.

Im Gegensatz zu den Benzo[a]pyren-Bodensäulen konnte bei allen Benazolin-Bodensäulen auch in den tiefen Bodenschichten noch applizierte Radioaktivität nachgewiesen werden. Einige Ausnahmen hiervon waren die Maissäulen, bei denen dies in der Schicht 30 – 40 cm nicht gelang. Die höchsten Radioaktivitätskonzentrationen wurden im ersten Bodenabschnitt 0 – 5 cm gemessen. Spitzenreiter waren hier die Maissäulen mit 45,8 % AR. Den zweithöchsten Wert erreichten die Zuckerrübensäulen mit 41,6 % AR. Raps-, Hafer- und Kontrollsäulen lagen mit Werten knapp unter 30,0 % AR relativ dicht zusammen. In den folgenden Bodenschichten fielen die Radioaktivitätskonzentrationen ab. Besonders drastisch war der Abfall bei den Maissäulen, bei denen in der zweiten Bodenschicht nur noch 5,5 % AR gemessen wurden. In diesem Bodenabschnitt hatten die Zuckerrübensäulen mit 20,8 % AR vor den Kontroll-, Raps- und Hafersäulen den höchsten Anteil an applizierter Radioaktivität. Auch in den nächsten zwei Bodenschichten wiesen die Zuckerrübensäulen die höchsten Konzentrationen auf. In der Bodenschicht 20 – 30 cm konnten bei den Rapsäulen mit 7,6 % AR die Spitzenwerte festgestellt werden. In der tiefsten Bodenschicht lagen Zuckerrüben,

Raps- und Hafersäulen mit ca. 4 % AR auf gleicher Höhe, gefolgt von den Kontrollsäulen mit 2,3 % AR.

4.3.6 Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den Benazolin-Bodensäulen

In der folgenden Abbildung 78 werden die Radioaktivitätsbilanzen der Benazolin-Bodensäulen vorgestellt. Gezeigt werden jeweils Mittelwerte der gesamt ausgetragenen Radioaktivität ins Perkolat jeder Variante und Mittelwerte der im Boden verbliebenen Radioaktivität jeder Bodensäule.

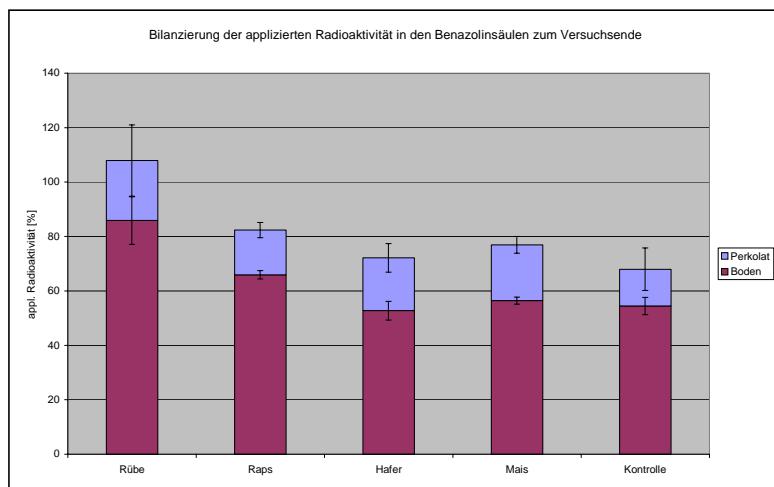


Abbildung 78 Bilanzierung der applizierten Radioaktivität in den Benazolin-Bodensäulen

Abbildung 78 zeigt, dass bei den Zuckerrübensäulen die gesamte applizierte Radioaktivität wieder gefunden wurde. 85,5 % der applizierten Radioaktivität wurden hier im Mittel im Boden gemessen, wohingegen 22 % AR mit dem Perkolat ausgetragen wurden. Bei den Maissäulen wurde mit 20,5 % eine ähnliche Menge an AR ins Perkolat ausgetragen. 56,5 % der AR konnten im Boden wieder gefunden werden und 23,1 % der AR wurden mineralisiert. Die Rapssäulen wiesen im Perkolat 16,5 % AR und im Boden 65,9 % AR auf. Bei dieser Variante wurden 17,6 % der applizierten Radioaktivität mineralisiert. Mit dem Perkolat der Hafersäulen wurde mit 19,4 % AR ein ähnlich hoher Anteil wie bei den Mais- und Zuckerrübensäulen ausgetragen. 52,8 % AR fanden sich im Boden wieder und 27,8 % waren nicht wieder auffindbar. Mit 13,5 % AR wurde bei den Kontrollsäulen der deutlich geringste Anteil ins Perkolat verlagert. Im Boden wurden 54,4 % der applizierten Radioaktivität detektiert und 32 % AR wurden bei dieser Variante mineralisiert.

4.4 Analytische Charakterisierung der organischen Substanz

Die organische Bodensubstanz wurde hinsichtlich ihrer Größe mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) und der matrixaktivierten Laser-Desorptions-Interferenz-Massenspektroskopie MALDI-TOF-MS untersucht. Analysiert wurden gefriergetrocknete Perkolate verschiedener Benzo[*a*]pyren-Bodensäulen und Humin- und Fulvosäuren aus unterschiedlichen Bodenabschnitten bestimmter Benzo[*a*]pyren-Bodensäulen. Die Fulvosäuren wurden für einzelne Untersuchungen ebenfalls in gefriergetrockneter Form eingesetzt. Unbehandelte Fulvosäuren werden als „flüssige Fulvosäuren“ bezeichnet. Es wurden die Segmente 0 – 1 cm und 1 – 2 cm gewählt, da in diesen Bodenschichten noch die meiste Radioaktivität zu finden war und sie deshalb von besonderem Interesse waren.

Die Injektionsvolumina und Probenkonzentrationen werden bei jeder Messung angegeben. Als Vergleichssubstanzen kamen Humin- und Fulvosäuren der International Humic Substances Society (IHSS) zum Einsatz (s. Material und Methoden, Kapitel 3.9.1). Vorgestellt werden die Molmassen im Peakmaximum M_p , die Polydispersitäten D , sowie die Zahlen- und Gewichtsmittel M_n und M_w . Die Zentrifugen- und Viskositätsmittel M_z und M_z werden keine Beachtung widerfahren. Die intrinsische Viskosität $[n]$ kann jeweils nur als 0 angegeben werden, da aufgrund der unbekannten Zusammensetzung der Proben keine Mark-Houwink-Koeffizienten zur Verfügung standen.

Die zugehörigen GPC- und MALDI-TOF-MS-Analytiken wurden in zahlreichen Experimenten neu entwickelt und optimiert. Sowohl die GPC-Analytik als auch die entsprechenden MALDI-TOF-MS-Techniken wurden bisher in dieser Form nicht im Institut eingesetzt.

4.4.1 Systemtest der verwendeten GPC-Anlage

Zur Überprüfung der Trennleistung der verwendeten GPC-Anlage (s. Kap. 3.9.1) wurden bei allen injizierten Proben Systemtests durchgeführt. Die Trennleistung, die Auflösung und die theoretische Bodenzahl wurden hierbei bestimmt. Die Bestimmungen erfolgten in Anlehnung an die DIN 55672 bzw. ISO 13885.

4.4.1.1 Bestimmung der theoretischen Bodenzahl

Die Bestimmung der theoretischen Bodenzahl geschah nach der Methode der Halbwertsbreite gemäß Gleichung 2 (**PSS HANDBUCH, 2000**):

$$\text{Gleichung 2} \quad N_{th} = \left(\frac{V_p}{\sigma} \right)^2 = \frac{554}{L[\text{cm}]} \left(\frac{V_p}{W_{\frac{1}{2}}} \right) \quad [\text{m}^{-1}]$$

N_{th} = theoretische Bodenzahl

σ = Varianz

$W_{\frac{1}{2}}$ = Halbwertsbreite

L = Säulenlänge in cm

V_p = Volumen am Peakmaximum

Die Peakasymmetrie A definiert sich wie folgt (Gleichung 3):

$$\text{Gleichung 3} \quad A = \frac{w_l}{w_r}$$

Hierbei sind w_l und w_r die Peakbreiten auf der linken und der rechten Seite des Peaks. Diese werden in 10 % der Peakhöhe gemessen.

Die Auflösung (Resolution) R_s berechnet sich nach Gleichung 4:

$$\text{Gleichung 4} \quad R_s = \frac{V_2 - V_1}{2 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)} = \frac{\lg(M_1 / M_2)}{2 \cdot D \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)}$$

$V_1; V_2$: Elutionsvolumen der Standards

$M_1; M_2$: Masse der Standards

D = Steigung der Kalibrierkurve

Hierzu wird eine Mischung von Polymerstandards injiziert. Die Auflösung wird hierbei offensichtlich von der Wahl der verwendeten Molekulargewichte bestimmt. Die spezifische Auflösung R_{sp} folgt nach Gleichung 5:

$$\text{Gleichung 5} \quad R_{sp} = \frac{R_s}{\lg(M_1 / M_2)} = \frac{0,579}{\sigma \cdot D}$$

Ergebnisse

Die spezifische Auflösung gibt an, wie gut die Auflösung zweier Peaks ist, die sich im Molekulargewicht um eine Dekade unterscheiden.

In der Abbildung 79 sind die Ergebnisse für einen Polystyrolsulfonsäurestandard mit einer Molmasse von 2290 Dalton (Da) wiedergegeben und die einzelnen Parameter verdeutlicht.

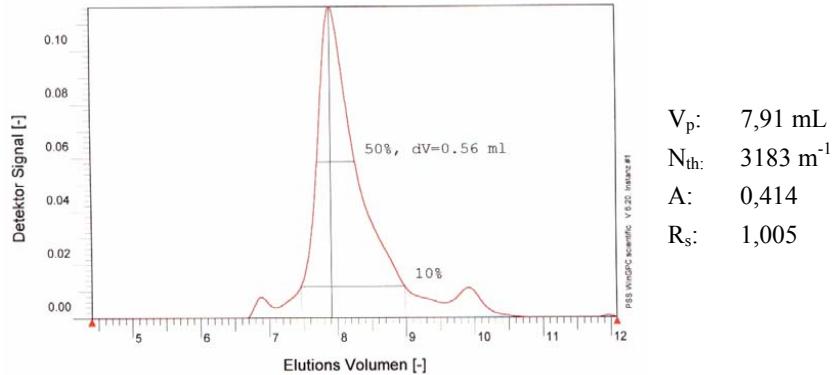


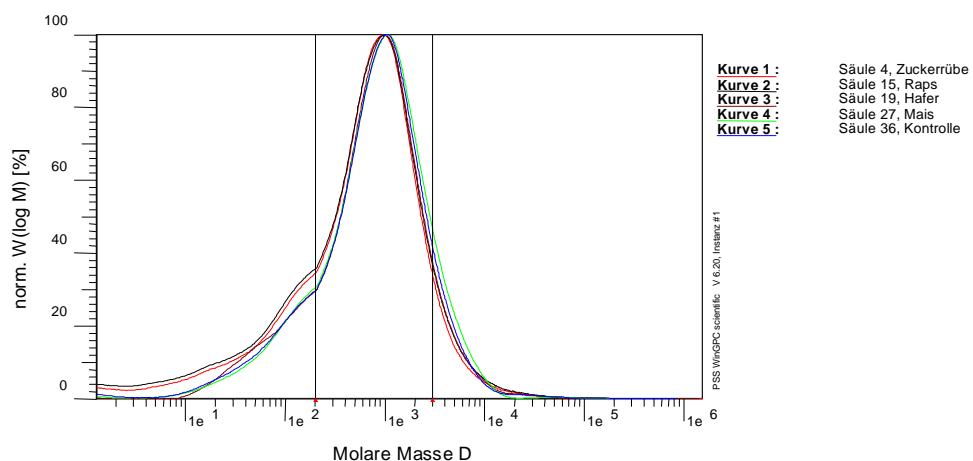
Abbildung 79 Systemtest für einen Polystyrolsulfonsäurestandard mit einer Molmasse von 2290 Dalton

4.4.2 GPC-Analytik verschiedener Bodenhuminstoffe

Die Fulvosäuren wurden sowohl direkt in flüssiger Form in den Eluenten aufgenommen („flüssige Fulvosäuren“), als auch erst nach einer Gefriertrocknung in dem Eluenten gelöst. Die Gefriertrocknung war notwendig, um Resultate der im Anschluss vorgestellten MALDI-TOF-MS-Untersuchungen diskutieren zu können.

4.4.2.1 GPC-Analytik flüssiger Fulvosäuren der Bodenabschnitte 0 – 1 cm und 1 – 2 cm

Die flüssigen Fulvosäuren wurden in einer Konzentration von $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DOC in einer Menge von $25 \mu\text{L}$ injiziert. Da sich die Chromatogramme der drei gleich behandelten Bodensäulen innerhalb der 4 Ernterückstandsvarianten und der Kontrolle nur sehr geringfügig unterschieden, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils nur eine Bodensäule pro Variante in den Chromatogrammen dargestellt.



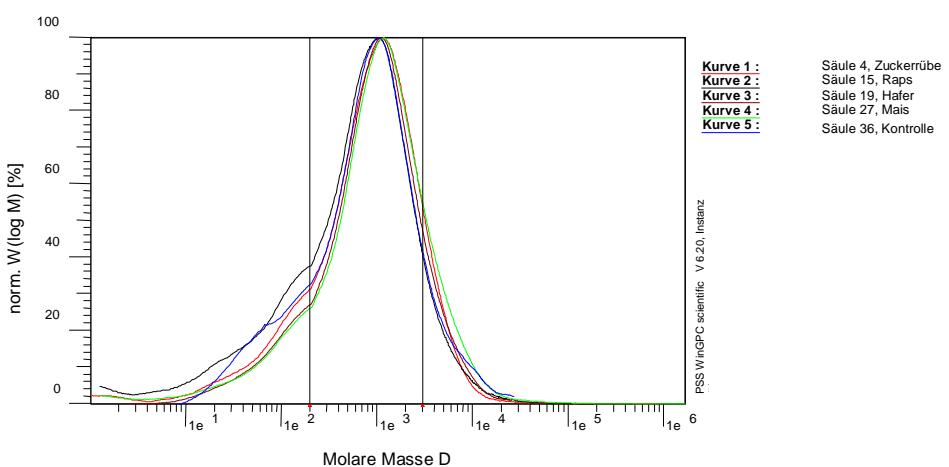
	UV D 254nm					
Mn :	8.1345e1	6.7013e1	2.4804e2	2.0793e2	1.6936e2	g/mol
Mw :	1.4484e3	1.5250e3	1.7057e3	1.6317e3	1.6884e3	g/mol
Mz :	3.2741e4	4.0537e4	8.2609e4	1.9147e4	3.8267e4	g/mol
Mv :	1.4484e3	1.5250e3	1.7057e3	1.6317e3	1.6884e3	g/mol
D :	1.7806e1	2.2756e1	6.8769e0	7.8475e0	9.9694e0	
[n]:	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	ml/g
Vp :	8.3932e0	8.4100e0	8.3403e0	8.3168e0	8.3144e0	ml
Mp :	7.3555e2	7.0217e2	8.4746e2	9.0097e2	9.0657e2	g/mol
Fl :	3.137e-2	3.945e-2	6.070e-2	1.066e-1	5.304e-2	ml*V
< 200	21.20	22.51	16.53	15.33	16.28	
w%:	70.86	68.80	74.04	73.42	73.71	
> 3000	7.94	8.69	9.44	11.25	10.01	

Abbildung 80 *GPC-Chromatogramme jeweils einer Fulvosäure pro Variante, extrahiert aus der Bodenschicht 0 – 1 cm der entsprechenden Bodensäulen*

Ergebnisse

Aus der Abbildung 80 kann entnommen werden, dass die Molmasse im Peakmaximum bei allen Proben deutlich unter 1000 Da lag. Die Molmassen im Peakmaximum differierten von 700 Da bei der Rapsvariante bis 900 Da bei der Bodensäule mit Maisstrohzugabe, respektive den Kontrollsäulen. Die Bodensäulen mit Zuckerrüben-, Raps- und Haferstroh lagen mit 735 Da bzw. 702 Da und 847 Da zwischen diesen beiden Varianten. Die Polydispersitäten schwankten zwischen 6,8 bei der Hafervariante und 23 bei der Versuchsreihe mit Rapsstrohzugabe. Die Zahlenmittel erstreckten sich über eine Spanne von 67 (Raps) bis hin zu 248 bei der Hafervariante. Die Gewichtsmittel bewegten sich alle im Bereich von ca. 1440 (Zuckerrübe) – 1700 (Hafer) und lagen somit sehr dicht beieinander.

In der folgenden Abbildung 81 sind die GPC-Chromatogramme der Fulvosäuren aus der Bodenschicht 1 – 2 cm abgebildet.



	UV D 254nm					
<u>Mn</u> :	1.0352e2	7.2971e1	2.4630e2	1.2827e2	2.4138e2	g/mol
<u>Mw</u> :	1.5202e3	1.4252e3	1.5641e3	2.1690e3	1.5335e3	g/mol
<u>Mz</u> :	1.0061e4	1.5586e4	4.5339e3	3.9098e4	5.4373e3	g/mol
<u>Mv</u> :	1.5202e3	1.4252e3	1.5641e3	2.1690e3	1.5335e3	g/mol
<u>D</u> :	1.4684e1	1.9531e1	6.3504e0	1.6910e1	6.3532e0	
<u>[n]</u> :	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	ml/g
<u>Vp</u> :	8.2697e0	8.3591e0	8.2535e0	8.2439e0	8.3550e0	ml
<u>Mp</u> :	1.0409e3	8.0644e2	1.0579e3	1.0836e3	8.1526e2	g/mol
<u>FI</u> :	2.692e-2	2.029e-2	8.864e-2	3.599e-2	4.487e-2	ml*V
<u>< 200</u>	16.29	22.65	14.16	14.02	17.88	
<u>w%</u> :	72.11	68.09	73.38	70.31	70.67	
<u>> 3026</u>	11.60	9.26	12.46	15.68	11.46	

Abbildung 81 GPC-Chromatogramme jeweils einer Fulvosäure pro Variante, extrahiert aus der Bodenschicht 1 – 2 cm der entsprechenden Bodensäulen

Ergebnisse

Die Molmassen im Peakmaximum der Fulvosäuren im Bodenabschnitt 1 – 2 cm waren bei allen Varianten ca. 800 – 1100 Da. Die Polydispersitäten lagen bei der Kontrollvariante und der Hafervariante mit 6,4 am niedrigsten. Zuckerrüben- und Maissäulen hatten Polydispersitäten von 14,7 und 16,9. Die höchste Polydispersität zeigten die Rapssäulen mit 19,5. Die Zahlenmittel deckten einen Bereich von 72 in der Rapsvariante bis hin zu 246 bei der Hafervariante und 241 bei der Kontrollvariante ab. Zuckerrüben- und Maissäulen unterschieden sich mit 103 und 128 nur geringfügig in ihren Zahlenmitteln. Die Gewichtsmittel waren bei allen Säulen mit ca. 1500 annähernd gleich. Nur die Maissäulen wiesen hier mit 2160 einen höheren Wert auf.

4.4.2.2 GPC-Analytik der Huminsäuren

In den folgenden Abbildungen 82 und 83 werden die GPC-Chromatogramme der Huminsäuren gezeigt. Die Huminsäuren wurden im Eluenten gelöst und in Konzentrationen von $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ eingesetzt. Injiziert wurden $25 \mu\text{L}$.

Abbildung 82 zeigt die GPC-Chromatogramme der Huminsäuren im Bodenabschnitt 0 – 1 cm.

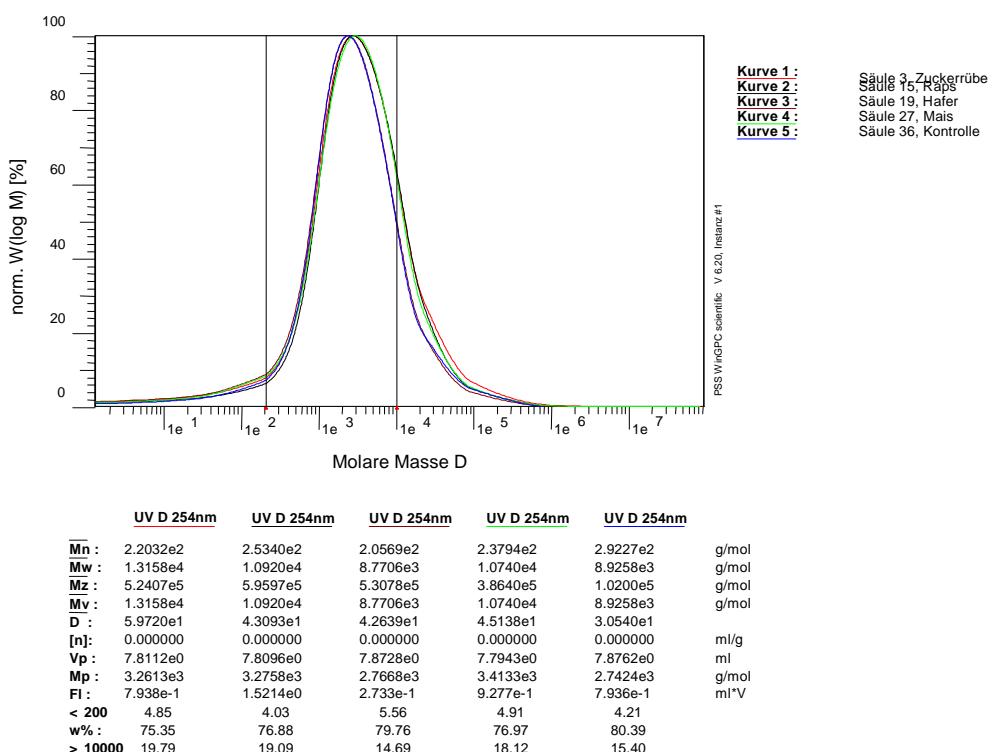


Abbildung 82 *GPC-Chromatogramme jeweils einer Huminsäure pro Variante, extrahiert aus der Bodenschicht 0 – 1 cm der entsprechenden Bodensäulen*

Die Molmassen im Peakmaximum lagen bei den Zuckerrüben, Raps- und Maissäulen bei ca. 3200 Da. Die Kontrollvariante und die Hafervariante kamen hingegen nur auf ca. 2750 Da. Alle Bodensäulen zeigten sehr ähnliche Polydispersitäten, die von 30,5 (Kontrolle) bis hin zu 59,7 bei der Zuckerrübensäule schwankten. Die Zahlenmittel befanden sich mit 205 (Hafer) – 292 (Kontrolle) ebenfalls sehr dicht beieinander. Mit ca. 8800 und 8900 waren die Gewichtsmittel der Huminsäuren der Hafer- und Kontrollsäulen in diesem Bodenabschnitt am geringsten. Raps- und Maissäulen erreichten hier Werte von ca. 10000, übertroffen von den Maissäulen mit 13158.

Ergebnisse

In Abbildung 83 sind die Huminsäurechromatogramme des Bodenabschnitts 1 – 2 cm abgebildet.

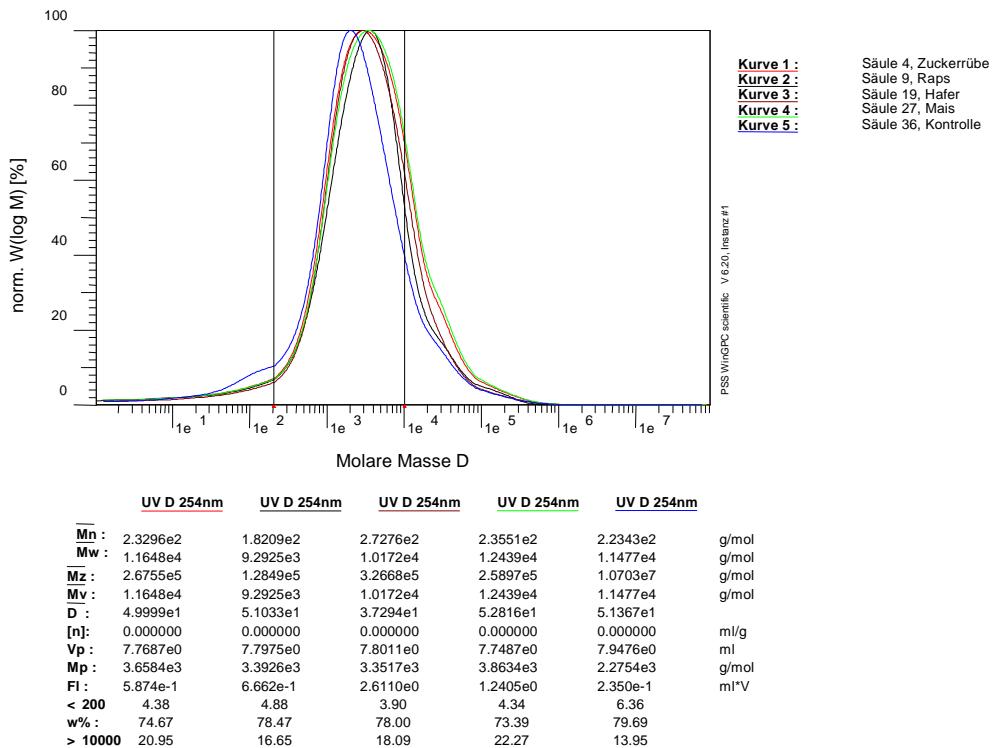


Abbildung 83 *GPC-Chromatogramme jeweils einer Huminsäure pro Ernterückstand, extrahiert aus der Bodenschicht 1 – 2 cm der entsprechenden Bodensäulen*

Auch hier fällt ins Auge, dass die Molmassen im Peakmaximum der vier Varianten mit Ernterückständen mit 3350 Da (Hafer) bis 3860 Da (Mais) verhältnismäßig eng beieinander liegen. Deutlich fiel hingegen die Kontrollvariante mit 2254 Da ab. Alle Bodensäulen zeigten mit 37 (Hafer) – 50 bei den anderen Varianten annähernd gleiche Polydispersitäten. Die Zahlenmittel aller Proben in diesem Bodenabschnitt waren mit 182 (Raps) bis 272 (Hafer) recht einheitlich. Die Gewichtsmittel differierten im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls kaum. Hier boten die Rapssäulen mit 9300 den niedrigsten Wert, der Höchstwert wurde mit 12450 bei den Maissäulen gemessen.

4.4.2.3 GPC-Analytik gefriergetrockneter Perkolate verschiedener Bodensäulen

Einige Perkolate der Bodensäulen wurden gefriergetrocknet und ohne weitere Probenaufbereitung mittels GPC vermessen, um so direkt Hinweise auf die ausgetragene organische Substanz zu erhalten. Auf eine weitere Probenaufbereitung wurde verzichtet, um einer möglichen Artefaktbildung vorzubeugen. Die Proben wurden im Eluenten aufgenommen und eine Konzentration von $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ eingestellt. Injiziert wurden $25 \mu\text{L}$.

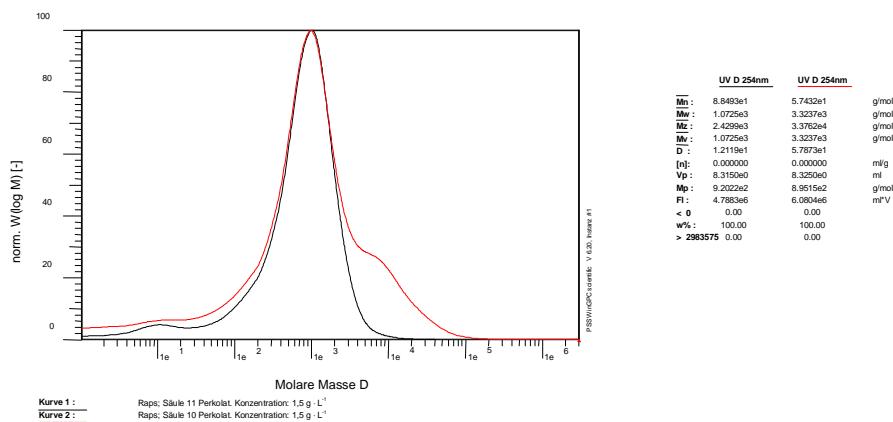


Abbildung 84 GPC-Chromatogramme gefriergetrockneter Perkolate der Bodensäulen 10 und 11 der Rapsvariante.

Aus Abbildung 84 kann entnommen werden, dass die Molekulargewichte im Peakmaximum der beiden Proben mit 920 Da bzw. 895 Da annähernd gleich sind. Die Polydispersitäten der Proben waren mit 12 bei der Rapssäule 11 und 58 bei der Bodensäule 10 sehr niedrig. Die Zahlenmittel lagen mit 88 bei der Säule 11 und 58 bei der Säule 10 auf ähnlichem Niveau. Bei dem Gewichtsmittel erreichte die Bodensäule 10 mit 3300 deutlich höhere Werte als die Bodensäule 11 mit 1000.

4.4.2.4 GPC-Analytik dreier gefriergetrockneter Fulvosäuren zum Vergleich mit den MALDI-TOF-MS-Ergebnissen

Drei Fulvosäuren verschiedener Varianten wurden gefriergetrocknet und in Konzentrationen von $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ vermessen. Injiziert wurden $25 \mu\text{L}$. Es werden hier nur die Chromatogramme von drei Fulvosäuren präsentiert, da die aufwendige Methodenentwicklung der MALDI-TOF-MS aus Zeitgründen auch nur die exakte Vermessung von diesen drei Proben zuließ und nur hier belastbare Ergebnisse erzielt wurden. In der Abbildung 85 sind die GPC-Chromatogramme dieser Fulvosäuren zu sehen.

Ergebnisse

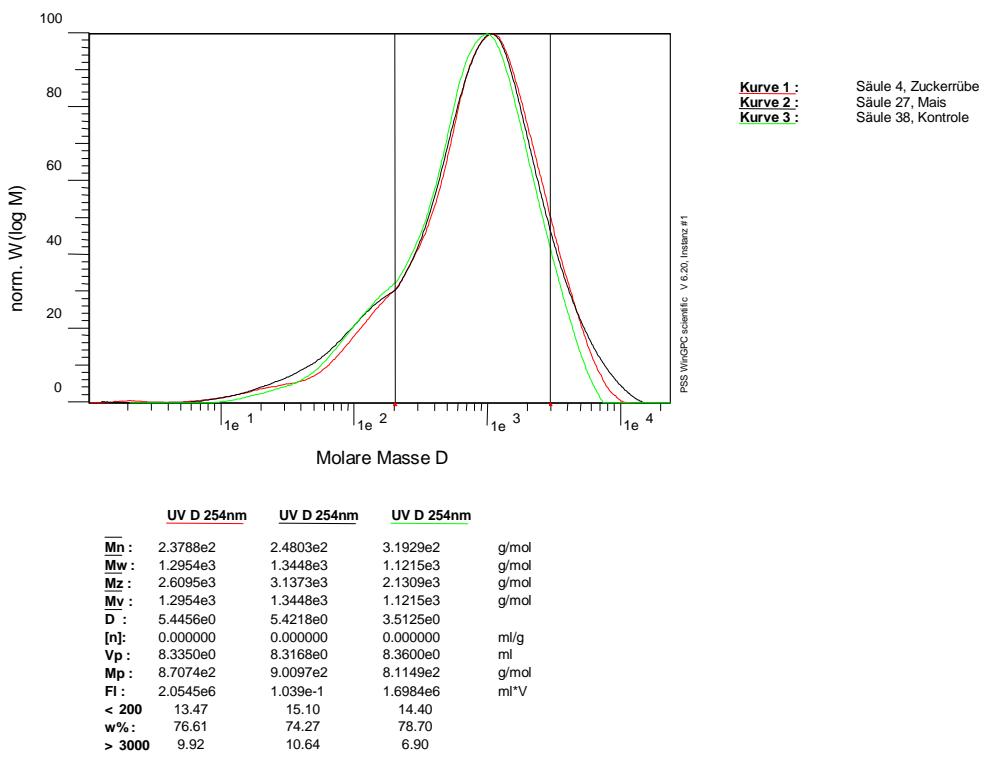


Abbildung 85 GPC-Chromatogramme der drei gefriergetrockneten Fulvosäuren der Bodensäulen 4, 27 und 38.

Durch die Gefriertrocknung veränderten sich die Chromatogramme, der dann in einer wesentlich höheren Konzentration injizierten Fulvosäuren, gegenüber den direkt, ohne Probenaufarbeitung injizierten Fulvosäuren nur geringfügig.

Die Molmassen der drei Fulvosäuren im Peakmaximum befanden sich auf einem fast identischen Niveau. Die Molmasse der Kontrollsäule 38 war mit 811 Da nur sehr geringfügig niedriger als die der beiden anderen mit 870 Da (Säule 4) und 900 Da bei der Säule 27. Die Polydispersitäten schwankten zwischen 3,5 (Säule 38) und 5,4 bei den zwei anderen Säulen. Die Zahlenmittel waren 237 (Säule 4), 248 (Säule 38) und 319 bei der Säule 27. Die Gewichtsmittel der Säulen 4 und 27 waren mit ungefähr 1300 fast gleich, die Bodensäule 4 erreichte hier 1120.

4.4.2.5 GPC-Analytik der IHSS-Standards

In der folgenden Abbildung 86 werden die GPC-Chromatogramme der gekauften Fulvo- und Huminsäurestandards der IHSS gezeigt. Die Standards wurden im Eluenten gelöst und 25 μL mit einer Konzentration von $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ injiziert.

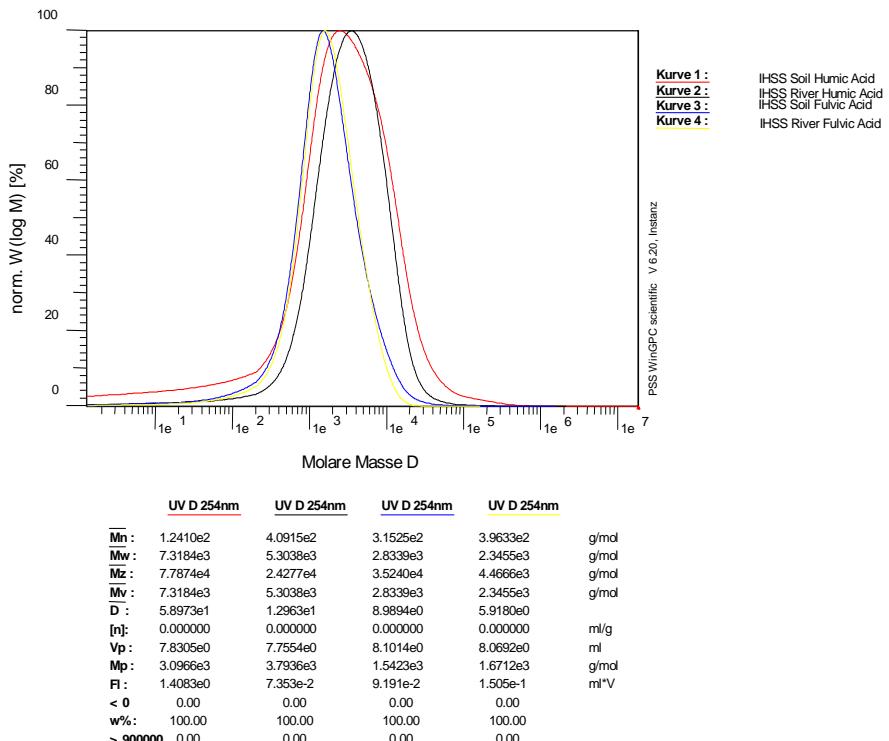


Abbildung 86 GPC-Chromatogramme der IHSS-Standards

Zu erkennen ist, dass die Soil Humic Acids mit 3090 Da eine geringere Molmasse im Peakmaximum aufwiesen als die River Humic Acids mit 3790 Da. Diese zeigten mit 12,9 eine etwas geringere Polydispersität zu den 58,9 der Soil Humic Acids. Das Zahlenmittel der Soil Humic Acids lag bei 126, das der River Humic Acids bei 409. Die Gewichtsmittel differierten mit 7300 (Soil) gegen 5300 (River) etwas stärker.

Die Fulvosäuren erreichten mit 1542 Da bei den Soil Fulvic Acids und 1671 Da bei den River Fulvic Acids annähernd identische Werte der Molmassen im Peakmaximum. Die Polydispersitäten waren mit 8,9 (Soil) und 5,9 (River) ebenfalls ähnlich niedrig. Als Zahlenmittel wurden 300 bei den Soil Fulvic Acid und knapp 400 bei den River Fulvic Acids gemessen. Die Gewichtsmittel unterschieden sich mit 2840 zu 2349 wieder etwas stärker.

4.4.3 MALDI-TOF-MS Untersuchung von Fulvo- und Huminsäuren

In zahlreichen eigenen Versuchen wurde eine Methode entwickelt, um die organische Substanz mittels der MALDI-TOF-MS zu untersuchen. Die direkte Untersuchung der flüssigen Fulvosäuren brachte nur sehr unbefriedigende Ergebnisse, da die erhaltenen Spektren relativ diffus waren. Wahrscheinlich konnten nicht genügend hohe Konzentrationen erreicht werden. Deshalb wurden verschiedene Fulvosäuren gefriergetrocknet, um höhere Konzentrationen zu erreichen. Auf eine weitere Probenaufbereitung wurde vorerst verzichtet, um einer Artefaktbildung vorzubeugen. In den folgenden Abbildungen werden die Spektren der drei Fulvosäuren aus der Bodenschicht 0 – 1 cm der Bodensäulen 4 (Zuckerrübe), 27 (Mais) und 38 (Kontrolle) gezeigt. Abbildung 87 gibt das Spektrum der flüssigen Fulvosäure der Bodensäule 38 vor der Gefrieretrocknung wieder.

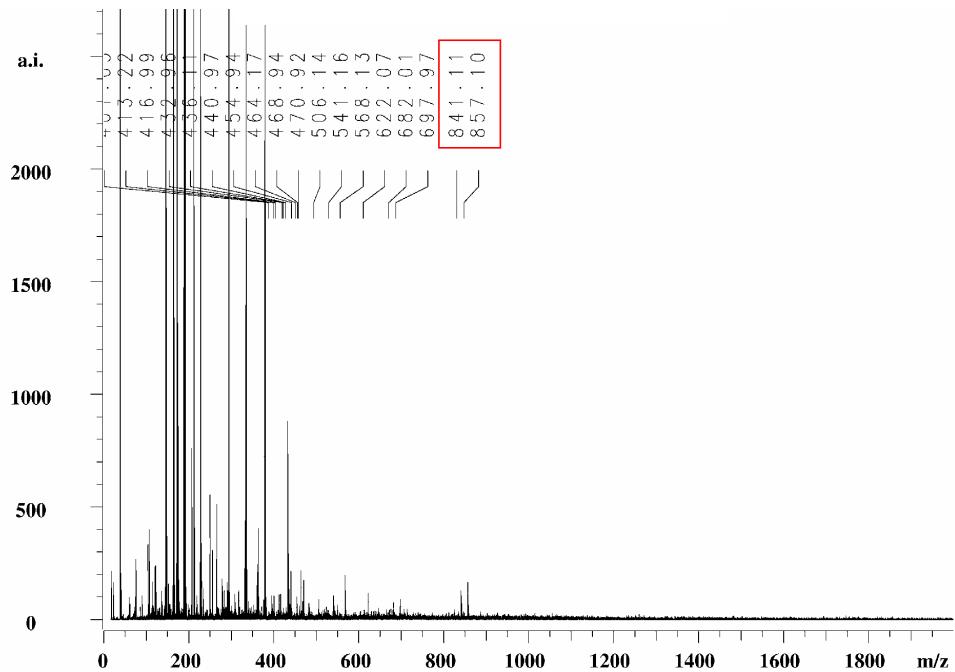


Abbildung 87 *MALDI-TOF-MS-Spektrum der flüssigen Fulvosäure der Bodensäule 38; Bodenabschnitt 0 – 1 cm*

Die Peaks im vorderen Bereich des Spektrums wurden alle durch die eingesetzte Matrix erzeugt. Dies wird in den folgenden Spektren, in denen die Matrix mit abgebildet wird, noch deutlicher werden. Von Interesse sind die beiden Massen/Ladung-Verhältnisse von 814 m/z und 857 m/z (rot markiert), da diese von der Probe erzeugt wurden. Deutlichere Signale waren bei der Analyse der flüssigen Fulvosäuren nicht zu erreichen. Durch Aufkonzentrierung mittels Gefrieretrocknung konnten diese Signale jedoch verstärkt werden (Abbildung 88).

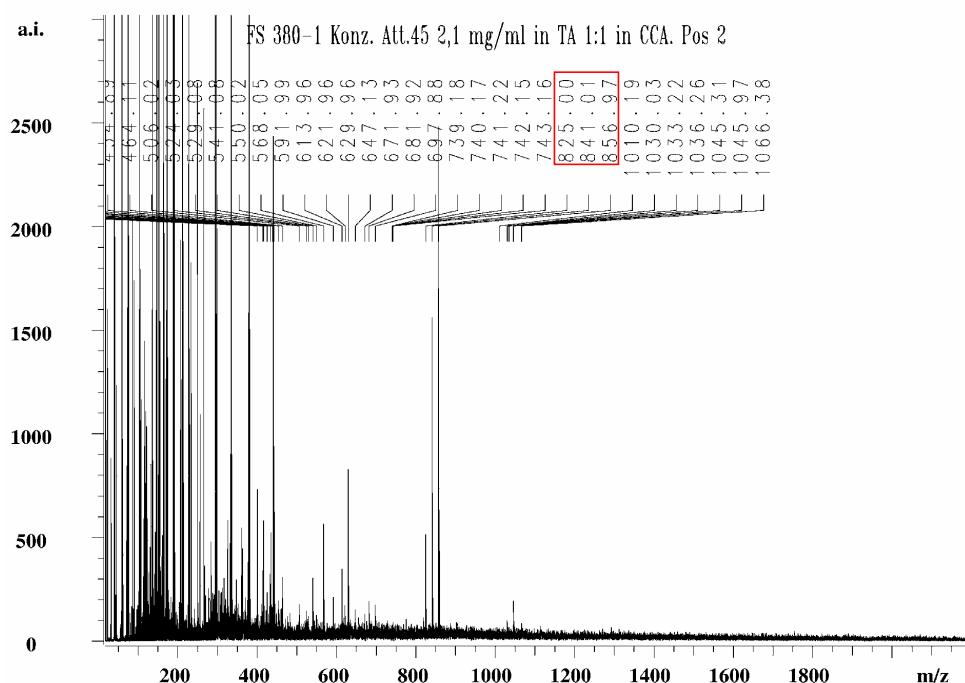


Abbildung 88 *MALDI-TOF-MS-Spektrum der gefriergetrockneten Fulvosäure der Bodensäule 38; Bodenabschnitt 0 – 1 cm*

Hier waren nun drei markante Signale bei einem Masse/Ladung-Verhältnis von 825 m/z, 841 m/z und 856 m/z zu erkennen. Neu hinzu kamen auch einige Signale im Bereich um 1000 m/z, die aber zu einer weiteren, detaillierten Interpretation zu gering waren, aber zu Spekulationen Anlass geben. Dass es sich bei den drei Signalen im Bereich um 800 m/z nicht um Artefakte handelte, konnte durch zahlreiche Kontrollmessungen bestätigt werden. Ausgeschlossen werden konnte auch, dass diese Signale aus der Matrix stammten. Dies zeigt die Abbildung 89:

Ergebnisse

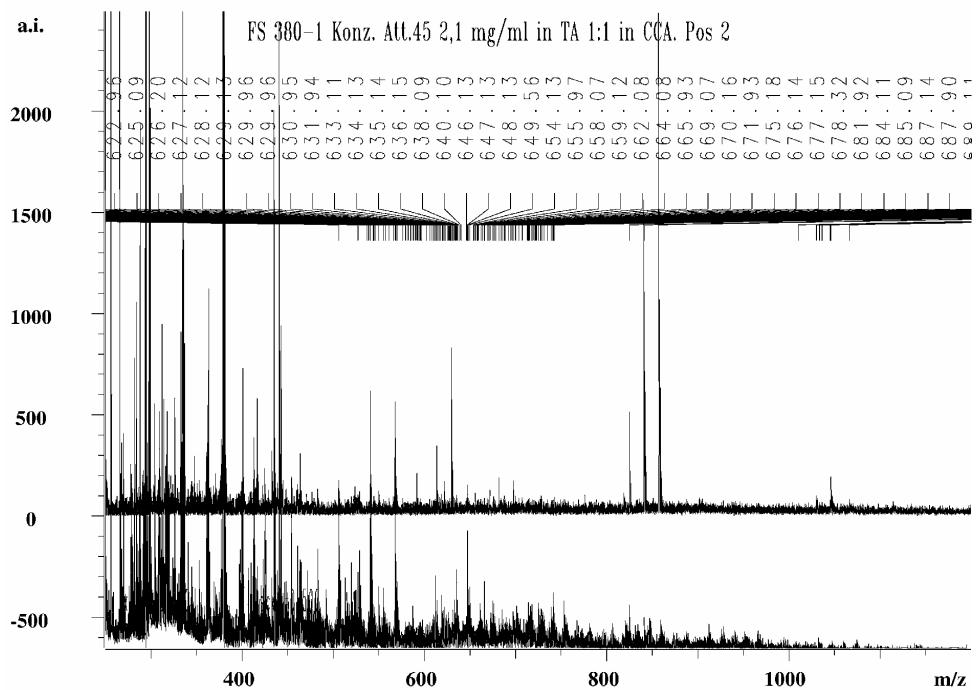


Abbildung 89 *MALDI-TOF-MS-Spektrum der gefriergetrockneten Fulvosäure der Bodensäule 38; Bodenabschnitt 0 – 1 cm. Das untere Spektrum zeigt die Matrix*

Hier wird klar, dass sowohl die deutlichen Peaks bei 800 m/z, als auch die sehr kleinen Signale im Bereich um 1000 m/z nicht aus der Matrix stammen konnten. In den folgenden zwei Abbildungen für die Bodensäulen 27 und 4 wird ebenfalls diese Abbildungsvariante gewählt. Auch bei der Bodensäule 27 wurden ähnliche Signale wie bei der Bodensäule 38 erreicht. Dies waren drei sehr klare Peaks bei 825, 840 und 856 m/z, sowie zwei kleinere bei 818 und 886 m/z. Sehr geringe Signale wurden bei 1029 und 1045 m/z erhalten (Abbildung 90).

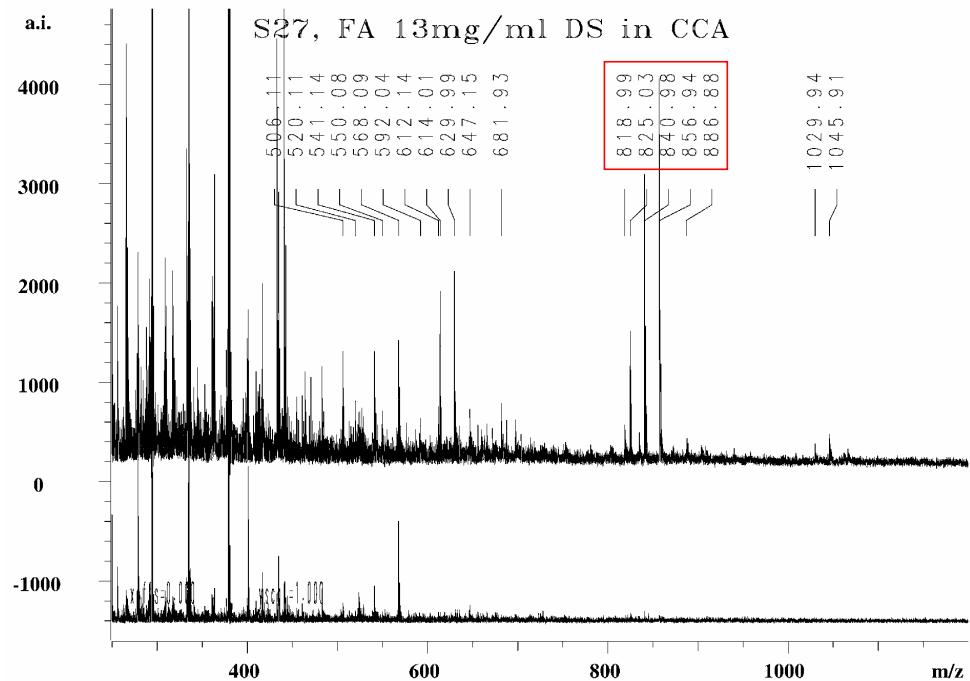


Abbildung 90 MALDI-TOF-MS-Spektrum der gefriergetrockneten Fulvosäure der Bodensäule 27 Mais; Bodenabschnitt 0 – 1 cm. Das untere Spektrum zeigt die Matrix

Die Abbildung 90 zeigt das MALDI-TOF-MS-Spektrum der Fulvosäure der Bodensäule 4. Es bot sich fast das gleiche Bild wie bei den zwei vorangegangenen Bodensäulen. Auch hier waren wieder die Signale bei 825, 840 und 856 m/z zu sehen, begleitet von einigen anderen Peaks in diesem Bereich. Ebenfalls zu erkennen waren sehr kleine Signale im Bereich um 1050 m/z.

5 Diskussion

5.1 Umsetzung der Ernterückstände

Die Umsetzung der eingebrachten Ernterückstände wurde mittels der Messung von Bodenatmungsraten, der Bestimmung von DOC-Konzentrationen im Perkolat und der Analyse der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte in den einzelnen Bodensäulen zu verschiedenen Versuchszeitpunkten verfolgt.

5.1.1 Bodenrespiration

Mit dem Einsatz der erstmals verwendeten Bodenatmungskammer war es möglich, unabhängig von der Verwendung von ^{14}C -markierten Ernterückständen die Mineralisierung der Ernterückstände zu verfolgen. Es konnte gezeigt werden, dass allein schon die vorbereitenden Bodenbearbeitungsmaßnahmen einen großen Einfluss auf die Aktivierung der Mikroorganismen und somit auf die Höhe der Bodenatmungsraten hatten (s. Kap. 4.1.1, *FU ET AL., 2000*). Bei den Varianten mit Raps-, Hafer- und Maisstroh wurden zum Zeitpunkt der Bodenauflockerung höhere Bodenatmungsraten gemessen als nach der Einarbeitung des Pflanzenmaterials. Ersichtlich wurde aus den Messungen der Bodenatmungsraten ebenfalls, dass nicht nur die Menge der applizierten Ernterückstände und somit die eingebrachte Kohlenstoffmenge, sondern auch die Qualität der Ernterückstände von besonderer Bedeutung ist. Deutlich erkennbar ist, dass die Zugabe des relativ jungen, noch assimilationsaktiven, da gefriergetrockneten Zuckerrübenmaterials die schnellste und stärkste Reaktion der Bodenmikroorganismen provoziert, wohingegen die Reaktion bei den verschiedenen Strohsorten geringer und bei den Hafer- und Rapsgaben später erfolgte (*Tabelle 12*).

Tabelle 12 Bodenatmungsraten direkt nach Einarbeitung der Ernterückstände, 27.04.1999

Ernterückstand	Bodenatmungsrate [$\text{g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$]	Standardabweichung
Zuckerrübe	8,83	$\pm 1,00$
Raps	1,48	$\pm 1,00$
Hafer	1,31	$\pm 0,14$
Mais	3,20	$\pm 0,26$
Kontrolle	0,50	$\pm 0,14$

Die bestimmten Bodenatmungsraten stehen somit in guter Übereinstimmung mit der Qualität der zugefügten Ernterückstände. Die Qualität von Ernterückständen wird bei landwirtschaftlichen Szenarien häufig allein über die C/N-Verhältnisse beschrieben (*TAYLOR ET AL., 1989; VANLAUWE ET AL., 1996*). Danach werden Ernterückstände mit einem engen C/N-Verhältnis schneller mineralisiert als solche mit einem weiten. Dies entspricht dem hier vorliegenden

C/N-Verhältnissen von Zuckerrübe < Mais < Hafer < Raps (*Tabelle 4*). Besonders bei hohen C/N-Verhältnissen ist die Stickstoffverfügbarkeit von entscheidender Bedeutung für die Mineralisierung der Ernterückstände, da ansonsten der Stickstoffbedarf der Bodenmikroorganismen nicht aus den Ernterückständen, respektive dem Boden gedeckt werden kann (**RESCOUS ET AL., 1995**). Die meisten Studien weisen aus diesem Grund den Stickstoffgehalt der Ernterückstände als die entscheidende Komponente für den Umsatz organischer Pflanzenrückstände aus (**TIAN ET AL., 1992, 1995**). Die wirkliche biochemische Qualität der Strohmaterialien, über die das reine C/N-Verhältnis keinen Aufschluss gibt, tritt dagegen dann in den Hintergrund, obwohl nur diese der tatsächlichen Verfügbarkeit des Kohlenstoffs und Stickstoffs Rechnung trägt. Deshalb sehen verschiedene Autoren die biochemische Qualität der Ernterückstände als eine Schlüsselkomponente bei der Aufstellung von Mineralisierungskinetiken an (**CAMIRÉ ET AL., 1991, RESCOUS ET AL., 1995, TRINSOUTROT ET AL., 2000**). Besonders Modelle, die einen mechanistischen Ansatz verfolgen, um die Kohlenstoff- und Stickstofftransformation zu beschreiben, schließen leicht lösliche Fraktionen, Hemizellulosen, Zellulosen und Ligninfraktionen ein (**Z. B. SELIGMAN & VAN KEULEN, 1981**). Andere Autoren sprechen nur von leicht umsetzbaren und eher widerstandsfähigeren Fraktionen (**Z. B. VERBERNE ET AL., 1990; HEAL ET AL. 1997**).

Tabelle 13 Durchschnittliche Gewichtsanteile [% der Trockenmasse] in unterschiedlichen Fraktionen verschiedener Pflanzenmaterialien (verändert nach HENRIKSEN, 2000)

Material	C	N	Hemi-cellulose	Cellulose	Lignin	in vitro Abbaubarkeit	wasserlös. C [% des Ges.-C]	wasserlös. N [% des Ges.-N]
Gerstenstroh	47,3	0,59	33,6	47,5	6,1	47,8	4,2	25,6
Roggengras	46,0	1,81	29,7	23,4	1,4	70,7	20,7	12,7
Rapsstroh	47,6	0,59	25,6	47,0	11,9	39,0	3,3	8,4
Grünkohlblätter	45,8	3,92	10,7	9,1	1,2	82,0	29,1	17,2
Weißklee	40,9	4,15	10,8	13,0	2,3	79,8	25,7	22,8
Weizenstroh	46,6	0,40	40,5	41,5	5,0	44,0	6,8	20,4
Kartoffelhalme	45,7	2,60	10,4	27,5	6,5	65,3	28,2	34,2

Aus der *Tabelle 13* kann entnommen werden, dass die erntereifen Strohmaterialien im Gegensatz zu den „frischen“, assimilationsfähigen Blattmaterialien einen deutlich höheren Anteil an Hemizellulosen und Lignin aufweisen, welche gemeinhin als sehr resistent gegenüber einem mikrobiellen Abbau bezeichnet werden. Dies schlägt sich in einem verringerten Prozentsatz sowohl in der Fraktion des *in vitro* abbaubaren Gewichtsanteils als auch in dem wasserlöslichen C-Anteil der verschiedenen Pflanzenmaterialien nieder. Die dadurch bedingte geringere Aktivierung der Mikroorganismen und die verringerten Abbauraten finden sich in den beschriebenen Bodenatmungsraten sehr gut wieder.

Das Vorhandensein verschiedener Fraktionen von Pflanzeninhaltsstoffen, die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abgebaut werden, wird häufig genutzt, um den Verlauf von erhaltenen Mineralisierungsraten zu erklären (**REBER & SCHARA, 1971; STOTT ET AL., 1983; AZAM ET AL., 1985**). **PRINTZ (1995)** und **WANNER (2000)** fanden auch in ihren Arbeiten bestätigt, dass der Abbau von ^{14}C -markiertem Maisstroh mittels der Funktion eines additiven, exponentiellen Zerfalls 1. Ordnung sehr gut beschrieben werden kann. Die zugrunde liegende Fit-Funktion sieht folgendermaßen aus:

Gleichung 6:
$$y = y_0 + A_1 \cdot e^{-\frac{x-x_0}{t_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{x-x_0}{t_2}}$$

Der Sockelwert y_0 entspricht der Radioaktivität, die für $x \rightarrow \infty$ asymptotisch angestrebt wird. Der Parameter x_0 wird als Null festgelegt. Die Amplitudenfaktoren A_1 und A_2 entsprechen für sich gesehen keiner physikalischen Größe, ihre Summe stellt dagegen den Anteil an Radioaktivität dar, der maximal mineralisiert werden kann. Teilt man die Zerfallskonstanten t_1 und t_2 durch den natürlichen Logarithmus von 2, erhält man die Halbwertszeiten für die entsprechenden exponentiellen Teilfunktionen.

WANNER (2000) nutzte diese Fit-Funktion zur Beschreibung der Umsetzung von Dithianon, wie dies ebenfalls von anderer Seite für die Parametrisierung der Abnahme von verschiedenen Xenobiotika wie z.B. polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (**THIELE & BRÜMMER, 1998**) oder Diuron (**PÄTZOLD & BRÜMMER, 1997**) geschehen ist. Die genannten Autoren sind der Auffassung, dass der erste Teil der gekoppelten Gesamtfunktion ($A_1; t_1$) den Auf- und Abbau der leicht verfügbaren Anteile der Xenobiotika widerspiegelt. Die zweite Phase ist dagegen durch eine langsame, konzentrationsabhängige Freisetzung der zu mineralisierenden Komponenten gekennzeichnet. Hierzu muss angemerkt werden, dass die erhaltenen Mineralisierungsraten von Maisstroh bei **PRINTZ (1995)** und **WANNER (2000)** in Laborexperimenten in Mikrokosmen mit geringen Bodenmengen (200 g) und unter definierten Randbedingungen erhalten wurden. Es zeigte sich beim Studium der Literatur, dass die meisten Daten bezüglich der Umsetzung von Ernterückständen und der zugehörigen Mineralisierungskinetiken aus kleinräumigen Laborexperimenten unter kontrollierten Randbedingungen gewonnen wurden. Diese Experimente zeichnen sich im Vergleich zu Versuchen unter feldnahen Bedingungen, wie in der vorliegenden Arbeit, durch sehr geringe Standardabweichungen der bestimmten Mineralisierungsraten aus. Es stellte sich jedoch die Frage der Übertragbarkeit auf die Feldsituation, da in den kleinräumigen Mikrokosmen nicht die ursprünglichen Bodensituationen (Textur u.ä.) wieder gegeben werden kann und es häufig zu einer wesentlichen intensiveren und artifizielleren Vermischung der Ernterückstände mit dem Boden kommt (z. B. **FU ET AL., 2000**). Die in der vorliegenden Arbeit aufgestellten Mineralisierungskinetiken können nicht in der Eindeutigkeit, wie dies mit dem Einsatz von ^{14}C -markierten Ernterückständen möglich ist, die Umsetzung des Pflanzenmaterials beschreiben, da nicht zwischen bodenbürtigem CO_2 und CO_2 aus dem Pflanzenmaterial

unterschieden werden kann. Von Nachteil ist weiterhin, dass es sich bei den bestimmten Bodenatmungsraten jeweils um wöchentliche Einfachmessungen handelt, und somit nicht der Tag-Nachtverlauf und die wöchentlichen Schwankungen exakt wieder gegeben werden können. Subtrahiert man jedoch die Bodenatmungsraten der Kontrollvariante von denen der Varianten mit Ernterückständen, so erhält man aussagekräftige Kurven, die den prinzipiellen Verlauf der Mineralisierung der Ernterückstände wiedergeben, diese jedoch im Vergleich zu Literaturdaten stark überschätzen. Hierzu muss aber angemerkt werden, dass **KABWE ET AL. (2002)** in ihren Untersuchungen zur Quantifizierung von CO₂-Flüssen feststellen, dass durch den Einsatz von üblichen Alkali-Fallen die CO₂-Flüsse von Bodenoberflächen oft deutlich unterschätzt werden, besonders bei Probennahmeintervallen > 24 h. Der Einsatz eines, zu dem in der vorliegenden Arbeit ähnlichen Systems brachte belastbare Daten, besonders bei den Aufnahmen von kleinskaligen räumlichen und zeitlichen Variabilitäten. So fanden **PRINTZ (1995)** und **WANNER (1999)** für Maisstroh nach 40 Tagen eine Mineralisierung von ca. 40 %. **FU ET AL. (2000)** stellten nach 40 Tagen eine Zersetzung von ca. 35 % nach der Einarbeitung von Maisstroh fest.

In der folgenden Grafik 91 fehlen aus Gründen der Übersichtlichkeit die Standardabweichungen.

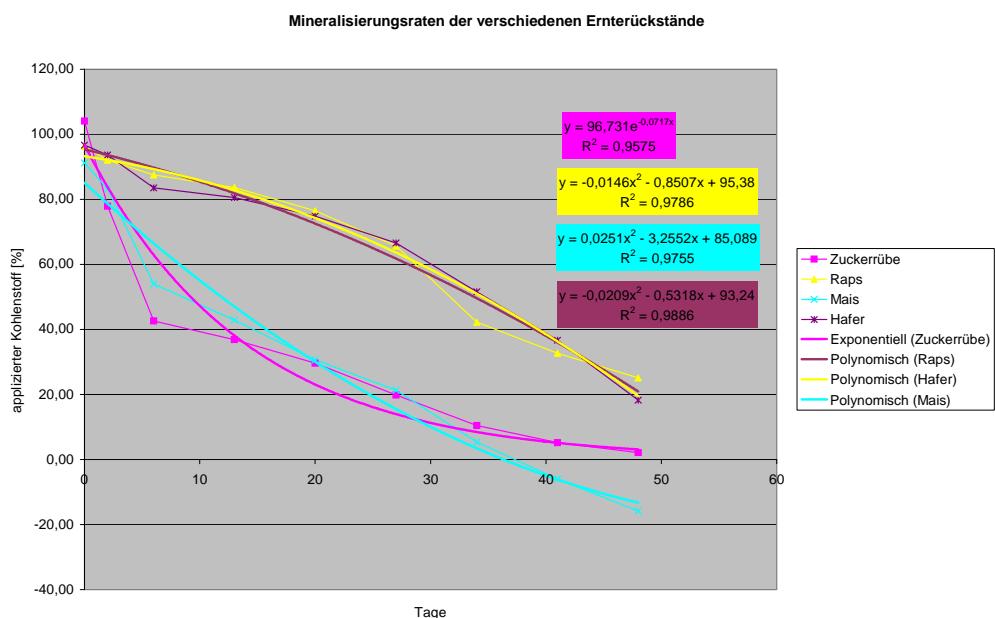


Abbildung 91 Mineralisierungsraten der 4 verschiedenen Ernterückstände mit zugehörigen Fit-Funktionen

Die schon angesprochenen Unterschiede in der Qualität der Ernterückstände, speziell des Reifegrades werden auch hier deutlich. So zeigen die Mineralisierungsraten des Raps- und Haferstrohs einen fast identischen Verlauf, der mit einem sehr hohen Bestimmtheitsmaß einer polynomischen Funktion zweiter Ordnung gehorcht. Zuckerrüben- und Maismaterial werden wesentlich schneller umgesetzt. Der Umsatz des Zuckerrübenmaterials kann sehr gut mit einer exponentiellen Funktion beschrieben werden, der dem schnellen Umsatz direkt nach der Einarbeitung der Pflanzenmaterialien Rechnung trägt.

Betrachtet man den Verlauf der Bodenatmungsraten in den Abbildungen 31 – 35 genau, fällt auf, dass nach einer starken bis sehr starken Reaktion zu Beginn und einem allmählichen Abflachen, dem so genannten „hockey-stick“, ab dem 27.05.1999 ein leichter Anstieg der Bodenatmungsraten bei allen Varianten zu sehen ist. Ein Anstieg der Mineralisierungsraten zu einem späteren Versuchszeitpunkt wird von verschiedenen Autoren mit einer Umstellung der Bodenmikrofauna aufgrund des veränderten Nährstoffangebotes in Zusammenhang gebracht. Da die leicht verfügbaren Bestandteile des pflanzlichen Materials wie Zucker, Proteine und Oligosaccharide innerhalb der ersten 6-7 Tage mineralisiert wurden, sinken die Bodenatmungsraten, da relativ gesehen nun mehr schlecht verwertbares Material wie Lignin und Hemizellulosen vorliegen. Untersuchungen hierzu wurden schon **1978** von **PARR & PAPENDICK** veröffentlicht. Aus dem genannten Grund wechselt die Mikroorganismenpopulation von den zuerst tätigen Bakterien hin zu z. B. Pilzen, die eher in der Lage sind das resistente Pflanzenmaterial zu zersetzen (**LUNDQUIST ET AL., 1998**, s. Kap.1). Dass in dieser Arbeit ein ähnlicher Verlauf beobachtet werden konnte, liegt aber wohl eher an einer zu diesem Zeitpunkt deutlich erhöhten Temperatur am Aufstellungsplatz der Bodensäulen, was zu einer erhöhten mikrobiellen Aktivität beigetragen hat. Da dieser Effekt auch bei den Kontrollsäulen auftritt, ist der Temperatureinfluss evident. Es kann aber trotzdem nicht ausgeschlossen werden, dass die vorher beschriebenen Mechanismen greifen. Hierzu bedarf es weitergehender Untersuchungen unter definierten Temperaturbedingungen.

5.1.2 DOC-Gehalt im Perkolat der Bodensäulen

Der DOC-Gehalt im Perkolat aller Bodensäulen wurde über einen Zeitraum von 12 Wochen nach der Einarbeitung der Ernterückstände aufgenommen. Die DOC-Konzentrationen der Sickerwässer der Benazolin-Bodensäulen wurden nach der Applikation des Wirkstoffs bis zum Versuchsende bestimmt, um eventuelle Einflüsse des gelösten organischen Kohlenstoffs auf die bekannt starke Verlagerung dieses Herbizidwirkstoffes zu erhalten.

Aus den Grafiken 36 – 40 kann man entnehmen, dass die DOC-Konzentrationen im Perkolat der Bodensäulen sowohl innerhalb einer Variante, als auch unter den Varianten relativ stark variieren. An den ersten beiden Messterminen kurz nach der Einarbeitung der Ernterückstände, bzw. der Auflockerung des Bodens war bei fast allen Bodensäulen die höchste DOC-

Konzentration im Perkolat zu messen. Dass dieser Effekt ebenfalls, wenn auch in abgeschwächter Form, bei den Kontrollsäulen zu beobachten war, kann auf die Bodenauflockerung und die damit einhergehende Veränderung des Bodengefüges zurückgeführt werden. Diese führt aber auch zu einem starken Anstieg der mikrobiellen Aktivität (s. Kapitel 5.1.1) und somit zu einer vermehrten Umsetzung der organischen Substanz, was in einer erhöhten DOC-Freisetzung resultiert. Es kann aber festgestellt werden, dass die DOC-Werte der Sickerwässer aus den Bodensäulen mit Zugabe von Ernterückständen im Mittel höher lagen, als die der Kontrolle. Die Zugabe des zusätzlichen organischen Materials führt zu einer vermehrten DOC-Produktion, wie dies auch von verschiedenen anderen Autoren beschrieben wird.

Die DOC-Konzentrationen im Sickerwasser der Zuckerrübensäulen sind im Mittel an den ersten zwei Messterminen deutlich höher als die aller anderen Bodensäulen und spiegeln somit die stark erhöhten Bodenatmungsraten zu diesem Zeitpunkt wider. Hier ist das C/N-Verhältnis, aber auch die biochemische Qualität der Ernterückstände wieder von entscheidender Bedeutung. Betrachtet man Tabelle 13 und vergleicht das Zuckerrübenmaterial mit den frischen Blattmaterialien wie z. B. Grünkohl oder Weidelgras, so sieht man den im Vergleich zu den verschiedenen Strohsorten signifikant höheren Gehalt an wasserlöslichem Kohlenstoff, der zum einen leichter umsetzbar ist, zum anderen aber auch leichter in die Bodenlösung übergeht und mit dem Perkolat verlagert werden kann. Nach **BOYER & GROFFMANN (1996)** ist der DOC-Gehalt ein Indikator für die C-Freisetzung für Mikroorganismen im Boden, was sich gut mit den schon beschriebenen Beobachtungen deckt. Laut **LUNDQUIST ET AL. (1999)** ist das komplexe System mit den verschiedenen Faktoren, die die Konzentration und Bioverfügbarkeit organischer C-Verbindungen steuern, noch nicht ausreichend verstanden worden. Es gibt in der Literatur sich widersprechende Stellen, die entweder einen klaren Zusammenhang zwischen DOC-Gehalt und Mikropopulation im Boden herstellen, oder das Gegenteil belegen. **COOK & ALLEN (1992)** stellten beispielsweise in einem Experiment fest, dass die Respirationsrate des Bodens im Zeitverlauf abfiel, die Gehalte an DOC jedoch konstant bleiben. Diese Betrachtung ist nur zulässig, wenn man bei den Rapssäulen die Bodensäulen 9 und 12 außer Betracht lässt. Die Bodensäulen 9 und 12 wiesen mit Spitzenwerten von über $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DOC, respektive mehr als $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DOC die deutlich höchsten Kohlenstoff-Konzentrationen im Perkolat auf. Für diese Werte kann keine überzeugende Begründung geliefert werden, da wie bei den gesamten DOC-Werten keine Korrelation mit den Kohlenstoffgehalten in den entsprechenden Bodensäulen hergestellt werden konnte. Die Bodensäulen 9 und 12 zeigten zwar relativ hohe Kohlenstoffgehalte, jedoch gab es Bodensäulen mit deutlich höheren Kohlenstoffgehalten, die aber wiederum wesentlich niedrigere DOC-Konzentrationen im Perkolat aufwiesen.

Schon nach den ersten zwei Messterminen sanken die DOC-Konzentrationen ab, um auf einem relativ konstanten Niveau zu verbleiben. Diese Werte lagen aber immer noch über den in der Literatur beschriebenen Höchstwerten von $15 - 50 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ (**SCHEFFER &**

SCHACHTSCHNABEL, 1998). **DALVA & MOORE** stellten **1991** Literaturdaten für DOC-Konzentrationen in Bodenlösungen zusammen. Für organische Oberböden aus einem Waldökosystem wurde als arithmetischer Mittelwert ein DOC-Gehalt von $40 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ ermittelt. Die Bandbreite der Einzelmessungen schwankte zwischen 5 und $70 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$. **KLEM (1993)** kam zu niedrigeren, aber ähnlichen Werten für DOC-Gehalte aus einem Boden unter Ackernutzung. Die organische Zufuhr von Kompost, Klärschlamm oder ähnlichen Dünger führte jedoch zu einer deutlichen Erhöhung des DOC. Die bei **SCHEFFER & SCHACHTSCHNABEL (1998)** genannten Werte werden in dieser Arbeit zu einem späteren Versuchszeitpunkt annähernd erreicht (s. Kap. 4.1.2). Die Aufnahme der Messwerte begann hier kurz nach der Applikation des Herbizidwirkstoffs Benazolin, 10 Monate nach der Einarbeitung der Ernterückstände. Der Einfluss der Ernterückstände ist noch zu erkennen, da die DOC-Konzentrationen der Kontrollsäulen niedriger liegen als die der Bodensäulen mit Pflanzenmaterial. Die noch unmittelbar nach der Einarbeitung der Ernterückstände zu erkennenden extremen Schwankungen der DOC-Konzentrationen haben sich zu diesem Versuchszeitpunkt stark nivelliert. Der Verlauf der DOC-Konzentrationen erklärt sich durch die jahreszeitbedingten Temperaturschwankungen, die die mikrobielle Aktivität beeinflussen und somit bei Temperaturerhöhung zu einer erhöhten DOC-Freisetzung, bzw. bei Temperaturerniedrigung zu einer verringerten DOC-Freisetzung beitragen (u. a. **RABER, 1996**).

5.1.3 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung der Perkolate der einzelnen Bodensäulen konnte wegen eines Gerätedefekts nur zu zwei Probennahmeterminen bestimmt werden. Die zwei Termine lagen in der Mitte des ersten Versuchszeitraums von 12 Wochen.

Die Oberflächenspannung einer Lösung, definiert als die Kraft, die benötigt wird, um die Fläche einer Oberflächeneinheit zu erhöhen [$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$], ist eine wichtige thermodynamische Eigenschaft, die eine Reihe von physiko-chemischen Prozessen beeinflusst. Moleküle mit einem nennenswert hydrophoben Charakter in einer wässrigen Phase tendieren dazu, die Struktur der Flüssigkeit zu zerstören, wodurch die freie Energie des Systems erhöht wird. Wandern solche Moleküle an Grenzflächen, wird die Struktur der Flüssigkeit wieder hergestellt, die Entropie wird erhöht und dadurch die freie Energie minimiert (**ROSEN, 1989**). Die Verteilung der Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche reduziert die Oberflächenspannung der Lösung relativ gesehen zu reinem Wasser. Moleküle, die dazu neigen sich signifikant an der Oberfläche zu akkumulieren, werden als „surface-active agents“ oder „Surfactants“ bezeichnet (**ANDERSON ET AL., 1995**). Surfactants weisen einen amphiphilen Charakter auf, das heißt sie besitzen sowohl hydrophobe, unpolare, als auch hydrophile, polare funktionelle Gruppen. Mit Wasser als Lösemittel weisen die polaren oder ionischen funktionellen Gruppen eher dessen Eigenschaften auf, während die hydrophoben Gruppen die Lösungsmittelstruktur

zerstören und sich an der Oberfläche ausrichten. Humin- und Fulvosäuren, Proteine, Fettsäuren und andere natürliche organische Komponenten besitzen hydrophobe und hydrophile funktionelle Gruppen. Dies legt die Vermutung nahe, dass diese Substanzen, ähnlich synthetischen Surfactants, signifikante oberflächenaktive Eigenschaften zeigen.

Durch die Messung der Oberflächenspannungen der DOM-haltigen Perkolate sollten diese Überlegungen überprüft werden. Die Oberflächenspannungen aller Perkolate lagen im mittel niedriger als die Oberflächenspannung des zu Vergleichszwecken herangezogenen Millipore-Wasser. Somit kann von einer oberflächenaktiven Wirkung des DOC ausgegangen werden. Es zeigte sich weiterhin, dass die Oberflächenspannungen der Perkolate aus Bodensäulen mit Ernterückständen im Mittel an dem ersten Messtermin niedriger waren, als die der Kontrollvariante. Als Ausnahme hiervon zeigten sich nur die Maissäulen. Zu erkennen ist, dass im Mittel höhere DOC-Konzentrationen zu einer verringerten Oberflächenspannung führten (*Tabelle 14*).

Tabelle 14 Mittelwerte der DOC-Konzentrationen und Oberflächenspannungen mit den zugehörigen Standardabweichungen

Variante	DOC-Konzentration [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]		Oberflächenspannung [$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$]	
	10.06.1999	24.06.1999	10.06.1999	24.06.1999
Rübe	$116,2 \pm 76,9$	$92,0 \pm 77,5$	$65,4 \pm 2,6$	$67,8 \pm 1,1$
Raps	$538,0 \pm 937,6$	$459,4 \pm 834,1$	$63,3 \pm 4,2$	$67,1 \pm 2,1$
Hafer	$95,2 \pm 55,2$	$93,9 \pm 54,1$	$66,2 \pm 1,5$	$66,0 \pm 2,2$
Mais	$68,7 \pm 14,6$	$75,6 \pm 26,1$	$67,0 \pm 1,6$	$67,2 \pm 1,6$
Kontrolle	$68,1 \pm 23,5$	$54,1 \pm 10,3$	$67,4 \pm 1,8$	$67,9 \pm 1,1$

Hierbei müssen aber die extremen Standardabweichungen der DOC-Werte beachtet werden, die schon in den vorherigen Kapiteln Beachtung fanden. Am zweiten Messtermin lagen die DOC-Konzentrationen teilweise deutlich niedriger. In diesen Fällen stiegen die Oberflächenspannungen an. Bei der Betrachtung der einzelnen Werte fällt ins Auge, dass die niedrigsten Oberflächenspannungen innerhalb der Rapsvariante gemessen wurden. Bei den Säulen 9 und 12 lagen zwar die bei weitem höchsten DOC-Werte vor, aber unabhängig davon zeigte die Säule 10 mit einer niedrigen DOC-Konzentration die niedrigste Oberflächenspannung. Erklärt werden kann dieses Phänomen vielleicht damit, dass bei den Rapssäulen aufgrund der verlangsamten Umsetzung (s. Kapitel zuvor) zu diesem Versuchszeitpunkt DOM mit einer anderen Qualität freigesetzt wurde, als bei den übrigen Versuchsvarianten.

Dass die DOC-Konzentrationen Einfluss auf die Oberflächenspannung nehmen, wird von verschiedenen Autoren bestätigt. **VISSE** berichtete schon **1964**, dass Huminsäuren die Oberflächenspannung von Wasser um ca. $17 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ herabsetzte. Er verwendete aber deutlich höhere Konzentrationen von 0,1 % Huminsäuren w/v. **TSCHAPEK & WASKOWSKI (1976)** beobachteten eine lineare Reduzierung der Oberflächenspannung mit ansteigender Konzentration

von alkali-extrahierten Huminsäuren über einen Konzentrationsbereich von 0,1 – 6 %. **CHEN & SCHNITZER (1978)** demonstrierten ebenfalls, dass die Oberflächenspannung konzentrierter (ca. 1 %) Lösungen von extrahierten Bodenhuminstoffen im Vergleich zu Wasser signifikant reduziert waren. **TSCHAPEK (1978)** fand die Oberflächenspannungen von Bodenlösungen um 8 – 9 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ im Vergleich zu Wasser erniedrigt. Leider wurden die DOC-Konzentrationen in den Proben nicht bestimmt. Aus der amphiphilen Struktur der vorgestellten Verbindungen, besonders der Humin- und Fulvosäuren, erwuchs das bereits erwähnte „Micellen-Modell“ nach **WERSHAW (1986; 1993)**. Danach bilden amphiphile Verbindungen, sobald die tatsächliche Konzentration eine so genannte „kritische micelläre Konzentration“ (critical micellar concentration, CMC) übersteigt, micelläre Strukturen aus. In Wasser haben diese Micellen einen hydrophoben Kern und eine geladene Oberfläche, die aus der Orientierung der ionisierbaren oder hydrophilen funktionellen Gruppen in die Lösungsmittelphase hinein resultiert. Bei Konzentration, die die CMC übersteigen, führt eine weitere Zugabe von Surfactants zu einer zusätzlichen Formierung von Micellen. Die Oberflächenspannung bleibt jedoch konstant. An der CMC ist typischerweise ein abrupter Übergang der Oberflächenspannung zu einem konstanten Wert zu beobachten. **GUETZLOFF & RICE (1996)** beobachteten die Formierung von Micellen für wassergelöste Humusbestandteile. Da wässrige Micellen einen hydrophoben Kern aufweisen, können sie als eine zweite, nicht-wässrige Phase in dem System agieren und dadurch sehr stark die Löslichkeit relativ unlöslicher hydrophober organischer Verbindungen erhöhen. Da dieser löslichkeitserhöhende Effekt nur direkt bei, oder nach dem Beginn der Formierung der Micellen eintritt, ist er ein Kriterium für die Micellenformierung (**MUKERJEE & MYSELS, 1971**). Das Zusammentreffen einer konstanten Oberflächenspannung und der abrupten Löslichkeitserhöhung von hydrophoben organischen Verbindungen ist der definitive Test für die Micellenbildung. Für z.B. DDT konnte der löslichkeitserhöhende Effekt durch die Micellenbildung von Humin- bzw. Fulvosäuren von **GUETZLOFF & RICE (1996)** beobachtet werden (s. Abbildung 92).

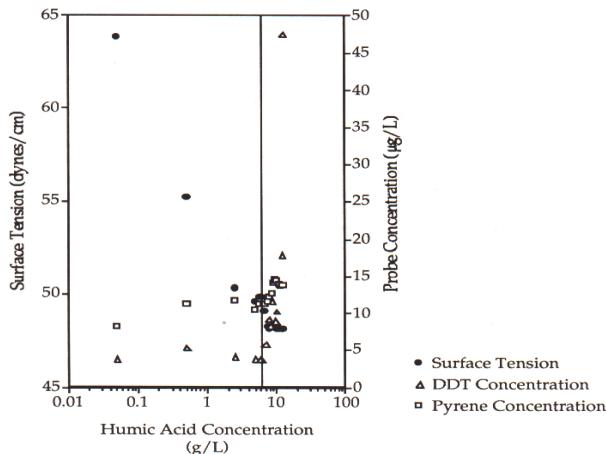


Abbildung 92 *Effekt ansteigender Huminsäurekonzentration auf die Oberflächenspannung und die Löslichkeit von DDT und Pyren. Durch die senkrechte Linie wird die CMC der Huminsäuren angezeigt (GUETZLOFF & RICE, 1996)*

Der Effekt stellte sich jedoch erst bei Konzentrationen oberhalb einer CMC von $6 - 7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ein. Dies sind Konzentrationen, die normalerweise nicht in der natürlichen Umwelt auftreten. Selbst bei den beschriebenen Rapssäulen 9 und 12 wurden diese Konzentrationen bei weitem nicht erreicht. Bei den Fulvosäuren konnte oberhalb der CMC keine erhöhte Löslichkeit von Pyren, im Gegensatz zu den Huminsäuren, beobachtet werden. Anscheinend sind die von Fulvosäuren, aufgrund deren im Vergleich zu den Huminsäuren geringeren molekularen Größe gebildeten Micellen zu klein, um in ihr Inneres DDT und Pyren einzulagern. **RAGGLE ET AL. (1997)** beschreiben ebenfalls die Bildung solcher „Pseudomicellen“, wobei sie mittels fluoreszenzspektroskopischer Untersuchungen von Pyren eine kationenunterstützte Bildung von intramolekularen, hydrophoben Bereichen innerhalb der Huminsäuren feststellten. Den Einfluss von Metallionen, besonders von mehrwertigen, auf die Bildung von pseudomicellären Strukturen wird auch an anderer Stelle beschrieben (**VON WANDRUZKA ET AL., 1997**). Der Grund für diesen Einfluss ist zum einen in der Fähigkeit der Metallkationen zur Neutralisierung der negativen Ladungen der Huminsäuren zu suchen, welche die gegenseitigen Abstößungen verringert. Zum anderen werden Brückenbindungen unterstützt. Das Erstere gibt den Polymeren die Möglichkeit, eine stärker kontrahierte Konfiguration anzunehmen, das Letztere führt die Ketten zusammen, was die Ausbildung hydrophober Taschen unterstützt.

5.1.4 Mikrobielle Aktivität der Benzo[*a*]pyren- und Benazolin-Bodensäulen

Die mikrobielle Aktivität in den verschiedenen Bodensäulen wurde nach dem Versuchsabbruch, zusätzlich zu Messungen der Bodenatmungsraten, mit Hilfe der DMSO-Reduktasen bestimmt. Die Bestimmung der mikrobiellen Aktivität in den einzelnen Bodenabschnitten der Benazolin-Säulen erfolgte dabei ca. 3 Monate nach den Benzo[*a*]pyren-Bodensäulen. Generell muss festgestellt werden, dass diese Methode einen Summenparameter liefert, der keine Aussage über die Struktur der untersuchten mikrobiellen Gemeinschaft zulässt. Dies gilt prinzipiell für alle Enzymaktivitätsuntersuchungen, die lediglich den physiologischen Zustand einer Mischkultur beschreiben. Es sollte jedoch möglich sein, Unterschiede zwischen unterschiedlichen Bodenbearbeitungsvarianten, sprich unterschiedlichen Ernterückständen zu sehen. Bei der Betrachtung der mikrobiellen Aktivität fielen wiederum die schon thematisierten extrem hohen Abweichungen innerhalb der einzelnen Varianten auf. Die Variationen innerhalb der fünf Einzelmessungen jeder Variante waren ebenfalls sehr groß. Dies deutet auf eine große räumliche Heterogenität in der Verteilung der Mikroorganismen hin.

Deutlich erkennbar war in allen Varianten das rapide Abfallen der mikrobiellen Aktivität von den oberen Bodenschichten zu den tieferen Bodenschichten hin. Ein Grund hierfür ist der erhöhte Kohlenstoffgehalt und das somit verbesserte Nährstoffangebot in den oberen Bodenschichten. Eine weitere Ursache ist in der besseren Sauerstoffversorgung der oberen Bodenschichten zu suchen, wodurch eine aerobe Atmung und somit eine größere Diversität der Mikroorganismen begünstigt wird. Auffallend war, dass die Aktivität der Mikroorganismen in den Benazolin-Bodensäulen, also zu einem späteren Versuchszeitpunkt, fast durchgängig höher lag als bei den Benzo[*a*]pyren-Bodensäulen. Dies verwundert insofern, als dass die Kohlenstoffgehalte zu diesem Zeitpunkt in den Benazolin-Bodensäulen niedriger lagen als in den Benzo[*a*]pyren-Bodensäulen. Von einer Einfluss nehmenden toxischen Wirkung des Benzo[*a*]pyren kann aber in diesen Konzentrationen eigentlich nicht ausgegangen werden.

Auffallend sind die erhöhten mikrobiellen Aktivitäten in tieferen Bodenschichten bei den Zuckerrübensäulen der Benazolin-Bodensäulen (s. Abbildung 93). Hier wurden in dieser Tiefe, kurz vor dem Ende des Pflughorizonts, noch Rübenrückstände von der **vorangegangenen** Ackerfrucht gefunden, die infolge des Luftabschlusses kaum umgesetzt waren. Der dadurch erhöhte Nährstoffgehalt machte sich bei der durch die Segmentierung der Bodensäulen erfolgenden Luftzufuhr unmittelbar positiv auf die mikrobielle Aktivität bemerkbar.



Abbildung 93 Bodensäule mit nicht umgesetzten, zwei Jahre alten Zuckerrübenblattresten in 30 cm Tiefe

Die angesprochenen Unterschiede zwischen den beiden Versuchsvarianten Benazolin und Benzo[*a*]pyren, die sich nicht ohne weiteres schlüssig erklären lassen, da weder die Kohlenstoffgehalte noch Temperatureinflüsse die Messwerte logisch erscheinen lassen, werfen die Frage nach der generellen Vergleichbarkeit der DMSO-Messungen der zwei Xenobiotikavarianten auf. Bei einem bis auf den eingesetzten Wirkstoff identischen Versuchs-Setup fanden **WANNER (1999)** und **PRINTZ (1995)** einen gänzlich anderen zeitlichen Verlauf. **WANNER** beschreibt nach einer 20-tägigen Inkubation einen kontinuierlich ansteigenden Verlauf, wohingegen die Werte der Studie von **PRINTZ** in diesem Zeitraum stetig abfielen. Dies verdeutlicht, dass diese Art von Enzymaktivitätsmessungen nicht unbedingt geeignet ist, verschiedene Studien untereinander zu vergleichen. Auch ein genereller Vergleich zwischen unterschiedlichen Varianten (mit/ohne Stroh) erscheint nur in den ersten Wochen nach der Einarbeitung der Ernterückstände möglich, wie dies durch die Messung der Bodenatmungsraten gezeigt werden konnte. Nach einem Zeitraum von über 6 Monaten sind keine signifikanten Unterschiede mehr erkennbar.

5.1.5 pH-Wert

Da der pH-Wert des Bodens von großer Wichtigkeit für verschiedene ökologisch wirksame Bodeneigenschaften ist, wurde der pH-Wert in den ersten zwölf Wochen nach der Applikation der Ernterückstände wöchentlich im Perkolat bestimmt. Bei einem steigendem pH-Wert kommt es z.B. zu einer vermehrten Aktivität der Mikroorganismen, wodurch Huminstoffe vermehrt abgebaut und Stickstoff freigesetzt werden kann. Wünschenswert ist ein pH-Wert in einem solch hohen Bereich, dass er einer toxisch und antagonistisch wirkenden Konzentrationen an Aluminium und Mangan entgegen wirkt (*SCHROEDER, 1992*). Andererseits werden mit steigendem pH-Wert manche Nährstoffe wie Mangan, Kupfer, Zink und Bor weniger pflanzenverfügbar (*SCHEFFER & SCHACHTSCHNABEL, 1998*). Ähnliches gilt für Phosphat, dessen Konzentration in der Bodenlösung bei pH-Werten über 6 abnimmt. Da bei pH-Werten $> 6,5$ kein austauschbares Aluminium mehr vorhanden ist, liegt der angestrebte pH-Wert bei Kulturböden in der Regel um bzw. über diesem Wert. Es hat sich gezeigt, dass eine Kalkung auf einen neutralen pH-Bereich zu erheblichen Mehrerträgen von landwirtschaftlichen Kulturpflanzen führt, da die toxische Wirkung des Aluminiums beseitigt ist (*SCHEFFER & SCHACHTSCHNABEL, 1998*). Zu bemerken ist in diesem Zusammenhang außerdem, dass das pH-Optimum bei einem erhöhten Tongehalt (wie in diesem Versuch mit über 18 %) heraufzusetzen ist, um eine Gefügeverbesserung zu erreichen.

Während des Versuchsverlaufs kam es nur zu sehr schwachen Änderungen im pH-Wert der Säulenperkolate. Größere Änderungen als zwischen 8,5 und 9 wurden nur sehr selten beobachtet. Aus diesem Grund kann ausgeschlossen werden, dass mögliche Änderungen im pH-Wert Auswirkungen auf die untersuchten Parameter wie Respiration oder DOC hatten.

5.1.6 Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der Bodensäulen zu verschiedenen Versuchszeitpunkten

Die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der verschiedenen Versuchsvarianten wurden zu unterschiedlichen Versuchszeitpunkten bestimmt, einmal zwölf Wochen nach der Applikation der Ernterückstände, ein zweites Mal nach der Aufarbeitung der Bodensäulen. Bei den Benzo[*a*]pyren-Bodensäulen war dies nach 15 Monaten der Fall, bei den Benazolin-Bodensäulen nach 18 Monaten. Da von einem Einfluss der Xenobiotika auf die Umsetzung der Ernterückstände abgesehen werden kann, lagen somit zu drei Versuchszeitpunkten Daten über die erwähnten Gehalte vor.

Ins Auge fällt der kontinuierliche Abfall sowohl der Kohlenstoff- als auch der Stickstoffgehalte mit zunehmender Bodentiefe (s. Kap. 4.2.1). In der tiefsten Bodenschicht 30 – 40 cm ist dieser Abfall besonders markant. Hier endet der Pflughorizont, was zu einer Veränderung der Lagerungsdichte führt. Durch fehlende Durchwurzelung oder Bioturbation kam es zu einer Feststoffverlagerung und somit zu einer Zunahme des Trockengewichts (*SCHÖNLAU, 2000*) in der unteren Bodenschicht. Die Verdichtung des Bodengefüges hat zur Folge, dass C-Verbindungen schlechter adsorbiert werden und somit eine Anreicherung von diesen in der darüberliegenden, lockeren Bodenschicht zu verzeichnen ist. Der schon beschriebene teilweise vorzufindende erhöhte Kohlenstoffgehalt in der Bodenschicht 20 – 30 cm ist durch nicht zersetzte Ernterückstände aus der vorangegangenen Ernteperiode zu erklären, die durch die Bodenbearbeitung des Landwirts in diese Bodenschichten verfrachtet wurden. Aufgrund der fehlenden Sauerstoffzufuhr findet nur ein verlangsamter, anaerober Abbau statt. Dieser verzögerte Rotteprozess macht sich auch durch einen intensiven, fauligen Geruch bemerkbar. Die Zufuhr von zusätzlichem organischem Material, wie sie z.B. durch Ernterückstände erfolgen kann, ist von essentieller Bedeutung für die Aufrechterhaltung der Leistungsfähigkeit landwirtschaftlich genutzter Böden. Würde kein weiteres organisches Material zugeführt, würde die Zersetzung den Gehalt des Bodens an organischem Material drastisch reduzieren.

Tabelle 15 C- und N-Gehalte einer Parabraunerde nach unterschiedlicher organischer Düngung (Versuchsdauer 19 Jahre, SAUERBECK, 1985)

Behandlung h ⁻¹	% C	‰ N	C/N
Anfangswert	0,94	0,99	9,5
Mineraldüngung	0,87	0,93	9,4
Strohdüngung	0,97	0,99	9,8
Stroh + 368 t Klärschlamm	1,04	1,12	9,3
Stroh + 736 t Klärschlamm	1,11	1,16	9,6
736 t Klärschlamm	1,06	1,17	9,1
400 t Stallmist	1,22	1,32	9,2

Der Gehalt des Bodens an organisch gebundenem Kohlenstoff wird somit von der Menge des organischen Materials bestimmt, das dem Boden jedes Jahr zugeführt wird, und von der Geschwindigkeit der Zersetzung der organischen Bodenbestandteile

Es existieren verschiedene Modellansätze zur Beschreibung der C- und N-Dynamik. Grundlage hierfür sind häufig das Zwei-Komponenten-Modell (JENKINSON, 1988) oder die Turnover-Rate (JENKINSON, 1988; SCHLESINGER, 1991; POST ET AL., 1992). Beim vereinfachten Zwei-Komponenten-Modell (Gleichung 6) werden der C-Eintrag, der sich aus der Summe von Niederschlag, Streueintrag und organischer Düngung ergibt, und der C-Austrag aus Atmung und Sickerwasser gegenübergestellt (SCHEFFER & SCHACHTSCHNABEL, 1998).

$$\text{Gleichung 6:} \quad \text{C-Eintrag} - \text{C-Austrag} = \pm \text{Saldo}$$

Ein positiver Saldo würde zu einer Humusakkumulation führen, wie dies z.B. für Waldböden der Fall sein kann. Bei landwirtschaftlichen Böden wird im Allgemeinen eine ausgeglichene Bilanz beobachtet. Dies kann aber durch negative Effekte wie z. B. Sauerstoffmangel quantitativ beeinträchtigt werden. Wendet man diese Modell auf die ersten 12 Wochen nach der Einarbeitung der Ernterückstände an, kann man sehen, dass es ohne zusätzliche Zufuhr organischen Materials bei den Kontrollsäulen zu einer Verarmung des Bodens an Kohlenstoff kommt, da der Boden ständig Kohlenstoff über die Atmung und das Sickerwasser verliert. Bei allen Bodensäulen mit Zugabe von Ernterückständen kommt es prinzipiell zu einer Kohlenstoffanreicherung im Boden. Hier müssen aber auch die sehr großen Standardabweichungen betrachtet werden. Ein Grund für den, unter der Beachtung der Standardabweichungen, zu beobachtenden Kohlenstoffverlust sind u.a. die schon erwähnten zu hohen Bodenatmungsraten. Um eine realistischere Betrachtung der Kohlenstoffumsetzung zu erreichen, müssen andere, hochauflöste Datensätze erstellt werden.

Tabelle 16 Kohlenstoffumsatz von im Versuch verwendeten Bodensäulen mit unterschiedlichen Ernterückständen nach 12 Wochen [g·m⁻² 0,25 a⁻¹].

Variante	C-Eintrag			C-Austrag		Eintrag – Austrag
	Beregnung	Streu	Summe input	Mittelwert output	Mittelwert output (Kontrolle ber.)	
Zuckerrübe	1	416	417	387 ± 73	186	231 ± 85
Raps	1	299	300	493 ± 37	292	8 ± 58
Hafer	1	346	347	534 ± 114	333	14 ± 122
Mais	1	436	437	584 ± 148	383	54 ± 155
Kontrolle	1	0	1	201 ± 45		-200 ± 45

Dass es über einen längeren Zeitraum hinweg jedoch bei allen Varianten zu einem Kohlenstoffverlust kommt, wird bei Betrachtung der Abbildungen 46 und 65 deutlich.

Bei der Turnover-Rate wird der Bodenhumus in Bezug zum Streueintrag gesetzt (Gleichung 7). Die Turnover-Rate gibt die Zeitspanne an, die für eine einmalige, vollständige Umsetzung der organischen Substanz benötigt wird. Diese ist in Podsole höher als in Parabraunerden. In den stark sauren Podsole unter Waldböden sind diese Umsetzungsrationen sehr hoch.

Gleichung 7: Turnover-Rate = Humus im Boden / Streueintrag

Bei den beiden hier vorgestellten Modellen muss man aber im Hinterkopf behalten, dass durch sie nur eine grobe Vorstellung der Umsetzung im Boden wieder gegeben wird. Ein Ziel ist es deshalb, mittels EDV-gestützter Modelle detaillierte Einblicke in die Umsetzung der organischen Substanz zu erhalten.

Tabelle 17 Turnover-Raten der unterschiedlichen Versuchsvarianten. Die Turnover-Rate bezieht sich auf eine Bodensäule als Reaktionseinheit

Variante	C _{org.}	Humus		Turnover a
		g je Reaktionseinheit		
Zuckerrübe	196	392	13	30
Raps	196	392	9	44
Hafer	196	392	11	36
Mais	196	392	14	28

Durch Multiplikation des organischen Kohlenstoffs mit 2 ergibt sich ungefähr der Humusgehalt, der Gesamtgehalt an fester organischer Substanz. In Anlehnung an die Gute Landwirtschaftliche Praxis kam es zu unterschiedlichen Mengen an zugesetztem

Pflanzenmaterial. Ersichtlich ist, dass nach diesem Modell eine erhöhte Gabe von Ernterückständen zu einer kleineren Turnover-Rate, also zu einer schnelleren Umsetzung führt. Die im Versuch berechneten Umsetzungsrationen entsprechen annähernd denen, die in der Literatur für Parabraunerden berichtet werden (BEYER ET AL., 1993). Der globale Turnover wird bei JENKINSON (1988) mit 27 Jahren und bei POST ET AL. (1992) mit 22 Jahren berechnet. Diese Werte beziehen sich jeweils auf den Umsatz in der obersten Bodenkrume. Das Modell lässt jedoch die angesprochenen biochemischen Eigenschaften der verschiedenen Ernterückstände völlig außer Acht und erscheint deshalb nur bedingt tauglich.

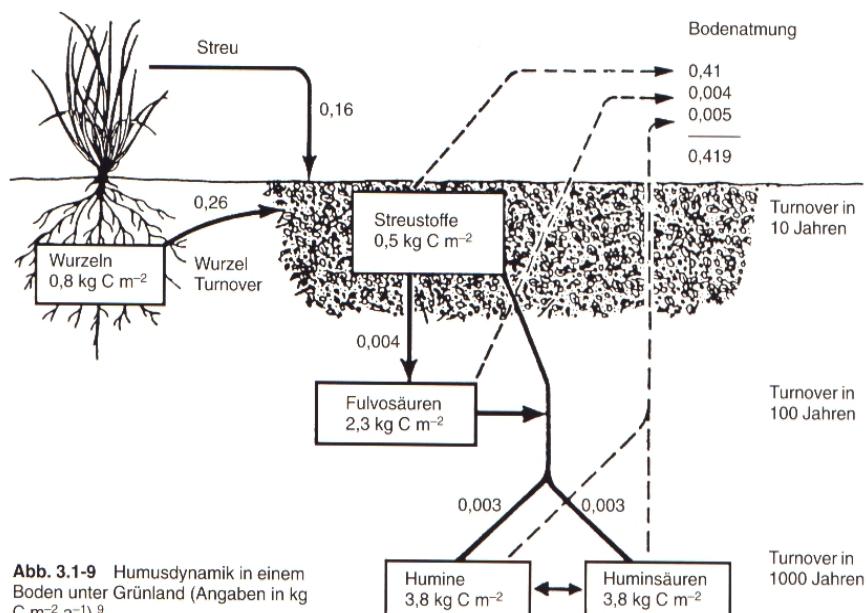


Abb. 3.1-9 Humusdynamik in einem Boden unter Grünland (Angaben in kg C m⁻² a⁻¹).⁹

Abbildung 94 **Humusdynamik in einem Boden unter Grünland**
(Angaben in kg C m⁻² a⁻¹). SCHEFFER & SCHACHTSCHNABEL, 1996

5.2 Huminstofffraktionierung ausgewählter Abschnitte der Benzo[a]pyren-Bodensäulen

Die obersten 2 Zentimeter der Bodensäulen der Benzo[a]pyren-Varianten wurden dem im Kapitel 4.2.7 beschriebenen Verfahren der Huminsäurefraktionierung unterzogen. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden die erhaltenen Huminstofffraktionen mittels GPC und MALDI-TOF untersucht. Zuerst wurde jedoch in den erhaltenen Huminstofffraktionen die verbliebene Radioaktivität bestimmt. Aus den Ergebnissen der HPLC-Untersuchungen und Literaturdaten ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Ursprung der bestimmten Radioaktivität zu mehr als 98 % um Benzo[a]pyren handelt.

Bei der durchgeführten Huminstofffraktionierung muss die Frage erlaubt sein, inwieweit die erhaltenen Huminstofffraktionen nach der recht harschen Behandlung durch NaOH noch den organischen Strukturen der natürlichen Bodenbestandteilen entsprechen. Hierzu folgt später noch eine eingehendere Betrachtung.

Aus diesem Grund wurde der eigentlichen NaOH-Extraktion eine Extraktion mit 0,01 M CaCl₂-Lösung vorangestellt, um möglichst ohne eine große Bodenbeeinflussung und Veränderung der natürlichen Bodenstruktur eine Aussage über den Anteil der wässrig extrahierbaren Radioaktivität zu gewinnen. Dies entspricht den Forderungen von **FÜHR ET AL. (1998)** zur Definition von gebundenen Rückständen. Aus den Ergebnissen in Kapitel 4.2.7.1 wird ersichtlich, dass nur sehr geringe Mengen der verbliebenen Radioaktivität mittels CaCl₂-Lösung aus den genannten Bodenschichten extrahierbar waren. Die Mengen der extrahierbaren Radioaktivität beliefen sich im Maximalfall der Rübenvariante auf knapp 0,7 %. Bei den übrigen Varianten lag die Menge der wässrig extrahierbaren Radioaktivität in der ersten Bodenschicht deutlich niedriger. Auch in der zweiten extrahierten Bodenschicht (1 – 2 cm) konnten nur maximal 0,75 % der verbliebenen Radioaktivität wieder dem Boden entzogen werden.

In Anbetracht der schon mehrfach beschriebenen Hydrophobizität des Benzo[a]pyren ist dies Ergebnis natürlich nicht überraschend und deckt sich sehr gut mit den Beobachtungen von u.a. **KOHL & RICE (1998)**. Die Autoren beschreiben in ihren Untersuchungen über die Bindung verschiedener PAH und PCB an unterschiedliche Bodentypen, dass über 70 – 80 % des eingesetzten Benzo[a]pyren an Humin, sowie Humin- und Fulvosäuren nach einer in diesem Fall sogar organischen Extraktion mit CH₂Cl₂ verblieben. Durch eine vorgeschaltete wässrige Extraktion konnten nur geringste Mengen an Benzo[a]pyren entfernt werden.

Die schon im allgemeinen Teil der Arbeit (s. Kap. 2.1.8) beschriebene „Flucht“ der hydrophoben Xenobiotika in die Huminstoffe, wird von **GAUTHIER ET AL. (1987)** und **MCBRIDE (1994)** u. a. durch die günstigeren Solvatationsenergien begründet.

Darüber, dass im Bodensegment 0 – 1 cm in der Rübenvariante ein deutlich höherer Anteil an Radioaktivität wässrig extrahiert werden konnte, lässt sich wie folgt spekulieren: Durch die Einbringung des „frischen“ Zuckerrübenmaterials lagen in diesen Bodensäulen wahrscheinlich relativ gesehen jüngere Moleküle vor als in den anderen Varianten. Die Bindung großer, aromatischer Xenobiotika wie BaP korreliert laut **DE PAOLIS** und **KUKKONEN (1997)** stark negativ mit der Anzahl der vorhandenen funktionellen Gruppen der bindenden Huminstoffe. Eine hohe Anzahl funktioneller Gruppen erhöht die Polarität der Huminstoffe und verringert so die Bindungskapazität für Aromaten (**GRATHWOHL, 1990**). Ob sich diese Beobachtung, die sich auf den Vergleich von Kohlen mit jungen Böden bezieht, hier übertragen lässt erscheint zweifelhaft und Bedarf weiterer Untersuchungen (s. Ausblick).

Die nach der Desorption mit CaCl_2 -Lsg. verbliebene Radioaktivität befindet sich nach der NaOH -Fraktionierung und Aufspaltung in Humine, Humin und Fulvosäuren zum größten Teil (ca. 80 %) bei allen beschriebenen Varianten in den Huminen. Die restliche Aktivität verteilte sich im Verhältnis 2:1 bis 3:1 auf die Humin- bzw. Fulvosäuren. Der relativ gesehen große Anteil der Radioaktivität in den Huminen lässt sich durch die deutlich größere Menge an Huminen im Vergleich zu den Humin- und Fulvosäuren erklären. Die Menge an Huminen ist um den Faktor 100 höher als die der Humin- und Fulvosäuren. Es ist nicht so, dass die Humine zwingend eine höhere Affinität für die PAH aufweisen müssen. Im Gegenteil, da die Humin- und Fulvosäuren prozentual einen größeren Anteil an organischem Kohlenstoff aufweisen, können sie relativ gesehen mehr BaP binden als die Humine.

Die deutlich höhere Affinität der Huminsäuren zu BaP im Vergleich zu den Fulvosäuren erklärt sich zum einen durch die höhere Aromatizität der Huminsäuren, gewöhnlich abzulesen aus dem etwas niedrigeren H/C-Verhältnis der Huminsäuren verglichen mit den Fulvosäuren (**MC CARTHY, 1989; DE PAOLIS & KUKKONEN, 1997**. s. *Tabelle 18*). Hierbei muss jedoch bedacht werden, dass ein niedriges H/C-Verhältnis auch ein Ansteigen der oxidierten funktionellen Gruppen, wie z. B. der Carboxylgruppen (-COOH: H/C = 1) bedeuten kann, wie es besonders bei Fulvosäuren beobachtet wird (**GAUTHIER ET AL., 1987**).

Tabelle 18 *Elementaranalysen verschiedener Humin- und Fulvosäuren in [%] (CHIN & GSCHWEND, 1994)*

Probe	N	C	H	O	H/C	H/O
HA sed. Arno	7,34	58,1	7,03	27,7	1,45	4,06
Fa sed. Arno	8,86	51,7	7,09	32,3	1,64	3,51
HA sed. sea	7,73	64,1	7,00	21,1	1,31	5,31
Fa sed. sea	6,7	45,6	5,19	42,5	1,36	1,95
HA water Arno	9,18	53,3	6,33	31,2	1,42	3,25
FA water Arno.	5,84	54,6	6,54	33,0	1,44	3,17
Fa water sea	5,63	40,2	5,18	48,9	1,54	1,69

Ein weiterer Grund für die reduzierte Bindungsbereitschaft von BaP gegenüber Fulvosäuren ist in der geringen Wasserlöslichkeit des BaP zu suchen.

Die Adsorption des BaP folgt einem 2-Schritt-Mechanismus. Im ersten Schritt erfolgt eine rasche Adsorption an die hydrophoben Bodenbestandteile über hydrophobe Wechselwirkungen. Im zweiten Schritt folgt dann eine langsame Wanderung in weniger zugängliche Bestandteile der Bodenmatrix (**KARICKHOFF, 1980; ROBINSON ET AL. 1990; PICCOLO, 2001**). Der zweite Schritt kommt zum Erliegen, wenn alle Inkorporationskapazitäten des Bodens erschöpft sind (**MURPHY ET AL., 1990**).

Wenn man von einem solchen Mechanismus ausgeht, ist mit einer zunehmenden Verweilzeit von einem steigenden Anteil des an die Bodenmatrix adsorbierten BaP auszugehen. Der beschriebene Migrationsprozeß in unzugänglichere Bodenbereiche wird im Zeitverlauf immer wichtiger (**WEISSENFELS ET AL., 1992**).

KOHL & RICE (1997) berichten, dass die Adsorption an den Boden sehr schnell erfolgt und nach ca. 30 Tagen ein Gleichgewicht erreicht. Im Gegensatz zu Naphtalen oder anderen kleineren PAH ist bei BaP keine Abnahme der Bindung an die Bodenmatrix bei Zeiten, die 30 Tage überschreiten zu beobachten.

Nimmt man noch die Beobachtungen von **PICCOLO** (2001) hinzu, der von einer gesteigerten Absorption von PAH bzw. BaP nach der Zugabe unterschiedlicher Mengen von Huminsäuren berichtet, so kann man zu dem Ergebnis kommen, dass ein erhöhter Gehalt von humifizierten organischen Material die Mobilität des BaP eher reduziert als zu einem partikelgebundenen Transport führt.

5.3 Einfluss der Ernterückstände auf die Verlagerung der Xenobiotika

Durch die Säulenexperimente konnte kein signifikanter Einfluss der Ernterückstände auf die Verlagerung der beiden Xenobiotika festgestellt werden. Trotz teilweiser sehr hoher DOC-Konzentrationen im Perkolat, konnte keine verstärkte Verlagerung ins Sickerwasser der Bodensäulen oder in tiefere Bodenschichten festgestellt werden.

Die Verlagerung des Benazolin folgte im allgemeinen dem für diesen sehr mobilen Wirkstoff bekannten Verlagerungsschema, das heißt sehr hohe Austräge in den ersten Tagen (Birkenheide) und einem darauf folgenden schnellen Absinken der Austragsraten. Insgesamt wurden 13,5 % (Kontrollvariante) bis 22 % (Zuckerrübe) der applizierten Radioaktivität im Versuchszeitraum ins Perkolat verlagert. Im Boden verblieben 53 % (Hafer) bis 85,5 % bei den Zuckerrübensäulen. Der höchste Anteil der im Boden verbliebenen Radioaktivität fand sich mit bis zu über 45 % (Mais) in der ersten Bodenschicht von 0 – 5 cm. Mit zunehmender Bodentiefe sank der Anteil der Radioaktivität kontinuierlich ab. Bei den Zuckerrübensäulen konnten insgesamt in Boden und Perkolat 100 % der applizierten Radioaktivität wieder gefunden werden. Bei den andern Bodensäulen lagen die Wiederfindungsraten zwischen 68 % (Kontrolle) und 81 % (Raps).

Betrachtet man jedoch das in Kapitel 4.2.4 gezeigte Verlagerungsverhalten der einzelnen Bodensäulenvarianten und besonders auch das Verhalten der Bodensäulen innerhalb einer Variante, dann wird deutlich, dass eine Aussage bzgl. des Einflusses der Ernterückstände auf das Verlagerungsverhalten des Benazolin aus diesen Säulenversuchen nicht möglich ist. Die Abweichungen innerhalb einer Variante sind dazu viel zu hoch. Eine reine Mittelwertbetrachtung verbietet sich, da sehr häufig gar nicht alle Bodensäulen zu den jeweiligen Probennahmeterminen Radioaktivität ins Perkolat ausgetragen haben. Bei jedoch nur drei Bodensäulen pro Variante ist ein Ausreißer nicht sicher zu identifizieren. Die Resultate können vielmehr als Hinweise auf kleinräumige Unterschiede in der Bodenstruktur gewertet werden, wie es im Folgenden noch näher diskutiert wird.

Benzo[a]pyren folgt ebenfalls dem in der Literatur beschriebenen Verhalten als hydrophober Wirkstoff mit einer extrem geringen Verlagerungsneigung. Hier steigert sich die Konzentration des Fremdstoffs im Perkolat entsprechend der langsamen Verlagerungsgeschwindigkeit des Fremdstoffs zum Versuchsende hin und bietet somit das erwartete, dem Benazolin entgegengesetzte Bild.

Es wurden 0,02 % (Hafer) bis zu 0,22 % (Zuckerrübe) der applizierten Radioaktivität mit dem Sickerwasser ausgetragen. Im Boden verblieb von 77 % bei den Zuckerrüben bis zu 94,2 % (Raps) der Radioaktivität. Der jeweils größte Anteil von weit über 50 % der applizierten Radioaktivität fand sich im obersten Zentimeter der Bodensäulen wieder. Danach nahmen die Radioaktivitätskonzentrationen rapide ab. Die Wiederfindungsraten schwankten zwischen ca.

78 % (Zuckerrübe) und ca. 95 % (Hafer). Mineralisiertes CO₂ konnte nicht festgestellt werden (s. Kap. 4.2.3).

Auch aus den Ergebnissen der Benzo[*a*]pyren-Verlagerung lässt sich kein signifikanter Hinweis auf den Einfluss der Ernterückstände ableiten. Dafür weichen die einzelnen Bodensäulen viel zu stark in ihrem Verhalten voneinander ab. Bei manchen Bodensäulen konnte überhaupt keine Verlagerung von Radioaktivität ins Perkolat registriert werden, obwohl in anderen Bodensäulen der gleichen Variante relativ hohe Konzentrationen zu beobachten waren.

Die kritische Micellenkonzentration, die für einen beschleunigten Transport hätte sorgen können, wurde wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben, trotz teilweise sehr hoher DOC-Konzentration im Sickerwasser (s. Kap. 4.1.2, 4.3.3) nicht erreicht. Vielmehr manifestierten sich durch das beobachtete Verhalten der Fremdstoffe deutliche Hinweise auf große Heterogenitäten des verwendeten Bodenmaterials und dadurch bedingten „preferential flow“. Diese Hinweise werden auch durch die unterschiedlichen Sickerwasserspenden und die unterschiedlichen DOC-Austräge untermauert.

Präferentielle Fließwege sind ein sehr häufig zu beobachtendes Phänomen, die die Auswertung und zutreffende Beschreibung von Tracer-Experimenten stark erschweren. Für den in dieser Arbeit beschriebenen Feldstandort Merzenhausen, bei dem es sich um eine typische Parabraunerde handelt, ist dieses Phänomen in verschiedenen Arbeiten beschrieben worden. **KAISER** (2001) macht in seiner Doktorarbeit u. a. die kleinräumige Variabilität des Versuchstands für die räumliche Variabilität des Transports der von ihm untersuchten Xenobiotika verantwortlich. In einer geostatistischen Auswertung zeigte **KAISER**, dass sich verschiedene bodenphysikalische Parameter wie z. B. die hydraulische Leitfähigkeit für eine Parabraunerde auf einer großräumigen Skala (m – dm-Masstab) als homogen zeigen, in Abhängigkeit von der Textur jedoch eine kleinräumige Variabilität aufweisen (cm-Skala). Dies kann dazu führen, dass Säulenversuche im Extremfall nur einen zufälligen Ausschnitt des Bodens darstellen, im großskaligeren Lysimeterversuch kann die beschriebene kleinräumige Variabilität jedoch nicht erfasst werden. Kleinräumige Variabilitäten auf einer größeren Versuchsfläche zu erfassen, ist ein schwieriges Unterfangen wie **WEITZ ET AL. (1992)**, **IMMLER & ZAHN (1994)** sowie **GEILER ET AL. (1997)** zeigten. Auch **KAISER (1995)** und **VEREECKEN ET AL. (1997)** gelang es nicht, die kleinräumigen Variabilitäten zu beschreiben.

Verschiedene Feldstudien der letzten Jahrzehnte zeigten ein fast durchgängiges Auftreten von „preferential flow“, wenn Boden oberhalb des Grundwasserspiegels durch Wasser infiltriert wird (**FLURY ET AL., 1994; WANG ET AL., 1998; DEKKER ET AL., 1999**). **GRECO (2002)** legt dar, dass unter dem Oberbegriff „preferential flow“ unterschiedliche Phänomene zusammengefasst werden. In Böden, die in ihrer Textur der hier untersuchten Parabraunerde ähneln, sind Makroporen zur Beschreibung herangezogen worden. Verschiedene Definitionen von Makro-

poren sind vorgeschlagen worden (**BOUMA ET AL., 1977; BEVEN UND GERMANN, 1982; FLURY ET AL., 1994**) und sicherlich existieren auch verschiedene Formen von Makroporen: Strukturelle Risse, Wurm- und Wurzellöcher, Schrumpfungsrisse und Insektenlöcher (**BOUMA, 1991**).

Besonders Wurmgänge und Wurzellöcher wurden der hier vorliegenden Arbeit auch in verschiedenen Bodensäulen vorgefunden, wie Abbildung 95 zeigt.



Abbildung 95 Regenwurmgänge und Regenwürmer in einer Bodensäule

Weiterhin können Wandeffekte in den Bodensäulen theoretisch zu präferentiellen Fliesswegen führen, obwohl die Wahrscheinlichkeit hierfür aufgrund der fehlenden Trocknungs- und Wiederbefeuungsvorgänge (die Bodenfeuchte blieb während der Versuche annähernd konstant) als eher gering einzuschätzen ist.

5.4 Analytische Charakterisierung der organischen Substanz

Um die durch die klassische Huminstofffraktionierung erhaltenen Humin- und Fulvosäuren, aber auch die gelöste organische Substanz (DOC) im Sickerwasser zu charakterisieren, kamen die Gelpermeationschromatographie und eine spezielle massenspektroskopische Untersuchungstechnik zum Einsatz. Hauptziel war es, detaillierte Hinweise auf die Größenverteilung der zu untersuchenden Proben zu erhalten, da die Größe und die räumliche Anordnung der organischen Bodensubstanz, und hier besonders der Humin- und Fulvosäuren Gegenstand aktueller Forschung sind (s. Kapitel 1, **PICCOLO & CONTE, 2003; VARGA 2000; WANDRUSZKA, 1999**).

Durch die gelpermeationschromatographischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Fulvosäuren aller fünf Varianten der Benzo[*a*]pyren-Bodensäulen mit oder ohne Ernterückstände in den Bodensegmenten 0 – 1 cm und 1 – 2 cm sowohl in ihren Molmassen im Peakmaximum, als auch in ihren Gewichtsmittel nur sehr geringfügig unterschieden. Ein ähnliches Bild bot sich nach der Analyse der Huminsäuren. Auch hier differierten die Molmassen im Peakmaximum und die Gewichtsmittel nicht signifikant. Als Ausnahme zeigten sich nur Kontrollvarianten, bei denen das Volumen im Peakmaximum der Kontrollsäulen deutlich niedrigere Werte aufwiesen als die Huminsäuren aus den Bodensäulen mit Ernterückständen. **WANNER (1999)** konnte zwar in Mikrokosmenexperimenten eine Veränderung der GPC-Chromatogramme der Huminsäuren hin zu kleineren Molmassen beobachten. Die längste Versuchsdauer betrug hier aber lediglich 64 Tage. Ein Zeitraum, in dem die Umsetzung des eingearbeiteten Strohs noch nicht vollständig abgeschlossen war. Dass die Humin- und Fulvosäuren-chromatogramme der verschiedenen Bodensäulenvarianten nach einer Versuchszeit von 15 Monaten sich nicht signifikant unterscheiden, war zu erwarten, da nach diesem Zeitraum ein intensiver Ab- und Umbau des Strohmaterials vorlag. Der vielfach beschriebene Umstand, dass Huminsäuren im allgemeinen größer als Fulvosäuren und bodenbürtige Huminstoffe größer als diejenigen aus aquatischen Systemen sind (**CHOPPIN, 1985; STEVENSON 1985**), konnte in allen durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden.

Auffallend war auch, dass die GPC-Chromatogramme der gefriergetrockneten Perkolate sehr ähnlich denen der Fulvosäuren waren. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, dass die gelöste organische Substanz im Perkolat hauptsächlich aus diesen leicht löslichen Fulvosäuren besteht.

Als spannende Fragen stellten sich jedoch: Wie belastbar sind die aus den GPC-Chromatogrammen gewonnenen Daten bezüglich der beschriebenen Molmassenverteilungen und Polydispersitäten der unterschiedlichen Fraktionen der organischen Bodensubstanz?

Wie lassen sich diese Ergebnisse in die unterschiedlichen Modelle bezüglich der Konformation der Humin- und Fulvosäuren einbinden?

Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass gerade die molekulare Größe ein wichtiger Faktor für das Umweltverhalten von Humin- und Fulvosäuren ist (**HASSET & ANDERSON, 1979, ENGBRETSON & VON WANDRUSZKA, 1997, CHIOU ET. AL., 1986, CHIN & WEBER, 1989, PICCOLO ET AL., 1998**).

Um die molekulare Größe mittels GPC exakt bestimmen zu können, ist es von entscheidender Bedeutung, Kalibrierstandards zu nutzen, die im Idealfall mit der zu untersuchenden Probe identisch sind. Dies ist aufgrund der extremen chemischen Heterogenität und der räumlichen Variabilität der zu untersuchenden Humin- und Fulvosäuren unmöglich. Dies kann mit als ein Grund gewertet werden, dass vielfach in der Literatur nur relative Größenverhältnisse, aber keine konkreten Molekulargewichtsverteilungen beschrieben werden. Häufig wurden und werden die Standardkalibriersubstanzen Polydextran oder Polyethylenglykole verwendet, obwohl diese nicht den Polyelektrolytcharakter und die strukturellen Besonderheiten der Huminstoffe berücksichtigen (**DE NOBILI ET AL.; 1989**). Die Benutzung von Globularproteinen als Kalibrierstandards resultiert häufig in einer signifikanten Überschätzung der Molekulargewichte der untersuchten Huminstoffe (**KILDUFF ET AL., 1992; CHIN & GSCHWEND, 1991**). Als geeigneter erwiesen sich Polymere wie z.B. Polysaccharide und Polystyrolsulfonate, die von der Ladung her eher den bodenbürtigen Substanzen entsprechen sollten. **CHIN ET AL. (1994)** konnten hier zeigen, dass die Konfiguration der Polystyrolsulfonate und der IHSS Suwanee River Fulvic Acid fast identisch sind und diese somit als Kalibrierstandards für Huminstoffe bei niedriger Ionenstärke und einem basischem pH-Wert herangezogen werden können. Die mit den Polystyrolsulfonaten als Kalibrierstandards in dieser Arbeit erhaltenen Gewichtsmittel und Polydispersitäten der IHSS Suwanee River Fulvic und Humic Acids befinden sich teilweise in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturdaten, die mit GPC besonders aber auch anderen Techniken gewonnen wurden (*Tabelle 19*).

Tabelle 19 Gegenüberstellung von selbst gemessenen Molekulargewichtsverteilungen M_w und Polydispersitäten D und Literaturdaten: IS = Ionenstärke

Probe	Technik	M_w	D	Kommentar	Referenz
IHSS Suwanee	Field Flow	1910	1,66		<i>BECKET ET AL., 1987</i>
River Fulvic Acid	Fractionation (FFF)				
	X-ray scattering	100 – 1500	-		<i>THURMAN ET AL., 1982</i>
	Ultrazentrifugation	1460	-		<i>REID ET AL., 1990</i>
	GPC	2310	1,7	PSS und Aceton als Standard, IS = 0,1 N	<i>CHIN ET AL., 1994</i>
		1700	1,2		<i>CHIN & GSCHWEND, 1994</i>
		2500	1,3	PSS und Aceton als Standard, IS = 0,6 N	<i>CHUN & GSCHWEND, 1991</i>
		9700	1,2	Protein als Standards, IS = 0,6 N	<i>CHIN & GSCHWEND, 1991</i>
		2350	5,9	PSS als Standards, IS = 0,2 N	Eigene Messung
IHSS Suwanee	Fiel Flow Fractionation	4390	2,78		<i>BECKET ET AL., 1987</i>
River Humic Acid	(FFF)				
	Ultrazentrifugation	4260	-		<i>REID ET AL., 1990</i>
	GPC	5300	13	PSS als Standards, IS = 0,2 N	Eigene Messung

Auch die Molekulargewichtsmittel und Polydispersitäten der Humin- und Fulvosäuren der fünf verschiedenen Bodensäulenvarianten decken sich sehr gut mit verschiedenen in der Literatur beschriebenen GPC- und anderen Ergebnissen. Hingewiesen werden soll jedoch auf die starke Variation in den Molekulargewichtsmitteln ein und derselben Probe abhängig von der eingesetzten Technik. Bei allen in der *Tabelle 19* genannten Techniken handelt es sich nicht um absolute, sondern eher um relative Messmethoden. Diese unterliegen vielfältigen Fehlerquellen, wie diese z. B. für die Ultrazentrifugation sehr gut beschrieben sind (*ZYDNEY, 2000*). In der GPC haben die bereits schon angesprochenen Standards, aber auch Laufmittel (Art, pH, Ionenstärke) und die Art der verwendeten chromatographischen Säulen einen großen Einfluss auf die Qualität der Molmassenbestimmung (z. B. *QUNHUI ZHOU, 1999*). Um deshalb die erhaltenen Daten besser bewerten zu können, ist es wünschenswert, die GPC-Daten mit einer absoluten Methode wie der Massenspektroskopie zu „rekalibrieren“. Pyrolyse-MS und Gaschromatographie-MS werden zur Strukturaufklärung der Huminstoffe schon lange angewendet (*BRACEWELL, HAIDER ET AL., 1989; SAIZ-JIMENEZ ET AL., 1986; HEMPFLING & SCHULTEN, 1990*). Bei allen Vorteilen dieser Analysentechniken (*DEL RIO & HATCHER, 1996*) gibt es aber auch gravierende Nachteile. So können bei der Pyrolyse polarerer Makromoleküle volatile polare Produkte entstehen, die chromatographisch analysiert werden können. Es kann aber auch eintreten, dass diese Produkte so polar sind, dass sie auf der Säule verbleiben und wegen fehlender Volatilität nicht chromatographiert werden. Diese Produkte bleiben dann undetektiert. Weiterhin können signifikante strukturelle Bestandteile durch unerwünschte thermische Reaktionen so stark verändert werden, dass es zu

Missinterpretationen bezüglich der Struktur der untersuchten Huminstoffe kommen kann (**DEL RIO, 1994; SAIZ-JIMENEZ, 1994 A/B; DEL RIO, 1996**).

Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, die MALDI-TOF-MS für die Untersuchung der Huminstoffe zu adaptieren. Bei der Analytik von Huminstoffen ergeben sich jedoch zahlreiche Probleme, so dass diese Technik bisher nur sporadisch und mit eher dürftigem Erfolg angewandt wurde (**REMMLER, 1995; HABERBAUER ET AL., 1999; POKORAN ET AL., 1999**). Als besondere Herausforderungen stellen sich dem Wissenschaftler:

- Unreinheiten, wie z.B. hohe anorganische Salzgehalte der Proben, die bekanntermaßen die Ionenausbeute verringern (**CAROLL & BEAVIS, 1997**)
- geringe Löslichkeit der Huminstoffe
- extreme Heterogenität der Proben, die zu einer geringen Einzelkonzentration jeder Komponente führt

Dem stehen als Vorteile jedoch gegenüber:

- sanfte Ionisation
- Bildung von einfach geladenen Ionen
- Detektierbarkeit über einen hohen Massenbereich hinweg

In der hier vorliegenden Arbeit gelang es, mittels der MALDI-TOF-MS nach intensiven Versuchen sehr scharf aufgelöste Massenspektren der extrahierten Fulvosäuren zu erhalten. Mit entscheidend war hierbei die Aufkonzentrierung durch eine vorangehende Gefriertrocknung der Proben. Die Spektren wurden in sehr guter Reproduzierbarkeit und in einem weiten Bereich unabhängig von der eingesetzten Konzentration erhalten. Die markantesten Signale bei ca. 850 m/z traten bei allen Proben bei exakt den gleichen Zahlenwerten auf (s. Kap. 4.4.3). Die erzielten Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den wenigen beschriebenen MALDI-TOF-MS, Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry (FABS) und Laser Desorptions Mass Spectrometry (LDMS) Untersuchungen (**HAYES & MALCOM, 2001**). Es fällt ins Auge, dass diese intensiven Signale in dem Molmassenbereich auftreten, in dem auch bei den GPC-Chromatogrammen die höchsten Intensitäten gemessen wurden. Die Molmassen im Peakmaximum der GPC-Chromatogramme der zugehörigen Fulvosäuren liegen mit 820 – 920 exakt in dem Bereich der MALDI-TOF-MS-Signale. Dies ist ein sehr deutlicher Hinweis darauf, dass mit den verwendeten Polystyrolsulfonsäuresalzen geeignete Kalibrierstandards genutzt wurden und mit dem verwendeten GPC-System nicht nur relative Größenvergleiche möglich sind, sondern auch absolute Zahlen diskutiert werden können.

Vor diesem Hintergrund soll versucht werden, die gewonnenen Daten und Erkenntnisse der gelpermeationschromatographischen und massenspektroskopischen Erkenntnisse in die bestehenden Theorien über die räumliche Anordnung der Humin- und Fulvosäure einzubinden. Den GPC-Chromatogrammen (s. Kap. 4.4.2) ist zu entnehmen, dass sich jeweils weit über 70 % der Molmassen in einem Bereich von 200 – 1000 Da bei den Huminsäuren, bzw. von 200 – 3000 Da bei den Fulvosäuren befanden. Bei den Fulvosäuren konnten nur Anteile deutlich unter einem Prozent detektiert werden, die größer als 20000 Da waren. Bei den Huminsäuren war es ein Prozentsatz von nur ca. 5 %. Das widerspricht den Aussagen von **CAMERON ET AL. (1972)**, die von **SWIFT (1999)** energisch verteidigt wurden, dass sich der Molmassenbereich der Huminsäuren von 2000 – 1300000 Da erstreckt, und somit makromolekulare Strukturen vorliegen, die sich aus der Genese der Huminstoffe erklären lassen (**SWIFT, 1999; HAIDER ET AL., 1975; DE NOBILI ET AL., 1989**). **SCHULTEN (1996)** entwickelte Computermodelle, die das theoretische Aussehen dieser Makromoleküle anschaulich wiedergeben, jedoch nur als theoretische Anordnung definierter Huminstoff-Precursor mit geringer Praxisrelevanz gesehen werden müssen (Abbildung 96).

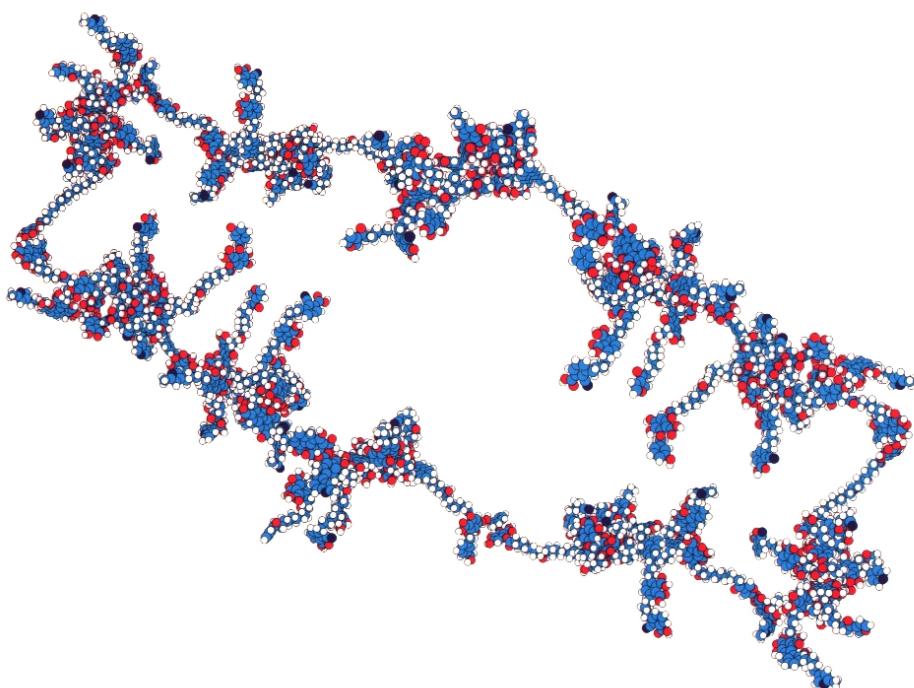


Abbildung 96 *Huminsäure Decamer, theoretische molare Masse 56404,62.*
Wasserstoffatome sind weiß, Kohlenstoffatome hellblau, Sauerstoff rot und Stickstoff dunkelblau dargestellt.

Die Huminstoffe werden von **SCHULTEN** und **GOSH (1980)** in dem sogenannten „Random Coil Model“ bei niedrigem pH, hohen Konzentrationen und hohen pH-Werten als dicht geknäult, bei neutralem pH-Wert, niedrigen Konzentrationen und Ionenstärken als flexible, lineare Kolloide beschrieben. Diese Erkenntnisse konnten mit den Ergebnissen der GPC-Untersuchungen bei unterschiedlichen pH-Werten und Konzentrationen nicht in Einklang gebracht werden. Das schon in der Einleitung beschriebene Modell von **WERSHAW (1986, 1993)** geht zwar noch von polymerartigen Einheiten aus, die sich aber in micellen- oder membranähnlichen Strukturen anordnen. Dieses Modell wurde von **PICCOLO & CONTE (1997, 2001, 2003)** dahingehend weiterentwickelt und durch verschiedene Experimente belegt, dass die Huminstoffaggregate aus relativ kleinen Untereinheiten bestehen, die durch hydrophobe Wechselwirkungen sehr schwach zusammen gehalten werden. Danach handelt es sich bei den großen Aggregaten der Huminstoffe nicht um permanente Zusammenschlüsse. Vielmehr können diese Aggregate in der Gegenwart von organischen Säuren reversibel zerstört werden (Abbildung 97).

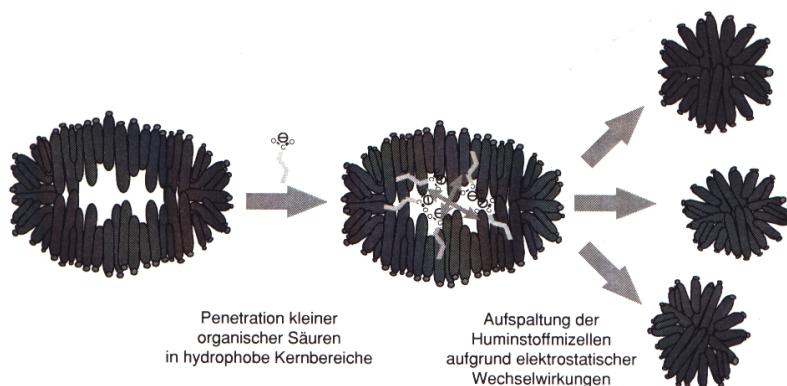


Abbildung 97 *Veranschaulichung der Strukturveränderungen von mizellären Huminstoffen durch die Penetration kleiner organischer Säuren (Wanner, 1999);*

In die hydrophoben Kernbereiche der Huminsäurefragmente können die Carbonsäuren eindringen, was zu einer Erhöhung der negativen Ladungsdichten innerhalb der Mizelle führt. Die elektrostatischen Abstößungen innerhalb der mizellären Strukturen führen zur Zerstörung dieser Mizellen und eine Vielzahl kleiner Fragmente entsteht. **WANNER (1999)** erklärte mit Hilfe dieser Theorie die unterschiedlichen Größenstrukturen von Huminsäuren aus Böden mit und ohne Maisstrohzugabe.

Die Theorien von **PICCOLO & CONTE** sind verschiedentlich scharf kritisiert worden, wie bei **VARGA ET AL. (2000)**. Die Arbeiten von **VARGA** und die Antworten von **PICCOLO & CONTE** zeigen sehr schön, wie gegensätzlich die Vorstellungen und Theorien über das Aussehen der

Huminstoffe und die richtigen experimentellen Ansätze sind, wie sehr aber gerade diese Gengesätze sich gegenseitig befrieten und die Beschreibung der Huminstoffe weitertragen. Die im Rahmen dieser Doktorarbeit gewonnenen Erkenntnisse unterstützen die Annahme von sehr kleinen, sich zufällig und reversibel zu größeren Aggregaten arrangierenden Untereinheiten. Dies wird auch durch die Betrachtung der reinjizierten Huminsäureschnitte bestätigt. Die GPC-Chromatogramme der reinjizierten unterschiedlichen Huminsäureschnitte wiesen fast identische Molekulargewichtsverteilungen, Molmassen im Peakmaximum und Gewichtsmittel auf. Erklärt werden kann dieses Resultat nur, wenn man von den beschriebenen schwachen Wechselwirkungen ausgeht, die leicht gebrochen und wieder gebildet werden können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Kenntnisse über Bildung und Struktur der organischen Substanz des Bodens liefern wesentliche Beiträge zum Verständnis grundlegender Bodenfunktionen und tragen so zur Sicherung einer ertragreichen und nachhaltigen Landwirtschaft bei. Die organische Bodensubstanz hat im Hinblick auf die Verlagerung bzw. Festlegung und die Umsetzung von unterschiedlichsten Xenobiotika in zahlreichen Studien vielfache Beachtung widerfahren. Bis zur endgültigen Aufklärung von Struktur und Funktion der organischen Substanz und somit deren Einfluss auf die anthropogene Aktivität ist noch ein weiter Weg zu gehen.

In der vorliegenden Arbeit wurde in Bodensäulenexperimenten mit ungestörten Bodenkernen die Umsetzung verschiedener Ernterückstände und deren Auswirkung auf das Transportverhalten der beiden Xenobiotika Benzo[a]pyren und Benazolin untersucht. Besondere Beachtung ist hierbei der Struktur der organischen Bodensubstanz widerfahren, die mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht wurde.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sie sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Umsetzung der unterschiedlichen Ernterückstände wurde über 12 Wochen mittels der Messung von Bodenatmungsraten beobachtet. Anschließend wurden ausgewählte Bodensäulen segmentiert und die Elementarzusammensetzung der Bodensegmente untersucht. Während der Versuchsdauer wurden pH-Wert und DOC-Gehalt im Perkolat bestimmt. Mit der Aufnahme der Bodenatmungsraten konnte die Qualität der Ernterückstände als auch der Verlauf der Umsetzung wiedergegeben werden. So wurden die „frischen“ Rübenblätter mit Bodenatmungsraten von über $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \text{ h}^{-1}$ deutlich schneller umgesetzt als die anderen Ernterückstände. Auch der Einfluss der bodenbearbeitenden Maßnahme vor Einarbeitung der Ernterückstände auf die Aktivität der Bodenmikroorganismen konnte dokumentiert werden. Diese, neu im Institut eingeführte Technik bewährte sich sehr gut und kann bei weiteren Arbeiten wertvolle Hilfestellung bei der nichtinvasiven Untersuchung der mikrobiellen Aktivität geben. Ebenso können durch die begleitenden Messungen Probenahmezeitpunkte besser definiert werden.
- Der Austrag an gelöstem organischem Kohlenstoff wurde über 12 Wochen nach der Einarbeitung der Ernterückstände verfolgt. Die DOC-Konzentrationen im Perkolat der Bodensäulen variierten sowohl innerhalb einer Variante als auch zwischen den Bodensäulen sehr stark. Es wurden DOC-Konzentrationen im Perkolat zwischen ca. $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ und über $2500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ gemessen. Für die extrem hohen DOC-Konzentrationen konnte für andere Versuchsanordnungen in der Literatur keine Parallele gefunden werden. Trotzdem wurde die kritische Micellenkonzentration nicht erreicht. Die Einarbeitung der Ernterück-

stände führte bei fast allen Bodensäulen zu einem Anstieg der DOC-Konzentrationen, um dann im Verlauf der Messzeit bei fast allen Bodensäulen auf Werte von ca. 50 – 100 mg · L⁻¹ abzusinken. Der Verlauf der DOC-Konzentrationen zeigte einen ähnlichen Verlauf wie der der Bodenatmungsratenmessungen.

- Aus technischen Gründen konnte die Messung der Oberflächenspannung nur zu zwei Terminen durchgeführt werden. Eine oberflächenaktive Wirkung des DOC konnte im Vergleich zu Proben mit Milliporewasser festgemacht werden. Jedoch zeigten nicht die Bodensäulen mit den höchsten DOC-Konzentrationen die niedrigsten Oberflächenspannungen. Eine direkte Korrelation der DOC-Konzentrationen mit den Oberflächenspannungen war nicht möglich.
- Der pH-Wert der Säulenperkolate änderte sich während der ersten 12 Versuchswochen nur wenig (0,2 pH-Wert). Es konnte kein Einfluss der Ernterückstände festgestellt werden.
- Aus der Betrachtung der Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte einzelner Bodensäulen konnten im Versuchsverlauf mit Turnover-Raten von 28 Jahren (Mais) bis 44 Jahren (Raps) literaturähnliche Turnover-Raten berechnet werden. Durch die Gabe der Ernterückstände kam es logischerweise zu einer Kohlenstoffanreicherung in den obersten Abschnitten der so behandelten Bodensäulen.
- Beim Transport der beiden Xenobiotika Benzo[a]pyren und Benazolin konnte kein Einfluss der eingearbeiteten Ernterückstände beobachtet werden. Eine exakte Analyse des Transportverhaltens wurde aufgrund der großen Schwankungen innerhalb einer Variante aber auch zwischen den einzelnen Varianten unmöglich gemacht.
- Die analytische Charakterisierung der organischen Bodensubstanz wurde mittels GPC und MALDI-TOF-MS durchgeführt. Hierbei gelang es erstmalig, die Molmassenverteilungen die sich aus den GPC-Messungen ergeben hatten, mittels einer „absoluten“ Messmethode, der MALDI-TOF-MS zu bestätigen. Mittels einer neu im Institut etablierten GPC-Methode konnten vergleichende Spektren von Humin- und Fulvosäuren aufgenommen werden. Die Peakmaxima der GPC-Messungen der Fulvosäuren konnten erstmals, soweit bekannt, mit Hilfe der MALDI-TOF-MS reproduziert werden. Damit konnte gezeigt werden, dass die Zahlenwerte der GPC-Messungen, die mittels Polystyrolsulfonsäure-Standards erfolgten, mit einer, mit anderen Standards kalibrierten Messmethode bestätigt werden konnten. Die Ergebnisse, die auf sehr kleine Molekülgrößen der Fulvosäuren von hauptsächlich kleiner 1000 DA hindeuten, passen sich sehr gut in aktuelle Theorien von sehr kleinen, sich zufällig und reversibel zu größeren Aggregaten arrangierenden Untereinheiten.

Zusammenfassung und Ausblick

Zum Ende dieser Arbeit sollen noch einige Anmerkungen über zukünftige Versuchsplanungen und das mögliche weitere Vorgehen bei der Analyse der organischen Substanz erlaubt sein.

- Bodensäulenexperimente, besonders mit ungestörten Bodenkernen in einer Größe, ähnlich den in dieser Arbeit verwendeten, sind ein wertvoller Baustein auf dem Weg von Versuchen im Labormaßstab zur Feldskala. Um jedoch die Bodenheterogenitäten besser und sicherer zu erfassen, sollten 8 – 10 Bodensäulen pro Variante gewählt werden. Es sollte gleichwohl bedacht werden, dass 40 Bodensäulen mit insgesamt mehr als 1,2 Tonnen Boden die Obergrenze des noch innerhalb einer Doktorarbeit Handhabbaren darstellen. Für weitere Arbeiten sollte deshalb die Anzahl der Varianten reduziert und die Zahl der einzelnen Bodensäulen pro Variante entsprechend erhöht werden.
- Um die Umsetzung verschiedener Ernterückstände und die Struktur dieser Umsetzungsprodukte und somit deren Beitrag zum Aufbau der organischen Substanz zu analysieren und zu bewerten, scheint es sinnvoll, ¹⁴C-markierte Ernterückstände einzusetzen. Durch den Einsatz dieser ¹⁴C-Markierungen kann leichter verfolgt werden, wie schnell die Ernterückstände verlagert werden und in welcher Zeit und zu welchem Anteil sie zum ausgetragenen DOC beitragen.
Zur Anzucht von ¹⁴C-markierten Pflanzenmaterialien wurde während dieser Arbeit eine Pflanzenanzuchtkammer dahingehend modifiziert, dass eine vollautomatische Anzucht in einer ¹⁴CO₂-angereicherten Atmosphäre möglich ist (Abbildung 98).



Abbildung 98 Pflanzenanzuchtkammer mit automatischer $^{14}\text{CO}_2$ -Zuführung (a)

Während der Wachstumsphase der Pflanzen kann diese Anzuchtkammer ohne jeden Eingriff von außen betrieben werden. Es konnten reproduzierbar Pflanzenmaterial mit mehr als $110 \text{ kBq} \cdot \text{g}^{-1}$ TM Radioaktivität produziert werden.

- Es ist fraglich, ob das klassische Konzept der Aufteilung der organischen Bodensubstanz in Humine, Humin- und Fulvosäuren weitere entscheidende Aussagen über die Struktur und Funktion der organischen Bodensubstanz liefern kann. Vorteil dieser Aufteilung ist momentan die große Anzahl von in der Literatur beschriebenen Arbeiten, die auf diesem Konzept ruhen. So steht zahlreiches Vergleichsmaterial zur Verfügung.

Bei der Separierung der organischen Bodensubstanz unterwirft man diese jedoch sehr „harschen“ Reaktionsbedingungen, die zur Ausbildung von Artefakten beitragen können. Es ist zumindest zweifelhaft, ob die erhaltenen Fulvo- und Huminsäuren tatsächlich so im Boden vorgelegen haben. Deshalb sollte auf „sanftere“ Separierungsbedingungen umgestellt werden, um der Entstehung von Artefakten möglichst vorzubeugen.

Aus diesem Grunde wurde zum Ende der hier vorliegenden Arbeit ein so genanntes Source-Lysimeter (Abbildung 99) entwickelt, um im Zeitverlauf die Umsetzung verschiedener Ernterückstände verfolgen und zu jedem Versuchszeitpunkt DOC entnehmen zu können.



Abbildung 99 Source-Lysimeter mit ca. 180 kg Bodenvorrat

Zu jedem gewünschten Versuchszeitpunkt können Boden aliquote entnommen und mittels z. B. Partikelgrößenfraktionierung und Kaltwasserextraktionen aufgearbeitet werden. In diesem Source-Lysimeter sind mittlerweile ^{14}C -markierte Ernterückstände zum Einsatz gekommen.

Die Kombination von ^{14}C -markierten Ernterückständen, „sanften“ Extraktionsmethoden und der Analytik mit GPC und MALDI-TOF erscheint vielversprechend, um einen wichtigen Beitrag zur Entschlüsselung der organischen Substanz des Bodens zu leisten. Mit den dann gewonnenen Informationen können die Einflüsse der organischen Bodensubstanz auf Transport oder Festlegung von Xenobiotika besser verstanden werden.

7 Literaturverzeichnis

- AG Boden (1994):** Bodenkundliche Kartieranleitung. -4., Arbeitsgemeinschaft Bodenkunde der geologischen Landesämter, Hannover.
- Alef, K. (1989):** Rapid and sensitive determination of microbial activity in soils and in soil aggregates by dimethylsulfoxid reduction. *Biol. Fertil. Soils*, 8, 349-355.
- Alef, K. (1990):** Bestimmung mikrobieller Aktivität und Biomasse in Boden und Kompost mit der Dimethylsulfoxid-Reduktion. *Z. Umweltchem. Ökotox.*, 2, 76-78.
- Alef, K. (1991):** Dimethylsulfoxid (DMSO)-Reduktion. Methodenbuch Bodenmikrobiologie: Aktivitäten-Biomasse-Differenzierung, Ecomed, Landsberg/Lech, 101-106.
- Alexander, M. (1995):** How toxic are toxic chemicals in soils? *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2713-2717.
- Allison, M. F. & Killham, K. (1988):** Response of microbial biomass to straw incorporation. *Soil Sci.*, 29, 237-242.
- Amato, M. & Ladd, J. N. (1980):** Studies of nitrogen immobilization and mineralization in calcareous soils. V. Formation and distribution of isotope-labelled biomass during decomposition of ^{14}C - and ^{15}N -labelled plant material. *Soil Biol. Biochem.*, 12, 405-411.
- Amato, M., Jackson, R. B., Butler, J. H. A. & Ladd, J. N. (1984):** Decomposition of plant materials in Australian soils. II. Residual organic ^{14}C and ^{15}N from legume plant parts decomposing under field and laboratory conditions. *Aust. J. Soil Res.*, 22, 331-341.
- 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.
- Anderson, M. A.; Hung, A. Y. C.; Mills, D. & Scott M. S. (1995):** Factors affecting the surface tension of soil solutions and solutions of humic acids. *Soil Sci.*, 160, 2, 111-116.
- Azam, F.; Haider, K.; Malik, K. A. (1985):** Transformation of ^{14}C -labelled plant components in soil in relation to immobilization and remineralization of ^{15}N fertilizer. *Plant and Soil*, 107, 149-158.

- BDG (1990):** Höchstmengenwerte für Schadstoffe in Boden, Grundwasser und Luft. Bundesverband Deutscher Geologen, Arbeitskreis Umweltgeologie, Schriftenreihe BDG, 5, 105 S.; Bonn.
- Beckey, H. D. (1977):** Principles of field desorption mass spectrometry. Pergamon Press, Oxford.
- Beven, K.; Germann, P. (1982):** Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research*, 18, 1311-1325.
- Beyer, L.; Blume, H. P.; Henss, B.; Peters, M. (1993):** Soluble aluminium- and ion-organic complexes and carbon cycle in Hapludalfs and Haplorthods under forest and cultivation. *Sci. Tot. Environ.*, 138, 57-76.
- Beyer, L. (1996):** Soil organic matter composition of spodic horizons on Podzols of the Northwest German Lower Plain. *The Science of the Total Environment*, 181, 167-180.
- Blanke, M. M. (1996):** Soil respiration in an apple orchard. *Environmental and Experimental Botany*, 36, 339-348.
- Blanke, M. M. und W. Bacher (1997):** Atmung eines Bodens im Gemüsebau zu Beginn der Vegetationsperiode. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, 0, 485-489.
- Blumer, M. (1975):** Curtisite, Idralite and Pendletonits, polycyclic aromatic hydrocarbon minerals: Their composition and origin. *Chem. Geol.*, 16, 245-256.
- Bjorseth, A.; Ramdahl, T. (1985):** Handbook of PAH, Vol. 2: Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry. Marcel Dekker, New York.
- Borneff, J.; Selenka, F.; Kunte, H. & Maximos, A. (1968):** Experimental studies on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants. *Environ. Res.*, 2, 22-29.
- Bortiatynski, J. M.; Hatcher, P. G.; Knicker, H. (1996):** NMR techniques (C, N and H) in studies of humic substances. In: Humic and Fulvic Acids. Isolation, Structure and Environmental Role, ACS Symp. Ser., 651. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 57-77.

- Bouma, J.; Jongerius, A.; Boersma, O.; Jager, A.; Schoonderbeek, D. (1977):** The function of different types of macropores during saturated flow through four swelling horizons. *Soil Sci.*, 41, 945-950.
- Bouma, J. (1991):** Influence of soil macroporosity on environmental quality. *Advances in Agronomy*, 46, 1-39.
- Boyer, J. N. & Goffman, P. M. (1996):** Bioavailability of water extractable organic carbon fractions in forest and agricultural soil profiles. *Soil Biology and Biochemistry*, 28, 783-790.
- Burdon, J. (2001):** Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Sci.*, 166, 11, 752-769.
- Burkhardt, M. (1999):** Profilbeschreibung vom Standort Merzenhausen. In: Interner Bericht des Instituts für Radioagronomie, IRA 2/99, Jülich.
- Cameron, R. S.; Thornton, B. K.; Swift, R. S. & Posner A. M. (1972):** Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts. *Soil Sci.*, 23, 394-408.
- Carter, C. W. & Suffet, I. H. (1982):** Binding of DDT to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 735-740.
- Cerniglia, C. E. (1984):** Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Advances in Applied Microbiology*, 30, 31-71.
- Chen, Y. & Schnitzer, M. (1978):** The surface tension of aqueous solution of soil humic substance. *Soil. Sci.*, 125, 7-15.
- Chin, Y. P. & Weber, W. J. jr. (1989):** Estimating the effect of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural soils. 1. A predictive thermodynamic humic substances-organic solute interaction model. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 837-842.
- Chin, Y. P. & Gschwend, P. M. (1991):** The abundance, distribution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1309-1317.

- Chin, Y. P.: Aiken, G. & O'Loughlin E. (1994):** Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1853-1858.
- Chin, Y. P.; Aiken, G. R.; Danielsen, K. M. (1997):** Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1630-1635.
- Chiou, C. T.; Porter, P. E.; Schmedding, D. W. (1983):** Partitioning equilibria on nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 227-231.
- Chiou, C. T.; Malcolm, R. L.; Brinton, T. I.; Kile, D. E. (1986):** Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 502-508.
- Chiou, C. T.; Kile, D. E.; Brinton, T. I.; Malcolm, R. E.; Leenheer, J. A. & McCarthy, P. (1987):** A comparison of water solubility enhancement of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1231-1234.
- Chiou, C. T. (1989):** Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soil. *Soil Sci., Am. Spec. Publ.* 22, Madison.
- Conte, P. & Piccolo, A. (1999):** Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1682-1690.
- Cook, B. D.; Allan, D.L. (1992):** Dissolved organic carbon in old field soils: Total amounts as a measure of alvalble resources for soil minerlization. *Soil Biology & Biochemistry*, 24, 585-594.
- Dalva, M. & Moore, T. R. (1991):** Sources and sinks of dissolved organic carbon in a forested swamp catchment. *Biogeochemistry*, 15, 1-19.
- Dec, J. & Bollag, J.-M. (1997):** Determination of covalent and noncovalent binding interactions between xenobiotic chemicals and soil. *Soil Sci.*, 162, 858-874.

- Dekker, L. W.; Ritsema, C. J.; Wendroth, O.; Jarvis, N.; Oostindie, K.; Pohl, W.; Larsson, M.; Gaudet, J.-P. (1999):** Moisture distribution and wetting rates of soils at experimental fields in the Netherlands, France, Sweden and Germany. *Journal of Hydrology*, 215, 4-22.
- De Nobili, M.; Bragato, G.; Mori, A. (1989):** Sizes and shapes of humic substances by gel chromatography. pp. 561-591. In M. H. B. Hayes et al. (Ed.) *Humic Substances. II: In search of structure*. John Wiley and Sons, Inc., Chichester.
- Del Rio, J. C. & Hatcher, P. G. (1996):** Structural characterization of humic substances using thermochemicalysis with tetramethylammonium hydroxide. pp. 78-94. In J. S. Gaffney et al. (Ed.) *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure and Environmental Role*. ACS, Washington DC.
- Diestel, H.; Markwardt, N.; Moede, J. (1993):** Experimentelle Untersuchungen sowie Modellentwicklungen zur Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in der ungesättigten Bodenzone., *Bodenökologie und Bodengenese* Heft 10, TU Berlin, Selbstverlag.
- Djomo, J. E.; Garrigues, P., Narbonne, J. F. (1996):** Uptake and depuration of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by the Zebrafish (Brachydanio Rerio). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 1177-1181.
- Drescher-Kade, U.; Brüggemann, R.; Matthies, M.; Matthes, B. (1990):** Organische Schadstoffe im Klärschlamm – Vorkommen, Bewertung, Vorschriften. *Angewandter Umweltschutz*, ecomed-Verlag, Landshut-Lech, S. 319.
- Engebretson, R.; Wandruszka, R. (1994):** Microorganization in dissolved organic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1934-1941.
- Engebretson, R.; Wandruszka, R. (1997):** Immobilization of aqueous pyrene by dissolved humic acid. *Analytica Chimica Acta*, 356, 295-300.
- Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F. & Whitehouse, C.M. (1989):** *Science*, 246, 64.
- Finlayon-Pitts, B. J., Pitts, J. N. (2000):** Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, San Diego.

- Flury, M.; Flühler, H.; Jury, W. A.; Leuenberger, J. (1994):** Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study. *Water Resources Research*, 30, 1945-1954.
- Focht, D. D. (1985):** Kinetics of biphenyl and polychlorinated biphenyl metabolism in soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, 50, 1058-1063.
- Freeman, D. J. & Catell F.R. (1990):** Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, 43, 95-114.
- Frimmel, F. H. & Christmann (1988):** In: Humic Substances and their Role in the Environment. Wiley – Interscience, New York.
- Führ, F., Kloskowskis, R. & Burauel, P. (1985):** Bedeutung der gebundenen Rückstände. „Pflanzenschutzmittel im Boden“, Berichte über Landwirtschaft, SH 198, Verlag Paul Parey, Hamburg/Berlin, 106-115.
- Führ, F. & Sauerbeck, D. (1968):** Alkali extraction and fractionation of labelled plant material before and after decomposition – a contribution to the technical problems in humification studies. Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies, FAO/IAEA, Wien, 3-12.
- Führ, F. & Hance, R. J. (1992):** Methods to study fate and behaviour in the soil. In: Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil. Führ, F.; Hance, R. J. (Eds.), BCPC Monograph, 53, 9-18.
- Gauthier, T. D.; Seitz, W. R.; Grant, C. L. (1987):** Effects of structural and compositional variations of humic materials on pyrene K_{oc} values. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 243-248.
- Geiler, H.; Aschenbrenner, F.; Dengel, H. S.; Donsbach, A.; Ostermann, R.; Knoblich, K. & Maurer, W. (1997):** Räumliche Variabilität und Verteilung von Schwermetallen in den Böden einer 1 km^2 großen Modellfläche im Siegerland. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 160, 603-612.
- Geisler (1988):** Pflanzenbau: Biologische Grundlagen und Technik der Pflanzenproduktion. 2., Verlag Paul Parey, Berlin; Hamburg.

- Grathwohl, P. (1990):** Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} correlations. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1687-1693.
- Greco, R. (2002):** Preferential Flow in macroporous swelling soil with internal catchment: model development and applications. *J. Hydrol.*, 69, 150-168.
- Grimmer, G. & Duvel, D. (1970):** Untersuchungen zur endogenen Bildung von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen in höheren Pflanzen. 8. Mitteilung. Cancerogene Kohlenwasserstoffe in der Umgebung des Menschen. *Zeitschr. Naturforsch.*, 25 b, 1171-1175.
- Gutzloff, T. F. & Rice, J. A. (1994):** Does humic acid form a micelle? *Sci. Total. Environ.*, 152, 31-35.
- Hagemann, E. M. (1999):** Räumliche Verteilung der Wassertracer Bromid und 2,6-Difluorbenzoësäure sowie des ^{14}C -markierten Totalherbizids Ethidimuron in einer Parabraunerde als Abschlussbilanz eines Kleinparzellenversuchs. Unveröffentlichte Diplomarbeit, FH-Aachen.
- Haider, K. (1992):** Problems related to the humification processes in soils of temperate climates. In: G. Stotzky & J.-M. Bollag (Eds.): *Soil Biochemistry*, 7, 55-94.
- Haider, K. (1996):** Biochemie des Bodens, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 99. 1-174.
- Haider, K. & Schäffer, A. (2000):** Umwandlung und Abbau von Pflanzenschutzmitteln in Böden: Auswirkungen auf die Umwelt. Enke im Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1-224.
- Harden, T.; Joergensen, R. G.; Meyer, B.; Wolters, V. (1993):** Mineralization of straw and formation of soil microbial biomass treated with simazine and dinoterb. *Soil Biol. Biochem.*, 25, 9, 1273-1276.
- Harkins, W. D. & Jordan, F. E. (1930):** A method for determination of surface and interfacial tension from the maximum of pull on a ring. *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1751.
- Hartge, K. H.; Horn, R. (1991):** Einführung in die Bodenphysik.-2., Enke Verlag, Stuttgart.

- Hase, A. & Hites, R. A. (1976):** On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. Biosynthesis of anaerobic bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1141-1150.
- Hasset, J. P. & Anderson, M. (1979):** Association of hydrophobic organic compounds with dissolved organic matter in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 1526-1629.
- Hayes, M. H. B. et al. (Ed.) (1989):** Humic Substances. II: In Search of Structure. John Wiley and Sons, Inc., Chichester.
- Hayes, M. H. B. & Malcolm, R. L. (2001):** Considerations of composition and of aspects of the structures of humic substances. pp. 3-40. In C. C. Clapp et al. (Ed.) Interactions at the soil colloid-soil solution interface. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands.
- Hempfling R. & Schulten, H.-R. (1990):** Chemical characterization of organic matter in forest soils by Curie-point pyrolysis-GC/MS and pyrolysis field ionization mass spectrometry. *Org. Geochem.*, 15, 131-145.
- Homann, K. H. (1998):** Fullerenes and soot formation – new pathways to large particles in flames. *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 2435-2451.
- Immler, L. G. & Zahn, M. T. (1994):** Die flächenhafte Variabilität bodenphysikalischer Parameter und des C_{org}-Gehaltes in den Pflugsohlen je eines Ton-, Sand- und Lößstandorts. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 157, 251-257.
- Insam, H. (1996):** Microorganisms and humus in soil. In: A. Piccolo (Ed.) Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Elsevier, Amsterdam, pp. 265-292.
- Jenkinson, D. S. (1965):** Studies on the decomposition of plant material in soil. 1. Losses of carbon from ¹⁴C-labelled ryegrass incubated with soil in the field. *J. Soil. Sci.*, 16, 104-115.
- Jenkinson, D. S. (1971):** Studies on the decomposition of plant material in soil. *J. Soil. Sci.*, 111, 64-70.
- Jenkinson, D. S. (1977):** Studies on the decomposition of plant material in soil. V. The effects of plant cover and soil type on the loss of carbon from ¹⁴C-labelled ryegrass decomposing under field conditions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 28, 424-434.

- Jenkison, D. S. & Ayanaba, A. (1977):** Decomposition of carbon-14-labelled plant material under tropical conditions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 41, 912-915.
- Jenkinson, D. S. (1988):** Soil organic matter and its dynamics. In: Waid, A. (Hg), Russel's Soil Conditions and Plant Growth. Longman, Bunt mill, 564-607.
- Jones, K. C.; Stratford J. A.; Waterhouse, K. S.; Furlong, E.T.; Giger, W.; Hites, R. A.; Schaffner C.; Johnston A. E. (1989):** Increases in polynuclear hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environ. Sci. Technolo.*, 23, 95-101.
- Kaiser, R. (1995):** Flächenvariabilität einer Parabraunerde in der Jülicher Börde in Bezug auf bodenphysikalische Parameter – Untersuchungen zum Rückhaltevermögen und Wasserhaushalt. Unveröffentlichte Diplomarbeit RWTH Aachen, 1-134.
- Kaiser, R. (2001):** Kleinparzellen- und Feldversuche zur Beschreibung der räumlichen Variabilität des Verlagerungsverhaltens der Wassertracer 2,6-Difluorbenzoësäure und Bromid, sowie des $^{13/14}\text{C}$ -markierten Wirkstoffs Ethidimuron in einer Parabraunerde – Beitrag zur Validierung des Lysimeterkonzepts. Dissertation an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn.
- Karas, M. (1990):** Neue Perspektiven in der Massenspektrometrie von Biomakromolekülen. *Phsy. Bl.*, 46, 149-154.
- Karickhoff, S. W. (1980):** Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In: Baker, R. A. (Ed.), Contaminants and Sediments, Vol. 2, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 193-205.
- Kasim, G.; Stott, D. E.; Martin, J. P.; Haider, K. (1982):** Stabilization and incorporation into biomass of phenolic and benzenoid carbons during biodegradation in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 305-309.
- Klem, D. (1993):** Variabilität des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) in Ackerböden hinsichtlich seiner Sorptionskapazität für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie der Universität Bayreuth (unveröffentlicht).

- Klika, Z.; Kurkova, M.; Klikova, C.; Havel, J. (2004):** Humic acids from oxidized coals. I. Elemental composition, titration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectr of HAs and infrared spectroscopy. *Chemosphere*, 54, 1237-1245.
- Klimanek, E. M. (1995):** Einfluss der Ernte- und Wurzelrückstände nachwachsender Rohstoffe auf die biologische Aktivität des Bodens. In: Merbach, W. (Hg), Pflanzliche Stoffaufnahme und mikrobielle Wechselwirkungen in der Rhizosphäre. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 45-51.
- Kilduff, J. E.; Weber, W. J. (1992):** Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration processes. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 569-577.
- Kneib, W. D. & Runge, I. (1989):** Verfahren und Modelle für den Bodenschutz zur Belastungs- und Risikoabschätzung von Schadstoffeinträgen. Darstellung des Forschungsstandes und -bedarfs. *Jiil-Spez-545*, 1-568.
- Kile, D. E. & Chiou, C. T. (1989):** Water solubility enhancement of nonionic organic contaminants, in: Suffet, I. H. and MacCarthy, P. (Eds.), Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants, American Chemical Society Symposium Series, 219, 129-157, American Chemical Society, Washington D. C., 1989.
- Killops, S. D., Killops V. J. (1997):** Einführung in die organische Geochemie. Enke Verlag, Stuttgart.
- Körschens, M.; Schulz, E; Klimanek, E.-M.; Franko, U. (1997):** Die organische Bodensubstanz – Bedeutung, Definition, Bestimmung. *Arch. Acker- und Pflanzenbau u. Bodenk.* 41, 6, 427-433.
- Kohl, S. D. & Rice, J. A. (1998):** The binding of contaminants to humin: A mass balance. *Chemosphere*, 36, No. 2, 251-261.
- Kopinke, F.-D.; Remmler, M.; Georgi, A. (1995):** Evaluation of matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) time-of-flight (TOF) mass spectrometry as a method for the determination of the molecular mass distribution of humic acids. *Eur. Mass Spectrom.*, 1, 403-407.

- Krauß, M.; Wilcke, W. & Zech, W. (2000):** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in forest soils: Depth distribution as indicator of different fate. *Environ. Pollut.*
- Kubiak, R. (1986):** Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Laborversuchen und Agrarökosystemausschnitten auf die reale Feldsituation am Beispiel des Abbau- und Verlagerungsverhaltens der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde. Dissertation an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich JüL-2055, 1-202.
- Kukkonen, J.; McCarthy, J. F.; Oikari, A. (1990):** Effects of XAD-8 fractions of dissolved organic carbon on the sorption and bioavailability of organic micropollutants. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.*, 19, 551-557.
- Ladd, J. N.; Oades, J. M. & Amato, M. (1981):** Microbial biomass formed from ^{14}C , ^{15}N -labelled plant material in soils in the field. *Soil Biol. Biochem.*, 13, 119-126.
- Ladd, J. N.; Amato, M. & Oates, J. M (1985):** Decomposition of plant material in Australien soils. III. Residual organic and microbial biomass C and N from isotope-labelled legume material and soil organic matter decomposing under field conditions. *Aust. J. Soil. Res.*, 23, 603-611.
- Landwirtschaftlicher Verlag (1988):** Faustzahlen für Landwirtschaft und Gartenbau. Ruhr-Stickstoff AG (Hg).-11. 214-219; 328-329.
- Leake, C. R. (1990):** Benazolin-ethyl – degradation and mobility in the laboratory and outdoors. *Aspect. Appl. Biol.*, 21, 129-130.
- Lespinat, P. A.; Hetier, J. M.; Thomann, C. & Chone, T. (1976):** Use of maize residues uniformly labelled with ^{14}C in the study of organic matter of an Andosol, brown soil and ferrallitic soil. *Sci. Sol.*, 1, 53-66.
- Ligocki, M. P. & Pankow, J. F. (1989):** Measurements of gas/particle distribution of atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 75-83.
- Lundquist, E. J.; Jackson, L. E.; Scow, K.M.; Hsu, C. (1998):** Changes in microbial biomass and community composition, and soil carbon and nitrogen pools after

- incorporation of rye into three California agricultural soils. *Soil Biol. Biochem.*, 31, 221-236.
- Lundquist, E. J.; Jackson, L. E.; Scow, K.M. (1999):** Wet-dry cycles affect dissolved organic carbon in two California agricultural soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 31, 1031-1038.
- Luthy, R. G.; Aiken, G. R.; Brusseau, M. L.; Cunningham, S. D.; Gschwend, P. M.; Pignatello, J. J.; Reinhard, M.; Traina, S. J.; Weber, W. J. jr & Westall, J. C. (1997):** Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 31/12, 3341-3347.
- Mahro, B. & Kästner, M. (1993a):** Der mikrobielle Abbau poyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden und Sedimenten: Mineralisierung, Metabolisierung und Entstehung gebundener Rückstände. *Bio.Engeneering*, 9, 50 – 58.
- Mahro, B. & Kästner, M. (1993b):** Mechanisms of microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil-compost mixtures. *F. Arendt, G. J. Annokkee, R. Bosman und W. J. van den Brink (EDS.): Contaminated Soil '93*. Kluver Academic Publishers, Netherlands, 1249-1256.
- Martin, J. P.; Zunino, H.; Periano, P.; Caiozzio, P.; Haider, K. (1982):** Decomposition of ¹⁴C-labelled lignins, model humic acid polymers, and fungal melanins in allophanic soils. *Soil Biol. Biochem.*, 14, 289-293.
- Matzner, E. D.; Hübner, D.; Thomas, W. (1981):** Content and storage of polycyclic aromatic hydrocarbons in two forested ecosystems in northern Germany. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 144, 283-288.
- Maxin, C. & Kögel-Knaber, I. (1995):** Partitioning of PAH and DOM: Implications on PAH mobility in soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 46, 193-204.
- McBride, M. B. (1994):** Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, N. Y.
- McCarthy, J. F.; Zachara, J. M. (1989):** Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci Technol.*, 23, 496-502.

- McCarthy, J. F. & Jimenez, B. D. (1985):** Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbon and dissolved humic material: Binding and dissociation. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1072-1076.
- Moede, J. (1995):** AgrEvo GmbH, Frankfurt. Untersuchungen des Abbaus von radioaktiv markiertem Benazolinethylester und seinem ersten Metaboliten Benazolinsäure unter Simulation der atmosphärischen Bedingungen in zwei Bodenschichten. Diplomarbeit an der Staatlichen Lehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Weinbau und Gartenbau. Neustadt/Weinstraße – Kaiserslautern.
- Müller, G. (1980):** Bodenkunde. Deutscher Landwirtsch.-Verl., Berlin.
- Muneer, M. & Oades, J. M. (1989):** The role of Ca-organic interactions in soil aggregate stability. II. Field studies with ^{14}C -labelled straw, CaCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Aust. J. Soil. Res.*, 27, 401-409.
- Murphy, E. M.; Zachara, J. M.; Smith, S. C. (1990):** Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1507-1516.
- Nicholls, P. H. & Evans, A. A. (1991):** Sorption of ionisable organic compounds by field soils. Part 1: Acids. *Pesticide Sci.*, 33, 319-330.
- Oberländer, H. E. & Roth, K. (1968):** Transformation of ^{14}C -labelled plant material in soils under field conditions. Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies, FAO/IAEA, Wien, 251-262.
- Oberländer, H. E. (1973):** The fate of organic manures in soil as traced by means of radiocarbon: Pontificiae Academiae Scientiarum Scripta Varia, Nr. 38.
- Ocio, J. A. & Brookes, P. C. (1990):** An evaluation of methods for measuring the microbial biomass in soils following recent additions of wheat straw and the characterization of the biomass that develops. *Soil Biol. Biochem.*, 22, 5, 685-694.
- Osborne, M. R.; Crosby, N. T. (1987):** Benzopyrenes. Cambridge University Press: Cambridge, pp. 3, 301.
- Overberg, A.; Hassenburg, A. & Hillenkamp, F. (1992):** In *Mass Spectrometry in the Biological Sciences: A Tutorial*, Ed. by M. L. Gross. Kluwer, Dordrecht, p. 165.

- Pätzold, S. & Brümmer, G. W. (1995):** Labor- und Freilanduntersuchungen zum Abbau- und Sorptionsverhalten des Herbizids Diuron in einer obstbaulich genutzten Parabraunerde aus Löß. *Mitteilg. Deutsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 76, 405-408.
- Pätzold, S. & Brümmer, G. W. (1997):** Abbau-, sorptions- und Verlagerungsverhalten des Herbizids Diuron in einer obstbaulich genutzten Parabraunerde aus Löß. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 160, 165-170.
- Parr, J. F. & Papendick, R. I. (1978):** Factors affecting the decomposition of crop residues by microorganisms. In: W. R. Oschwald (Ed.), *Crop Residue Management Systems*. Am. Soc. Agron., Madison, Wis., Publ. 31.
- Paolis, F. de & Kukkonen, J. (1997):** Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere*, 34, No. 8, 1693-1704
- Parson, J.; Veerkamp, W. & Hutzinger, O. (1983):** Microbial metabolism of chlorbiphenyls. *Toxicol. Environ. Chem.*, 6, 327-350.
- Piccolo, A.; Nardi, S.; Goncheri, G.; (1996a):** Micelle-like formation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. *Chemosphere*, 33, 595-602.
- Piccolo, A.; Nardi, S.; Goncheri, G.; (1996b):** Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. *Eur. J. Soil Sci.*, 47, 319-328.
- Piccolo, A. & Conte, P. (2000):** Molecular size of humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers. *Adv. Environ. Res.*, 3, 508-521.
- Piccolo, A.; Conte, P.; Zena, A.; Pilidis, G. (2001):** Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environm. Poll.*, 112, 27-31.
- Piccolo, A.; Conte, P.; Spaccini, R.; Chiarella, M. (2003):** Chemical properties of humic substances in soils of an Italian volcanic system. *Geoderma*, 2020, 1-11.
- Pignatello, J. J. & Xing, B. (1996):** Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1-11.

Post, W. M.; Emanuel, W. P.; King, A. W. (1992): soil organic matter dynamics and the global carbon cycle. In: Batjes, N. H.; Bridges, E. M. (Hg.), World inventory of soil emission potentials, ISPIC, Wageningen, 107-119.

Printz, H. (1995): Lysimeter und begleitende Detailuntersuchungen zum Einfluss einer Maistrohdüngung auf Abbau und Verlagerung des Herbizidwirkstoffs Methabenzthiazuron im Boden sowie zur Bedeutung des Co-Transports unter Freilandbedingungen. Dissertation an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn, 1-179.

PSS Handbuch (2000): PSS WINGPC 6 Manual, Handbuch und Tutorium zur PSS GPC-Software, PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz.

Pütz, T. (1993): Lysimeterversuche zum Verlagerungsverhalten von Methabenzthiazuron und gelöstem organischem Kohlenstoff in einer Parabraunerde, Aufbau von zwei Klimamessstationen und Untersuchungen zur Validierung des Lysimetersystems. Dissertation, Universität Bonn, Forschungszentrum Jülich GmbH (Hg), JüL-2812, Jülich.

Raber, B. (1996): Verteilungsverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Desorption aus Böden unter dem Einfluss von gelöster organischer Substanz (DOM) unterschiedlicher Herkunft. Wissenschaftsverlag-Verlag Dr. Wigbert Maraun, Frankfurt.

Ragle, C.; Engebretson, R.; Wandruszka, R. (1997): The equestration of hydrophobic micropollutants by dissolved humic acids. *Soil Sci.*, 162, 106-114.

Rat von Sachverständigen für Umweltfragen der Bundesregierung (2000)

Reber, H. & Schara, A. (1971): Degradation sequences in wheat straw extract inoculated with soil suspensions. *Soil Biol. Biochem.*, 3, 381-383.

Remmler, M.; Georgi, A. & Kopinke, F.-D. (1995): Evaluation of matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) time-of-flight (TOF) mass spectrometry as a method for the determination of the molecular mass distribution of humic acids. *Eur. Mass Spectrom.*, 1, 403-407.

Rippen (1993): Handbuch Umweltchemikalien, 20. Erg. Lfg. 7/93

- Robinson, K. G.; Farmer, W. S.; Novak, J. T. (1990):** Availability of sorbed toluene in soils for biodegradation by acclimated bacteria. *Water Res.*, 24, 345-350.
- Rosen, M. J. (1989):** Surfactants and Interfacial Phenomenon, 2nd Ed. John Wiley and Sons, New York.
- Rowell, D. L. (1997):** Bodenkunde: Untersuchungsmethoden und ihre Anwendungen. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Sakamoto, K. & Oba, Y. (1990):** Relationship between the amount of organic material and soil biomass content. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 37, 387-397.
- Sauerbeck, D.; Johnen, B.; Massen G. G. (1972):** Der Abbau von ^{14}C -markiertem Pflanzenmaterial in verschiedenen Böden. *Agrochimica*, 16, 62-76.
- Sauerbeck, D. & Gonzales, M. A. (1977):** Field decomposition of ^{14}C -labelled plant residues in various soils of the Federal Republic of Germany and Costa Rica. *Soil Organic Matter Studies*, FAO/IAEA, Wien, 159-170.
- Scheffer, F. & Schachtschnabel P. (1998):** Lehrbuch der Bodenkunde der Bodenkunde, 14. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart.
- Schlesinger, W. H. (1991):** Biogeochemistry: An analysis of global change. Academic Press, San Diego, 308-322.
- Scheu, S. (1992):** Decomposition of lignin in soil microcompartments: A methodical study with three different C-14-labelled lignin substrates. *Biol. Fertil. Soils*, 13, 160-164
- Scheunert, I. (1994):** Mikrobieller Abbau organischer Fremdstoffe im Boden. *Chemie in unserer Zeit*, 28, 68-78.
- Schlichting, E.; Blume, H.-P.; Stahr, K. (1995):** Bodenkundliches Praktikum: Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesonders Land- und Forstwirte und für Geowissenschaftler.-2., Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin.
- Schnitzer, M. & Kodama, H. (1972):** Differential thermal analysis of metal-fulvic acid salts and complexes. *Geoderma*, 7, 1-2, 93-103.

- Schnitzer, M. (1994):** A chemical structure for humic acid, ^{13}C NMR, colloid chemical and electron microscopic evidence. In: Senesi, N. & Miano, T. M. (Hg.) Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health. Elsevier, Amsterdam, 57-63.
- Schnöder, F. (1995):** Das Verhalten von ^{14}C -Fluoranthen und -Benzo[*a*]pyren sowie ^{14}C -PCB 28 und -PCB 52 im Agrarökosystem – Lysimeterversuche mit einer Parabraunerde aus Löß. Dissertation an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn.
- Schönlau, A. (2000):** Kohlenstoffumsatz im Krumenhorizont einer niederrheinischen Parabraunerde – Modelluntersuchungen an ungestörten Bodenkernen unter Freilandbedingungen. Geologische Diplomarbeit an der RWTH Aachen.
- Schroeder, D. (1992):** Bodenkunde in Stichworten.-5., Borntraeger, Stuttgart.
- Schulten, H.-R. & Schnitzer, M. (1997):** Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Sci.*, 162, 115-130.
- Schulten, H.-R. & Schnitzer, M. (1995):** Three-dimensional models for humic acids and soil organic matter. *Naturwissensch.*, 82, 487-489.
- Schulten, H.-R. (1995):** The three-dimensional structure of humic substance and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. *Fres. J. Anal. Chem.*, 351, 72-73
- Schulten, H. R. (1996):** A new approach for the structural analysis of humic substances in water and soils. In: Gaffney, J. S., Marley, N. A. & Clark, S. B. (Hg.). Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure and Environmental Role. ACS, Washington, 42-56.
- Schulze, M. (1998):** Bedeutung des gelösten organischen Kohlenstoffs für das Schicksal hydrophober Verbindungen in ungesättigten Bodenzonen. Forschungszentrum Jülich GmbH (Hg.), JüL-3612, Jülich.
- Schwuger, M. J. & Haegel, F.-H. (1996):** Fluide Grenzflächen. In: Lehrbuch der Grenzflächenchemie. (Hg.: Schwuger, M. J.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 85-138.
- Simmleit, N. & Herrmann R. (1987a):** The behaviour of hydrophobic organic micropollutants in different Karst water systems. I. Transport of micropollutants and contaminant balances during the melting of snow. *Water Air Soil Pollut.*, 34, 79-95.

- Simmleit, N. & Herrmann R. (1987b):** The behaviour of hydrophobic organic micropollutants in different Karst water systems. II. Filtration capacity of Karst systems and pollutant sinks. *Water Air Soil Pollut.*, 34, 97-109.
- Sims, R. C. & Overcash, M. R. (1983):** Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Res. Rev.*, 88, 1-68.
- Singh, S.; Batra, S.; Mishra, M. M.; Kapoor, K. K., Goyal, S. (1992):** Decomposition of paddy straw in soil and the effect of straw incorporation in the field on the yield of wheat. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 155, 307-311.
- Sørensen, L. H. (1987):** Organic matter and microbial biomass in a soil incubated in the field for 20 years with ^{14}C -labelled barley straw. *Soil Biol. Biochem.*, 19, 39-42.
- Stevenson, F.-F. (1982):** Humus Chemistry, John Wiley and Sons, New York.
- Stevenson, F.-J. (1985):** Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation, and characterization. George R. Aiken (Ed.), Wiley, New York, pp. 13-52.
- Stott, D. E.; Kasim, G.; Martin J. P. & Haider, K. (1983):** Stabilization and incorporation into biomass of specific plant carbons during biodegradation in soils. *Plant and Soil*, 70, 15-26.
- Suess, M. J. (1976):** The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci. Tot. Environ.*, 6, 239-250.
- Swift, R. S. (1999):** Macromolecular properties of soil humic substances: Facts, fiction and opinion. *Soil Sci.*, 164, 790-802.
- Tebaay, R. H. (1994):** Untersuchungen zu Gehalten zur mikrobiellen Toxizität und zur Adsorption und Löslichkeit von PAKs und PCBs in verschiedenen Böden Nordrhein-Westfalens. Dissertation am Institut für Bodenkunde der Universität Bonn.
- Thiele, S. & Brümmer, G. W. (1998):** PAK-Abnahmen in Bodenproben verschiedener Altlastenstandorte bei Aktivierung der autochthonen Mikroflora. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 161, 221-227.
- Tomlin, C. (ed.) 1994:** The pesticide manual, BCPC, 10th edition, 72-75

- Totsche, K. U.; Danzer, J.; Kögel-Knaber, I. (1997):** Dissolved organic matter-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments. *J. Environ. Qual.*, 26, 1090-1100.
- Tschapek, M. & Waskowski, C. (1976):** The surface activity of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1343-1345.
- Varga, B.; Gyula, K.; Galambos, I.; Gelencser, A.; Hlavay, J. & Krisvacsy, Z. (2000):** Secondary structure of humic acids. Can micelle-like conformation be proved by aqueous size exclusion chromatography? *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3303-3306.
- Vereecken, H.; Kaiser, R.; Dust, M.; Pütz, Th. (1997):** Evaluation of the multistep outflow method for the determination of unsaturated hydraulic properties of soils. *Soil. Sci.*, 162, 618-631.
- Vereecken, H.; Nitzsche, O.; Schulze , M. (2001):** Analysis of the transport of hydrophobic organic xenobiotics in the presence of dissolved organic carbon using soil column experiments. *Humic Substances and Contaminant*, Ch. 22, 449-470, Soil Science Society of America.
- Verstraete, W. & Devliegher, W. (1996):** Formation of non-bioavailable organic residues in soil: Perspectives for site remediation. In: Biodegradation. Dordrecht, Netherlands; Boston: Kluwer Academic Publishers, v. 7 (6), 471-485.
- Vinken, R. (1999):** Charakterisierung der Humifizierungsprozesse von ¹⁵N-abgereichertem Weizen- und Maisstroh. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Aachen.
- Visser, S. A. (1964):** Oxidation-reduction potentials and capillary activities of humic acids. *Nature*, 204, 581.
- Volkering, F. (1996):** Bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Thesis doctoral – Landbouwuniversiteit Wageningen.
- Vollhardt, K. Peter C. (1996):** Organische Chemie. VCH, Weinheim, 1193.
- Voroney, R. P.; Paul, E. A.; Anderson, D. W. (1988):** Decomposition of wheat straw and stabilization of microbial products. *Can. J. Soil Sci.*, 69, 63-77.

- Wais, A. (1997):** Nicht extrahierbare Pflanzenschutzmittelrückstände im Boden: Analyse von Huminstoffen und mögliche Bindungsformen von Wirkstoffen und Metaboliten an Huminstoffe. Dissertation an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn, 1-179.
- Wandruszka, R. von; Ragle, C.; Engebretson R. R. (1997):** The role of selected cations in the formation of pseudomicelles in aqueous humic acid. *Talanta*, 44, 805-809.
- Wandruszka, R. von; Schimpf, M.; Hill, M. Engebretson, R. (1999):** Characterization of humic acid size fractions by SEC and MALS. *Organic Geochemistry*, 30, 229-235.
- Wang, T. S. C.; Wang, M. C.; Feng, Y. L.; Huang, P. M. (1983):** Catalytic synthesis of humic substances by natural clays, silts and soils. *Soil Sci.*, 135, 350-360.
- Wang, Z.; Feyen, J.; Ritsema, C. J. (1998):** Susceptibility and predictability of conditions for preferential flow. *Water Resources Research*, 34, 2169-2182.
- Wanner, U. (1999):** Untersuchungen zur Charakterisierung nicht extrahierbarer Rückstände des Fungizidwirkstoffes Dithianon in einer typischen Parabraunerde unter besonderer Berücksichtigung der Wechselwirkungen mit der organischen Substanz. Dissertation an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn, 1-251.
- Weber, W. J. & Huang, W. (1996):** A distribution reactivity model for sorptions by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 881-888.
- Weissenfels, W. D.; Klewer, H. J.; Langhoff, J. (1992):** Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by soil particles: Influence on biodegradability and biotoxicity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 36, 689-696.
- Weitz, A.; Bunte, D. & Hersemann, H. (1992):** Application of nested sampling technique to determine the scale of variation in soil physical and chemical properties. *CATENA*, Gremlingen, 19, 1-7.
- Wershaw, R. L. (1986):** A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *J. Contam. Hydrol.*, 1, 29-45.

- Wershaw, R. L. (1993):** Model for humus in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 814-816.
- Wilcke, W.; Zech, W.; Kobza, J. (1996):** PAH pools in soils along a PAH deposition gradient. *Environ. Pollut.*, 92, 307-313.
- Wilcke, W.; Amelung, W.; Martius, C.; Garcis, M. V. B.; Zech, W. (2000):** Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazon rain forest. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.*, 163, 27-30.
- Wild, S. R. & Jones, K. C. (1995):** Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment. *Environ. Pollut.*, 88, 91-108.
- Xing, B. & Pignatello, J. J. (1997):** Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly-vinylchloride and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 792-799.
- Zander, M. (1995):** Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene. B.G. Teubner, Stuttgart.
- Zsolnay, A. (1992):** Effect of an organic fertilizer on the transport of the herbicide Atrazine in soil. *Chemosphere*, 24, 663 – 669.
- Zydny, A. L. & Wie, Y. (2000):** Humic acid fouling during ultrafiltration. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5043-5050.

8 Anhang

Abkürzungsverzeichnis

AR	Applizierte Radioaktivität
BaP	Benzo[<i>a</i>]pyren
CMC	Critical Micellar Concentration
Da	Dalton
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOC	Dissolved Organic Carbon
DOM	Dissolved Organic Material
EPA	Environmental Protection Agency
GPC	Gelpermeationschromatographie
IHSS	International Humic Substances Society
Lsg.	Lösung
MALDI-TOF	Matrix Aktivierte Laserdesorptions Interferenz Time of Flight Massenspektroskopie
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PSM	Pflanzenschutzmittel
SEC	Size Exclusion Chromatography
SOM	Soil Organic Matter
WHO	World Health Organization

Tabelle I Gemessene DOC-Gehalte im Perkolat [mg C L⁻¹]

fr: Perkolatentnahme erfolgte einen Tag nach dem Berechnungsdatum (Mischperkolat von einem Tag)

w: Perkolatentnahme erfolgte unmittelbar vor der wöchentlichen Neuberechnung (Perkolat von 7 Tagen)

Grau unterlegt sind die Werte, die sich in den Grafiken in Kapitel 4.1.2. wiederfinden.

Zuckerrübe									
Entnahmedatum	Woche	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Säule 4	Säule 5	Säule 6	Säule 7	Säule 8
30.04.1999,fr	1		85,69	507,1	278,2			62,89	85,66
06.05.1999,w	1	558,3	280,4	295,6	88,78	303,9	254,9	257	104,6
07.05.1999,fr	2		86,97	59,65	107,1		130,8	45,31	94,05
10.05.1999	2	93,13	253,8	147,9	255,6	195,7	178,8	121,2	289,3
13.05.1999,w	2	182,2	54,19	205,6	176,4	206,8	129,4	232,3	217,3
14.05.1999,fr	3		57,34		63,45		159,4		512,9
17.05.1999	3	77,97	115,9	115,5	70,8	137,2	201,2	105,6	318,3
20.05.1999,w	3	57,64	60,19	44,85	50,3	139,5	170,2	46,84	73,68
21.05.1999,fr	4		86,01	159,5	156,2		252,1	82,18	87,39
27.05.1999,w	4	65,89	167,4	64,97	51,72	146,1	203,5	49,49	79,94
28.05.1999,fr	5	130,2	108,8	93,42	173,8	172	242	44,18	71,47
31.05.1999	5	277,2	107,3	113,5	186,9	219,2	259,1	44,66	69,08
03.06.1999,w	5	59,72	118,8	58,77	57,36	189,1	279,7	50,16	85,58
04.06.1999,fr	6		107,5		42,86		256,9		76,09
07.06.1999	6	68,48	168	72,65	68,77	224	270,1	52,05	93,45
07.06.1999	6	40,59	142,9	44,73	44,23	201,9	256,5	39,71	72,58
10.06.1999,w	6	55,95	153,8	61,11	58,76	213,1	259	45,61	82,25
11.06.1999,fr	7	42,49	235,1	50,84	74,43	214,8	265,4	40,96	59,71
17.06.1999,w	7	69,76	163,3	61,64	91,91	258,1	236,3	41,1	62,2
18.06.1999,fr	8	56,39	150,1	84,2	72,32	250,6	213	46,21	77,88
24.06.1999,w	8	30,13	131,4	34,17	31,74	225,6	201,6	23,31	57,91
25.06.1999,fr	9	31,5	107,5	41,74	42,79	187,5	181,3	31	52,84
01.07.1999,w	9	113,2	196,95	73,55	105,05	237,6	170,4	44,655	92,1
02.07.1999,fr	10	46,67	108,5	48,84	57,53	189,4	145,1	37,71	65,63
08.07.1999,w	10	51,06	157,4	64,47	70,47	247,9	159	99,78	80,2
09.07.1999,fr	11	34,69	113,8	36,57	36,31	141,7	126,6	33,42	54,55
15.07.1999,w	11	35,5	178,8	43,59	40,28	223,5	103,9	44,78	54,97
16.07.1999,fr	12	42,84	98,79	49,63	47,14	153	82,1	35,29	48,9
22.07.1999,w	12	48,15	162,7	65,35	57,18	189,1	118,5	43,21	75,84
05.08.1999,w	13,14		128,7			184,3			

Anhang

Raps									
Entnahmedatum	Woche	Säule 9	Säule 10	Säule 11	Säule 12	Säule 13	Säule 14	Säule 15	Säule 16
30.04.1999,fr	1					97,44	496,2	346,5	118
06.05.1999,w	1	1871	277,5	327,9	489,1	254,5	116,9	235,8	250,5
07.05.1999,fr	2				519,9	103,9	271,8	758,2	85,97
10.05.1999	2	2284	217,9	322,3	836,3	163,7	249,9	236,9	172,8
13.05.1999,w	2	1867	197,4	253,5	747,9	176,5	112,7	300,8	143,5
14.05.1999,fr	3		307,9		990,5		277		103,7
17.05.1999	3	2282	66,38	85,7	1045	106,6	80,02	174,9	111,6
20.05.1999,w	3	2115	42,55	54,05	963,4	66,76	66,95	65,58	72,65
21.05.1999,fr	4	2479	66,82		993,5	168,6	165	94,41	102,7
27.05.1999,w	4	2872	51,26	71,32	152,5	71,72	60,11	80,17	73,98
28.05.1999,fr	5	3207	44,18	104,7	1235	100,7	188	88,73	87,07
31.05.1999	5	2993	181	125,6	1193	66,07	85,41	78,25	221,1
03.06.1999,w	5	3091,5	49,69	71,65	1244	63,88	119,7	80,98	57,56
04.06.1999,fr	6		41,36		1038		73,58		62,24
07.06.1999	6	2629	85,05	82,26	967,7	82,34	113,8	97,34	73,87
07.06.1999	6	2948,5	47,16	49,85	1032,5	90,11	105,6	87,76	69,78
10.06.1999,w	6	2888	47,46	69,45	987,5	61,29	106,5	84,83	58,71
11.06.1999,fr	7	2796	127,8	60,32	906	46,21	96,9	66,76	61,5
17.06.1999,w	7	3217,5	62,85	71,25	885	91,82	120,2	79,33	59,04
18.06.1999,fr	8	2639,5	51,29	97,87	664	71,99	105,7	96,53	64,09
24.06.1999,w	8	2616,5	30,78	74,41	608,5	88,77	103,1	91,27	61,47
25.06.1999,fr	9	2191	30,78	47,64	444,25	43,04	77,91	137,5	55,88
01.07.1999,w	9	2334	48,455	120,55	272,2	132,45	102,9	83,05	57
02.07.1999,fr	10	2254,5	42,21	91	224,75	48,17	89,53	66,28	57,6
08.07.1999,w	10	1979,5	56,98	147,7	238,75	99,32	107,4	94,92	63,54
09.07.1999,fr	11	1603	34,03	66,22	175,6	71,08	111,3	93,33	81,81
15.07.1999,w	11	1693,5	34,9	67,02	168,1	84,66	97,55	74,23	35,98
16.07.1999,fr	12	1440	34,78	56,46	177,1	50,05	75,76	62,8	50,5
22.07.1999,w	12	1682	41,99	92,55	196,65	64,31	84,61	85,7	47,19
05.08.1999,w	13,14				169,9		97,17		

Anhang

Hafer									
Entnahmedatum	Woche	Säule 17	Säule 18	Säule 19	Säule 20	Säule 21	Säule 22	Säule 23	Säule 24
30.04.1999,fr	1	670,6	370,3		501,1			136,3	104,7
06.05.1999,w	1	49,82	247,2	177,5	83,68	246,4	58,72	190,4	35,98
07.05.1999,fr	2	300,2	63,88		65,26		300,9	732,3	73,98
10.05.1999	2	185,2	238,1	203,3	83,54	270,8	143,6	73,73	69,5
13.05.1999,w	2	214,5	53,71	309,8	67,3	275,8	93,7	59,18	54,89
14.05.1999,fr	3		431		526,8		49,77		447,6
17.05.1999	3	102,1	75,81	167,4	106,5	63,26	132,6	82,52	68,23
20.05.1999,w	3	106,8	53,59	143,5	55,72	63,85	85,21	52,63	51,43
21.05.1999,fr	4	84,43	106,9		70,14	59,29	117,1	82,86	247
27.05.1999,w	4	95,82	84,4	177,2	1203	54,85	105,1	60,91	80,47
28.05.1999,fr	5	119	81,54	185,8	269,3	77,51	112,9	160,7	122,5
31.05.1999	5	103,4	50,94	261,1	180,6	88,57	110,6	58,53	156,6
03.06.1999,w	5	122,8	56,6	168,9	58,25	63,23	108,9	60,58	78,57
04.06.1999,fr	6		53,18		41,32		92,18		89,07
07.06.1999	6	116,2	72,12	211,6	72,32	69,17	122,3	72,76	104,8
07.06.1999	6	109,9	72,7	203,6	70,72	64,77	116,9	148	95,19
10.06.1999,w	6	98,32	54,1	231	56,16	65,29	112,4	57,03	86,94
11.06.1999,fr	7	78,1	63,06	201	80,22	37,68	159,4	92,31	102,9
17.06.1999,w	7	82,88	45,17	189,1	46,48	41,79	83,5	46,44	51,16
18.06.1999,fr	8	109,6	54,72	221,4	60,64	134	114,6	56,2	96,6
24.06.1999,w	8	145,1	60,48	211,2	55,34	52,61	109,1	55,66	61,54
25.06.1999,fr	9	75,71	57,85	154,2	38,95	65,2	120,5	80,5	92,95
01.07.1999,w	9	76,9	62,87	176	75,26	63,9	117,4	79,93	85,95
02.07.1999,fr	10	74,89	45,42	118,6	49,43	33,27	101,6	44,89	55,05
08.07.1999,w	10	124	64,78	164,3	116,3	53,45	151,1	68,99	85,34
09.07.1999,fr	11	108,8	72,39	124,4	219,6	181,7	143,7	80,68	104,6
15.07.1999,w	11	78,69	53,88	108,1	44,42	56,99	115	103,1	116,7
16.07.1999,fr	12	74,81	42,27	113	44,08	36,82	68,7	45,6	53,02
22.07.1999,w	12	108,4	55,94	117,1	59,6	51,36	125,8	71,48	84,86
05.08.1999,w	13,14	115,1							82,55

Anhang

Mais									
Entnahmedatum	Woche	Säule 25	Säule 26	Säule 27	Säule 28	Säule 29	Säule 30	Säule 31	Säule 32
30.04.1999,fr	1	258,4				108,3	301,9		372,1
06.05.1999,w	1	120,4	27,21	102,7	70,4	72,27	64,45	115,5	247,2
07.05.1999,fr	2	499	376	304,9	149,5	109,3		119,6	274,4
10.05.1999	2	54,35	54,82	87,6	85,2	90,91	74,7	81,15	78,51
13.05.1999,w	2	158,7	44,73	82,01	102,5	212,8	124,3	98,47	121
14.05.1999,fr	3				323,3		112,8		158,6
17.05.1999	3	74,36	565,7	515,9	110,9	86,4	99,78	96,42	111
20.05.1999,w	3	54,86	52,63	57,41	89,88	76,39	104,2	70,93	115,4
21.05.1999,fr	4	308,9	96,62	64,48	130,6	92,04	142,4		206,8
27.05.1999,w	4	64,32	69,57	64,13	106	87,7	65,43	73,25	67,61
28.05.1999,fr	5	267,7	389,6	378,9	357,3	241,1	83,72	146,8	69,21
31.05.1999	5	60,89	233,5	54,18	93,8	79,76	49,4	109,5	66,59
03.06.1999,w	5	59,92	74,51	51,46	95,71	82,15	52,79	70,67	71,87
04.06.1999,fr	6		59,14		91,66		45,09		56,67
07.06.1999	6	77,45	92,44	73,52	125,8	104,5	70,76	89,43	92,24
07.06.1999	6	74,22	83,02	68,73	175,2	94,42	65,61	80,01	122,5
10.06.1999,w	6	58,81	79,13	55,79	97,53	79,64	51,33	66,89	60,57
11.06.1999,fr	7	71,81	93,43	63,98	141,4	75,72	72,95	76,55	127,1
17.06.1999,w	7	41,47	66,86	51,54	118,7	65,7	38,34	77,14	43,71
18.06.1999,fr	8	56,53	149,8	86,68	93,67	75,22	118,7	74,96	60,18
24.06.1999,w	8	56,73	92,45	59,63	136,8	76,9	51,27	68,87	62,21
25.06.1999,fr	9	98,5	119,55	78,8	104,15	92,3	78,9	95,7	91,5
01.07.1999,w	9	80,04	115,2	74,66	110,8	66,75	65,85	74,13	71,72
02.07.1999,fr	10	41,13	88,24	41,46	88,5	60,4	38,56	60,32	51,9
08.07.1999,w	10	54,05	104	47,64	94,06	143,6	46,09	76,38	81,52
09.07.1999,fr	11	82,68	123,4	73,3	106,3	80,79	76,97	81,49	78,9
15.07.1999,w	11	128,3	123,1	87,69	126,2	89,9	86,28	82,37	71,74
16.07.1999,fr	12	53,49	83,14	45,91	91,52	70,44	39,16	97,24	84,91
22.07.1999,w	12	61,23	108	28,99	99,46	85,46	51,2	82,76	69,28
05.08.1999,w	13,14	66,58					66,91		

Anhang

Kontrolle									
Entnahmedatum	Woche	Säule 33	Säule 34	Säule 35	Säule 36	Säule 37	Säule 38	Säule 39	Säule 40
30.04.1999,fr	1		87,17	99,01	69,28		103		
06.05.1999,w	1	47,97	57,38	30,45	54,29	107,4	207,1	147,6	153,6
07.05.1999,fr	2	57,91	130,7		49,09	233,8	176,2	97,11	85,23
10.05.1999	2	70,41	70,2	105,3	68,04	228,6	159,6	146,7	93,44
13.05.1999,w	2	118,5	205,8		48,87	284,1	50	188,2	59,08
14.05.1999,fr	3		62,79		337,5		321,8		114,1
17.05.1999	3	88,08	69,64	67,99	66,3	110,6	65,58	187,7	97,21
20.05.1999,w	3	73,88	139,1	70,65	152,3	105,5	74,52	100,6	95,88
21.05.1999,fr	4		133,5	86,94	92,71	228,1	99,05	416,3	361,1
27.05.1999,w	4	60,48	106,3	51,55	64,67	80,56	60,51	85,95	92,43
28.05.1999,fr	5	84,46	83,34	344,4	302,5	160,6	284,6	161,6	96,93
31.05.1999	5	52,39	67,41	72,49	63,18	282	150,5	88,59	337,1
03.06.1999,w	5	52,4	93,69	95,81	62,78	94,38	66,62	80,73	90,02
04.06.1999,fr	6		68,03		58,49		59,53		84,77
07.06.1999	6	73,85	95,16	77,32	72,98	114	73,37	87,72	99,54
07.06.1999	6	54,74	85,07	59,67	62,28	112,7	75,16	93,27	104,1
10.06.1999,w	6	44,62	72,67	50,13	41,39	92,96	54,91	75,29	112,5
11.06.1999,fr	7	71,75	137,8	161,9	117,6	156,9	74,83	91,16	217
17.06.1999,w	7	56,91	49,02	33,98	60,97	46,63	30,75	46,92	65,43
18.06.1999,fr	8	51,43	63,03	44,24	46,57	41,1	62,69	68,61	80,91
24.06.1999,w	8	60,96	55,15	47,16	44,05	43,25	47,13	60,02	75,33
25.06.1999,fr	9	84,3	211,15	91,85	83,95	85,05	89,2	100	109,55
01.07.1999,w	9	64,19	65,73	55,37	52,98	60,35	53,8	70,09	84,8
02.07.1999,fr	10	41,24	46,04	39,69	38,24	45,94	35,13	55,6	79,49
08.07.1999,w	10	63,29	54,14	48,52	40,12	56,5	40,44	65,02	84,49
09.07.1999,fr	11	94,82	76,68	77,25	69,01	72,29	120	99,85	86,55
15.07.1999,w	11	95,34	72,76	60,47	48,27	78,57	51,58	78,57	86,19
16.07.1999,fr	12	75,2	86,13	100,3	75,16	109,8	67,92	102,2	120,2
22.07.1999,w	12	48,37	71,04	55,67	33,88	88,23	40,96	64,39	91,21
05.08.1999,w	13,14		65,36			71,34			

Anhang

Tabelle II Aufgenommene Bodenrespirationsraten [g CO₂ m⁻² h⁻¹] (v. A.: vor Applikation der Ernterückstände)

Zuckerrübe										
Tagestemp.	Meßdatum	Woche	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Säule 4	Säule 5	Säule 6	Säule 7	Säule 8
12°C	19.04.99,v.A.		0,07	0,31	0,23	0,14	0,07	0,29	0,18	0,17
18°C	20.04.99,v.A.		0,05	0,41	0,27	0,12	0,11	0,22	0,25	0,15
18°C	20.04.99,n.A.			1,01		0,71		2,46		2,52
16°C	22.04.99,n.A.		0,64					0,9		
22°C	23.04.99,n.A.		0,49					0,59		
19°C	27.04.99,ER		8,95	8,04	9,9	9,34		6,87		9,9
20°C	29.04.99		1,98	3,89	2,17	5,68	2,53	4,84	3,46	4,88
27°C	30.04.99	1	1,71					2,55		
17°C	06.05.99		0,46		0,52		0,89	1,48	0,68	
25°C	10.05.99	2	1,16			1,36		2,13		
22°C	13.05.99		0,58	1,01	0,66	0,73	1,27	1,57	0,88	0,76
21°C	17.05.99	3	0,44			0,79		1,68		
23°C	20.05.99		0,59	1,38	0,57	0,69	1,22	2,13	1,14	1,08
31°C	27.05.99	4	0,8	1,36	2,05	0,49	1,39	1,99	1,3	1,36
30°C	03.06.99	5	0,71	1,08	0,81	0,6	1,39	0,58	1,18	1,15
27°C	10.06.99	6	0,67	0,87	0,59	0,49	1,18	0,51	0,8	0,7
32°C	17.06.99	7	0,8	0,99	1,27	0,43	0,08	1,96	0,45	1,15
28°C	24.06.99	8	0,97	0,95	0,52	0,4	0,11	2,97	0,54	1,62
25°C	01.07.99	9	0,42	0,7	0,38	0,26	0,67	1,94	0,63	1,38
24°C	08.07.99	10	0,35	0,87	0,25	0,4	0,28	0,71	0,3	0,16
23°C	15.07.99	11	0,26	0,57	0,27	0,34	0,52	1,38	0,3	0,06
25°C	22.07.99	12	0,25	0,89	0,26	0,3	0,96	1,46	0,34	0,12
Raps										
Tagestemp.	Meßdatum	Woche	Säule 9	Säule 10	Säule 11	Säule 12	Säule 13	Säule 14	Säule 15	Säule 16
12°C	19.04.99,v.A.		0,1	-0,32	0,75	0,1	0,41	0,28	0,21	0,31
18°C	20.04.99,v.A.		0,15	0,14	-0,29	0,95	0,07	0,84	0,53	0,58
18°C	20.04.99,n.A.			0,7		3,35		9,22		2,83
16°C	22.04.99,n.A.		0,11			0,51				
22°C	23.04.99,n.A.			0,3		0,71				
19°C	27.04.99,ER			0,79		0,94		0,99		3,2
20°C	29.04.99		0,55	1,1	0,44	0,56	0,48	0,97	1,33	0,69
27°C	30.04.99	1		1,32		1,46				
17°C	06.05.99		0,41	0,86	0,55	0,66	0,4		0,43	0,47
25°C	10.05.99	2		1,07		1,51			0,75	
22°C	13.05.99		0,46	0,92	0,88	0,92	0,68	0,77	0,52	0,8
21°C	17.05.99	3		4,56		0,64			0,65	
23°C	20.05.99		0,38	1,45	0,95	0,99	0,86	0,9	0,68	1,14
31°C	27.05.99	4	1,11	6,12	3,03	0,89	1,57	1,06	1,02	1,36
30°C	03.06.99	5	0,67	0,89	0,96	0,75	1,58	1,49	0,85	1,46
27°C	10.06.99	6	0,79	0,73	0,86	0,68	1,29	1,38	0,9	0,92
32°C	17.06.99	7	1,38	0,72	1,05	0,65	1,66	1,31	1,83	0,89
28°C	24.06.99	8	0,52	0,55	1,19	1,24	1,01	1,31	0,86	0,87
25°C	01.07.99	9	0,63	0,35	0,88	0,87	1,29	1,06	1,35	0,71
24°C	08.07.99	10	0,35	0,2	0,35	0,87	0,57	1,65	0,97	0,89
23°C	15.07.99	11	0,53	0,06	0,71	0,82	1,07	0,85	1	0,62
25°C	22.07.99	12	0,67	0,02	0,71	0,66	0,61	0,91	0,57	0,55

Anhang

Hafer										
Tagestemp.	Meßdatum	Woche	Säule 17	Säule 18	Säule 19	Säule 20	Säule 21	Säule 22	Säule 23	Säule 24
12°C	19.04.99,v.A.		0,12	0,1	0,1	0,18	0,06	0,21	0,22	0,7
18°C	20.04.99,v.A.		0,43	0,12	0,15	0,26	0,23	0,08	0,41	0,15
18°C	20.04.99,n.A.			2,03		4,45		1,79		2,85
16°C	22.04.99,n.A.			0,32						0,88
22°C	23.04.99,n.A.			0,39						0,77
19°C	27.04.99,ER			1,33		1,12		1,5		1,28
20°C	29.04.99		2,04	0,83	1,5	1,27	1,24	0,81	1,4	0,79
27°C	30.04.99	1		1,21						1,28
17°C	06.05.99			0,6	0,42	0,71		0,58		0,4
25°C	10.05.99	2		0,93				1,36		0,68
22°C	13.05.99			0,66	0,92	0,56	0,75	0,74	0,68	0,67
21°C	17.05.99	3		0,66				0,86		0,63
23°C	20.05.99			0,75	0,91	0,77	0,9	1,04	1,06	0,66
31°C	27.05.99	4	2,31	1,23	1,85	1,46	1,68	2,04	1,15	1,22
30°C	03.06.99	5	0,96	1,25	1,58	4,79	1,51	0,8	0,81	0,98
27°C	10.06.99	6	1,19	1,06	1,55	6,42	1,79	1,09	0,76	0,86
32°C	17.06.99	7	1,9	1,5	2,2	6,48	2,62	2,18	1,15	0,88
28°C	24.06.99	8	1,09	1,05	1,36	0,87	2,39	1,58	0,85	0,61
25°C	01.07.99	9	0,94	0,95	1,25	0,28	1,4	0,98	0,69	0,61
24°C	08.07.99	10	0,7	1,48	1,29	1,16	2,27	1,7	0,8	0,99
23°C	15.07.99	11	1,13	1,24	1,16	0,23	1,59	0,62	0,8	0,74
25°C	22.07.99	12	0,81	1,07	1,05	0,43	1,7	1,5	0,54	1,05
Mais										
Tagestemp.	Meßdatum	Woche	Säule 25	Säule 26	Säule 27	Säule 28	Säule 29	Säule 30	Säule 31	Säule 32
12°C	19.04.99,v.A.		0,3	0,33	0,33	0,53	0,18	1,12	0,16	0,05
18°C	20.04.99,v.A.		0,84	0,25	0,27	0,41	1,08	0,11	1,64	0,2
18°C	20.04.99,n.A.				5,14	5,45		5,65		3,17
16°C	22.04.99,n.A.							0,96		
22°C	23.04.99,n.A.							0,92		
19°C	27.04.99,ER			3,22		2,76		3,45		3,35
20°C	29.04.99		1,78	2,46	2,83	3,41	3,67	3,17	4,06	4,66
27°C	30.04.99	1			3,42			7,32		
17°C	06.05.99		0,97		1,14		1,28	1,3	1,21	2,13
25°C	10.05.99	2			1,96			2		1,69
22°C	13.05.99		1,08	1,23	1,1	1,54	1,84	1,86	1,33	1,58
21°C	17.05.99	3			1,3			1,36		1,6
23°C	20.05.99		0,38	1,13	0,86	1,67	0,8	1,86	0,51	1,58
31°C	27.05.99	4	1,36	1,27	1,34	3,46	2,3	2,55	1,92	1,84
30°C	03.06.99	5	0,92	0,54	1,24	1,66	2,4	2,05	1,87	1,68
27°C	10.06.99	6	0,57	0,59	0,88	1,95	2,09	1,86	1,53	1,57
32°C	17.06.99	7	0,98	1,83	0,77	2,24	3,15	1,49	3,07	1,53
28°C	24.06.99	8	0,75	0,46	0,67	0,96	1,36	1,3	2,24	1,63
25°C	01.07.99	9	0,67	0,57	1,48	0,19	2,15	1,18	2,23	1,06
24°C	08.07.99	10	0,75	0,77	0,61	0,3	1,41	1,19	1,68	1,23
23°C	15.07.99	11	0,61	1,3	0,55	0,3	1,88	1,21	1,49	1,2
25°C	22.07.99	12	0,48	0,53	0,34	0,39	1,56	1,4	1,41	1,55

Anhang

Kontrolle										
Temperatur	Meßdatum	Woche	Säule 33	Säule 34	Säule 35	Säule 36	Säule 37	Säule 38	Säule 39	Säule 40
12°C	19.04.99,v.A.		0,12	0,15	0,22	0,13	0,57	0,78	0,2	
18°C	20.04.99,v.A.		-0,05	0,08	0,04	0,27	0,14	1,34	0,93	-0,14
18°C	20.04.99,n.A.									
16°C	22.04.99,n.A.		1,6							
22°C	23.04.99,n.A.		0,93							
19°C	27.04.99,ER		0,25	0,63		0,52		0,61		0,5
20°C	29.04.99		0,2	0,3	0,91	0,42	0,42	0,63	0,34	0,53
27°C	30.04.99	1	0,33			0,59				
17°C	06.05.99		0,16		0,48	0,22	0,37		0,2	
25°C	10.05.99	2	0,05			0,11				0,1
22°C	13.05.99		0,21	0,28	0,28	0,38	0,35	0,36	0,14	0,21
21°C	17.05.99	3	0			0,09			0,03	
23°C	20.05.99		0,08	0,25	0,15	0,29	0,15	0,47	0,15	0,13
31°C	27.05.99	4	0,58	0,55	0,59	0,23	0,65	0,34	0,47	
30°C	03.06.99	5	0,38	0,32	0,63	0,56	0,59	0,58	0,51	0,07
27°C	10.06.99	6	0,19	0,29	0,92	0,42	0,77	0,56	0,31	0,12
32°C	17.06.99	7	0,19	0,41	0,63	0,4	0,72	0,57	0,32	0,08
28°C	24.06.99	8	0,11	0,35	0,31	0,48	0,64	0,45	0,25	0,14
25°C	01.07.99	9	0,17	0,34	0,64	0,59	0,36	0,57	0,13	0,06
24°C	08.07.99	10	0,27	0,37	0,45	0,58	0,41	0,64	0,37	0,06
23°C	15.07.99	11	0,02	0,27	0,15	0,42	0,27	0,36	0,16	-0,02
25°C	22.07.99	12	0,11	0,2	0,21	0,42	0,25	0,24	0,1	-0,04

Tabelle III pH-Werte des wöchentlichen Säulenperkolats (06.05.99 – 22.07.99)

	Woche	Woche										
	1 06.05.99	2 13.05.99	3 20.05.99	4 27.05.99	5 03.06.99	6 10.06.99	7 17.06.99	8 24.06.99	9 08.07.99	10 08.07.99	11 15.07.99	12 22.07.99
Zuckerrübe												
Säule 1	8,57	8,64	8,76	8,63	8,65	8,75	8,68	8,7	8,54	8,7	8,85	8,92
Säule 2	8,6	8,56	8,57	8,56	8,07	8,51	8,5	8,72	8,72	8,77	8,82	8,82
Säule 3	8,64	8,52	8,56	8,46	8,59	8,54	8,71	8,77	8,69	8,84	8,92	8,91
Säule 4	7,97	8,41	8,47	8,33	8,51	8,66	8,51	8,63	8,72	8,76	8,88	8,92
Säule 5	8,89	8,84	8,94	8,78	8,85	8,91	8,85	8,8	8,67	8,96	9,06	9,12
Säule 6	8,72	8,75	8,77	8,74	8,49	8,58	8,37	8,6	8,41	8,63	8,94	9,02
Säule 7	8,54	8,5	8,54	8,37	8,42	8,42	8,55	8,51	8,5	8,65	8,58	8,49
Säule 8	8,61	8,49	8,64	8,5	8,38	8,56	8,71	8,47	8,58	8,64	8,86	8,83
Raps												
Säule 9	7,81	7,98	7,96	7,82	7,87	7,84	7,9	8,01	7,66	7,91	8,08	8,23
Säule 10	8,7	8,62	8,74	8,65	8,7	8,75	8,83	8,77	8,82	8,81	9,05	9,08
Säule 11	8,78	8,71	8,79	8,64	8,86	8,73	8,94	8,95	8,92	8,96	9,04	9,09
Säule 12	8,2	8,06	8,13	8,01	7,94	7,97	7,84	7,98	8,8	8,5	8,68	8,72
Säule 13	8,69	8,68	8,69	8,51	8,68	8,74	8,78	8,75	8,81	8,93	8,99	9,02
Säule 14	8,5	8,54	8,4	8,48	8,51	8,49	8,51	8,63	8,79	8,67	8,84	8,9
Säule 15	8,79	8,64	8,71	8,68	8,75	8,87	8,89	8,92	8,92	8,96	9,04	8,95
Säule 16	8,47	8,63	8,65	8,34	8,29	8,51	8,6	8,66	8,78	8,66	8,9	8,93
Hafer												
Säule 17	8,71	8,64	8,64	8,52	8,62	8,75	8,83	8,78	8,89	8,83	8,91	8,98
Säule 18	8,54	8,65	8,57	8,44	8,65	8,58	8,73	8,68	8,8	8,66	8,98	9
Säule 19	8,67	8,65	8,72	8,56	8,73	8,55	8,51	8,63	8,61	8,98	9	8,97
Säule 20	8,62	8,58	8,53	8,47	8,61	8,65	8,65	8,66	8,82	8,77	9	9,01
Säule 21	8,73	8,65	8,76	8,61	8,7	8,78	8,71	8,78	8,68	8,77	8,74	8,81
Säule 22	8,76	8,69	8,84	8,71	8,81	8,81	8,91	8,85	8,96	9	9,13	9,16
Säule 23	8,75	8,74	8,73	8,59	8,7	8,8	8,79	8,85	8,79	8,83	8,91	8,93
Säule 24	8,77	8,75	8,41	8,74	8,86	8,75	8,95	8,95	8,93	8,95	8,98	9,02
Mais												
Säule 25	8,55	8,57	8,48	8,46	8,64	8,94	8,95	8,87	8,76	8,86	8,96	8,91
Säule 26	8,65	8,64	8,72	8,58	8,7	8,74	8,87	8,82	8,93	8,9	9,02	9,08
Säule 27	8,28	8,5	8,41	8,64	8,55	8,85	9	8,84	8,76	8,73	9,11	8,93
Säule 28	8,83	8,74	8,83	8,73	8,84	8,72	8,95	8,89	8,95	8,88	9,02	9,09
Säule 29	8,7	8,69	8,79	8,72	8,86	8,87	8,99	8,94	8,94	8,93	9,02	9
Säule 30	8,79	8,64	8,76	8,57	8,71	8,66	8,79	8,71	8,85	8,78	8,98	8,93
Säule 31	8,73	8,66	8,72	8,53	8,72	8,66	8,91	8,8	8,92	8,86	8,96	8,96
Säule 32	8,69	8,71	8,75	8,55	8,59	8,5	8,78	8,7	8,76	8,76	8,96	8,92
Kontrolle												
Säule 33	8,65	8,84	8,74	8,59	8,65	8,87	8,6	8,85	8,88	8,96	8,74	8,85
Säule 34	8,73	8,72	8,66	8,62	8,79	8,85	8,87	8,88	8,91	8,92	9,1	9,04
Säule 35	8,44	8,87	8,73	8,57	8,85	8,79	8,7	8,87	8,83	8,98	8,97	8,96
Säule 36	8,82	8,81	8,75	8,58	8,53	8,51	8,64	8,72	8,71	8,79	9,19	8,88
Säule 37	9	8,84	8,86	8,6	8,82	8,8	8,83	8,75	8,75	8,86	9,01	9
Säule 38	8,43	8,8	8,77	8,53	8,79	8,9	9	8,89	8,74	8,82	9,08	8,97
Säule 39	8,87	8,89	8,58	8,57	8,7	8,83	8,98	8,94	8,94	9	8,97	8,94
Säule 40	8,94	8,87	8,92	8,83	8,88	8,98	9,01	8,93	9,01	9	9,16	9,03

Tabelle IV Trockenmassen [g] und Bodenfeuchte [Gew. %] der Bodensäulenabschnitte der Benzo[a]pyren-Säulen

Zuckerrübe	Säule 1		Säule 3		Säule 4	
Säulenabschnitt [cm]	Trockenmasse	Bodenfeuchte	Trockenmasse	Bodenfeuchte	Trockenmasse	Bodenfeuchte
0 – 1	456,54	23,19	662,80	16,20	701,36	17,68
1 – 2	657,25	17,79	593,97	15,80	454,58	13,90
2 – 3	539,75	13,61	548,75	16,14	593,02	14,09
3 – 4	464,79	15,55	638,89	15,97	642,00	14,29
4 – 5	681,80	15,83	715,88	17,24	635,21	14,87
5 – 6	876,18	16,63	575,95	17,77	879,01	15,56
6 – 7	565,69	16,94	656,56	16,80	692,65	14,91
7 – 8	759,64	17,61	507,00	18,07	557,55	14,88
8 – 9	927,77	15,89	754,43	16,36	583,00	14,77
9 – 10	630,70	17,23	751,60	15,93	654,72	14,19
10 – 15	3292,13	16,68	2795,10	19,08	3139,56	15,03
15 – 20	2180,70	16,93	2133,08	17,67	1958,15	16,75
20 – 30	5104,51	17,88	5650,16	18,61	5865,17	16,24
30 – 40	3144,88	16,58	3277,48	18,08	2611,82	14,14
Summe	20282,32		20261,66		19967,81	
Raps	Säule 9		Säule 13		Säule 15	
0 – 1	373,26	16,68	314,54	17,44	531,94	15,70
1 – 2	599,77	17,61	670,56	17,21	549,33	15,16
2 – 3	479,59	16,88	508,81	16,45	550,52	15,30
3 – 4	667,84	16,31	651,79	16,01	427,84	15,61
4 – 5	759,82	16,32	489,29	15,35	428,84	16,00
5 – 6	624,47	16,74	595,42	15,42	528,70	16,08
6 – 7	532,25	16,05	600,86	15,85	666,32	15,55
7 – 8	764,64	16,34	478,52	16,34	497,94	16,03
8 – 9	680,20	16,54	533,55	16,63	586,10	15,91
9 – 10	732,87	15,76	427,45	16,68	414,00	18,04
10 – 15	2669,03	16,77	2389,46	16,83	2403,39	18,31
15 – 20	2145,75	17,38	2415,39	16,48	2244,60	16,77
20 – 30	4582,02	18,03	6058,77	15,79	5624,01	17,57
30 – 40	3007,39	17,13	3536,73	16,37	3641,31	16,67
Summe	18618,90		19671,14		19094,85	
Hafer	Säule 18		Säule 19		Säule 23	
0 – 1	141,28	18,80	369,57	21,82		
1 – 2	768,33	16,67	897,06	18,60		
2 – 3	202,86	16,17	157,77	17,79	1126,45	26,90
3 – 4	479,08	16,00	274,21	17,61	435,51	22,78
4 – 5	422,30	16,54	351,66	17,57	551,89	20,71
5 – 6	616,99	16,17	466,44	17,79	515,86	20,02
6 – 7	363,79	15,98	448,47	18,00	554,35	19,19
7 – 8	572,29	16,58	476,72	18,01	493,63	19,87
8 – 9	436,06	17,41	503,92	18,37	492,99	18,92
9 – 10	472,54	17,53	453,16	19,02	628,65	16,96
10 – 15	2368,04	16,29	2405,16	17,55	2492,94	18,13
15 – 20	2528,17	15,87	2569,73	16,78	2400,93	18,50
20 – 30	5165,96	16,16	4948,90	18,84	4433,98	17,03
30 – 40	5534,19	16,21	5025,10	17,85	5887,39	12,84

Anhang

Summe	20071,90		19347,87			
Mais	Säule 27		Säule 31		Säule 32	
0 – 1	314,28	19,62			233,18	19,70
1 – 2	430,53	19,09			404,02	20,23
2 – 3	325,31	18,71	1248,77	22,58	540,24	19,67
3 – 4	486,84	17,92	646,90	19,74	284,17	18,81
4 – 5	444,25	17,49	528,94	20,40	385,14	18,85
5 – 6	468,33	17,29	534,60	19,45	606,51	18,44
6 – 7	440,14	17,25	596,38	19,08	606,54	17,50
7 – 8	540,98	17,65	648,23	19,97	455,61	17,89
8 – 9	380,03	17,60	350,74	20,16	527,04	17,87
9 – 10	509,26	17,43	0,00		470,20	17,83
10 – 15	2547,81	17,04	2833,30	18,63	2608,85	18,42
15 – 20	2567,70	17,78	2423,51	18,70	2445,17	18,17
20 – 30	5196,06	7,67	4755,65	17,79	4752,29	18,18
30 – 40	4970,72	27,32	4901,33	18,65	5207,12	15,89
Summe	19622,23		19468,35		19526,09	
Kontrolle	Säule 35		Säule 36		Säule 38	
0 – 1	551,63	18,01	468,52	18,95	416,21	18,82
1 – 2	370,71	17,69	433,80	17,34	350,15	18,36
2 – 3	306,02	16,32	419,72	15,97	208,40	17,27
3 – 4	416,29	16,66	575,56	16,04	372,52	16,59
4 – 5	452,66	16,76	508,41	16,27	511,39	16,48
5 – 6	434,11	17,19	0,00	16,00	534,58	16,86
6 – 7	648,06	17,43	502,98	15,78	524,76	16,02
7 – 8	407,18	17,10	658,23	16,05	433,15	16,32
8 – 9	537,03	17,56	425,79	15,82	553,51	16,31
9 – 10	551,15	17,81	523,73	16,93	423,34	17,17
10 – 15	2358,06	18,01	2720,48	16,70	2594,79	18,71
15 – 20	1946,58	21,82	2315,59	16,22	2155,93	19,49
20 – 30	5400,44	16,65	4726,62	16,27	4663,31	17,35
30 – 40	4881,01	17,38	4968,59	16,23	4873,72	17,94
Summe	19260,94		19248,02		18615,75	

Anhang

Tabelle V Oberflächenspannungen des Säulenperkolats an den zwei Probennahmeterminen 10.06.1999 und 24.06.1999 [mN · m⁻¹]

Rübe	10.06.99	24.06.99	Raps	10.06.99	24.06.99	Hafer	10.06.99	24.06.99	Mais	10.06.99	24.06.99
Säule 1	65,47	68,6	Säule 9	59,07	62,07	Säule 17	65,58	63,98	Säule 25	67,86	67,68
Säule 2	61,53	68,3	Säule 10	57,78	66,99	Säule 18	65,04	67,8	Säule 26	66,37	67,82
Säule 3	69,05	69,16	Säule 11	60,86	69,02	Säule 19	64,2	62,01	Säule 27	67,36	67,01
Säule 4	65,62	68,32	Säule 12	59,12	65,84	Säule 20	68,02	68,98	Säule 28	64,02	66,51
Säule 5		65,14	Säule 13	68,46	68,34	Säule 21	67,84	65,64	Säule 29	65,2	64,76
Säule 6	62,25	67,13	Säule 14	67,44	68,44	Säule 22	67,46	67,32	Säule 30	68,48	65,1
Säule 7	65,66	67,86	Säule 15	66,77	67,94	Säule 23	64,28	64,72	Säule 31	68,46	69,1
Säule 8	68,28	67,98	Säule 16	67,22	68,44	Säule 24	67,18	67,7	Säule 32	68,54	69,48
Kontrolle	10.06.99	24.06.99									
Säule 33	69,08	68,46									
Säule 34	69,88	69,2									
Säule 35	64,88	69,06									
Säule 36	68,66	68,38									
Säule 37	67,5	68,12									
Säule 38	64,68	67,44									
Säule 39	68,16	66,91									
Säule 40	66,25	65,52									

Tabelle VI C-, C_{org}- und N-Gehalte ausgewählter Bodensäulen in unterschiedlichen Tiefe [cm], nachdem der Umsatz der Ernterückstände über 12 Wochen verfolgt worden war [Gew.-%]

Zuckerrübe					Zuckerrübe				
Säule Nr. 2					Säule Nr. 5				
Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N	Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N
0 – 5	1,26	1,14	0,099	12,73	0 – 5	1,51	1,32	0,099	12,73
5 – 10	1,27	1,09	0,092	13,80	5 – 10	1,11	0,98	0,092	13,80
15 – 20	1,2	1,04	0,086	13,95	15 – 20	1,15	1,03	0,086	13,95
20 – 30	1,58	1,44	0,123	12,85	20 – 30	1,57	1,44	0,123	12,85
30 – 40	0,9	0,8	0,076	11,84	30 – 40	1,11	0,94	0,076	11,84
40 – 46	0,46	0,4	0,05	9,20	40 – 46	0,41	0,38	0,05	9,20
Raps					Raps				
Säule Nr. 12					Säule Nr. 14				
Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N	Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N
0 – 5	1,46	1,27	0,092	15,87	0 – 5	1,35	1,2	0,092	15,87
5 – 10	1,08	0,94	0,087	12,41	5 – 10	1,1	0,96	0,087	12,41
15 – 20	1,1	0,93	0,079	13,92	15 – 20	1,31	1,18	0,079	13,92
20 – 30	1	1,07	0,096	10,42	20 – 30	0,99	0,88	0,096	10,42
30 – 40	0,96	0,87	0,087	11,03	30 – 40	0,92	0,81	0,087	11,03
40 – 43	0,43	0,4	0,055	7,82	40 – 43	0,45	0,42	0,055	7,82
Hafer					Raps				
Säule Nr. 17					Säule Nr. 24				
Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N	Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N
0 – 5	1,7	1,23	0,087	16,44	0 – 5	1,43	1,22	0,087	16,44
5 – 10	1,2	1,06	0,087	12,41	5 – 10	1,08	0,94	0,087	12,41
15 – 20	1,09	0,93	0,089	12,25	15 – 20	1,09	0,97	0,089	12,25
20 – 30	1,35	1,1	0,092	11,52	20 – 30	1,06	0,94	0,092	11,52
30 – 40	0,89	0,73	0,099	13,94	30 – 40	1,38	1,12	0,099	13,94
40 – 43	0,44	0,42	0,07	10,29	40 – 43	0,72	0,66	0,07	10,29
Mais					Mais				
Säule Nr. 25					Säule Nr. 30				
Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N	Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N
0 – 5	1,44	1,31	0,104	13,56	0 – 5	1,41	1,28	0,104	13,56
5 – 10	1,09	0,99	0,08	14,75	5 – 10	1,18	0,97	0,08	14,75
15 – 20	1,06	0,93	0,085	12,94	15 – 20	1,1	0,96	0,085	12,94
20 – 30	1,06	0,93	0,084	14,52	20 – 30	1,22	1,05	0,084	14,52
30 – 40	0,86	0,76	0,079	11,77	30 – 40	0,93	0,79	0,079	11,77
40 – 46	0,42	0,39	0,047	9,36	40 – 46	0,44	0,41	0,047	9,36
Kontrolle					Kontrolle				
Säule Nr. 34					Säule Nr. 37				
Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N	Bodentiefe	C-Gehalt	C _{org} -Gehalt	N-Gehalt	C/N
0 – 5	1,13	0,96	0,097	12,78	0 – 5	1,24	1,06	0,097	12,78
5 – 10	1,16	1	0,081	13,83	5 – 10	1,12	0,98	0,081	13,83
15 – 20	1,02	0,91	0,089	13,15	15 – 20	1,17	0,98	0,089	13,15
20 – 30	1,22	1,07	0,102	14,22	20 – 30	1,45	1,33	0,102	14,22
30 – 40	0,9	0,75	0,078	11,79	30 – 40	0,92	0,82	0,078	11,79
40 – 46	0,41	0,38	0,047	8,94	40 – 46	0,42	0,39	0,047	8,94

Anhang

Tabelle VII Wöchentliche Perkolatmenge [mL] vom 06.05.99 – 22.07.99

	Woche 1 06.05.99	Woche 2 13.05.99	Woche 3 20.05.99	Woche 4 27.05.99	Woche 5 03.06.99	Woche 6 10.06.99	Woche 7 17.06.99	Woche 8 24.06.99	Woche 9 08.07.99	Woche 10 08.07.99	Woche 11 15.07.99	Woche 12 22.07.99
Zuckerrübe												
Säule 1	7,1	32,7	83,8	134,7	168,8	125,1	88,0	77,0	91,9	74,2	144,3	128,8
Säule 2	61,1	90,3	152,8	195,0	410,3	219,7	188,9	145,5	186,5	205,1	224,0	212,2
Säule 3	58,5	120,0	159,2	211,4	199,6	123,1	131,0	98,5	138,8	104,1	171,8	147,7
Säule 4	67,3	139,0	265,5	256,8	264,0	214,0	283,7	123,6	186,9	285,5	243,3	193,4
Säule 5	29,1	66,5	97,9	133,2	153,5	121,1	169,9	227,6	185,5	137,9	155,4	146,4
Säule 6	46,0	79,1	120,1	133,1	215,4	181,2	192,7	241,4	259,9	183,8	190,8	192,9
Säule 7	56,1	107,7	133,8	158,6	202,6	160,2	152,1	132,3	117,7	106,0	168,3	119,0
Säule 8	105,2	138,7	165,8	152,9	201,0	155,9	156,4	187,1	201,5	148,8	156,1	166,6
Raps												
Säule 9	89,2	96,5	123,0	118,8	152,5	126,3	122,2	156,1	170,3	117,4	122,6	41,8
Säule 10	47,3	47,8	87,4	99,3	137,5	102,7	118,4	123,5	136,8	117,1	125,9	114,6
Säule 11	45,7	53,0	57,6	57,7	69,1	46,3	69,5	67,1	71,5	55,6	52,7	50,4
Säule 12	67,5	106,8	100,1	109,9	159,5	157,3	183,9	269,5	275,4	204,3	232,7	189,1
Säule 13	69,9	116,9	136,1	175,2	159,8	132,1	140,0	157,3	154,3	115,5	152,1	160,3
Säule 14	155,1	179,0	279,1	279,5	295,2	246,9	238,7	252,4	232,6	297,1	275,7	274,4
Säule 15	54,3	125,9	146,9	169,8	148,6	125,3	146,6	85,3	146,1	159,1	176,0	174,9
Säule 16	235,1	168,0	355,6	313,1	353,7	277,9	271,1	206,8	240,6	304,0	297,4	251,0
Hafer												
Säule 17	50,5	73,7	114,8	137,1	150,3	113,2	113,6	139,2	128,2	123,2	134,9	136,6
Säule 18	186,4	70,4	244,5	238,4	288,7	255,0	174,5	153,5	186,7	198,5	228,3	211,1
Säule 19	46,7	68,4	107,5	132,6	150,4	139,5	143,4	153,0	132,4	90,4	145,8	147,4
Säule 20	77,4	114,6	170,4	138,9	161,1	126,1	138,9	152,3	150,4	123,3	119,8	138,4
Säule 21	30,3	56,6	98,6	126,9	166,5	129,2	142,5	140,9	186,0	95,3	129,6	125,1
Säule 22	52,8	100,7	133,3	112,3	134,1	95,0	104,9	127,3	129,2	108,1	126,1	123,8
Säule 23	66,9	67,1	114,3	163,0	144,6	117,3	111,2	87,8	94,1	85,0	117,6	117,8
Säule 24	134,0	72,8	242,4	189,5	254,2	214,5	198,4	142,5	165,2	173,4	194,5	198,0
Mais												
Säule 25	138,7	126,8	221,5	253,6	208,7	192,3	197,8	156,8	167,6	162,3	174,9	160,6
Säule 26	46,1	58,6	92,5	99,1	117,6	83,0	96,7	95,3	107,2	100,3	83,7	101,2
Säule 27	173,2	141,6	260,9	263,5	227,7	212,1	224,0	173,7	235,6	290,8	261,6	228,8
Säule 28	47,7	81,4	84,5	83,2	102,5	78,0	89,2	85,8	95,7	88,6	71,0	91,7
Säule 29	91,7	116,1	179,2	191,2	136,3	122,2	119,4	139,9	119,0	109,4	122,7	146,7
Säule 30	72,3	67,8	169,9	225,4	209,8	200,5	195,4	190,8	181,2	212,8	188,5	193,9
Säule 31	52,4	97,3	102,6	133,0	122,0	121,0	110,6	137,1	120,0	114,0	117,7	118,1
Säule 32	98,5	115,8	196,5	147,9	178,3	144,0	131,1	143,6	154,3	148,6	127,1	143,6
Kontrolle												
Säule 33	123,3	14,5	156,5	193,3	212,8	135,5	86,2	68,3	104,9	123,7	280,8	109,1
Säule 34	99,6	97,6	291,4	229,2	236,7	234,6	221,5	170,1	215,9	245,0	222,6	195,3
Säule 35	153,5	8,6	169,8	219,1	179,5	152,4	107,5	61,4	108,3	158,4	199,0	118,4
Säule 36	192,5	8,4	298,8	245,1	360,4	237,8	239,7	178,2	217,8	139,9	287,6	221,4
Säule 37	33,8	67,4	135,4	245,9	152,6	137,8	193,6	92,6	109,6	100,6	100,3	131,0
Säule 38	202,0	48,5	307,7	255,2	364,4	239,9	226,8	173,2	205,1	160,7	270,7	238,8
Säule 39	56,8	66,6	197,5	222,4	196,9	158,1	112,7	64,0	94,1	108,5	214,9	95,7
Säule 40	47,6	92,7	115,9	131,5	152,0	112,6	112,6	115,7	120,3	98,5	102,0	117,2

Tabelle VIII Korngrößenverteilung des Versuchsbodens

Bodentiefe 0-5cm					
Bodenart	Korngröße [mm]	Massenanteil 1. Analyse [%]	Massenanteil 2. Analyse [%]	Siebrückstand Mittelwert [%]	Durchgang [%]
gSand	0,63-2	0,51	0,51	0,51	99,49
mSand	0,2-0,63	1,02	1,54	1,28	98,21
fSand	0,063-0,2	2,05	2,05	2,05	96,16
gSchluff	0,02-0,063	57,89	55,02	56,46	39,71
mSchluff	0,0063-0,02	18,90	20,80	19,85	19,86
fSchluff	0,002-0,0063	4,56	4,92	4,74	15,12
Ton	<0,002	15,06	15,16	15,11	0,00
Bodentiefe 5-10cm					
Bodenart	Korngröße [mm]	Massenanteil 1. Analyse [%]	Massenanteil 2. Analyse [%]	Siebrückstand Mittelwert [%]	Durchgang [%]
gSand	0,63-2	0,51	0,51	0,51	99,49
mSand	0,2-0,63	1,02	1,02	1,02	98,47
fSand	0,063-0,2	1,53	1,53	1,53	96,94
gSchluff	0,02-0,063	55,82	56,32	56,07	40,87
mSchluff	0,0063-0,02	20,15	20,00	20,08	20,80
fSchluff	0,002-0,0063	4,64	4,85	4,75	16,05
Ton	<0,002	16,33	15,77	16,05	0,00
Bodentiefe 10-20cm					
Bodenart	Korngröße [mm]	Massenanteil 1. Analyse [%]	Massenanteil 2. Analyse [%]	Siebrückstand Mittelwert [%]	Durchgang [%]
gSand	0,63-2	0,51	0,51	0,51	99,49
mSand	0,2-0,63	1,53	1,02	1,28	98,22
fSand	0,063-0,2	1,53	1,53	1,53	96,69
gSchluff	0,02-0,063	55,04	56,61	55,83	40,86
mSchluff	0,0063-0,02	21,28	20,93	21,11	19,76
fSchluff	0,002-0,0063	4,68	3,82	4,25	15,51
Ton	<0,002	15,43	15,58	15,51	0,00
Bodentiefe 20-30cm					
Bodenart	Korngröße [mm]	Massenanteil 1. Analyse [%]	Massenanteil 2. Analyse [%]	Siebrückstand Mittelwert [%]	Durchgang [%]
gSand	0,63-2	0,51	0,51	0,51	99,49
mSand	0,2-0,63	1,02	1,02	1,02	98,47
fSand	0,063-0,2	1,53	1,53	1,53	96,94
gSchluff	0,02-0,063	56,92	56,67	56,80	40,15
mSchluff	0,0063-0,02	20,26	20,11	20,19	19,96
fSchluff	0,002-0,0063	3,97	4,63	4,30	15,66
Ton	<0,002	15,78	15,53	15,66	0,00
Bodentiefe 30-40cm					
Bodenart	Korngröße [mm]	Massenanteil 1. Analyse [%]	Massenanteil 2. Analyse [%]	Siebrückstand Mittelwert [%]	Durchgang [%]

Anhang

gSand	0,63-2	0,00	0,00	0,00	100,00
mSand	0,2-0,63	0,00	0,00	0,00	100,00
fSand	0,063-0,2	1,51	1,51	1,51	98,49
gSchluff	0,02-0,063	51,97	53,13	52,55	45,94
mSchluff	0,0063-0,02	20,36	18,95	19,66	26,29
fSchluff	0,002-0,0063	4,08	3,73	3,91	22,38
Ton	<0,002	22,08	22,68	22,38	0,00
Bodentiefe 40-50cm					
Bodenart	Korngröße [mm]	Massenanteil 1. Analyse [%]	Massenanteil 2. Analyse [%]	Siebrückstand Mittelwert [%]	Durchgang [%]
gSand	0,63-2	0,00	0,00	0,00	100,00
mSand	0,2-0,63	0,00	0,00	0,00	100,00
fSand	0,063-0,2	1,01	1,51	1,26	98,74
gSchluff	0,02-0,063	52,77	53,86	53,32	45,43
mSchluff	0,0063-0,02	19,27	17,76	18,52	26,91
fSchluff	0,002-0,0063	3,92	3,87	3,90	23,02
Ton	<0,002	23,04	22,99	23,02	0,00

Tabelle IX **Trockenmassen [g] und Bodenfeuchte [Gew. %] der Bodensäulenabschnitte der Benzo[a]pyren-Säulen**

Zuckerrübe	Säule 1		Säule 3		Säule 4	
Säulenabschnitt [cm]	Trockenmasse	Bodenfeuchte	Trockenmasse	Bodenfeuchte	Trockenmasse	Bodenfeuchte
0 – 1	456,54	23,19	662,80	16,20	701,36	17,68
1 – 2	657,25	17,79	593,97	15,80	454,58	13,90
2 – 3	539,75	13,61	548,75	16,14	593,02	14,09
3 – 4	464,79	15,55	638,89	15,97	642,00	14,29
4 – 5	681,80	15,83	715,88	17,24	635,21	14,87
5 – 6	876,18	16,63	575,95	17,77	879,01	15,56
6 – 7	565,69	16,94	656,56	16,80	692,65	14,91
7 – 8	759,64	17,61	507,00	18,07	557,55	14,88
8 – 9	927,77	15,89	754,43	16,36	583,00	14,77
9 – 10	630,70	17,23	751,60	15,93	654,72	14,19
10 – 15	3292,13	16,68	2795,10	19,08	3139,56	15,03
15 – 20	2180,70	16,93	2133,08	17,67	1958,15	16,75
20 – 30	5104,51	17,88	5650,16	18,61	5865,17	16,24
30 – 40	3144,88	16,58	3277,48	18,08	2611,82	14,14
Summe	20282,32		20261,66		19967,81	
Raps	Säule 9		Säule 13		Säule 15	
0 – 1	373,26	16,68	314,54	17,44	531,94	15,70
1 – 2	599,77	17,61	670,56	17,21	549,33	15,16
2 – 3	479,59	16,88	508,81	16,45	550,52	15,30
3 – 4	667,84	16,31	651,79	16,01	427,84	15,61
4 – 5	759,82	16,32	489,29	15,35	428,84	16,00
5 – 6	624,47	16,74	595,42	15,42	528,70	16,08
6 – 7	532,25	16,05	600,86	15,85	666,32	15,55
7 – 8	764,64	16,34	478,52	16,34	497,94	16,03
8 – 9	680,20	16,54	533,55	16,63	586,10	15,91
9 – 10	732,87	15,76	427,45	16,68	414,00	18,04
10 – 15	2669,03	16,77	2389,46	16,83	2403,39	18,31
15 – 20	2145,75	17,38	2415,39	16,48	2244,60	16,77
20 – 30	4582,02	18,03	6058,77	15,79	5624,01	17,57
30 – 40	3007,39	17,13	3536,73	16,37	3641,31	16,67
Summe	18618,90		19671,14		19094,85	
Hafer	Säule 18		Säule 19		Säule 23	
0 – 1	141,28	18,80	369,57	21,82		
1 – 2	768,33	16,67	897,06	18,60		
2 – 3	202,86	16,17	157,77	17,79	1126,45	26,90
3 – 4	479,08	16,00	274,21	17,61	435,51	22,78
4 – 5	422,30	16,54	351,66	17,57	551,89	20,71
5 – 6	616,99	16,17	466,44	17,79	515,86	20,02
6 – 7	363,79	15,98	448,47	18,00	554,35	19,19
7 – 8	572,29	16,58	476,72	18,01	493,63	19,87
8 – 9	436,06	17,41	503,92	18,37	492,99	18,92
9 – 10	472,54	17,53	453,16	19,02	628,65	16,96
10 – 15	2368,04	16,29	2405,16	17,55	2492,94	18,13
15 – 20	2528,17	15,87	2569,73	16,78	2400,93	18,50
20 – 30	5165,96	16,16	4948,90	18,84	4433,98	17,03
30 – 40	5534,19	16,21	5025,10	17,85	5887,39	12,84

Anhang

Summe	20071,90		19347,87			
Mais	Säule 27		Säule 31		Säule 32	
0 – 1	314,28	19,62			233,18	19,70
1 – 2	430,53	19,09			404,02	20,23
2 – 3	325,31	18,71	1248,77	22,58	540,24	19,67
3 – 4	486,84	17,92	646,90	19,74	284,17	18,81
4 – 5	444,25	17,49	528,94	20,40	385,14	18,85
5 – 6	468,33	17,29	534,60	19,45	606,51	18,44
6 – 7	440,14	17,25	596,38	19,08	606,54	17,50
7 – 8	540,98	17,65	648,23	19,97	455,61	17,89
8 – 9	380,03	17,60	350,74	20,16	527,04	17,87
9 – 10	509,26	17,43	0,00		470,20	17,83
10 – 15	2547,81	17,04	2833,30	18,63	2608,85	18,42
15 – 20	2567,70	17,78	2423,51	18,70	2445,17	18,17
20 – 30	5196,06	7,67	4755,65	17,79	4752,29	18,18
30 – 40	4970,72	27,32	4901,33	18,65	5207,12	15,89
Summe	19622,23		19468,35		19526,09	
Kontrolle	Säule 35		Säule 36		Säule 38	
0 – 1	551,63	18,01	468,52	18,95	416,21	18,82
1 – 2	370,71	17,69	433,80	17,34	350,15	18,36
2 – 3	306,02	16,32	419,72	15,97	208,40	17,27
3 – 4	416,29	16,66	575,56	16,04	372,52	16,59
4 – 5	452,66	16,76	508,41	16,27	511,39	16,48
5 – 6	434,11	17,19	0,00	16,00	534,58	16,86
6 – 7	648,06	17,43	502,98	15,78	524,76	16,02
7 – 8	407,18	17,10	658,23	16,05	433,15	16,32
8 – 9	537,03	17,56	425,79	15,82	553,51	16,31
9 – 10	551,15	17,81	523,73	16,93	423,34	17,17
10 – 15	2358,06	18,01	2720,48	16,70	2594,79	18,71
15 – 20	1946,58	21,82	2315,59	16,22	2155,93	19,49
20 – 30	5400,44	16,65	4726,62	16,27	4663,31	17,35
30 – 40	4881,01	17,38	4968,59	16,23	4873,72	17,94
Summe	19260,94		19248,02		18615,75	

Tabelle X C-, C_{org}, N- und S-Gehalt in den ersten zehn Zentimetern der Benzo[a]pyren-Bodensäulen [Gew.-%]

Zuckerrübe	Säule 1					Säule 3					Säule 4					
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	
0 – 1	1,81	1,54	0,21	< 0,01	0,41	1,81	1,54	0,21	< 0,01	0,41	1,81	1,54	0,21	< 0,01	0,41	
1 – 2	1,24	1,06	0,15	0,01	0,44	1,24	1,06	0,15	0,01	0,44	1,24	1,06	0,15	0,01	0,44	
2 – 3	1,28	1,02	0,16	< 0,01	0,47	1,28	1,02	0,16	< 0,01	0,47	1,28	1,02	0,16	< 0,01	0,47	
3 – 4	1,13	0,95	0,14	0,01	0,47	1,13	0,95	0,14	0,01	0,47	1,13	0,95	0,14	0,01	0,47	
4 – 5	1,09	0,93	0,13	0,01	0,46	1,09	0,93	0,13	0,01	0,46	1,09	0,93	0,13	0,01	0,46	
5 – 6	1,03	0,88	0,13	< 0,01	0,46	1,03	0,88	0,13	< 0,01	0,46	1,03	0,88	0,13	< 0,01	0,46	
6 – 7	1,22	0,92	0,14	0,01	0,47	1,22	0,92	0,14	0,01	0,47	1,22	0,92	0,14	0,01	0,47	
7 – 8	1,08	0,92	0,13	0,01	0,45	1,08	0,92	0,13	0,01	0,45	1,08	0,92	0,13	0,01	0,45	
8 – 9	1,06	0,90	0,13	0,01	0,47	1,06	0,90	0,13	0,01	0,47	1,06	0,90	0,13	0,01	0,47	
9 – 10	1,21	1,03	0,14	0,01	0,48	1,21	1,03	0,14	0,01	0,48	1,21	1,03	0,14	0,01	0,48	
Raps	Säule 9					Säule 13					Säule 15					
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	
0 – 1	1,90	1,62	0,17	0,02	0,47	1,45	1,36	0,17	0,01	0,43	1,56	1,44	0,24	0,01	0,58	
1 – 2	1,23	1,06	0,13	0,01	0,26	1,14	1,03	0,16	0,02	0,36						
2 – 3	1,04	0,92	0,12	0,01	0,41	1,05	0,94	0,14	0,02	0,43	1,10	0,91	0,12	0,01	0,42	
3 – 4	1,08	0,92	0,12	< 0,01	0,43						1,00	0,85	0,12	0,01	0,43	
4 – 5	1,14	0,95	0,12	0,01	0,42	0,98	0,88	0,14	0,03	0,43	1,17	1,00	0,12	< 0,01	0,43	
5 – 6	1,08	0,92	0,11	0,01	0,40	1,03	0,93	0,13	0,02	0,41	1,02	0,86	0,12	0,01	0,41	
6 – 7	1,08	0,92	0,12	< 0,01	0,41	1,10	0,91	0,13	0,01	0,40	1,06	0,89	0,12	0,01	0,43	
7 – 8	1,16	0,92	0,12	0,01	0,43	1,05	0,90	0,12	0,02	0,29	1,03	0,90	0,12	< 0,01	0,43	
8 – 9	1,08	0,90	0,13	< 0,01	0,30	0,98	0,87	0,13	< 0,01	0,40	1,05	0,91	0,12	< 0,01	0,43	
9 – 10	1,06	0,89	0,13	0,01	0,40	1,09	0,94	0,13	0,01	0,20	1,21	0,91	0,12	0,01	0,43	
Hafer	Säule 18					Säule 19					Säule 23					
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	
0 – 1						1,72	1,60	0,16	0,02	0,46	1,52	1,44	0,16	0,01	0,44	
1 – 2						1,25	1,08	0,16	0,01	0,49	1,52	1,44	0,16	0,01	0,44	
2 – 3						1,15	0,97	0,13	< 0,01	0,45	1,52	1,44	0,16	0,01	0,44	
3 – 4						1,17	1,01	0,12	< 0,01	0,25	1,22	1,00	0,12	0,01	0,40	
4 – 5						Keine Meßwerte vorhanden!	1,10	0,94	0,12	0,01	0,39	0,98	0,85	0,12	0,01	0,40
5 – 6							1,19	0,98	0,12	< 0,01	0,41	1,13	0,96	0,12	< 0,01	0,40
6 – 7							1,06	0,91	0,12	< 0,01	0,41	1,06	0,90	0,12	0,02	0,41
7 – 8							0,98	0,82	0,11	0,01	0,40	1,40	1,07	0,11	< 0,01	0,29
8 – 9							1,04	0,90	0,12	0,01	0,41	1,10	0,89	0,11	< 0,01	0,26
9 – 10							1,16	0,95	0,12	0,01	0,41	1,23	0,91	0,12	< 0,01	0,37
Mais	Säule 27					Säule 31					Säule 32					
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	
0 – 1	1,77	1,53	0,20	< 0,01	0,49						2,51	2,37	0,22	0,02	0,59	
1 – 2	1,04	0,94	0,13	< 0,01	0,40						1,39	1,19	0,15	0,01	0,44	
2 – 3	1,51	1,38	0,13	0,01	0,44						1,25	1,12	0,15	0,01	0,45	
3 – 4	1,14	0,98	0,12	0,01	0,42						1,16	0,98	0,12	0,02	0,39	
4 – 5	1,07	0,87	0,12	0,02	0,38						1,13	0,95	0,12	0,01	0,43	
5 – 6	1,15	0,94	0,13	0,01	0,42	1,02	0,88	0,12	0,02	0,33	1,04	0,91	0,12	0,01	0,32	
6 – 7	1,07	0,90	0,12	0,01	0,38	0,97	0,86	0,12	0,1	0,38	1,04	0,90	0,11	< 0,01	0,36	
7 – 8	1,09	0,87	0,12	0,02	0,41	1,06	0,90	0,12	0,41	0,01	1,01	0,90	0,11	< 0,01	0,29	
8 – 9	1,07	0,89	0,11	0,01	0,41						1,03	0,89	0,12	< 0,01	0,38	

Anhang

9 – 10	1,07	0,89	0,12	<0,01	0,31						1,02	0,89	0,12	<0,01	0,37
Kontrolle	Säule 35					Säule 36					Säule 38				
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H
0 – 1	1,23	1,09	0,14	<0,01	0,41	1,39	1,28	0,17	0,01	0,44	1,53	1,38	0,17	0,01	0,44
1 – 2	1,03	0,93	0,12	<0,01	0,39	1,35	1,12	0,10	0,01	0,40	1,21	1,04	0,13	0,01	0,37
2 – 3	0,99	0,88	0,11	<0,01	0,33	1,07	0,86	0,12	0,02	0,39	1,06	0,92	0,12	0,01	0,37
3 – 4	1,05	0,93	0,11	<0,01	0,37	1,19	0,95	0,12	0,01	0,37	1,02	0,89	0,10	0,01	0,29
4 – 5	1,01	0,88	0,11	<0,01	0,37	1,08	0,91	0,12	0,01	0,28	1,43	0,98	0,12	0,02	0,42
5 – 6	1,03	0,89	0,15	<0,01	0,39	0,98	0,87	0,12	0,02	0,38	1,04	0,87	0,12	0,02	0,42
6 – 7	1,09	0,90	0,12	0,01	0,37	1,09	0,93	0,12	0,02	0,37	1,06	0,90	0,12	0,01	0,43
7 – 8	1,01	0,89	0,12	0,01	0,36	1,04	0,92	0,12	0,01	0,36	1,05	0,90	0,11	0,02	0,42
8 – 9	1,05	0,89	0,12	0,01	0,36	0,95	0,86	0,12	0,01	0,32	1,11	0,91	0,12	0,01	0,45
9 – 10	0,97	0,85	0,11	0,01	0,36	1,04	0,91	0,12	0,01	0,36	1,03	0,86	0,11	0,01	0,40

Tabelle XI C-, C_{org}, N- und S-Gehalt der Benzo[a]pyren-Bodensäulen [Gew.-%]

Zuckerrübe	Säule 6					Säule 7					Säule 8				
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H
0 – 5	1,17	1,01	0,15	0,02	0,45	1,23	1,04	0,14	0,02	0,46					
5 – 10	1,00	0,86	0,12	0,01	0,43	1,06	0,90	0,12	0,02	0,43					
10 – 15	1,08	0,87	0,11	0,01	0,40	1,10	0,90	0,12	0,02	0,42					
15 – 20	1,11	0,96	0,12	0,02	0,44	1,24	0,94	0,11	0,01	0,41					
20 – 30	1,22	1,04	0,13	0,02	0,47	0,95	0,82	0,10	0,01	0,38					
30 – 40	0,47	0,42	0,07	0,01	0,45	0,51	0,46	0,07	< 0,01	0,46					
Raps	Säule 10					Säule 11					Säule 16				
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H
0 – 5	1,24	1,08	0,12	0,01	0,47	1,06	0,92	0,13	0,01	0,44	1,29	1,06	0,16	< 0,01	0,47
5 – 10	1,07	0,87	0,11	0,01	0,43	1,06	0,89	0,13	0,01	0,45	1,05	0,90	0,14	0,01	0,47
10 – 15	1,06	0,88	0,11	0,02	0,42	1,07	0,90	0,12	< 0,01	0,40	1,10	0,90	0,15	< 0,01	0,46
15 – 20	1,10	0,92	0,10	< 0,01	0,29	1,02	0,86	0,12	< 0,01	0,39	1,05	0,92	0,15	0,02	0,47
20 – 30	1,16	0,97	0,13	0,01	0,42	1,02	0,86	0,11	< 0,01	0,40	1,01	0,87	0,14	0,01	0,45
30 – 40	0,38	0,35	0,06	< 0,01	0,46	0,74	0,64	0,10	< 0,01	0,38	0,78	0,65	0,11	< 0,01	0,44
Hafer	Säule 20					Säule 21					Säule 22				
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H
0 – 5	1,19	1,01	0,15	< 0,01	0,02	1,28	1,12	0,16	0,01	0,50	1,20	1,05	0,15	< 0,01	0,45
5 – 10	1,12	0,89	0,14	< 0,01	0,03	1,07	0,82	0,14	< 0,01	0,47	1,10	0,88	0,13	< 0,01	0,45
10 – 15	1,07	0,90	0,15	0,01	0,02	1,06	0,74	0,13	0,01	0,45	1,04	0,88	0,14	0,01	0,41
15 – 20	1,11	0,90	0,15	0,01	0,01	1,07	0,88	0,14	< 0,01	0,45	1,14	0,99	0,14	0,01	0,48
20 – 30	1,18	0,97	0,15	< 0,01	0,02	1,11	0,91	0,14	0,01	0,46	1,07	0,93	0,14	0,01	0,45
30 – 40	0,67	0,57	0,11	0,01	0,04	0,73	0,59	0,11	< 0,01	0,47	0,76	0,66	0,11	< 0,01	0,43
Mais	Säule 26					Säule 28					Säule 29				
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H
Moosschicht						4,37	4,10	0,34	< 0,01	0,97	2,33	2,17	0,23	< 0,01	0,65
0 – 5						1,29	1,13	0,15	< 0,01	0,43	1,34	1,16	0,13	< 0,01	0,42
5 – 10						1,20	1,02	0,12	< 0,01	0,40	0,99	0,84	0,12	< 0,01	0,37
10 – 15						1,09	0,93	0,12	< 0,01	0,40	1,15	0,95	0,12	< 0,01	0,36
15 – 20						1,08	0,89	0,13	< 0,01	0,36	1,06	0,91	0,13	< 0,01	0,40
20 – 30						1,15	0,91	0,12	< 0,01	0,39	1,41	0,95	0,13	< 0,01	0,40
30 – 40						0,73	0,62	0,10	< 0,01	0,40	0,88	0,77	0,11	< 0,01	0,37
Kontrolle	Säule 33					Säule 39					Säule 40				
Säulenabschnitt [cm]	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H	C _{ges}	C _{org}	N	S	H
Moosschicht											3,30	3,06			
0 – 5	1,24	1,08									1,18	0,89			
5 – 10	1,07	0,87									1,07	0,86			
10 – 15	1,06	0,88									1,03	0,85			
15 – 20	1,10	0,92									1,06	0,9			
20 – 30	1,16	0,97									1,09	0,92			
30 – 40	0,38	0,35									0,72	0,56			
Sandschicht											0,39	0,33			

Tabelle XII % der applizierten Radioaktivität in den Benzo[alpyren-Bodensäulen

Abschnitt	Säule 1	Säule 3	Säule 4	Säule 9	Säule 13	Säule 15	Säule 19	Säule 23	Säule 27	Säule 31	Säule 32	Säule 35	Säule 36	Säule 38
0 - 1 cm	81,22	66,82	60,43	64,30	65,57	81,72	65,96	61,11	60,80	64,00	44,23	56,84	59,35	65,77
1-2 cm	12,86	6,16	2,69	26,61	27,67	4,97	12,75	14,00	24,98	19,97	48,12	7,37	19,30	29,81
2-3 cm	0,34	0,07	0,26	2,55	0,84	0,71	0,56	0,40	0,87	0,76	7,20	0,27	0,28	1,62
3-4 cm	0,20	0,00	0,09	3,32	0,23	0,29	0,33	2,16	0,39	3,27	0,56	0,16	0,12	0,41
4-5 cm	0,14	0,00	0,00	2,53	0,28	0,21	0,25	0,12	0,21	0,18	0,13	0,26	0,08	0,18
5-6 cm	0,19	0,00	0,00	0,00	0,13	0,19	0,18	0,00	0,17	0,14	0,27	0,14	0,07	0,21
6-7 cm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,04	0,08	0,08	0,17	0,12	0,27	0,27	0,00	0,28
7-8 cm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,07	0,00	0,09	0,09	0,15	0,18	0,00	0,06
8-9 cm	0,00	0,00	0,00	0,10	0,09	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,10	0,19	0,05	0,10
9-10 cm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,14	0,09	0,00	0,07
Summe	94,95	73,05	63,47	99,40	95,15	88,13	80,18	77,88	87,97	88,52	101,17	65,78	79,25	98,51

Tabelle XIII % der applizierten Radioaktivität in den Benzo[a]pyren-Bodensäulen

	Säule 6	Säule 7	Säule 8	Säule 10	Säule 11	Säule 16	Säule 20	Säule 21	Säule 22	Säule 26	Säule 28	Säule 29	Säule 33	Säule 39
0-5 cm	43,59	39,62	41,58	22,28	17,76	49,26	28,26	29,86	26,00	45,83	49,65	42,03	24,07	23,11
5-10 cm	14,55	31,56	16,37	12,26	17,37	9,48	8,63	7,57	10,49	5,81	4,62	6,10	18,01	15,89
10-15 cm	6,23	13,54	9,21	7,58	10,42	2,16	2,78	3,76	5,77	1,25	1,77	1,07	6,41	7,28
15-20 cm	5,23	6,15	5,70	7,03	4,27	1,05	0,89	2,95	4,77	0,97	1,09	0,69	2,55	1,93
20-30 cm	5,25	1,79	3,48	11,63	9,29	1,76	3,88	7,79	3,20	2,74	0,81	4,90	5,32	3,50
30-40 cm	3,64	5,55	4,60	5,50	4,75	3,86	3,50	3,76	4,41	0,00	0,00	0,00	2,15	2,41
Summe	78,49	98,21	80,95	66,27	63,87	67,57	47,96	55,69	54,64	56,60	57,93	54,79	58,50	54,12

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5: Radioagronomie und am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre IV: Agrosphäre angefertigt.

Herrn Prof. Andreas Schäffer (RWTH Aachen) danke ich für die Betreuung der Arbeit, für seine ständige Diskussionsbereitschaft und seinen fachlichen Rat.

Herrn Prof. Führ danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut und für die Bereitschaft zur Übernahme des Koreferates.

Besonders herzlich danke ich Herrn Dr. Peter Burauel für die Bereitstellung des Themas und seine äußerst freundschaftliche und partnerschaftliche Betreuung.

Herrn Prof. Harry Vereecken danke ich für die Möglichkeit zur Fertigstellung dieser Arbeit in seinem Institut.

Herrn Van Dy Nguyen danke ich für die Messung der MALDI-TOF-Spektren und seine Diskussionsbereitschaft.

Frau Astrid Schönlau bin ich dankbar für ihre Untersuchungen zum Kohlenstoffumsatz im Rahmen ihrer Diplomarbeit.

Ein herzlicher Dank gilt Frau Anita Steffen und Herrn Josef Noel für ihre tatkräftige Unterstützung im Laboralltag und für die überaus angenehme Zusammenarbeit. Ebenso danke ich Herrn Stephan Köppchen für seine Unterstützung bei der Durchführung von HPLC- und GPC-Messungen.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des ICG 5/ICG IV für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung danken. Ein besonderer Dank gilt hier Volker, Jost, Uwe, Frauke, Anne, Martina und Herrn Klaes.

Von Herzen dank ich meiner Frau Birte für die aufmerksame Durchsicht der Arbeit und ihre Anregungen. Vor allem aber die immerwährende Unterstützung und Aufmunterung waren mir eine große Hilfe. Vielen Dank!

1. **Energiemodelle in der Bundesrepublik Deutschland. Stand der Entwicklung**
IKARUS-Workshop vom 24. bis 25. Januar 1996
herausgegeben von S. Molt, U. Fahl (1997), 292 Seiten
ISBN: 3-89336-205-3
2. **Ausbau erneuerbarer Energiequellen in der Stromwirtschaft**
Ein Beitrag zum Klimaschutz
Workshop am 19. Februar 1997, veranstaltet von der Forschungszentrum Jülich GmbH und der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von J.-Fr. Hake, K. Schultze (1997), 138 Seiten
ISBN: 3-89336-206-1
3. **Modellinstrumente für CO₂-Minderungsstrategien**
IKARUS-Workshop vom 14. bis 15. April 1997
herausgegeben von J.-Fr. Hake, P. Markewitz (1997), 284 Seiten
ISBN: 3-89336-207-X
4. **IKARUS-Datenbank - Ein Informationssystem zur technischen, wirtschaftlichen und umweltrelevanten Bewertung von Energietechniken**
IKARUS. Instrumente für Klimagas-Reduktionsstrategien
Abschlußbericht Teilprojekt 2 „Datenbank“
H.-J. Laue, K.-H. Weber, J. W. Tepel (1997), 90 Seiten
ISBN: 3-89336-214-2
5. **Politikszenarien für den Klimaschutz**
Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Band 1. Szenarien und Maßnahmen zur Minderung von CO₂-Emissionen in Deutschland bis zum Jahre 2005
herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1997), 410 Seiten
ISBN: 3-89336-215-0
6. **Politikszenarien für den Klimaschutz**
Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Band 2. Emissionsminderungsmaßnahmen für Treibhausgase, ausgenommen energiebedingtes CO₂
herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1997), 110 Seiten
ISBN: 3-89336-216-9
7. **Modelle für die Analyse energiebedingter Klimagasreduktionsstrategien**
IKARUS. Instrumente für Klimagas-Reduktionsstrategien
Abschlußbericht Teilprojekt 1 „Modelle“
P. Markewitz, R. Heckler, Ch. Holzapfel, W. Kuckshinrichs, D. Martinsen, M. Walbeck, J.-Fr. Hake (1998), VI, 276 Seiten
ISBN: 3-89336-220-7

8. Politikszenarien für den Klimaschutz

Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes

**Band 3. Methodik-Leitfaden für die Wirkungsabschätzung von Maßnahmen
zur Emissionsminderung**

herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1998), VIII, 95 Seiten

ISBN: 3-89336-222-3

9. Horizonte 2000

6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft

3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung

Kurzfassungen der Vorträge und Poster

zusammengestellt von F.-H. Haegel, H. Lewandowski, B. Krahl-Urban (1998),

150 Seiten

ISBN: 3-89336-223-1

10. Windenergieanlagen - Nutzung, Akzeptanz und Entsorgung

von M. Kleemann, F. van Erp, R. Kehrbaum (1998), 59 Seiten

ISBN: 3-89336-224-X

11. Policy Scenarios for Climate Protection

Study on Behalf of the Federal Environmental Agency

**Volume 4. Methodological Guideline for Assessing the Impact of Measures
for Emission Mitigation**

edited by G. Stein, B. Strobel (1998), 103 pages

ISBN: 3-89336-232-0

12. Der Landschaftswasserhaushalt im Flußeinzugsgebiet der Elbe

Verfahren, Datengrundlagen und Bilanzgrößen

Analyse von Wasserhaushalt, Verweilzeiten und Grundwassermilieu im
Flußeinzugsgebiet der Elbe (Deutscher Teil). Abschlußbericht Teil 1.

von R. Kunkel, F. Wendland (1998), 110 Seiten

ISBN: 3-89336-233-9

13. Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeinzuflusses

Analyse von Wasserhaushalt, Verweilzeiten und Grundwassermilieu im
Flußeinzugsgebiet der Elbe (Deutscher Teil). Abschlußbericht Teil 2.

von F. Wendland, R. Kunkel (1999), 166 Seiten

ISBN: 3-89336-236-3

**14. Treibhausgasminderung in Deutschland zwischen nationalen Zielen und
internationalen Verpflichtungen**

IKARUS-Workshop am 27.05.1998, Wissenschaftszentrum Bonn-Bad
Godesberg. Proceedings

herausgegeben von E. Läge, P. Schaumann, U. Fahl (1999), ii, VI, 146 Seiten

ISBN: 3-89336-237-1

15. Satellitenbildauswertung mit künstlichen Neuronalen Netzen zur Umweltüberwachung

Vergleichende Bewertung konventioneller und Neuronaler Netzwerkalgorithmen und Entwicklung eines integrierten Verfahrens
von D. Klaus, M. J. Carty, A. Poth, M. Voß, I. Niemeyer und G. Stein (1999), VI, 160 Seiten
ISBN: 3-89336-242-8

16. Volatile Organic Compounds in the Troposphere

Proceedings of the Workshop on Volatile Organic Compounds in the Troposphere held in Jülich (Germany) from 27 – 31 October 1997
edited by R. Koppmann, D. H. Ehhalt (1999), 208 pages
ISBN: 3-89336-243-6

17. CO₂-Reduktion und Beschäftigungseffekte im Wohnungssektor durch das CO₂-Minderungsprogramm der KfW

Eine modellgestützte Wirkungsanalyse
von M. Kleemann, W. Kuckshinrichs, R. Heckler (1999), 29 Seiten
ISBN: 3-89336-244-4

18. Symposium über die Nutzung der erneuerbaren Energiequellen Sonne und Wind auf Fischereischiffen und in Aquakulturbetrieben

Symposium und Podiumsdiskussion, Izmir, Türkiye, 28.-30.05.1998.
Konferenzbericht
herausgegeben von A. Özdamar, H.-G. Groehn, K. Ülgen (1999), IX, 245 Seiten
ISBN: 3-89336-247-9

19. Das Weg-, Zeitverhalten des grundwasserbürtigen Abflusses im Elbeeinzugsgebiet

Analyse von Wasserhaushalt, Verweilzeiten und Grundwassermilieu im Flußeinzugsgebiet der Elbe (Deutscher Teil). Abschlußbericht Teil 3.
von R. Kunkel, F. Wendland (1999), 122 Seiten
ISBN: 3-89336-249-5

20. Politikszenarien für den Klimaschutz

Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Band 5. Szenarien und Maßnahmen zur Minderung von CO₂-Emissionen in Deutschland bis 2020
herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1999), XII, 201 Seiten
ISBN: 3-89336-251-7

21. Klimaschutz durch energetische Sanierung von Gebäuden. Band 1

von J.-F. Hake, M. Kleemann, G. Kolb (1999), 216 Seiten
ISBN: 3-89336-252-2

22. Electroanalysis

Abstracts of the 8th International Conference held from 11 to 15 June 2000 at the University of Bonn, Germany
edited by H. Emons, P. Ostapczuk (2000), ca. 300 pages
ISBN: 3-89336-261-4

23. Die Entwicklung des Wärmemarktes für den Gebäudesektor bis 2050

von M. Kleemann, R. Heckler, G. Kolb, M. Hille (2000), II, 94 Seiten
ISBN: 3-89336-262-2

24. Grundlegende Entwicklungstendenzen im weltweiten Stoffstrom des Primäraluminiums

von H.-G. Schwarz (2000), XIV, 127 Seiten
ISBN: 3-89336-264-9

25. Klimawirkungsforschung auf dem Prüfstand

Beiträge zur Formulierung eines Förderprogramms des BMBF
Tagungsband des Workshop „Klimaforschung“, Jülich, vom 02. bis 03.12.1999
von J.-Fr. Hake, W. Fischer (2000), 150 Seiten
ISBN: 3-89336-270-3

26. Energiezukunft 2030

Schlüsseltechnologien und Techniklinien
Beiträge zum IKARUS-Workshop 2000 am 2./3. Mai 2000
herausgegeben von U. Wagner, G. Stein (2000), 201 Seiten
ISBN: 3-89336-271-1

27. Der globale Wasserkreislauf und seine Beeinflussung durch den Menschen

Möglichkeiten zur Fernerkundungs-Detektion und -Verifikation
von D. Klaus und G. Stein (2000), 183 Seiten
ISBN: 3-89336-274-6

28. Satelliten und nukleare Kontrolle

Änderungsdetektion und objektorientierte, wissensbasierte Klassifikation von Multispektralaufnahmen zur Unterstützung der nuklearen Verifikation
von I. Niemeyer (2001), XIV, 206 Seiten
ISBN: 3-89336-281-9

29. Das hydrologische Modellsystem J2000

Beschreibung und Anwendung in großen Flussgebieten
von P. Krause (2001), XIV, 247 Seiten
ISBN: 3-89336-283-5

30. Aufwands- und ergebnisrelevante Probleme der Sachbilanzierung

von G. Fleischer, J.-Fr. Hake (2002), IV, 64 Blatt
ISBN: 3-89336-293-2

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Umwelt / Environment

31. Nachhaltiges Management metallischer Stoffströme

Indikatoren und deren Anwendung

Workshop, 27.-28.06.2001 im Congresscentrum Rolduc, Kerkrade (NL)

herausgegeben von W. Kuckshinrichs, K.-L. Hüttner (2001), 216 Seiten

ISBN: 3-89336-296-7

32. Ansätze zur Kopplung von Energie- und Wirtschaftsmodellen zur Bewertung zukünftiger Strategien

IKARUS-Workshop am 28. Februar 2002, BMWi, Bonn. Proceedings

herausgegeben von S. Briem, U. Fahl (2003), IV, 184 Seiten

ISBN: 3-89336-321-1

33. TRACE. Tree Rings in Archaeology, Climatology and Ecology

Volume 1: Proceedings of the Dendrosymposium 2002,

April 11th – 13th 2002, Bonn/Jülich, Germany

edited by G. Schleser, M. Winiger, A. Bräuning et al., (2003), 135 pages, many partly coloured illustrations

ISBN: 3-89336-323-8

34. Klimaschutz und Beschäftigung durch das KfW-Programm zur CO₂-Minderung und das KfW-CO₂-Gebäudesanierungsprogramm

von M. Kleemann, R. Heckler, A. Kraft u. a., (2003), 53 Seiten

ISBN: 3-89336-326-2

35. Klimaschutz und Klimapolitik: Herausforderungen und Chancen

Beiträge aus der Forschung

herausgegeben von J.-Fr. Hake, K. L. Hüttner (2003), III, 231 Seiten

ISBN: 3-89336-327-0

36. Umweltschutz und Arbeitsplätze, angestoßen durch die Tätigkeiten des Schornsteinfegerhandwerks

Auswertung von Schornsteinfeger-Daten

von M. Kleemann, R. Heckler, B. Krüger (2003), VII, 66 Seiten

ISBN: 3-89336-328-9

37. Die Grundwasserneubildung in Nordrhein-Westfalen

von H. Bogen, R. Kunkel, T. Schöbel, H. P. Schrey, F. Wendland (2003), 148 Seiten

ISBN: 3-89336-329-7

38. Dendro-Isotope und Jahrringbreiten als Klimaproxis der letzten 1200 Jahre im Karakorumgebirge/Pakistan

von K. S. Treydte (2003), XII, 167 Seiten

ISBN: 3-89336-330-0

39. Das IKARUS-Projekt: Energietechnische Perspektiven für Deutschland

herausgegeben von P. Markewitz, G. Stein (2003), IV, 274 Seiten

ISBN: 3-89336-333-5

40. **Umweltverhalten von MTBE nach Grundwasserkontamination**
von V. Linnemann (2003), XIV, 179 Seiten
ISBN: 3-89336-339-4
41. **Climate Change Mitigation and Adaptation: Identifying Options for Developing Countries**
Proceedings of the Summer School on Climate Change, 7-17 September 2003,
Bad Münstereifel, Germany
edited by K. L. Hüttner, J.-Fr. Hake, W. Fischer (2003), XVI, 341 pages
ISBN: 3-89336-341-6
42. **Mobilfunk und Gesundheit: Risikobewertung im wissenschaftlichen Dialog**
von P. M. Wiedemann, H. Schütz, A. T. Thalmann (2003), 111 Seiten
ISBN: 3-89336-343-2
43. **Chemical Ozone Loss in the Arctic Polar Stratosphere: An Analysis of Twelve Years of Satellite Observations**
by S. Tilmes (2004), V, 162 pages
ISBN: 3-89336-347-5
44. **TRACE. Tree Rings in Archaeology, Climatology and Ecology**
Volume 2: Proceedings of the Dendrosymposium 2003,
May 1st – 3rd 2003, Utrecht, The Netherlands
edited by E. Jansma, A. Bräuning, H. Gärtner, G. Schleser (2004), 174 pages
ISBN: 3-89336-349-1
45. **Vergleichende Risikobewertung: Konzepte, Probleme und Anwendungsmöglichkeiten**
von H. Schütz, P. M. Wiedemann, W. Hennings et al. (2004), 231 Seiten
ISBN: 3-89336-350-5
46. **Grundlagen für eine nachhaltige Bewirtschaftung von Grundwasserressourcen in der Metropolregion Hamburg**
von B. Tetzlaff, R. Kunkel, R. Taugs, F. Wendland (2004), 87 Seiten
ISBN: 3-89336-352-1
47. **Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland**
von R. Kunkel, H.-J. Voigt, F. Wendland, S. Hannappel (2004), 207 Seiten
ISBN: 3-89336-353-X
48. **Water and Sustainable Development**
edited by H. Bogaña, J.-Fr. Hake, H. Vereecken (2004), 199 pages
ISBN: 3-89336-357-2
49. **Geo- and Biodynamic Evolution during Late Silurian / Early Devonian Time (Hazro Area, SE Turkey)**
by O. Kranendonck (2004), XV, 268 pages
ISBN: 3-89336-359-9

50. **Politikszenarien für den Umweltschutz**
Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Langfristszenarien und Handlungsempfehlungen ab 2012 (Politikszenarien III)
herausgegeben von P. Markewitz u. H.-J. Ziesing (2004), XVIII, 502 Seiten
ISBN: 3-89336-370-X
51. **Die Sauerstoffisopenverhältnisse des biogenen Opals lakustriner Sedimente als mögliches Paläothermometer**
von R. Moschen (2004), XV, 130 Seiten
ISBN: 3-89336-371-8
52. **MOSYRUR: Water balance analysis in the Rur basin**
von Heye Bogen, Michael Herbst, Jürgen-Friedrich Hake, Ralf Kunkel, Carsten Montzka, Thomas Pütz, Harry Vereecken, Frank Wendland (2005), 155 Seiten
ISBN: 3-89336-385-8
53. **TRACE. Tree Rings in Archaeology, Climatology and Ecology**
Volume 3: Proceedings of the Dendrosymposium 2004, April 22nd – 24th 2004, Birmensdorf, Switzerland
edited by Holger Gärtner, Jan Esper, Gerhard H. Schleser (2005), 176 pages
ISBN: 3-89336-386-6
54. **Risikobewertung Mobilfunk: Ergebnisse eines wissenschaftlichen Dialogs**
herausgegeben von P. M. Wiedemann, H. Schütz, A. Spangenberg (2005), ca. 380 Seiten
ISBN: 3-89336-399-8
55. **Comparison of Different Soil Water Extraction Systems for the Prognoses of Solute Transport at the Field Scale using Numerical Simulations, Field and Lysimeter Experiments**
by L. Weihermüller (2005), ca. 170 Seiten
ISBN: 3-89336-402-1
56. **Effect of internal leaf structures on gas exchange of leaves**
by R. Pieruschka (2005), 120 Seiten
ISBN: 3-89336-403-X
57. **Temporal and Spatial Patterns of Growth and Photosynthesis in Leaves of Dicotyledonous Plants Under Long-Term CO₂- and O₃-Exposure**
by M. M. Christ (2005), 125 pages
ISBN: 3-89336-406-4
58. **Öffentliche Kommunikation über Klimawandel und Sturmflutrisiken**
Bedeutungskonstruktion durch Experten, Journalisten und Bürger
von H. P. Peters, H. Heinrichs (2005), 231 Seiten, CD
ISBN: 3-89336-415-3

**59. Umsatz verschiedener Ernterückstände in einem
Bodensäulenversuchssystem – Einfluss auf die organische
Bodensubstanz und den Transport zweier Xenobiotika**
von N. Drewes (2005), 221 Seiten
ISBN: 3-89336-417-X



Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 59
ISBN 3-89336-417-X

Umwelt
Environment