

**Feldversuche zur Erfassung des Transportverhaltens  
von gelösten und partikulären Tracern  
mittels Multitracing-Technik in einem schluffigen Boden**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Agrarwissenschaften (Dr. agr.)

der Hohen Landwirtschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität  
zu Bonn

Michael Burkhardt  
aus: Zürich, Schweiz  
vorgelegt am: Januar 2003

Referent: Prof. Dr. Harry Vereecken  
1. Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Gerhard Welp  
2. Korreferent: Prof. Dr. Hannes Flüher

Tag der mündlichen Prüfung: 31.03.2003  
Gedruckt bei: Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich

**Für meine Eltern**



## Danksagung

Diese Arbeit basiert auf umfangreichen laboranalytischen Untersuchungen und Feldversuchen. Nur mit der Unterstützung von zahlreichen Kolleginnen und Kollegen aus externen Institutionen und verschiedenen Instituten des Forschungszentrums Jülich konnte ich alle Aufgaben bewältigen. Einigen beteiligten Personen möchte ich meinen ausdrücklichen Dank aussprechen.

Zunächst danke ich ganz herzlich meinem Referenten Prof. Harry Vereecken, dem Leiter des Instituts für Chemie und Dynamik der Geosphäre IV: Agrosphäre. Ich freue mich, dass ich sein erster Doktorand wurde. Für die Übernahme der Korreferate danke ich Priv.-Doz. Gerhard Welp, Institut für Bodenkunde der Universität Bonn, und Prof. Hannes Flühler, Institut für Terrestrische Ökologie (Bodenphysik) der ETH Zürich. Prof. Fritz Führ, vormaliger Leiter des Instituts für Radioagronomie (jetzt Agrosphäre), und Thomas Pütz danke ich für die Überlassung des Dissertationsthemas.

Zu den externen Personen zählte Lars Neumann, ehemals Doktorand am Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie in Schmallenberg. Von Beginn an war er ein ausgezeichneter und hilfsbereiter Gesprächspartner. Bedauerlicherweise trennten sich noch während der Dissertation unsere beruflichen Wege, so dass die vielversprechende Projektzusammenarbeit endete. Herrn Lerche von der Firma microparticles GmbH, Berlin, möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Mikrosphären danken. Die zahlreichen Testserien und Mikrosphärenvarianten führten zu dem präsentierten Ergebnis. Nur mit der ausgiebigen Unterstützung von Gerhard Welp, Johannes Botschek und Evi Sillmann, Institut für Bodenkunde der Universität Bonn, waren die umfangreichen bodenchemischen und -physikalischen Analysen möglich. Für die Ermunterungen zum Einsatz der zwei Fluoreszenzfarbstoffe in den Mikrosphären und die ersten Untersuchungsergebnisse mittels MDD bin ich Paul Gähwiler, Ute Zimmermann und Hannes Wydler, Bodenphysik der ETH Zürich, dankbar.

Vom Forschungszentrum Jülich möchte ich Herrn Mommertz und seinen Kollegen von der ICG-Werkstatt, den beteiligten Mitarbeitern der Zentralwerkstatt und Herrn Michulitz und seinen Mitarbeiter vom ZCH für die rasche und zuverlässige Umsetzung mechanischer und analytischer Arbeiten danken. Herr Schneider und Herr Limbach, Grafische Betriebe, leisteten sowohl bei der fotografischen Erfassung im Gelände wie auch der Digitalisierung der Fotos ausgezeichnete Arbeit. Die Fülle an REM- und TEM-Bildern wurden von Frau Würtz und Herrn Friedrich am IFF aufgenommen. Für die Unterstützung bei den Feldarbeiten danke ich den Gärtnern.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Agrosphäre möchte ich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre mit intensiven fachlichen wie auch privaten Gesprächen danken. Während meiner dreijährigen Doktorandenzeit in Jülich erlebte ich mit meinen Kollegen André, Beate, Ernie, Eveline, Gaby, Jan, Joseph, Jost, Michael, Norbert, Reinhard, Roy, Thomas, Volker, Werner u.a. viele schöne Tage in der Radioagronomie bzw. späteren Agrosphäre. Ein besonderer Dank gilt Stephan Köppchen für die kompetenten IPU-Analysen, Herrn Koglin für die FT-IR Messungen, Frauke Bassmann für die Bestimmung der Zeta-Potentiale sowie Ralf Wilhelm und Peter

Klauth für die rasche Einarbeitung in die Fluoreszenz-Mikroskopie und Software zur Bildanalyse. Andreas Sierigk und Herr Reuter halfen tatkräftig bei elektronischen Fragestellungen. Für eine ausgezeichnete EDV-Unterstützung sorgte stets Jürgen Klaes.

Silke Giesa und Anke Schmidt-Eisenlohr, die im Rahmen des Projektes als Diplomantinnen der Agrosphäre beschäftigt waren, möchte ich für ihre vortrefflichen Resultate einen besonderen Dank aussprechen. Darüber hinaus war Silke eine ausdauernde Unterstützung während der Feldstudie und Anke eine große Hilfe bei den bodenchemischen und –physikalischen Analysen.

Roy Kasteel gilt mein größter Dank für seine kompetente Beratung und die gründlichen Korrekturen. Zahlreiche Diskussionen gaben regelmäßig förderliche Anregungen. Für die inhaltliche Mitwirkung möchte ich ebenfalls Jan Vanderborgh danken. Zusammen mit Harry Vereecken begleitete das belgisch-niederländische Dreiergestirn die Arbeit ausgezeichnet.

Meinem lieben Kollegen Peter Burauel möchte ich für seine offene und humorvolle Lebensart danken. Damit gab er auch in schwierigeren Zeiten viele Impulse und neue Motivation. Die gleiche positive Motivation bekam ich aus meinem Freundeskreis.

Meinen Eltern möchte ich im lieben Gedenken für ihre uneingeschränkte Unterstützung ganz besonders herzlich danken. Wie auch meine Geschwister gaben sie mir zu jedem Zeitpunkt großen Rückhalt. Ihr Beistand führte ebenso zum Abschluss dieser Arbeit, wie die Zuwendung und das große Verständnis meiner lieben Freundin Tanja.

Zürich, Januar 2003

Michael Burkhardt

## **Feldversuche zur Erfassung des Transportverhaltens von gelösten und partikulären Tracern mittels Multitracing-Technik in einem schluffigen Boden**

Die bodenphysikalische Heterogenität in strukturierten Böden und die Niederschlagsintensität sind zwei der wichtigsten Faktoren für den gelösten und partikulären Transport durch die ungesättigte Bodenzone in das Grund- oder Oberflächenwasser. Zur Identifizierung und Charakterisierung von Transportphänomenen wurde ein Multitracing-Verfahren mit dem Herbizid Isoproturon, dem Wassertracer Bromid, dem Farbtracer Brilliant Blue (BB) sowie 1 und 10  $\mu\text{m}$  großen Mikrosphären (MS) gewählt. Auf einem schluffigen Boden sind acht Beregnungsversuche auf Plots mit jeweils 2  $\text{m}^2$  Fläche durchgeführt worden, auf denen die Bearbeitungstiefe und die Beregnungsintensität variiert wurden. Zur Simulation des partikulären Transports wurden MS erstmals auf feldnaher Skala getestet. Vier Plots wurden direkt nach der Beregnung aufgedeckt und die vier anderen nach einem Witterungseinfluss von 90 d. Nach Versuchsende wurden auf jedem Plot horizontale Profilschnitte in 5 und 10 cm Abständen präpariert und für die digitale Bildanalyse fotografiert. Aus jeder Tiefe sind Bodenproben zur Analyse der applizierten Substanzen und Bestimmung weiterer bodenchemischer Parameter sowie ungestört gelagerte Proben für bodenphysikalische Analysen entnommen worden. Für die Analyse von Bromid und Isoproturon sind je Tiefe 15 Bodenproben, für die MS 50 Proben ausgewählt worden. Die Quantifizierung der MS erfolgte mittels Fluoreszenz-Mikroskop und digitaler Bildanalyse. Die photometrisch bestimmten BB-Konzentrationen wurden auf zwei Plots für jede Tiefe mit dem Farbspektrum der digitalisierten Farbverteilungsbilder mit zwei Polynomen 2. Ordnung korreliert. Zur weiteren Gewinnung von räumlich hochaufgelösten Konzentrationsverteilungen wurden die Funktionen auf die anderen Plots übertragen. Die vergleichbaren Wiederfindungen für BB auf 1  $\text{m}^2$  Fläche und in 15 Proben ließen auf eine repräsentative Beprobung schließen. Basierend auf Konzentrationsprofilen und der Momentenanalyse wurde das Transportverhalten der Substanzen miteinander verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die tiefgründigere Bodenbearbeitung zu einer größeren Verlagerung des Massenschwerpunktes und reduziertem präferentiellen Transport führte. Die Konzentrationsprofile und Farbbedeckung ergaben für alle Tracer eine präferentielle Transportdistanz bis 120 cm Tiefe, wenn direkt nach der Applikation eine Infiltration mit  $6,7 \text{ mm h}^{-1}$  folgte. Aus den Ergebnissen für die gelösten und partikulären Tracer war zu schließen, dass diese unabhängig von ihren physikochemischen Eigenschaften präferentiell verlagert wurden. Nur der Massenschwerpunkt wurde durch die substanzspezifischen Merkmale beeinflusst. Die effektive Retardation von BB lag direkt nach der Beregnung bei 2 und nach 90 Tagen bei 4, von den MS auf allen Plots zwischen 1 und 7. Für Bromid wurde zwischen dem Massenschwerpunkt und der maximalen Transportdistanz ein konstantes Verhältnis von 0,2 gefunden. Die Konzentrationsprofile von Bromid konnten mit Ausnahme des präferentiellen Vorseilens durch die Konvektions-Dispersions-Gleichung am besten gefittet werden. Darauf basierend wurden die Transportparameter berechnet. Eine möglicherweise bedeutende Randbedingung für präferentiellen Fluss ist eine verschlammte Bodenoberfläche nach hohen Beregnungs- oder Niederschlagsintensitäten, auf der Wasser ohne Überschreiten der Infiltrationskapazität heterogen infiltriert. Auf diesen Oberflächen wurden immer die höchsten MS-Gehalte bestimmt. Der Witterungsverlauf erschloss keine neuen präferentiellen Fließwege, erhöhte aber die Transportdistanz in den bereits erschlossenen Fließwegen. Die Farbverteilungen und das lokale Stauwasser auf der Pflugsohle deuteten auf präferentiellen Fluss im teilgesättigten Boden hin. Darüber hinaus zeigte die Farbverteilung, dass ab 70 cm Tiefe nur noch einzelne Regenwurmgänge am präferentiellen Transport beteiligt waren.



### **Field studies for describing the transport behaviour of dissolved and particulate tracers in a silty soil using a multitracing-technique**

The spatial variability of physical properties in structured soils and the precipitation rate are two important factors that determine the transport behaviour of dissolved and particulate substances through the vadose zone into ground and surface waters. A multitracing-technique was used to identify and characterize the transport phenomena using the herbicide isoproturon, the conservative tracer bromide (Br), the dye tracer Brilliant Blue (BB) and fluorescent microspheres (MS) with 1 and 10  $\mu\text{m}$  diameter. Eight irrigation experiments on plots with an area of 2  $\text{m}^2$  were performed in a silty soil under different tillage and irrigation conditions. MS were used for the first time on field scale to mimic particulate transport. Four plots were excavated directly after irrigation whilst the other four were excavated after an exposure of 90 days to the weather conditions, which were constantly monitored. For each plot, horizontal cross-sections were photographed at intervals between 5 to 10 cm for digital imaging analysis. Disturbed soil samples were taken from all cross-sections to analyse the applied substances and the chemical soil properties. Br and isoproturon concentrations were determined on 15 samples, whereas MS were determined on 50 samples. Furthermore, undisturbed soil cores were used to determine the physical properties. The quantification of the MS was done by fluorescence microscopy and digital imaging. The BB concentrations were determined photometrically and then related to the colour spectra of the digitised photographs using two second-order, polynomial regression functions. These functions were successfully transferred to all plots to get spatially highly resolved concentration patterns of each horizontal cross-section. The representativeness of the sampling strategy based on 15 samples was confirmed by similar recoveries of the dye tracer on 1  $\text{m}^2$ . The transport behaviour of the applied substances were compared by quantifying depth distributions and spatial moment analysis. The results showed that the depth of tillage directly influenced the mean transport distance and the occurrence of preferential flow: deeper tilled soils showed a larger mean transport distance of the tracers and preferential flow was reduced. The dye coverage and the depth distributions indicated that all substances were transported preferentially up to 120 cm depth if an irrigation rate of at least 6.7  $\text{mm h}^{-1}$  followed directly after application. All results for the dissolved and particulate tracers showed, that small quantities of these substances are transported preferentially irrespective of their physico-chemical properties. However, the mean transport distance through the soil matrix is influenced by these properties. The mean effective retardation of BB was about 2 and 4 on the plots excavated 1 day and 90 days, respectively, that of the MS between 1 and 7. A constant ratio of approximately 0.2 was found between the mean transport distance of Br and the maximum distance. The convection-dispersion-equation (CDE) was able to describe the bulk transport of Br with depth. The CDE could not account for the tailing part of the depth distribution probably caused by preferential flow. A possible explanation for the occurrence of preferential flow is that the higher irrigation and precipitation intensity destroy aggregates at the soil surface and water ponded at the surface. This results in a heterogeneous infiltration, although the infiltration capacity of the matrix is not exceeded. The highest concentrations of MS were always determined on these consolidated soil surfaces. The precipitation rates had no influence on the number of preferential flow pathways created, however it directly influenced the transport distance within the existing pathways and the mean transport distance. Dye distribution and zones with local saturation indicated that the plough layer is an important zone, which may induce preferential flow.



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	X
Symbolverzeichnis.....	XII
<b>1 Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie der Wasser- und Stoffdynamik im Boden.....</b>	<b>8</b>
2.1 WASSERBEWEGUNG.....	8
2.2 STOFFTRANSPORT.....	9
2.2.1 Stofftransport in homogenen porösen Medien.....	9
2.2.2 Präferentieller Stofftransport in ungestört gelagerten Böden.....	12
2.2.3 Sorptionsverhalten von Substanzen.....	18
2.3 KOLLOIDE, MIKROSPHÄREN UND PARTIKULÄRER TRANSPORT.....	20
2.3.1 Definition von Bodenkolloiden und Mikrosphären.....	20
2.3.2 Mechanismen für den partikulären Transport im Boden.....	21
2.3.3 Physikochemische Eigenschaften von Mikrosphären.....	22
2.3.4 Transportversuche mit Mikrosphären.....	24
<b>3 Material und Methoden.....</b>	<b>27</b>
3.1 BESCHREIBUNG DES VERSUCHSSTANDORTES.....	27
3.2 VERSUCHSKONZEPTION.....	28
3.2.1 Feldbewirtschaftung.....	29
3.2.2 Applikation.....	30
3.2.3 Bodenwasserhaushalt.....	33
3.2.4 Klimastation.....	35
3.2.5 Bodenprobenahme.....	36
3.3 BODENCHEMISCHE ANALYSEN.....	39
3.4 BODENPHYSIKALISCHE ANALYSEN.....	40
3.4.1 Korngrößenverteilung.....	40
3.4.2 Hydraulische Eigenschaften.....	40
3.5 ANALYSEN DER APPLIZIERTEN SUBSTANZEN.....	41
3.5.1 Bromid (Br <sup>-</sup> ).....	41
3.5.2 Brilliant Blue FCF (BB).....	42
3.5.2.1 Chemische Analyse.....	43
3.5.2.2 Bestimmung des Sorptionsverhaltens.....	44
3.5.2.3 Digitale Bildanalyse.....	45
3.5.3 Mikrosphären (MS).....	49
3.5.3.1 Physikochemische Eigenschaften der Mikrosphären.....	49
3.5.3.2 Fluoreszenz-Mikroskopie und digitale Bildanalyse ..	55
3.5.4 Isoproturon (IPU).....	62
3.6 MOMENTENANALYSE, TRANSPORTPARAMETER UND MAXIMALE TRANSPORTDISTANZ.....	65

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>68</b>
4.1	<b>BODENCHEMISCHE UND -PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN .....</b>	<b>71</b>
4.2	<b>BODENWASSERDYNAMIK.....</b>	<b>74</b>
4.3	<b>TRANSPORTVERHALTEN DER APPLIZIERTEN SUBSTANZEN .....</b>	<b>79</b>
4.3.1	Bromid (Br <sup>-</sup> ) .....	79
4.3.1.1	<i>Konzentrationsprofile .....</i>	<i>80</i>
4.3.1.2	<i>Momentenanalyse .....</i>	<i>83</i>
4.3.1.3	<i>Transportparameter .....</i>	<i>88</i>
4.3.2	Brilliant Blue (BB) .....	91
4.3.2.1	<i>Digitale Bildanalyse .....</i>	<i>92</i>
4.3.2.2	<i>Sorption.....</i>	<i>97</i>
4.3.2.3	<i>Konzentrationsprofile .....</i>	<i>98</i>
4.3.2.4	<i>Konzentrationsprofile für BB und Br<sup>-</sup> .....</i>	<i>101</i>
4.3.2.5	<i>Momentenanalyse .....</i>	<i>102</i>
4.3.3	Mikrosphären (MS) .....	104
4.3.3.1	<i>Konzentrationsprofile .....</i>	<i>105</i>
4.3.3.2	<i>Momentenanalyse .....</i>	<i>109</i>
4.3.3.3	<i>Transportverhalten von MS und BB .....</i>	<i>111</i>
4.3.3.4	<i>Heterogenität in der Infiltration .....</i>	<i>112</i>
4.3.4	Isoproturon (IPU) .....	115
4.3.4.1	<i>Konzentrationsprofile .....</i>	<i>116</i>
4.3.4.2	<i>Momentenanalyse .....</i>	<i>118</i>
4.4	<b>TRANSPORTCHARAKTERISTIKA DER TRACER.....</b>	<b>120</b>
4.5	<b>PRÄFERENTIELLER FLUSS.....</b>	<b>123</b>
4.5.1	Makroporen .....	123
4.5.2	Starkregen .....	126
4.5.3	Pflugsohle.....	127
4.5.4	Übergang vom Makroporen- zum Matrixfluss .....	128
4.5.5	Stoffunspezifisches Transportverhalten .....	129
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen .....</b>	<b>135</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>140</b>
	<b>Appendix A – Voruntersuchungen zu den Mikrosphären .....</b>	<b>149</b>
	<b>Appendix B – Erfassung von Mikrosphären auf ungestörten Bodenoberflächen .....</b>	<b>152</b>
	<b>Appendix C – Bodenchemische und -physikalische Details .....</b>	<b>154</b>
	<b>Appendix D – Ergänzungen zur Stoffverlagerung .....</b>	<b>164</b>
	<b>Appendix E – Digitale Bildanalyse der horizontalen Bodenausschnitte .</b>	<b>167</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Umweltverhalten von applizierten Pflanzenschutzmitteln bzw. Herbiziden in der ungesättigten Bodenzone. Gelöste, kolloidale und kolloidgebundene Phasen treten in Verbindung mit allen Fließphänomenen auf. ....	2
Abbildung 2: Schema zu den wichtigsten Einflussgrößen und Wechselwirkungen zur Auslösung des präferentiellen Stofftransportes. ....	14
Abbildung 3: Schema zu den drei wichtigsten Varianten des präferentiellen Flusses: 1. Fingering Flow, 2. Funneling Flow und 3. Makroporenfluss. ....	14
Abbildung 4: Makroporen- (links) und Matrixfluss (rechts) in der ungesättigten Bodenzone mit der kolloidalen und gelösten Phase (fest, mobil). ....	17
Abbildung 5: Adsorptionsisothermen mit linearem Verlauf sowie nach Freundlich und Langmuir (nichtlinear). ....	19
Abbildung 6: Logarithmische Längenskalen für Porengrößen des Bodens, die mobile Festphase und unterschiedliche Kolloide. Die eingesetzten 1 und 10 $\mu\text{m}$ MS sind farbig markiert. ....	21
Abbildung 7: Schematischer Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht an MS. An der Scherebene zwischen der fest adsorbierten Stern-Schicht mit der Polyacrylsäure (PAA) und der diffusen Schicht (Gouy-Chapman Doppelschicht) liegt das Zeta-Potential $\zeta$ [mV]. ....	24
Abbildung 8: Lage der Versuchsflächen und der ersten vier berechneten Plots. Die Karte beruht auf zwei Ausschnitten der Deutschen Grundkarten Barmen und Engelskirchen, Maßstab 1 : 5000 (DGK 5). ....	28
Abbildung 9: Aufbau der Feldversuchsfläche bzw. Versuchskonzeption. ....	29
Abbildung 10: Berechnung von Plot $L_{g,s}$ mit dem automatischen Sprinkler. ....	32
Abbildung 11: Ansicht eines Messkastens. ....	34
Abbildung 12: Instrumentierung (Kamera mit Stativ, vier Repro-Blitzleuchten) zur fotografischen Erfassung der horizontalen Bodenoberflächen. ....	37
Abbildung 13: Räumliche Anordnung der Probenahmepunkte in einem aufgelegten Raster von 1 m <sup>2</sup> Fläche und die erforderlichen Probenmengen für die Analysen der Substanzen. ....	38
Abbildung 14: Probenvorbereitung von Bromid. ....	42
Abbildung 15: Probenvorbereitung von Brilliant Blue FCF [FORRER 1997]. ....	44

Abbildung 16: Bearbeitungsschema für die digitale Bildanalyse [vgl. FORRER 1997, GIESA 2001].	46
Abbildung 17: RGB- und HSV-Farbräume [RUSS 1995].	47
Abbildung 18: Korrektur der Beleuchtungsinhomogenitäten mittels der Ableitung eines Differenzbildes durch Normierung der Pixelwerte auf einen Helligkeitswert. Im Differenzbild (rechts) zeigen die dunklen Farbflächen geringe und die hellen große Abweichungen vom Sollwert an [vgl. GIESA 2001].	47
Abbildung 19: Größenverteilung der 1 und 10 $\mu\text{m}$ MS.	50
Abbildung 20: Leitfähigkeitstitation zur Bestimmung des Äquivalentpunktes der Mikrosphären.	51
Abbildung 21: 1 $\mu\text{m}$ MS unter dem Raster-Elektronenmikroskop (REM) (links), 10 $\mu\text{m}$ MS und die MS-Oberfläche unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) (mittig und rechts).	52
Abbildung 22: Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Valenzschwingung der Carboxylate ( $1700$ und $1680\text{ cm}^{-1}$ ) (links), die antisymmetrische Schwingung $\nu_{\text{as}}$ ( $1610$ bis $1550\text{ cm}^{-1}$ ) (mittig) und symmetrische Schwingung $\nu_{\text{s}}$ ( $1420$ bis $1300\text{ cm}^{-1}$ ) (rechts).	53
Abbildung 23: Eigenvektoren der a.) $\nu(\text{R}-\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei $1724\text{ cm}^{-1}$ , b.) der $\nu_{\text{as}}(\text{R}-\text{COO}^-)$ -Schwingung bei $1592\text{ cm}^{-1}$ und c.) $\nu_{\text{as}}(\text{R}-\text{COO}^-/\text{K}^+)$ -Schwingung bei $1548\text{ cm}^{-1}$ (jeweils Kohlenwasserstoffketten angehängt).	53
Abbildung 24: FT-IR-Spektren der funktionalisierten 10 $\mu\text{m}$ MS in wässriger Phase...	54
Abbildung 25: FT-IR-Spektren für Brilliant Blue (links) und Oxazin 170 (rechts) in wässriger Lösung mit den substanzspezifischen Wellenlängen.	54
Abbildung 26: Identifizierung der 1 und 10 $\mu\text{m}$ Mikrosphären unter dem Fluoreszenz-Mikroskop durch die Pixelfläche und Form.	56
Abbildung 27: Halo-Ring um eine 1 $\mu\text{m}$ Mikrosphäre unter dem Fluoreszenz-Mikroskop.	56
Abbildung 28: Probenvorbereitung für die Dispergierung der Mikrosphären.	57
Abbildung 29: Verhältnis von wässrigen MS Suspensionen zur $C_M$ , die mittels digitaler Bildanalyse berechnet wurden.	58
Abbildung 30: Die mittleren $C_{MS}$ je Bild im Verhältnis zum Variationskoeffizienten CV. Die Mittelwerte und die Standardabweichung wurden über 20 Bilder je Probe bestimmt.	59

Abbildung 31: Störende Einflüsse bei der Fluoreszenz-Mikroskopie an Bodenproben: 1.) Heuschrecke 2.) Stechmücke 3.) Zellverband mit MS 4./5.) organische Substanz mit MS 6.) 1 und 10 $\mu\text{m}$ MS ohne störenden Einfluss. ....	60
Abbildung 32: MS auf ungestörten Bodenproben der Plotversuche aus 10 cm Tiefe, sichtbar gemacht mit dem Raster-Elektronenmikroskop (REM). Zu sehen ist eine einzelne 10 $\mu\text{m}$ MS direkt nach der Applikation (links), und 1 und 10 $\mu\text{m}$ MS in hoher Dichte nach 90 Tagen (rechts). ....	61
Abbildung 33: Nematoden-Eier auf ungestörten Bodenproben zeigten eine morphologische Ähnlichkeit zu den 1 $\mu\text{m}$ großen MS und waren von annähernd gleicher Größe (REM). ....	62
Abbildung 34: Abbauwege bzw. Metabolite von Isoproturon [vgl. RÖNNEFAHRT 1996]. .....	63
Abbildung 35: Extraktion bzw. Probenvorbereitung von Isoproturon [vgl. RÖNNEFAHRT 1996]. ....	64
Abbildung 36: Präparierte Bodenprofile für alle Plots nach Versuchsende. Die Fotos sind einheitlich tiefenskaliert. ....	69
Abbildung 37: Bodenchemische (Corg, pH, $\text{KAK}_{\text{eff}}$ ) und bodenphysikalische Parameter (Korngrößenverteilung, Lagerungsdichte $\rho_b$ ) der Plots. ....	71
Abbildung 38: Kleinskalige Heterogenität des Bodens in einer ungestörten Bodenprobe von Plot $L_{p,w}$ aus 20 cm Tiefe (REM-Aufnahme). ....	72
Abbildung 39: Logarithmierte gesättigte Wasserleitfähigkeit $K_f$ [ $\text{cm h}^{-1}$ ] für alle Plots (links), die vier Plots der Frühjahr/Sommervariante (Mitte) und Herbst/Wintervariante (rechts). Die Bearbeitungsunterschiede für die zwei Varianten wurden mit horizontalen Linien eingezeichnet. ....	73
Abbildung 40: Verlauf der volumetrischen Wassergehalte $\theta$ über die Tiefe auf den Plots $S_{p,w}$ (12 mm/6 h) und $L_{p,w}$ (42 mm/6 h). Dargestellt sind die $\theta$ zum Zeitpunkt 0, 3, 6 und 24 h. ....	75
Abbildung 41: Verteilung des Niederschlags, der potentiellen Verdunstung und der linear interpolierte Verlauf der Wasserspannung für die erste Versuchsvariante auf Plot $L_{g,s}$ (18. April bis 18. Juni 2000). ....	76
Abbildung 42: Verteilung des Niederschlags, der potentiellen Verdunstung und der linear interpolierte Verlauf der Wasserspannung für die zweite Versuchsvariante auf Plot $L_{p,w}$ (27. Oktober 2000 bis 25. Januar 2001). ....	77

Abbildung 43: Volumetrische Wassergehalte auf der ersten Versuchsvariante (Plot $L_{g,s}$ ) vom Frühjahr/Sommer 2000 (oben) und der zweiten (Plot $L_{p,w}$ ) vom Herbst/Winter 2000/2001. ....	78
Abbildung 44: Mittlere Konzentrationsprofile von $C_{Br-}$ mit Standardabweichung. Je Tiefe sind 15 systematisch entnommene Proben berücksichtigt worden. An den Tiefenachsen wurde der Massenschwerpunkt $\mu_M$ markiert. Für Plot $S_{p,0}$ und $L_{p,0}$ sind ergänzend die Wassergehaltsprofile während der Beregnung angegeben. ....	81
Abbildung 45: Berechnete Wiederfindungen $R$ von $C_{Br-}$ für die acht Plots auf Grundlage der 15 Probenahmesäulen. Die Skalierung reicht von 40 bis 230 %. ....	85
Abbildung 46: Massenschwerpunkt $\mu_M$ (jeweils oben) und maximale Transportdistanz $z_{max}$ für 15 Probenahmesäulen der Plots $S_{p,0}/S_{p,w}$ mit 12 mm und $L_{p,0}/L_{p,w}$ mit 42 mm Applikationsmenge. Die dargestellten Größen sind gleich skaliert, so dass einheitliche Legenden vorliegen. ....	86
Abbildung 47: Korrelation zwischen der maximalen Transportdistanz $z_{max}$ und dem Massenschwerpunkt $\mu_M$ (1. Moment) für $C_{Br-}$ auf allen Plots. ....	87
Abbildung 48: Optimierte Kurvenanpassung mit der CDE (CXTFIT) und auf Basis der Momentenanalyse am $C_{Br-}$ -Konzentrationsprofil von Plot $L_{p,0}$ . ....	89
Abbildung 49: Kurvenanpassung mittels CDE an den mittleren $C_{Br-}$ -Konzentrationsprofilen der Plots $L_{g,0}/S_{p,w}/L_{p,0}/L_{p,w}$ . Der Wassergehalt $\theta$ ist mit gefittet worden. ....	90
Abbildung 50: Strukturheterogenitäten auf Plot $L_{g,0}$ in 15 cm Tiefe, die mit der BB-Verteilung visualisiert wurden. Die Bilder 2 bis 4 sind jeweils Bildausschnitte der vorhergehenden Bilder. ....	92
Abbildung 51: Vier Plotoberflächen unmittelbar nach der Beregnung (oben) und Detailfoto der verschlammten Bodenoberfläche von Plot $L_{g,0}$ nach 40 mm Beregnung (rechts). ....	94
Abbildung 52: Die erste Regressionsrechnung führte zur unmittelbaren Schätzung der $\log_{10}C'_{BB}$ . Für die Plots $L_{g,0}/L_{g,s}/S_{p,w}/L_{p,w}$ ergab die zweite Regressionrechnung nachgeschätzte $\log_{10}C''_{BB}$ . ....	96
Abbildung 53: Kinetik der Adsorption von Brilliant Blue bei Bodenproben aus dem Ap-Horizont (a.) sowie Adsorptionsisotherme für Brilliant Blue bei Bodenproben aus dem Ap- und Bt-Horizont einer Parabraunerde aus Löss (b.). ....	97
Abbildung 54: Brilliant Blue-Farbbedeckungsgrad und Konzentrationsverteilung für die Plots $S_{p,0}/S_{p,w}$ mit 10 mm Beregnung. An der Tiefenachse sind die Massenschwerpunkte $\mu_M$ markiert. ....	99

Abbildung 55: Brilliant Blue-Farbbedeckungsgrad und Konzentrationsverteilung für die Plots $L_{g,0}/L_{g,s}/L_{p,0}/L_{p,w}$ mit 40 mm Beregnung. An der Tiefenachse sind die Massenschwerpunkte $\mu_M$ markiert. ....	100
Abbildung 56: Konzentrationsprofile von $C'_{BB}/C''_{BB}$ und $C_{Br-}$ für die 15 Probenahmesäulen. Die $C_{Br-}$ wurden laboranalytisch gemessen, die $C'_{BB}/C''_{BB}$ für die gleichen Koordinaten geschätzt.....	102
Abbildung 57: Konzentrationsprofile der mittleren $C_{MS}$ (50 Proben je Tiefe) und Standardabweichung für Plot $S_{g,0}/S_{g,s}$ nach 10 mm/6 h. Dargestellt sind die $\mu_M$ an der Tiefenachse.....	106
Abbildung 58: Konzentrationsprofile der mittleren $C_{MS}$ (50 Proben je Tiefe) mit der Standardabweichung auf vier Plots mit 40 mm/6 h Beregnungsmenge. Dargestellt sind die $\mu_M$ an der Tiefenachse.....	107
Abbildung 59: Tiefenprofil zum Variationskoeffizient CV der $1 \mu m$ $C_{MS}$ auf sechs Plots. Berechnungsgrundlage sind die 50 Proben je Tiefe.....	109
Abbildung 60: Farbverteilung von Brilliant Blue auf einer 10 x 10 cm großen Fläche in 10 cm Tiefe auf Plot $L_{p,0}$ unmittelbar nach der Beregnung sowie Zahl der $1 \mu m$ großen MS an drei Probenahmestellen auf dieser Fläche. ....	111
Abbildung 61: Die linear interpolierten MS-Konzentrationen (links; rot: maximale Konzentration, grün: mittlere Konzentration) und Brilliant Blue-Farbverteilungsbilder (rechts) für Horizontalschnitte von $1 m^2$ Fläche aus 5, 25 und 60 cm Tiefe.....	112
Abbildung 62: Brilliant Blue-Farbverteilungsbild (oben) und die linear interpolierten MS-Konzentrationen (unten) für Horizontalschnitte von $1 m^2$ Fläche von der Bodenoberfläche des Plots $L_{p,0}$ .....	113
Abbildung 63: Mittlere Konzentrationsprofile für $C_{IPU} [mg kg^{-1}]$ auf drei Plots (oben links) und die Konzentrationsprofile für jeweils 15 Probenahmesäulen.....	117
Abbildung 64: Konzentrationsprofile zu den mittleren $C'_{BB}/C''_{BB}$ , $C_{Br-}$ und $C_{MS}$ für die Plots mit 42 (Br-) bzw. 40 mm (BB, MS) Beregnungsmenge.....	121
Abbildung 65: Pflughorizont auf Plot $L_{p,0}$ unmittelbar nach der Beregnung mit der Pflugsohle im Übergangsbereich zum ungestörten Unterboden (Bt-Horizont). .	124
Abbildung 66: Gefärbter Regenwurmgang im Querschnitt auf Plot $L_{g,0}$ in 100 cm Tiefe unmittelbar nach der Beregnung. ....	124

Abbildung 67: Für die Plots $S_{p,w}/L_{p,w}$ sind gemessene $\log_{10}C_{Br}$ - vs. $\log_{10}C_{BB}$ insgesamt (a.) und mit dem tiefspezifischen Korrelationskoeffizienten (b.) dargestellt. Für Plot $L_{p,0}$ sind die gemessenen $\log_{10}C_{MS}$ und geschätzten $\log_{10}C'_{BB}$ entsprechend gegenübergestellt (c., d.).....	132
Abbildung 68: Melamin. ....	149
Abbildung 69: Verfahrensschritt zur Aushärtung von Melaminharz (MF). ....	149
Abbildung 70: Verschlämmte Oberflächen von ungestörten Bodenproben aus dem Ap-Horizont mit einem Durchmesser von 60 mm, die nach der Applikation mit der MDD-Technik aufgenommen wurden.....	153
Abbildung 71: Tiefenprofile für den pH-Wert der zwei Versuchsvarianten (links und mittig) und die kumulierte effektive Kationenaustauschkapazität ( $KAK_{eff}$ ) für Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium für alle Plots (rechts). ....	155
Abbildung 72: Mittlere Anteile an basischen Kationen für die acht Versuchsflächen. ....	156
Abbildung 73: Tiefenprofile für das C/N-Verhältnis von sämtlichen Plots (links) und aufgeteilt nach beiden Versuchsvarianten (mittig und rechts).....	157
Abbildung 74: Tiefenprofil der Korngrößenverteilung für die acht Plots einschließlich der Standardabweichung.....	158
Abbildung 75: Tiefenprofile für die Lagerungsdichte $\rho_b$ von Plot $L_{p,w}$ (links), von den vier Plots der Frühjahrs/ Sommervariante (Mitte) und der Herbst/Wintervariante (rechts). Die Bearbeitungstiefen sind mit horizontalen Linien angedeutet. ....	159
Abbildung 76: Uni-/bimodale pF-Kurven (links) und hydraulische Leitfähigkeitsfunktion (rechts) für den Oberboden. Unten ist die angepasste Wasserspannungskurve für die im Feld gemessenen täglichen Wassergehalte (TDR) und Wasserspannungen (Tensiometer) dargestellt.....	160
Abbildung 77: Uni-/bimodale pF-Kurve (links) und hydraulische Leitfähigkeitsfunktion (rechts) für den Unterboden. Obwohl die Daten die bimodale Kurvenanpassung nicht zulassen, ist dieser zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Oberboden dargestellt [vgl. SCHMIDT-EISENLOHR 2001]. ....	161
Abbildung 78: Logarithmierte gemessene und invers optimierte hydraulische Leitfähigkeit $K_f$ für vier Probenahmetiefen (40, 60, 80, 100 cm). Die gemessenen $K_f$ resultieren aus der pF-Methode, die gefitteten aus der Verdunstungsmethode [SCHMIDT-EISENLOHR 2001]. ....	162
Abbildung 79: Konzentrationsprofile von 15 $C_{Br}$ -Probenahmesäulen der Plots $S_{g,0}/S_{g,s}/S_{p,0}/S_{p,w}$ nach 10 mm Beregnung. Die durchgezogenen Linien (rot) geben die mittleren Massenschwerpunkte an. ....	164

Abbildung 80: Konzentrationsprofile von 15  $C_{Br}$ -Säulen der Plots  $L_{g,0}/L_{g,s}/L_{p,0}/L_{p,w}$  nach 40 mm Beregnung. Die durchgezogenen Linien (rot) geben die mittleren Massenschwerpunkte an..... 165

Abbildung 81: Linear interpolierte Massenschwerpunkte  $\mu_M$  (jeweils oben) und maximale Transportdistanzen  $z_{max}$  in jeweils 15  $C_{Br}$ -Probenahmesäulen für die Plots  $S_{g,0}/S_{g,s}$  mit 10 mm und  $L_{g,0}/L_{g,s}$  mit 40 mm Beregnungsmenge. Die dargestellten Größen sind gleich skaliert, so dass einheitliche Legenden angelegt wurden..... 166

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften von natürlichen Kolloiden und synthetischen MS.....	25
Tabelle 2: Zeitliche Abfolge der Applikation und Probenahme. ....	30
Tabelle 3: Applizierte Stoffmengen für jede Plotfläche.....	31
Tabelle 4: Applizierte Konzentrationen [L] und Gesamtmengen [m <sup>2</sup> ] für die MS und BB. ....	31
Tabelle 5: Stoffeigenschaften von Brilliant Blue FCF [Flury & Flühler 1994].....	43
Tabelle 6: Ausgewählte Merkmale der applizierten MS.....	50
Tabelle 7: Verhältnisse zwischen Filterfläche und der für die Quantifizierung erfassten Bildfläche bei der digitalen Bilderfassung.....	58
Tabelle 8: Stoffeigenschaften von Isoproturon [JOHNSON ET AL. 1996, RÖNNEFAHRT 1996, BÄRLUND 1998]. ....	62
Tabelle 9: Spezifikationen zur Messanalytik von Isoproturon mittels HPLC-UV. ....	65
Tabelle 10: Pedogene Charakterisierung der Bodenprofile [AG BODEN 1996]. ....	70
Tabelle 11: Momentenanalyse für die $C_{Br-}$ in den 15 Probenahmesäulen.....	84
Tabelle 12: Transportparameter aus der Momentenanalyse für $C_{Br-}$ in 15 Probenahmesäulen. Die Parameter wurden auf die bekannte oder abgeschätzte Infiltrationsmenge (mm <sup>-1</sup> ) bezogen. ....	88
Tabelle 13: Invers bestimmte Transportparameter der CDE und berechnete Transportparameter aus der Momentenanalyse für die gemittelten 15 Säulen mit jeweils größtem $r$ . ....	91
Tabelle 14: Momentenanalyse der geschätzten BB-Gehalte für die Plots und die 15 Probenahmesäulen (grau). ....	103
Tabelle 15: Momentenanalyse für die 1 µm $C_{MS}$ auf Grundlage von 50 Probenahmepunkten.....	110
Tabelle 16: MS-Konzentrationsverhältnis zwischen den je 50 beprobten Aggregaten und Senken auf 1 m <sup>2</sup> Bodenoberfläche für die 1 und 10 µm MS auf sechs Plots. ....	114
Tabelle 17: Momentenanalyse für die mittleren $C_{IPU}$ aus 15 Probenahmesäulen.....	119
Tabelle 18: Maximale Transportdistanz $z_{max}$ für alle ausgewerteten Substanzen bzw. Plots. ....	130

Tabelle 19: Arithmetische Mittelwerte  $\mu$  und Variationskoeffizienten CV für die hydraulischen Eigenschaften der Bt- und Bv-Horizonte in drei Plots. Die Ergebnisse aus Bv1 und Bv2 werden als Bv zusammengefasst [vgl. Schmidt-Eisenlohr 2001]. ..... 163

## Symbolverzeichnis

Symbol	Dimension	Einheit	Bedeutung
$a$	L	cm	Luft Eintrittswert
$a_o$	$LT^{-1}$	$cm\ h^{-1}$	Elektrophoretische Mobilität
$\beta$	L	$\mu m, cm$	Partikelausschlussgröße
$\gamma$	$LM^{-1}$	$kPa\ ^\circ C^{-1}$	Psychrometerkonstante
$c$	$LT^{-1}$	$cm\ ms^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit
$C$	$ML^{-3}$	$kg\ m^{-3}$	Konzentration eines Stoffes in wässriger Phase
$C_{0,5}$	$ML^{-3}$	$kg\ m^{-3}$	Halbwertskonzentration eines Stoffes
$C_{BB}$	$ML^{-3}$	$kg\ m^{-3}$	Konzentration von Brilliant Blue im Boden
$C'_{BB}$	$ML^{-3}$	$kg\ m^{-3}$	Geschätzte Gesamtkonzentration von Brilliant Blue im Boden auf Grundlage der ersten Regressionrechnung
$C''_{BB}$	$ML^{-3}$	$kg\ m^{-3}$	Geschätzte Gesamtkonzentration von Brilliant Blue im Boden auf Grundlage der zweiten Regressionrechnung
$C_{Br-}$	$ML^{-3}$	$kg\ m^{-3}$	Konzentration von Bromid im Boden
$C_{IPU}$	$ML^{-3}$	$kg\ m^{-3}$	Konzentration von Isoproturon im Boden
$C_M$	$ML^{-3}$	$P_M\ m^3$	Partikelzahl der Mikrosphären in Suspension
$C_{MS}$	$ML^{-3}$	$P_M\ m^{-3}$	Partikelzahl der Mikrosphären im Boden
$C_{MW}$	$ML^{-3}$	$mg\ L^{-1}$	Konzentration der Mikrosphären in Suspension
$C_T$	$ML^{-3}$	$kg\ m^{-3}$	Totale Konzentration im Boden (volumetrische Konz.)
$C_{org}$	$ML^{-3}$	$mg\ g^{-3}$	organischer Kohlenstoff im Boden
$CV$	-	-	Variationskoeffizient
$\Delta$	-	-	Absolute Differenz zwischen zwei Zuständen
$\lambda_{eff}$	L	m	Effektive Dispersivität
$d$	$T^{-1}$	d	Tag (day)
$d$	L	cm	Durchmesser
$d_m$	L	$\mu m, cm$	Kritischer Porenradius für die Filtration
$d_p$	L	$\mu m, cm$	Partikeldurchmesser
$D$	$L^2T^{-1}$	$cm^2\ mm^{-1}$	Dispersionskoeffizient
$D_{eff}$	$L^2T^{-1}$	$cm^2\ h^{-1}$	effektiver Dispersionskoeffizient
$D_{hD}$	$L^2T^{-1}$	$cm^2\ h^{-1}$	Hydrodynamischer Diffusionskoeffizient
$D_{mD}$	$L^2T^{-1}$	$cm^2\ h^{-1}$	Diffusionskoeffizient
DT50	T	d	Halbwertszeit
ET <sub>0</sub>	$LT^{-1}$	$mm\ d^{-1}$	Referenz-Evapotranspiration
$\xi$	C	mV	Zeta-Potential oder elektrokinetisches Potential
$G$	$EL^{-2}$	$W\ m^{-2}$	Bodenwärmestrom
Gok	L	cm, m	Geländeoberkante, Bodenoberfläche
$h$	L	cm	Druckhöhe der Bodenmatrix
$H$	L	cm	Gesamtpotential
HSV	-	-	Farbschema: Hue-Saturation-Value
$\theta$	$L^3L^{-3}$	$cm^3\ cm^{-3}$	Volumetrischer Wassergehalt
$\theta_{im}$	$L^3L^{-3}$	$cm^3\ cm^{-3}$	Volumetrischer Wassergehalt im immobilen Bereich
$\theta_m$	$L^3L^{-3}$	$cm^3\ cm^{-3}$	Volumetrischer Wassergehalt im mobilen Bereich
$\theta_r$	$L^3L^{-3}$	$cm^3\ cm^{-3}$	Residualer volumetrischer Wassergehalt
$\theta_s$	$L^3L^{-3}$	$cm^3\ cm^{-3}$	Gesättigter volumetrischer Wassergehalt
$\Phi$	C	mV	Oberflächenladung der Partikel
$I$	L	mm	Berechnungsmenge, Infiltrationsmenge
$J_{hD}$	$LT^{-1}$	$cm\ h^{-1}$	Hydrodynamische Dispersion
$J_K$	$LT^{-1}$	$cm\ h^{-1}$	Konvektion
$J_{mD}$	$LT^{-1}$	$cm\ h^{-1}$	Molekulare Diffusion
$J_w$	$LT^{-1}$	$cm\ h^{-1}$	Wasserfluss
$Ka$	-	-	Scheinbare Dielektrizitätszahl
$K_D$	$L^3M^{-1}$	$L\ kg^{-1}$	Verteilungskoeffizient
$K_f$	$LT^{-1}$	$m\ s^{-1}$	Gesättigte hydraulische Leitfähigkeit inkl. Makroporen
$K_f^*$	$LT^{-1}$	$m\ s^{-1}$	Gesättigte hydraulische Leitfähigkeit der Bodenmatrix (Matrixfluss)

$K_F$	$L^3M^{-1}$	$m^3 kg^{-1}$	Gleichgewichtskonstante (nach Freundlich)
$K(h)$	$LT^{-1}$	$m s^{-1}$	Hydraulische Leitfähigkeitsfunktion
$K_O$	-	-	Konstante für biologischen Abbau
$K_{OC}$	$L^3M^{-1}$	$m^3 kg^{-1}$	Verteilungskoeffizient normiert auf den Anteil Corg
$L$	$L$	cm, m	Länge
$\mu$	-	cm, $m^3 kg^{-1}$	Arithmetisches Mittel
$\mu_M$	$L$	cm	1. Moment, Massenschwerpunkt
$m$	-	-	Formparameter der van Genuchten Funktion
min	$T$	min	Minute(n)
$M_{app}$	$ML^{-2}$	$kg m^{-2}$	Applizierte Stoffmasse
$M_0$	-	%	Wiedergefundene Masse, 0. Moment
$n$	-	-	Formparameter der van Genuchten Funktion
$n$	-	-	Stoffkonstante
$N$	-	-	Teilchenzahl
n.b.	-	-	nicht bestimmbar (oberhalb der Nachweisgrenze, aber unterhalb der Bestimmungsgrenze)
n.n.	-	-	nicht nachweisbar (kleiner als Nachweisgrenze)
$\rho$	$ML^{-3}$	$kg m^{-3}$	Dichte der Mikrosphären
$P_M$	-	-	Partikel- oder Mikrosphärenanzahl
$q$	$LT^{-1}$	$m s^{-1}$	Wasserflussdichte im Boden
$\rho_b$	$ML^{-3}$	$kg m^{-3}$	Lagerungsdichte des Bodens
$r$	-	-	Korrelationskoeffizient
$R$	-	-	Relative Wiederfindung
$R_{eff}$	-	-	Effektive Retardation
$R_n$	$EL^{-2}$	$W m^{-2}$	Nettostrahlung
$\sigma$	-	-	Standardabweichung
$\sigma^2$	$L^2$	$cm^2$	2. zentrales Moment, Varianz
$S$	$MM^{-1}$	$kg kg^{-1}$	Konzentration des adsorbierten Stoffes im Boden
$S_{max}$	$MM^{-1}$	$kg kg^{-1}$	Sorptionsmaximum
$\tau$	-	-	Tortuosität
$t$	$T$	ns, min, h	Zeit
$T$	$M^{-1}$	$^{\circ}C$	Temperatur
$U_2$	$LT^{-1}$	$m s^{-1}$	Windgeschwindigkeit in 2 m Höhe
$v$	$LT^{-1}$	$cm h^{-1}$	Mittlere Porenwassergeschwindigkeit
$V$	-	-	Value-Wert, Helligkeitswert
$V_{Bj}$	-	-	Helligkeitswert in jedem Pixel des Bildes
$v(C=O)$	$L^{-1}$	cm	Valenzschwingung von Carbonsäure
$v_{as}(COO)$	$L^{-1}$	cm	Antisymmetrische Valenzschwingung von Carbonsäure
$v_{eff}$	$LT^{-1}$	$cm h^{-1}$	Mittlere effektive Porenwassergeschwindigkeit
$V_P$	-	-	Helligkeitswert auf der Graupappe
$V_{Pj}$	-	-	Helligkeitswert in jedem Pixel der Graupappe
$v_s(COO)$	$L^{-1}$	cm	Symmetrische Valenzschwingung von Carbonsäure
$\psi_h$	$L$	cm	Wasserspannung
$\psi_m$	$L$	cm	Matrixpotential
$x$	$L$	cm, m	Raumkoordinate
$z$	$L$	cm, m	Raumkoordinate, Tiefe
$z_{max}$	$L$	cm	Maximale Transportdistanz



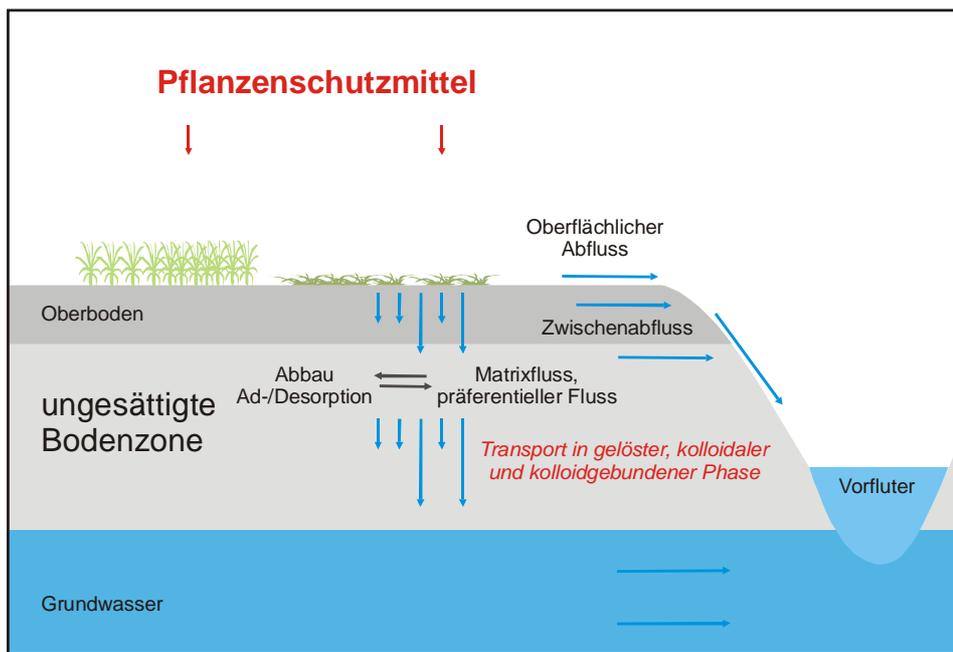
# 1 Einleitung und Zielsetzung

Herbizide werden zur Sicherung der Nahrungsmittelproduktion eingesetzt. Sie sind in einer intensiv ausgerichteten Landwirtschaft derzeit fast unerlässlich. Der Grund dafür ist in dem Konkurrenzverhalten zwischen den Kulturpflanzen und Unkräutern (zweikeimblättrig) bzw. Ungräsern (einkeimblättrig) um ein limitiertes Angebot von Wasser, Licht, Nährstoffen und Lebensraum zu sehen: Unkräuter und -gräser können in nicht unerheblichem Maße die Flächenerträge verringern. Die Gruppe der Herbizide setzt sich aus Wirkstoffen zusammen, die auf eine effiziente Kontrolle der Unkräuter und Ungräser ausgerichtet sind.

Die Herbizide stellen unter den Pflanzenschutzmitteln (PSM) mengenmäßig die größte Wirkstoffgruppe dar. Auf den in der Bundesrepublik Deutschland ackerbaulich genutzten Flächen von etwa 10 Mio. Hektar Boden kamen z.B. 1994 etwa 14.800 t Herbizide zur Anwendung [UMWELTBUNDESAMT 2001]. Die durchschnittliche Auftragsmenge lag bei 2-5 kg ha<sup>-1</sup>.

Vor der Zulassung durch die Behörden (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) werden Herbizide einer mehrstufigen Prüfung unterzogen, damit schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier und auf das Grundwasser a priori ausgeschlossen sind [§ 15 PFLANZENSCHUTZGESETZ (PflSchG) 1998]. In der ersten Stufe werden wichtige Stoffparameter aufgenommen (z.B. mit Hilfe von Batch- und Säulenversuchen), in der zweiten modellgestützte Szenarien gerechnet und in der dritten Lysimeterversuche durchgeführt. Wesentliches Ziel der Untersuchungen zum Transportverhalten ist die Einhaltung der Trinkwassergrenzwerte von 0,1 µg L<sup>-1</sup> für einen Wirkstoff und 0,5 µg L<sup>-1</sup> für die Summe aller Wirkstoffe [BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT 2001, KLOSE & KRATZ 2001, TRINKWASSERVERORDNUNG 2001].

Dennoch werden die Herbizide unter bestimmten Umweltbedingungen vom eigentlichen Aufbringungsort durch Witterungseinflüsse, in der Regel Niederschlagsereignisse, gelöst und in den Boden transportiert (Abbildung 1) [ADERHOLD & NORDMEYER 1993, FLURY 1996, POGGI-VARALDO 1999]. Die verantwortlichen Eintrittspfade lassen sich jedoch in den wenigsten Fällen rückwirkend rekonstruieren. Im Boden erfolgen der Transport in die Pflanze, die Adsorption an Bodenbestandteile und der biologische sowie chemische Abbau. Neben den erwünschten Prozessen der Wirkung auf die Zielpflanzen und des anschließenden raschen Abbaus können Herbizide im Boden akkumulieren oder aus der Wurzelzone in das Grundwasser verlagert werden. Zahlreiche Herbizide wurden deshalb in Oberflächengewässern oder im Uferfiltrat festgestellt, insbesondere zu den Hauptaufbringungszeiten im Frühjahr/Herbst und in Abhängigkeit von Starkregenereignissen [LUA NRW 1996]. Festgestellt wurde, dass ca. 30 % aller Analyseergebnisse als kritisch einzustufen waren, weil sie oberhalb des Grenzwertes von 0,1 µg L<sup>-1</sup> lagen [UMWELTBUNDESAMT 1995].



**Abbildung 1: Umweltverhalten von applizierten Pflanzenschutzmitteln bzw. Herbiziden in der ungesättigten Bodenzone. Gelöste, kolloidale und kolloidgebundene Phasen treten in Verbindung mit allen Fließphänomenen auf.**

Insbesondere zum Schutz des Grundwassers werden intensive Anstrengungen unternommen, denn in der Bundesrepublik Deutschland wird der überwiegende Teil des Trinkwassers aus Grundwasservorkommen gefördert. Nur mit einem umfangreichen Schutzkonzept ist auch langfristig die Versorgung der Bevölkerung mit qualitativ einwandfreiem Wasser gesichert. Mit der Wasserrahmenrichtlinie (RICHTLINIE 2000/60/EG) soll nicht nur ein guter Zustand des Grundwassers erhalten, sondern eine Umkehr von Trends zur Zunahme von Schadstoffgehalten erreicht werden [KLOSE & KRATZ 2001]. Dazu wurde eine Liste „prioritärer“ Stoffe - z.B. Isoproturon (IPU) – mit dem Ziel erstellt (Art. 16, RICHTLINIE 2000/60/EG), deren Einträge zu minimieren. Weiterhin sollen Bewirtschaftungsmaßnahmen dem angestrebten vorsorgeorientierten Bodenschutz untergeordnet werden, damit sich bewirtschaftungsbedingte „schädliche“ Bodenveränderungen in Umfang und Art reduzieren und möglichst unbelastete Nahrungsmittel erzeugt werden [UMWELTBUNDESAMT 2001].

Anwendungsbeschränkungen oder -verbote für Herbizide können im Rahmen eines vorsorgenden Schutzes von Grund- und Oberflächenwasser erlassen werden. Beispielsweise ist IPU in der Bundesrepublik Deutschland mit zahlreichen Anwendungsverböten belegt worden (vgl. § 6 und 7 PflSchG) [BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT 2001]. Zum Schutze des Grundwassers ist die Anwendung auf Böden aus Sand, schwach schluffigem Sand und schwach tonigem Sand mit einem Gehalt an organischer Substanz (Corg) von <1 % und tonigen Böden mit ≥30 % Tonge-

halt nicht erlaubt [BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT 2001; NG408, NG409, NG410, NG411, NW601]. Gleiches gilt für gedränte Flächen zwischen dem 1. März und 1. Juni. Damit Oberflächengewässer vor dem oberflächlichen Eintrag geschützt sind, ist ein Abstand zwischen behandelten Flächen zu Oberflächengewässern von mindestens 20 m einzuhalten.

Dass zum Schutze des Trinkwassers nicht nur die gelösten Substanzen betrachtet werden dürfen, ist z.B. von MAWDSLEY ET AL. [1995] aufgezeigt worden und schlägt sich darüber hinaus in der Festlegung der Wasserschutzgebietszone II nieder. Die Ausweisung des „50 Tage-Umkreises“ um die Entnahmestelle beruht auf der Annahme, dass eingetragene, unerwünschte Mikroorganismen über größere Distanzen transportiert werden können und innerhalb von 50 Tagen absterben und dann keine hygienische Gefährdung mehr darstellen [TRINKWASSERVERORDNUNG 1991]. Wird der Ansatz auf mineralische Kolloide übertragen und dabei gleichfalls der partikelgebundene Transport von PSM (Co-Transport) berücksichtigt, ist neben der Grundwassergefährdung durch unerwünschte gelöste Substanzen auch der kolloidale Transport in den Blickpunkt von Untersuchungen zu rücken.

Einer Kontamination des Oberflächen-, Grund- bzw. Trinkwassers kann nur dann effizient begegnet werden, wenn genauere Kenntnisse über den dreidimensionalen Wasser- und Stofftransport im Boden vorliegen [GHODRATI & JURY 1990]. Grundlage einer Gefährdungsabschätzung sind dafür die Abbau- und Rückhaltungswirkung der wasserungesättigten Bodenzone, die von der Bodenoberfläche bis zum Grundwasser reicht (Abbildung 1). In diesem Bereich des Bodens können neben Adsorption, Umwandlung und Filterung von Stoffen auch Desorption und Mobilisation stattfinden [POGGI-VARALDO 1999]. Die schlagspezifische Bewirtschaftung und die Bodenvariabilität haben in diesem Zusammenhang großen Einfluss auf den Stoffaustrag.

Die Problematik des Stofftransports aus dem Oberboden und der Wurzelzone heraus in den Grundwasserleiter und die Oberflächengewässer verbindet sich vielfach mit der heterogenen Kompartimentierung bindiger, strukturierter Böden (z.B. Parabraunerden). Auf diesen Standorten treten die vier Phasen (wässrig, gasförmig, stationär-fest, mobil-fest (kolloidal)) und Verlagerungsprozesse gleichzeitig auf. Eine bimodale bzw. multimodale Porengrößenverteilung im ungesättigten Boden führt zu einer ungleichen Phasenverteilung bzw. zu Bereichen mit relativ mobiler und relativ immobil Wasserbewegung [BEVEN & GERMANN 1982, WHITE 1985, MCCARTHY & ZACHARA 1989, BOUMA 1991, GHODRATI & JURY 1992, CORAPCIOGLU & CHOI 1996, KRETZSCHMAR ET AL. 1999]. Die Wasserbewegung und der Stofftransport finden aus diesem Grunde nicht gleichförmig, sondern langsamer in den immobileren Bereichen der Bodenmatrix und schneller in den mobileren Bereichen der Makroporen statt (nichtlinear). Der schnelle, d.h. präferentielle Fluss, ist eines der Phänomene, die zur unerwünschten Verlagerung von gelösten, kolloidalen oder kolloidgebundenen Substanzen im ungesättigten oder teilgesättigten Boden führen [FLURY ET AL. 1994,

LARSSON 1999]. Die Kenntnisse über die auslösenden Mechanismen und Prozesse der nichtlinearen Dynamik sind jedoch vielfach lückenhaft.

Die Bedeutung des präferentiellen Transportes liegt auf zwei Ebenen. Zum einen liegt eine ökologische Relevanz vor, da gelöste, kolloidale und/oder kolloidgebundene Stoffe (PSM, Schwermetalle, Düngemittel, Bakterien) durch eine verringerte Verweilzeit im biologisch aktiven Oberboden einer erhöhten Auswaschungsgefahr in das Grund- und Oberflächenwasser unterliegen [BECHER 1985, BOUMA 1991, DE JONGE ET AL. 1998, LÆGDSMAND ET AL. 1999, LARSSON 1999, SOMMER ET AL. 2000]. Zum anderen verbindet sich mit diesem Transportverhalten auch eine ökonomische Relevanz, wenn eine applizierte Substanz an der Bodenmatrix bzw. Wurzelzone vorbei transportiert wird. Verbleibt die Substanz nur unvollständig am vorgesehenen Wirkungsort, besteht die Gefahr einer schädlichen Verunreinigung des Bodens bzw. des Grund- und Trinkwassers. Mit diesen Vorgängen kann ein Gefährdungspotential verbunden sein, welches den Zulassungsvoraussetzungen widerspricht [BERGSTRÖM & JARVIS 1993, LARSSON 1999].

Derzeit bieten sich zur Beschreibung des präferentiellen Transports Tracerversuche auf unterschiedlichen Skalen an, die von einem umfassenden bodenphysikalischen, -chemischen und -biologischen Untersuchungsprogramm begleitet werden müssen. Dabei haben sich Tracer in Kombination mit umweltrelevanten Stoffen ganz besonders bewährt (Multitracing) [z.B. GHODRATI & JURY 1992, FLURY 1996, JACOBSEN ET AL. 1997, BÄRLUND 1998]. Die große räumliche und zeitliche Heterogenität des Bodens schränkt jedoch die Möglichkeit zur Wiederholung von Versuchen auf der Feldskala erheblich ein [GHODRATI & JURY 1992, FLURY ET AL. 1994, ZEHE 1999]. Dies stellt ein Problem im Verfahren einer Gefährdungsabschätzung dar, weil dadurch Transportvorhersagen durch Modelle kaum zu überprüfen sind. Hier könnten nichtinvasive Messsysteme eine sinnvolle Ergänzung darstellen. Defizite im Transportverständnis wiederum führen zu einer unzureichenden Weiterentwicklung und Validierung der Prognoseinstrumente, z.B. der Modelle MACRO und PELMO [BEVEN & GERMANN 1982, BÄRLUND 1998, ARMSTRONG ET AL. 1999, JARVIS ET AL. 1999, LARSSON 1999].

Eine wesentliche Einflussgröße für den präferentiellen Transport von gelösten und partikulären Stoffen ist die Bodenbearbeitung [z.B. GHODRATI & JURY 1990, STEENHUIS ET AL. 1990, BEISECKER 1993, AZOOZ ET AL. 1996, AHUJA ET AL. 1998, BANDARANAYAKE ET AL. 1998]. Beispielsweise wurde festgestellt, dass Verfahren der Minimalbodenbearbeitung oder das Unterlassen jeglicher Bodenbearbeitung in schluffigen und sandigen Böden zu einem dichteren und weniger wasserdurchlässigen Oberboden im Vergleich zu den jährlich bearbeiteten Varianten führte [BEISECKER 1993]. Wenn die Infiltrationsmenge ausreichend hoch war, trat auf den extensiver oder unbewirtschafteten Flächen präferentieller Fluss intensiver auf, da biogene Makroporen zahlreicher bis an die Bodenoberfläche reichten [QUISENBERRY & PHILLIPS 1978, BEVEN & GERMANN 1982; EDWARDS ET AL. 1993, ANDREINI & STEENHUIS 1990, PETERSEN ET AL. 1997, BANDARANAYAKE ET AL. 1998]. Die Kontinuität wurde also

durch auflockernde Bodenbearbeitungsmaßnahmen, wie z.B. Pflügen, unterbrochen und Poren verloren die Verbindung zur Bodenoberfläche. Andererseits erhöhte das Pflügen die Infiltrationskapazität des Bodens, da der Oberboden aufgelockert wurde. Bodenbearbeitung führt demnach zu einer veränderten Porengrößenverteilung und höheren Porosität [AZOOZ ET AL. 1996, AHUJA ET AL. 1998]. Unterschiede im Verlauf der Wasserspannungskurve wie auch der Lagerungsdichte zu einem weniger oder gar nicht bearbeiteten Boden sind die unmittelbaren Folgen. Daneben verändert auch der Faktor Zeit die hydraulischen Eigenschaften z.B. durch Konsolidierungerscheinungen.

Wie stark präferentieller Stofftransport durch ein der Applikation folgendes Niederschlags- bzw. Beregnungsereignis ausgelöst wird, ist in verschiedenen Untersuchungen betrachtet worden [z.B. BECHER 1985, WHITE 1985, GHODRATI & JURY 1992, FLURY ET AL. 1994, BROWN ET AL. 1995, FLURY 1996, STAMM 1997, BÄRLUND 1998, PÄTZOLD 1998, LÆGDSMAND ET AL. 1999]. FLURY schätzte [1996] nach „worst case“ Niederschlagsereignissen die präferentielle Verlagerung in den Unterboden auf bis zu 5 % der applizierten Masse. Die Bedeutung von Starkregenereignissen ist also bekannt, doch ab welcher Intensität sich der präferentielle Fluss wie stark ausprägt, ist unbekannt. Ein Schwellenwert zur Auslösung des präferentiellen Flusses konnte nicht definiert werden. Der Hintergrund ist, dass bei hoher Beregnungsintensität ein Makroporensystem nicht zwangsläufig zu präferentiellem Fluss führen muss. Solange die Infiltrationskapazität des Bodens nicht überschritten wird, kann der trockene Boden wegen seiner hydraulischen Eigenschaften in der Lage sein, das Niederschlagswasser in kurzer Zeit aufzunehmen und abzuleiten.

Welche Bedeutung der Witterungsverlauf auf den Infiltrations- und Verlagerungsprozess hat (Infiltrationsbeginn und -dauer), ist in der Minderzahl der bisherigen Feldstudien betrachtet worden und führte meistens zu einem inkonsistenten Bild [BEISECKER 1993, FLURY ET AL. 1994, TRAUB-EBERHARD ET AL. 1995, BÄRLUND 1998]. Auf der einen Seite begünstigten im Sommer die Schrumpfungsrissse trotz geringer Wassergehalte des Bodens den präferentiellen Transport [z.B. BROWN ET AL. 1995, JOHNSON ET AL. 1996, KÄTTERER ET AL. 2001]. Geringe Bodenwassergehalte wirkten indirekt unterstützend, da eine geringere mikrobielle Aktivität und Abbau resultierte. Auf der anderen Seite werden der positiven klimatischen Wasserbilanz im Herbst/Winter und den damit verbundenen höheren Wassergehalten günstigere Voraussetzungen für präferentiellen Transport nachgesagt [z.B. BEISECKER 1993, TRAUB-EBERHARD ET AL. 1995]. Höhere Wassergehalte führten wiederum zu einer geringeren Adsorption. Schließlich wurden auch keinerlei Unterschiede zwischen Sommer- und Winterversuchen, z.T. mit und ohne Zusatzberegnung, gefunden [BÄRLUND 1998, PÄTZOLD 1998]. Im Sommer mit berechneter negativer Wasserbilanz wurde aber das gleichzeitig applizierte  $\text{Br}^-$  rascher transportiert als im Winter [BÄRLUND 1998]. Offensichtlich lässt sich das Transportverhalten von Substanzen nicht alleine auf die Bodenfeuchte zurückführen, sondern auch andere Einflussgrößen (z.B. Niederschlag, Bodenart/-typ usw.) müssen berücksichtigt werden.

Die Faktoren der Kolloidmobilisierung bzw. der kolloidgebundene Transport sind hinsichtlich der Bedeutung für den Stofftransport weniger untersucht und verstanden worden als der Lösungs-transport [MCDOWELL-BOYER ET AL. 1986, JACOBSEN ET AL. 1997, KRETZSCHMAR ET AL. 1999, LÆGDSMAND ET AL. 1999]. Die Kolloide wirken in terrestrischen Systemen vor allem als reaktive Phasen, sind durch eine z.T. hohe Persistenz gekennzeichnet und meistens aufgrund negativer Oberflächenladung sehr mobil [MCCARTHY & ZACHARA 1989]. Der partikelgebundene und präferentielle partikelgebundene Transport werden als Erklärungsansatz für Schwermetall-, PSM- und Radionuklidtransport über größere Distanzen herangezogen [z.B. MCDOWELL-BOYER ET AL. 1986, MCCARTHY & ZACHARA 1989, SETA & KARATHANASIS 1996, DE JONGE ET AL. 1998, RYAN ET AL. 1998, KRETZSCHMAR ET AL. 1999, LÆGDSMAND ET AL. 1999, ZEHE 1999]. Die Arbeiten deuten darauf hin, dass der partikelgebundene Transport in Verbindung mit präferentiellen Fließwegen einen erheblichen Einfluss auf die Gesamtbilanz des Stofftransportes hat. Für Schadstoffe, die eine starke, irreversible Wechselwirkung mit Kolloiden zeigen, ist unter der Annahme mobiler Kolloide von einer Erhöhung der Transportreichweiten auszugehen [MCCARTHY & ZACHARA 1989]. In welchem Ausmaß sich welche Randbedingungen wie stark im Transportverhalten niederschlagen, kann auf Grund der Komplexität und Heterogenität auf den unterschiedlichen Skalen noch nicht hinreichend beantwortet werden. Da die Anzahl an Feldversuchen zum kolloidalen Transport sehr begrenzt und die Übertragbarkeit der Laborergebnisse nur eingeschränkt möglich ist, sollten vermehrt Felduntersuchungen durchgeführt werden [LAWRENCE & HENDRY 1996, KRETZSCHMAR ET AL. 1999].

### *Ziel der vorliegenden Arbeit*

In der vorliegenden Arbeit wurden I.) das Transportverhalten bzw. der präferentielle Transport von gelösten und partikulären Substanzen in Abhängigkeit von der Bodenbearbeitung, der Beregnungsintensität sowie dem saisonalen Witterungsverlauf untersucht und II.) Mikrosphären als Modellsubstanzen für den kolloidalen Transport auf Feldskala getestet. Für die Versuche wurden das Herbizid IPU und die Tracer Brilliant Blue (BB), Bromid ( $\text{Br}^-$ ) und zwei unterschiedlich großen Mikrosphären (MS; 1 und 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser) ausgewählt und auf schluffigem, ungestörtem Boden eingesetzt. Die acht Tracerexperimente wurden auf Plotskala durchgeführt. IPU und BB sind Substanzen, die eine deutliche Wechselwirkung mit dem Boden zeigen (Sorption). IPU stellt ein umweltrelevantes Herbizid dar, während BB als Farbtracer zur Markierung der Fließwege eingesetzt wird. Der konservative Tracer  $\text{Br}^-$  liefert Informationen zum Stofftransport ohne chemische Wechselwirkung zum Boden. Die MS dienten als Tracer für den kolloidalen Transport und wurden erstmals auf ungestörtem, ungesättigtem Boden appliziert. Vor der Applikation im Feldmaßstab wurden verschiedene MS getestet, die geeigneten umfassend physiko-chemisch charakterisiert und eine Methode zur Analytik und Quantifizierung aufgebaut. Die zwei Bodenbearbeitungsvarianten (15 cm Grubbern; 30 cm Pflügen und 15 cm Grubbern) führten zu unterschiedlichen hydraulischen Eigenschaften im Oberboden im

Allgemeinen und zur Beeinflussung der Kontinuität der Makroporen im Speziellen. Das Transportverhalten der Stoffe wurde zum einen durch die zwei unterschiedlichen Berechnungsmengen (10 bzw. 40 mm in 6 Stunden) ausgelöst, zum anderen durch den darauffolgenden natürlichen Witterungsverlauf über 90 Tage beeinflusst.

Der gleichzeitige Einsatz dieser Tracer (Multitracing) zielte auf eine vergleichende Beschreibung des Transportverhaltens anhand der Konzentrationsprofile. Zur Vergleichbarkeit sind die Stoffkonzentrationen mittels Momentenanalyse aufgearbeitet worden [z.B. NACHABE ET AL. 1999, YU ET AL. 1999, ZEHE 1999]. Die Identifizierung des präferentiellen Transportverhaltens wurde durch die Interpretation der Momente und maximalen Transportdistanzen für sämtliche Tracer möglich. Durch die Berechnung effektiver Parameter sind Einflussgrößen auf den präferentiellen gelösten und erstmals auch den partikulären Stofftransport auf Feldskala deutlich geworden. Der Beschreibung von Transportcharakteristika der MS wurde besonderes Gewicht geschenkt. Darüber hinaus sind in einem ersten Ansatz die Stoffkonzentrationen von Br<sup>-</sup> mit der inversen Modellierung interpretiert worden (Konvektions-Dispersions-Gleichung (CDE)). Mittels der digitalen Bildanalyse für den Farbtracer BB wurden räumlich hoch aufgelöste Konzentrationsverteilungen erzeugt. Damit sind funktionale Zusammenhänge zwischen punktuell entnommenen Bodenproben (Br<sup>-</sup>/MS) und den flächenhaften Daten der Bildanalyse hergestellt worden.

Die Ermittlung von bodenphysikalischen (gesättigte, ungesättigte Wasserleitfähigkeit, Lagerungsdichte, Körnung) und bodenchemischen Parametern (pH-Wert, Kationenaustauschkapazität, organische Substanz, Eisengehalt u.a.) sowie die Erfassung des Bodenwasserhaushaltes über die 90 Tage Versuchsdauer (Wassergehalt, Wasserspannung und Wetterdaten) zielte auf die Beschreibung der Heterogenität des Bodens und der Stoffdynamik. Die Interpretation zur Heterogenität im Stofftransport sowie effektiver Materialeigenschaften wurde daher unter Berücksichtigung bodenbürtiger sowie stoffspezifischer Unterschiede vorgenommen.

Die Arbeit ist im Rahmen des Projektes „Grundwasserbelastungen durch Pflanzenschutzmittel unter schluffigen Böden“ des Umweltbundesamtes gefördert worden (Förderkennzeichen: 12605E204). Neben den Feldversuchen wurden Lysimeterversuche durchgeführt, die das Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie in Schmallenberg bearbeitete. Der dritte Projektteil hatte zum Ziel, den Makroporenfluss in das Modell PELMO zu implementieren. Der Projektabschlussbericht wurde im November 2002 eingereicht.

## 2 Theorie der Wasser- und Stoffdynamik im Boden

### 2.1 Wasserbewegung

Von besonderer Bedeutung für die Wasserbewegung und den Stofftransport sind Bodenheterogenitäten, d.h. vor allem Unterschiede in der Textur und Struktur. Die Variabilität der hydraulischen Verhältnisse bzw. in der Wasserbewegung spiegelt insofern die Heterogenität des Bodens wider.

Oberhalb des Grund- und Stauwasserbereiches findet die Wasserbewegung in Abhängigkeit vom Wassergehalt  $\theta$  [ $L^3L^{-3}$ ] bzw. der Wasserspannung  $h$  (oder  $\psi_h$ ) [L] statt. Die Beziehung zwischen  $\theta$  und  $h$  folgt einem bodenabhängigen, charakteristischen Kurvenverlauf und wird als Wasserspannungskurve bezeichnet. Der Verlauf dieser Kurve ist abhängig von der Bodentextur und -struktur. Daher können in verschiedenen Böden bei gleichen Wassergehalten unterschiedliche Wasserspannungen gemessen werden. Die Größenverteilung der Poren ist ungleichmäßig bis diskontinuierlich und weist in bindigen Böden in der Regel charakteristische Sprünge auf. Verursacht von z.B. Makroporen ist ein bimodales oder multimodales Verhalten der Wasserspannungskurve zu beobachten, d.h. die Kurve weist mehrere Maxima in der Porengrößenverteilung auf. Die größte wassergesättigte Pore wird nach Überschreiten des Lufteintrittswertes  $\alpha$  [L] entleert, sofern sie über große Poren mit der freien Atmosphäre verbunden ist.

Unter isothermen Bedingungen fließt Wasser in Richtung des abnehmenden Potentials [HANKS & ASHCROFT 1986, MARSHALL & HOLMES 1996]. Zwischen  $\theta$  und  $h$  besteht ein inverses Verhältnis, d.h. je geringer  $\theta$ , desto höher  $h$ . Ändert sich mit sinkendem Wassergehalt des Bodens der effektive Fließquerschnitt, fällt der Anteil der kleineren Poren an der Wasserbewegung stärker in Gewicht. Die zeitliche Änderung verschiebt den antreibenden Potentialgradienten im Boden und führt zu einem ausgleichenden Wasserfluss  $J_w$  oder  $q$  [ $LT^{-1}$ ]. Die Gleichungen sind in zwei Formen darstellbar:

$$q = -K(h)\nabla(-z + h) \quad \text{oder} \quad q = -K(h)\nabla H \quad [LT^{-1}] \quad (2.1)$$

$K$  [ $LT^{-1}$ ] bezeichnet die hydraulische Leitfähigkeit (Wasserleitfähigkeit) in Abhängigkeit zum Matrixpotential und hat die Dimension einer Geschwindigkeit. Die Entwässerung eines Bodens vermindert die Wasserleitfähigkeit  $K$ . Durch  $z$  wird die Änderung von  $h$  mit der Tiefe beschrieben und kann in  $H$  zusammengefasst werden. Für den ungesättigten Bereich gilt  $h < 0$ .

## 2.2 Stofftransport

Der Stofftransport im Bodenwasser wird untersucht, um die Verweilzeit und Verteilung eines Stoffes im Boden, das zeitliche Durchbruchverhalten und die Stofffracht durch bzw. aus dem Boden zu ergründen. Die räumlich-zeitliche Variabilität in der Wasserbewegung führt zu Unterschieden in der Stoffverlagerung.

Der Stofftransport setzt sich in der Regel aus mehreren, aber sehr verschieden gewichteten Teilprozessen zusammen. Die Kenntnisse über den Einfluss der Randbedingungen auf die Stoffverlagerung (z.B. Infiltrationsintensität, Wassergehalte), die Ad-/Desorption und Transformation von applizierten Tracern und umweltrelevanten Substanzen helfen, unerwünschte Stoffverlagerungen abzuschätzen oder zu verhindern.

### 2.2.1 Stofftransport in homogenen porösen Medien

Der Transport von gelösten und partikulären Stoffen wird neben der Stoffcharakteristik, der Witterung und der Vegetation durch verschiedene bodenspezifische Mechanismen ausgelöst und durch verschiedene mögliche Bindungsformen beeinflusst. Die Stoffe im Bodenwasser werden hauptsächlich durch Konvektion ( $J_k$ ), hydrodynamische Dispersion ( $J_{hD}$ ) und molekulare Diffusion ( $J_{mD}$ ) transportiert [HILLEL 1980, MARSHALL & HOLMES 1996, NIEHREN 1998]. Die Konvektion beschreibt den passiven Transport mit dem Bodenwasser (Massenfluss), die hydrodynamische Dispersion ist auf die mikroskopische Variabilität der Fließgeschwindigkeiten in verschiedenen Porenbereichen zurückzuführen und die molekulare Diffusion gleicht durch die ungerichtete thermische Eigenbewegung der Stoffe Konzentrationsunterschiede im Bodenwasser aus. Es ist jedoch zu beachten, dass die Dispersion immer an die Konvektion gekoppelt ist, die Diffusion aber unabhängig von der Konvektion stattfindet. Die Stoffflussdichte  $J$  ergibt sich aus der Summe der drei Flüsse.

$$J = J_k + J_{mD} + J_{hD} \quad [\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}] \quad (2.2)$$

Die makroskopische Konvektion erfasst den passiven Transport eines Stoffes im Wasser ohne vorauszuweichen oder sich auszubreiten. Es findet also keine Durchmischung statt. Diese Art der Ausbreitung wird "Piston-flow" genannt. Bei der eindimensionalen Betrachtung ist der Stofffluss  $J_k$  proportional zur Konzentration  $C$  des Stoffes [HILLEL 1980]:

$$J_k = qC \quad [\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}] \quad (2.3)$$

Daher ist  $C$  die Konzentration der gelösten Stoffe in der sich bewegenden Bodenlösung. Die mittlere Porenwassergeschwindigkeit  $v$  ist als Quotient des Wasserflusses  $q$  und des Bodenwassergehaltes  $\theta$  definiert, so dass die Gleichung (2.3) umgeformt werden kann zu:

$$J_k = v\theta C \quad [\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}] \quad (2.4)$$

Die Abweichung des tatsächlichen Stoffflusses vom konvektiven Fluss ist zusätzlich auf die hydrodynamische Dispersion  $J_{hD}$  zurückzuführen (für konservative Tracer im homogenen Fließfeld). Sie wird vor allem durch drei Typen von Effekten zwischen fester und flüssiger Phase auf Porenskala begründet [BEESE 1982, MARSHALL & HOLMES 1996]:

- Taylor-Dispersion: Innerhalb einer zylindrischen Pore nimmt die Fließgeschwindigkeit vom Randbereich zum Zentrum zu.
- Gesetz von Poiseuille: Die Fließgeschwindigkeit variiert in Abhängigkeit des Porendurchmessers sehr stark, da sie proportional zur zweiten Potenz des Porenradius ansteigt (die Fließgeschwindigkeit ist in engeren Poren niedriger als in weiten Poren).
- Tortuosität und Konstriktivität: Der effektive Transportweg entlang gekrümmter (tortuoser) Poren ist länger als die scheinbare Transportdistanz in Richtung  $z$  pro Zeiteinheit. Mit zunehmender Tortuosität  $\tau$  nimmt die effektive Verlagerungsdistanz ab. In Engpässen wird die Strömung beschleunigt (Konstriktivität). Bei abnehmendem Wassergehalt nimmt die Kontinuität der flüssigen Phase und die Konstriktivität der Poren ab, d.h. die Tortuosität nimmt zu.

Die durch hydrodynamische Dispersion hervorgerufene Verteilung der Moleküle eines Stoffes ähnelt der molekularen Diffusion  $J_{mD}$  (2.6) und kann mit dem 1. Fick'schen Gesetz beschrieben werden:

$$J_{hD} = -D_{hD}\theta \frac{\partial C}{\partial z} \quad [\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}] \quad (2.5)$$

$D_{hD}$  bezeichnet den hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten. Gewisse Einschränkungen sind dabei zu berücksichtigen: Der laterale Dispersionskoeffizient ist in der Regel kleiner als der longitudinale [FORRER ET AL. 2000] und die Gesamtdispersion liegt über der lokalen Dispersion aufgrund von Heterogenitäten im Fließfeld des Bodens.

Unter der molekularen Diffusion  $J_{mD}$  versteht man die zufällige thermische Bewegung aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung und die wiederholte Kollision und Abstoßung von Molekülen sowohl in flüssiger als auch in gasförmiger Phase [HILLEL 1980]. Im Vergleich zur Wasserbewegung ist die Diffusion in der flüssigen Phase meist vernachlässigbar klein. Sie setzt ein Konzentrationsgefälle voraus, so dass gelöste

Stoffe von Orten höherer zu Orten niedrigerer Konzentration diffundieren können. Für die eindimensionale Betrachtung bei ruhendem Wasser kann  $J_{mD}$  in Anlehnung an das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden [HILLEL 1980, MARSHALL & HOLMES 1996]:

$$J_{mD} = -D_{mD} \theta \frac{\partial C}{\partial z} \quad [\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}] \quad (2.6)$$

$D_{mD}$  ist der Diffusionskoeffizient im Boden, der sich aus dem Diffusionskoeffizient des Stoffes im Wasser und der Tortuosität  $\tau$  zusammensetzt und den Konzentrationsgradienten bezeichnet.

Obwohl die Diffusion und Dispersion mechanistisch unterscheidbar sind, können sie experimentell nicht getrennt werden. Die zugrundeliegenden mathematischen Gesetzmäßigkeiten sind darüber hinaus gleich, so dass die Wirkungen addiert werden:

$$D = D_{mD} + D_{hD} \quad \text{oder} \quad D = D_{mD} + \lambda v^b \quad [\text{L}^2\text{T}^{-1}] \quad (2.7)$$

$D$  wird als effektiver Diffusionskoeffizient oder auch als longitudinaler Dispersionskoeffizient bezeichnet. Die Dispersivität  $\lambda$  ist gleich dem Dispersionskoeffizienten  $D_{hD}$  genormt auf die mittlere Porenwassergeschwindigkeit  $v$ . Werden unter Berücksichtigung von (2.7) die Gleichungen (2.4), (2.5) und (2.6) in Gleichung (2.2) eingesetzt, wird folgende Gleichung aufgestellt:

$$J = v\theta C - D\theta \frac{\partial C}{\partial z} \quad [\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}] \quad (2.8)$$

Für nichtreaktive Stoffe gilt unter Ausschluss von Quellen und Senken sowie der Interaktion mit der Bodenmatrix die Kontinuitätsgleichung (2.9):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial z} \quad (2.9)$$

Setzt man Gleichung (2.8) in (2.9) ein, so erhält man die einfachste Form der allgemeinen Transportgleichung bzw. die Konvektions-Dispersions-Gleichung (KDG; Convection-Dispersion-Equation - CDE) für den eindimensionalen (1D-) Transport ohne Interaktion mit der Bodenmatrix bzw. ohne Quellen und Senken.

$$\frac{\partial(C\theta)}{\partial t} = - \frac{\partial(v\theta C)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( D\theta \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.10)$$

Liegen stationäre Verhältnisse (Einheitsgradient) in homogenen Medien vor, können für  $v$ ,  $D$  und  $\theta$  konstante Werte angenommen werden. Im Modell werden die Größen invers bestimmt, d.h. optimal an die gemessenen experimentellen Daten angepasst ( $\theta$ ,  $v$ ,  $D$  werden als konstant angenommen). Werden Adsorptionsvorgänge und der biologische Abbau berücksichtigt, wird die Gleichung um zwei Terme erweitert ( $C_{gesamt} = \theta C + \rho_b S$  [MM<sup>-3</sup> Boden]):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b \partial S}{\theta \partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - k_o C \quad (2.11)$$

Darin sind  $S$  die adsorbierte Stoffmenge pro Masse trockenen Boden,  $\rho_b$  die Lagerungsdichte und  $k_o$  eine Konstante für den biologischen Abbau. Durch Einsetzen einer Adsorptionsisotherme, die die Beziehung zwischen  $S$  und  $C$  explizit definiert (z.B. nach Langmuir), lässt sich die Gleichung stoffspezifisch lösen.

Ein linear sorbierender Stoff wird bei konstanter Lagerungsdichte  $\rho_b$  und konstantem Wassergehalt  $\theta$  im Vergleich zum konservativen Transport um den Retardationsfaktor  $R$  (dimensionslos) verzögert transportiert [z.B. SRIVASTAVA & BRUSSEAU 1996]. Die Gleichung kann ebenfalls mit Berücksichtigung des Adsorptionskoeffizienten  $K_D$  ( $\frac{dS}{dC}$ ) gelöst werden.

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \cdot \frac{dS}{dC} \quad \text{oder} \quad R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_D \quad (2.12)$$

$R$  ist im gesamten Konzentrationsbereich des gelösten Stoffes unabhängig von der Konzentration definiert, während nichtlinear sorbierende Stoffe konzentrationsabhängig retardieren.

Werden zwei unterschiedlich sorbierende Stoffe in Transportexperimenten miteinander verglichen, kann durch den Vergleich der Konzentrationsschwerpunkte  $\mu_{M-A}$  und  $\mu_{M-B}$  (vgl. Kapitel 3.6) eine effektive Retardation ( $R_{eff}$ ) berechnet werden [ZEHE 1999]. Vielfach werden dafür konservative Tracer ( $Br^-$ ,  $Cl^-$ ) als Referenzsubstanz für die Wasserbewegung bzw. als Vergleichsmaßstab für das Transportverhalten herangezogen, wobei  $R_{eff}$  das Verhältnis zwischen dem stärker sorbierenden Stoff  $B$  gegenüber einem konservativen Tracer  $A$  ist.

$$R_{eff} = \frac{\mu_{M-A}}{\mu_{M-B}} \quad (2.13)$$

## 2.2.2 Präferentieller Stofftransport in ungestört gelagerten Böden

Präferentieller Fluss bzw. Transport ist ein vielfach beschriebenes Phänomen in der ungesättigten Bodenzone und beschreibt die im Vergleich zur Masse der Wasserbewegung bzw. des Stofftransportes schnellere und tiefere Verlagerung von perkolierendem Wasser und darin gelöster und suspendierter Stoffe durch einen geringen Anteil des zur Verfügung stehenden Gesamtporenanteils [z.B. WHITE 1985, LARSSON 1999]. Der

präferentielle Stofftransport folgt nicht unbedingt oder nur verzögert der präferentiellen Wasserbewegung, denn Sorptionsprozesse können zu einer Retardierung führen. Der Transport der mobilen Festphase erfolgt ebenfalls präferentiell und wird insbesondere durch die Kolloidmobilisierung in Makroporen begünstigt. Derzeit wird dem partikulären und partikelgebundenen Transport im Vergleich zum präferentiellen Transport gelöster Stoffe relativ geringe Beachtung geschenkt [MCCARTHY & ZACHARA 1989, DE JONGE ET AL. 1998, KRETZSCHMAR ET AL. 1999, LÆGDSMAND ET AL. 1999, SOMMER ET AL. 2000].

Der präferentielle Stofftransport ist unter bestimmten Bedingungen eher als Regelfall denn als Ausnahme anzusehen [JURY & ROTH 1990, ADERHOLD & NORDMEYER 1993]. Daraus resultiert eine temporäre, dynamische Erscheinung mit zeitlichen und räumlichen Komponenten (bodenphysikalische, -chemische, -biologische) [ZEHE 1999, BUNDT ET AL. 2001, HAGEDORN & BUNDT 2002]. In Labordurchbruchversuchen spiegelt sich dieses Verhalten in der Regel in einer ersten präferentiellen Konzentrationsfront und einem Tailing (Rückdiffusion) wider – der Durchbruch erfolgt asymmetrisch. Doch die im Labor gewonnenen Ergebnisse lassen sich nur eingeschränkt auf die reale Feldsituation übertragen [RICHARD & STEENHUIS 1988]. Andererseits lässt sich präferentieller Fluss im Feld vielfach nur qualitativ, weniger häufig quantitativ erfassen. Bei fast jeder Versuchsanordnung lassen sich nur unzureichend die am Transport beteiligten präferentiellen Fließwege von der umgebenden Bodenmatrix räumlich und zeitlich trennen (z.B. für Perkolatgewinnung). Durch eine destruktive Probenahmetechnik werden reproduzierbare Versuche ausgeschlossen.

Zu den bedeutsamen Einflussfaktoren zur Initialisierung von präferentiellem Stofftransport zählen die Bewirtschaftungsart, die Niederschlagsintensität, der Bodenwassergehalt, die Hydrophobizität und die Stoffcharakteristika der relevanten Substanzen (Abbildung 2). Die Größenordnung der Wechselwirkungen zwischen den Randbedingungen ist bisher nur unzureichend aufgeklärt und führt z.T. zu widersprüchlichen Ergebnissen. Insbesondere im Hinblick auf die Bodenfeuchte und das Sorptionsverhalten der Stoffe weist die Literatur auf Unterschiede hin [POLETIKA ET AL. 1995, DE JONGE ET AL. 1998, LARSSON 1999]. Die hydrophoben Eigenschaften eines Bodens, vor allem entlang von Regenwurmgingen, begünstigen mit Sicherheit den präferentiellen Fluss [BAUTERS ET AL. 1998].

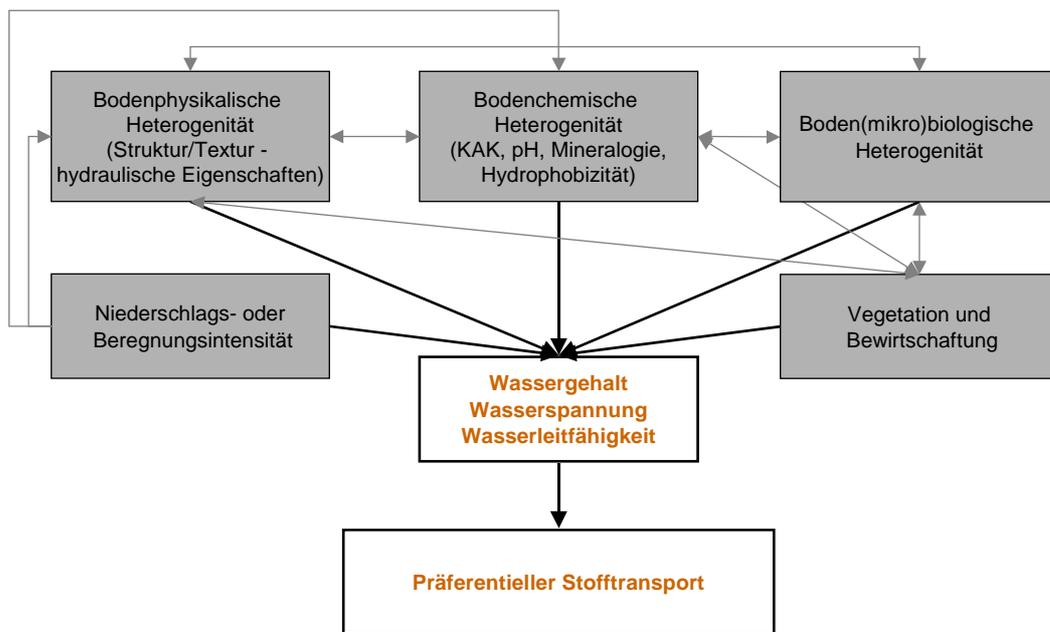


Abbildung 2: Schema zu den wichtigsten Einflussgrößen und Wechselwirkungen zur Auslösung des präferentiellen Stofftransportes.

Der präferentielle Fluss lässt sich in drei Untergruppen gliedern (Abbildung 3):

1. Instabilitäten an der Nassfront (auf Porenskala) - Fingering Flow
2. Heterogenitäten der Schichtung mit Matrixfluss innerhalb der Schichten - Funneling Flow
3. Makroporenfluss - Bypass Flow.

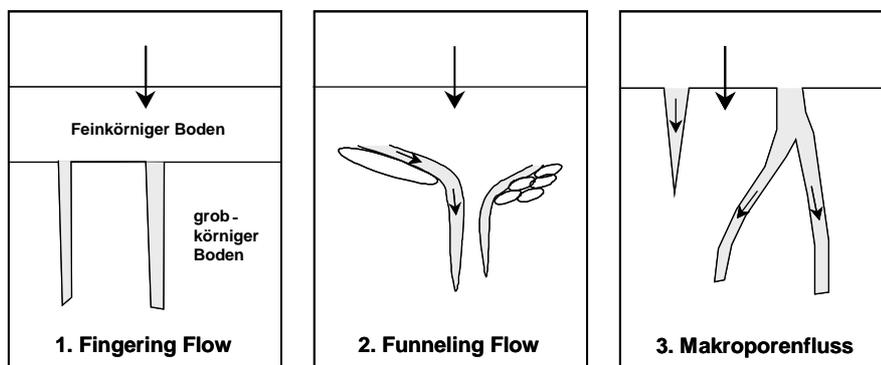


Abbildung 3: Schema zu den drei wichtigsten Varianten des präferentiellen Flusses: 1. Fingering Flow, 2. Funneling Flow und 3. Makroporenfluss.

1. *Instabilitäten an der Nassfront (auf der Porenskala) - Fingering Flow*: Fingering Flow (generell: non-stable wetting fronts) wird zum einen durch hydrophobe Substanzen, zum anderen durch geschichtete Böden erklärt, wenn auf eine feintexturierte Bodenschicht eine grobtexturierte folgt (Abbildung 3) [HILL & PARLANGE 1972, KUNG 1993]. Im ersten Fall kann das Wasser nicht gleichmäßig in den Boden infiltrieren und wird zu bestimmten Bahnen geleitet. Laborversuche bestätigten diesen Erklärungsansatz [BAKER & HILLEL 1990]. Die zweite Variante zeigt an der Grenze von zwei Schichten eine ungleichmäßige Versickerung entlang der sogenannten Finger. In den Fingern fließt das Wasser schneller als im umgebenden Boden und der Wassergehalt ist deutlich erhöht gegenüber den Randzonen. Entscheidend für die Art der Perkolation und die Ausbildung der Finger ist der Anfangswassergehalt der Bodenschicht im Liegenden. Je höher die Saugspannung im Liegenden, desto schneller erfolgt die Perkolation. Weiterhin trägt die Bodentextur und eine spezifische Fließrate, die als Quotient aus Fließrate und gesättigter Wasserleitfähigkeit definiert wird, zur Entstehung der Finger bei. Die Wasserbewegung bei Fingering Flow erfolgt durch geringe Kapillarkräfte in grobkörnigen Medien, so dass das Wasser gravitativ perkoliert und die laterale Verteilung in die Bodenmatrix von untergeordneter Größenordnung ist [RITSEMA ET AL. 1993]. Dieser Prozess wird noch verschärft, indem die seitliche Ausbreitung infolge Hysterese gebremst wird. Die komplexe Wirkung zwischen Rand- und Kernzone der Finger führt zu einer Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit [RITSEMA 1994].

2. *Heterogenitäten der Schichtung mit Matrixfluss innerhalb der Schichten - Funneling Flow*: Dieses zweite Erscheinungsbild des präferentiellen Flusses findet in weitgehend gleichmäßig gekörnten Böden mit leicht geneigten, grobkörnigeren Einlagerungen/Linsen oder feinkörnigeren, verdichteten Schichten statt [KUNG 1993] (Abbildung 3). Der plötzliche Wechsel zwischen zwei Schichten unterschiedlicher Körnung hat einen Sprung in der Porengrößenverteilung und somit der hydraulischen Leitfähigkeit zur Folge. In größeren Fraktionen sind geringere ungesättigte, jedoch höhere gesättigte Leitfähigkeiten zu erwarten. In bindigen Fraktionen verhält es sich umgekehrt. Durch die großen Unterschiede in den hydraulischen Leitfähigkeiten bei den herrschenden Matrixpotentialen werden z.B. säulenförmige Strömungsbahnen („Column flow“) ausgebildet.

3. *Makroporenfluss*: Eine einheitliche Definition der Makroporen im Kontinuum Boden gibt es nicht, so dass verschiedene Konzepte existieren [BEVEN & GERMANN 1982, BOUMA 1991]. Die unterschiedlichen Ansätze berücksichtigen morphologische oder funktionelle Gesichtspunkte zur Gliederung (Größe, Porenstruktur/Gefüge, Funktion). Beispielsweise hat LUXMOORE [1991] die Poren aufgrund ihrer (Äquivalent)-Porendurchmesser in Mikro- (<10 µm), Meso- (10 bis 1000 µm) und Makroporen (>1000 µm) unterteilt. ADERHOLD & NORDMEYER [1993] schlossen alle Poren ein, in denen die Wasserbewegung dem Gravitationspotential folgt oder die bei einem bestimmten Matrixpotential noch wasserführend sind. Sämtlichen Definitionen fehlt jedoch die zeitlich-räumliche Dimension in der Entwicklung, die durch Witterungseinflüsse, ökologische Veränderungen (z.B. Regenwurmdichte) und die Bodennutzung

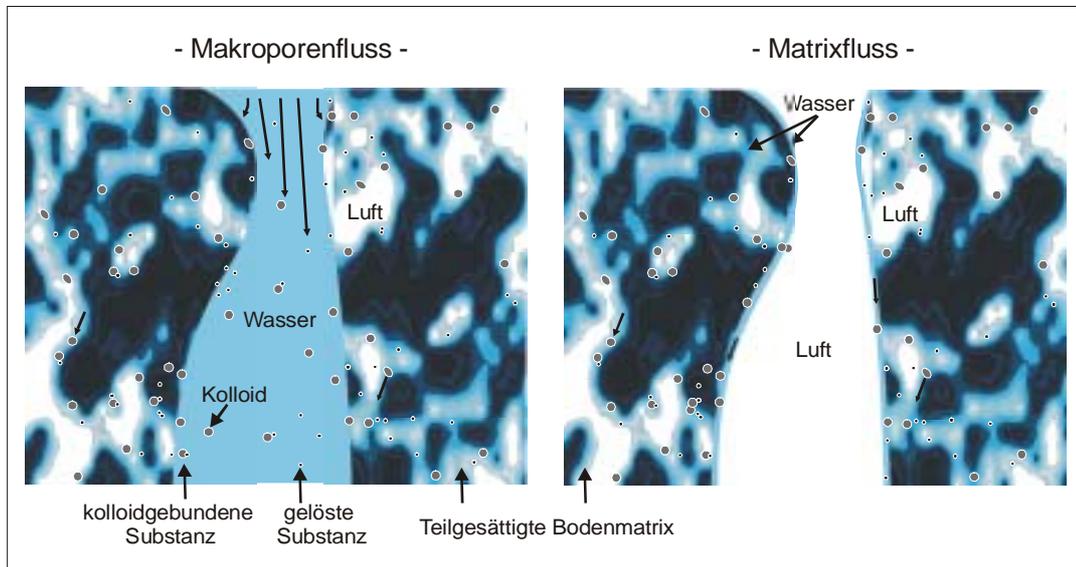
bzw. -bearbeitung hervorgerufen werden kann [BEVEN & GERMANN 1982]. Eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung der Makroporen bietet die Genese. Hierbei unterteilt man zwischen biogenen und geogenen Makroporen [BEVEN & GERMANN 1982]:

- *Biogene Makroporen:* Diese Makroporen sind auf die grabende Bodenfauna zurückzuführen, z.B. auf Maulwürfe, Mäuse, Regenwürmer. Der pH-Wert, die Bodenart, Bodenfeuchtigkeit und organische Substanz spielen eine wesentliche Rolle für die Artenvielfalt der Fauna; dies sind somit indirekte Einflussgrößen für die Ausbildung der Makroporen. Die Anzahl an röhrenförmigen Poren, die einen Durchmesser von bis zu 5 cm aufweisen können, nimmt von der Bodenoberfläche ausgehend mit der Tiefe hin ab [WHITE 1985]. Der Makroporenfluss erfolgt insbesondere durch Regenwurmgänge, da hydrophobe organische Substanzen an den Oberflächen den Fluss forcieren können [WHITE 1985, EDWARDS ET AL. 1993]. Die Regenwurmgänge sind über viele Jahre im Unterboden stabil. Die zweite Entstehungsmöglichkeit für biogene Makroporen sind die Pflanzenwurzeln. Die Struktur der Makroporen ist abhängig von der Pflanzenart und den Wachstumsbedingungen der jeweiligen Pflanze. Die Poren können noch nach dem Absterben der Wurzeln bestehen bleiben.
- *Geogene Makroporen:* Geogene Makroporen können durch Schrumpfung und Quellung, durch Gefrieren und Auftauen (Kryoturbation) und chemische Verwitterung entstehen und sind in besonderem Maße saisonal geprägt. Daneben führen Kultivierungsmaßnahmen, z.B. die Pflugtätigkeit, zu einer Beeinflussung des Porenvolumens und der -verteilung. Mit derartigen Maßnahmen werden vor allem Makroporen gebildet.

Ein Hauptkriterium für das Entstehen von präferentiellem Fluss ist die lokale und kurzfristige Überschreitung der Infiltrationskapazität der Bodenmatrix, so dass durch eine größere Beregnungs- bzw. Niederschlagsintensität oberflächlich lokal Wasser verbleiben kann. Allgemein kann festgehalten werden, dass das Wasser um so tiefer in einer Makropore vordringt, je niedriger die Infiltrationskapazität des Bodens ist [BOUMA 1991]. Der Einfluss der Infiltrationsintensität auf die Tiefe der Stoffverlagerung steht dabei in enger Verbindung zu den Makroporen [BEVEN & GERMANN 1982, WHITE 1985]. Bei einer schnellen Infiltration – z.B. durch Starkregen ausgelöst – wird kurzfristig das Speichervermögen der feinporigeren Bodenmatrix des Oberbodens überschritten und die transportrelevanten, kontinuierlichen Makroporen werden zu Wasserleitbahnen. Aufgrund der Wassersättigung einer Makropore geht das Matrixpotential gegen Null, so dass Makroporenfluss ausgelöst wird (Abbildung 4) [ADERHOLD & NORDMEYER 1993]. Dagegen liegen beim Matrixfluss ungesättigte Verhältnisse für die Makroporen vor.

BEVEN & GERMANN [1982] verweisen in diesem Zusammenhang auf Versuche, in denen sich 90 % des Wassers durch nur 0,32 % des Porenvolumens bzw. die Makroporen bewegte. Somit wird unter bestimmten Randbedingungen der Boden zu einem bimodalen bzw. multimodalen System: neben den Porenbereichen mit Matrixfluss existieren in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Wasserspannung grobstrukturierte Bereiche für sehr mobiles Wasser (Abbildung 4) [BEESE & VAN DER PLOEG

1976, GERKE & VAN GENUCHTEN 1993, KÄTTERER ET AL. 2001]. Mit zunehmender Porengröße nimmt dabei die Zeitdauer und Häufigkeit ab, in der die Wasserbewegung bzw. der Stofftransport auftreten wird [BOUMA 1991, BAI & ROEGERS 1997].



**Abbildung 4: Makroporen- (links) und Matrixfluss (rechts) in der ungesättigten Bodenzone mit der kolloidalen und gelösten Phase (fest, mobil).**

Durch den präferentiellen Transport sind die Kontaktzeiten zwischen den transportierten Substanzen und der Bodenmatrix beträchtlich herabgesetzt, so dass Puffer- und Filterwirkungen des Bodens nur eingeschränkt wirksam sind [PÄTZOLD 1998]. Damit einhergehend verlieren diffusive Transportprozesse an Bedeutung. Wie groß die maximale longitudinale Distanz des perkolierenden Bodenwassers durch Makroporenfluss ist, hängt demnach von der lateralen Diffusionsmöglichkeit in die angrenzende Bodenmatrix und der Kontinuität sowie Konnektivität der einzelnen Makroporen ab. Die Einstellung von Adsorptionsgleichgewichten ist bei diesem speziellen Transportphänomen nicht zu erwarten, so dass der Transport stoffunspezifisch realisiert wird [z.B. ANDREINI & STEENHUIS 1990, ADERHOLD & NORDMEYER 1993]. Zusätzliche Konzentrationsänderungen durch physikochemische Vorgänge (Lösung/Fällung, Adsorption/Desorption etc.) ergeben sich erst mit sinkender Transportgeschwindigkeit.

Mit herkömmlichen mathematischen Ansätzen lässt sich präferentieller Fluss nicht hinreichend beschreiben [BOOLTINK & BOUMA 1991]. Dies liegt vor allem an der hohen Dynamik der präferentiellen Transportprozesse. Dafür wurden Modellansätze entwickelt, die z.B. das Kontinuum Boden mathematisch als ein bimodales System betrachten [z.B. LARSSON 1999, KÄTTERER ET AL. 2001].

### 2.2.3 Sorptionsverhalten von Substanzen

Die Wechselwirkungen zwischen Stoffen im Bodenwasser (z.B. PSM) und der Festsubstanz werden als Adsorption bezeichnet und sind eine entscheidende Größe für die Verlagerung von gelösten Stoffen. Dieser Prozess führt zu einer Konzentrationsänderung der Substanzen im Bodenwasser. Die Sorptionskinetik verbindet sich mit einer raschen Anfangssorption und anschließenden langsameren Festlegung, die theoretisch in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand zwischen gelöster und sorbierter Menge münden sollte. Der Vorgang verläuft meistens reversibel und wird dann als Desorption bezeichnet. Während die Adsorption insofern zu einer Festlegung und Akkumulation von Stoffen an der organischen Substanz, den Tonmineralen oder Eisenoxiden führt (Ausnahme: der Sorbent wird selbst mobilisiert), sind die Desorptionsvorgänge als Quellen für den Stofftransport zu sehen. Im Boden haben die Adsorptions- und Desorptionsisothermen meistens keinen identischen Verlauf, d.h. die Geschwindigkeiten für beide Prozesse sind unterschiedlich. Falls diese nicht identisch verlaufen, wird von einer Sorptionshysterese gesprochen. Adsorption und Desorption gehören zu den wichtigsten Parametern zur Abschätzung des stoffspezifischen Transportverhaltens [APPELO & POSTMA 1993].

Die Adsorptions-/Desorptionsisotherme ist eine Quantitäts–Intensitätsbeziehung, die in statischen (Schütteln) und dynamischen (Säulen) Versuchen auf Grundlage thermodynamischer Gleichgewichtszustände zwischen sorbierter und gelöster Menge bestimmt wird. Die Form der Isotherme gibt Auskunft über Intensität und Kapazität der Bindung des untersuchten Stoffes. Die Adsorption kann durch den Wassergehalt, die Kontaktzeit, den pH-Wert, die Ionenstärke sowie die Bodenart beeinflusst werden. Unter präferentiellen Fließbedingungen, welche vielfach auch in dynamischen Säulenversuchen (ungestörte Proben) beobachtet wurden, muss davon ausgegangen werden, dass sich mangels ausreichender Kontaktzeit keine Gleichgewichtszustände einstellen.

Die einfachste Adsorptionsisotherme verläuft linear (Abbildung 5). Der Verteilungskoeffizient  $K_D$  ist ein Maß für das lineare Sorptionsverhalten einer Substanz. Die lineare Isotherme bietet sich an, wenn das Verhältnis zwischen  $S$  und  $C$  konstant ist; dies ist für kleine Konzentrationsbereiche oft der Fall.

$$S = K_D C \quad (2.14)$$

$S$  = Menge des adsorbierten Stoffes im Boden [ $\text{MM}^{-1}$  Boden]

$K_D$  = linearer Verteilungskoeffizient (Proportionalitätskonstante) [ $\text{L}^3 \text{M}^{-1}$  Boden]

$C$  = Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase [ $\text{ML}^{-3}$ ]

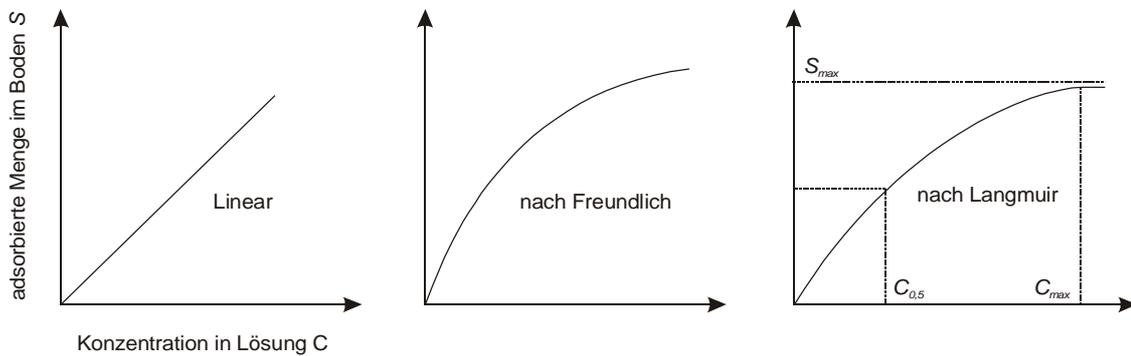
Die Freundlich-Isotherme zeigt einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der sorbierten Stoffmenge  $S$  und der in der Bodenlösung gemessenen Konzentration  $C$  (Abbildung 5). Sie bietet sich vielfach für kleine bis mittlere Konzentrationsbereiche an.

$$S = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (2.15)$$

$K_F$  = Gleichgewichtskonstante (Index der Sorptionskapazität) [ $L^3M^{-1}$  Boden]

$n$  = Stoffkonstante (Index der Sorptionsintensität), Exponent  $\frac{1}{n}$  meist  $< 1,0$

Der  $K_F$ -Wert wird auch als Adsorptionskonstante nach Freundlich bezeichnet und gibt die adsorbierte Stoffmenge [ $MM^{-1}$  Boden] bei einem Lösungsgehalt von 1 [ $ML^{-3}$ ] an. Durch doppeltlogarithmisches Auftragen von  $S$  und  $C$  erhält man eine Gerade, aus deren Achsenabschnitt sich der Sorptionskoeffizient  $K_F$  ergibt und deren Steigung dem Exponenten  $\frac{1}{n}$  entspricht.



**Abbildung 5: Adsorptionsisothermen mit linearem Verlauf sowie nach Freundlich und Langmuir (nichtlinear).**

Die Langmuir-Isotherme verläuft nichtlinear und strebt einem Grenzwert entgegen (Abbildung 5). Die Form ist vergleichbar zu einer Hyperbel. Die Isotherme nimmt eine begrenzte Anzahl an Sorptionsplätzen an (z.B. Kationenaustauschkapazität), weist also im Gegensatz zu Freundlich ein Sorptionsmaximum auf.

$$S = S_{max} \frac{C}{C_{0,5} + C} \quad (2.16)$$

$S_{max}$  = Sorptionsmaximum [ $MM^{-1}$  Boden]

$C_{0,5}$  = Halbwertskonzentration [ $ML^{-3}$  Boden] (Zustand, in dem  $S$  gerade die Hälfte von  $S_{max}$  erreicht hat).

Welche Adsorptionsisotherme zur Beschreibung am geeignetsten ist, hängt von der zu untersuchenden Substanz und ihrem Konzentrationsbereich ab. Sollte keine der drei beschriebenen brauchbar sein, muss auf andere zurückgegriffen werden.

Der  $K_{OC}$ -Wert bezieht sich auf das Sorptionsvermögen der organischen Substanz des Bodens und ermöglicht die Charakterisierung der substanzspezifischen Sorptions-

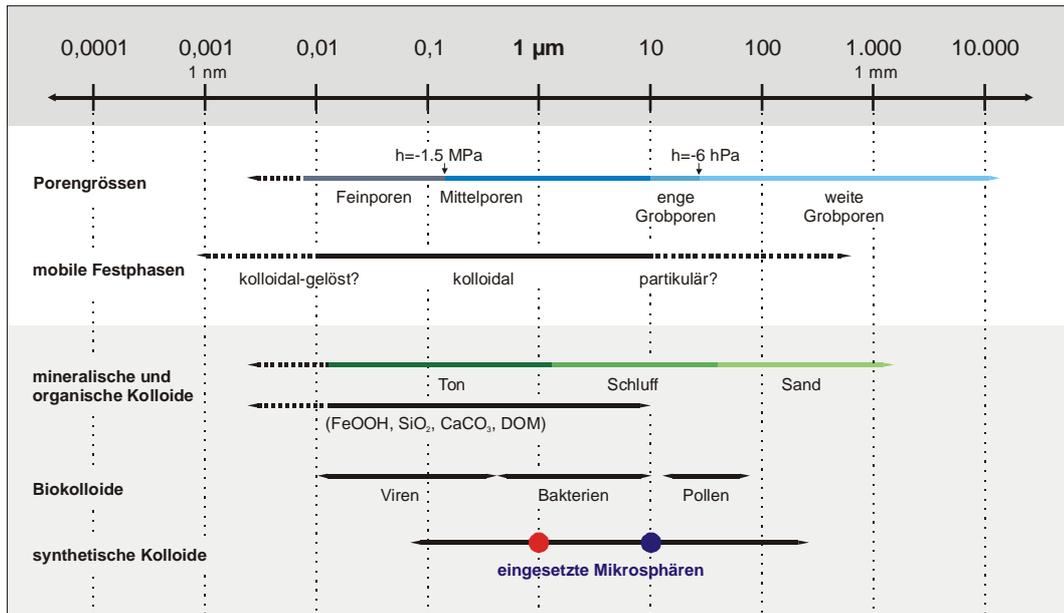
eigenschaften unabhängig vom jeweiligen Boden. Dies gilt unter der Annahme, dass vor allem die organische Substanz für die Bindung relevant ist (organische Verbindungen) und dass die organische Substanz in verschiedenen Böden von gleicher Qualität ist. Untersuchungen zur Qualität der organischen Substanz zeigen jedoch, dass z.B. die Aromatizität in einer starken Abhängigkeit zum Sorptionsverhalten steht und diese eine variierende Größe ist [AHMAD ET AL. 2001]. Andere Faktoren, welche die Sorption beeinflussen, bleiben unberücksichtigt. Da die Sorption organischer Verbindungen aber maßgeblich durch die Anzahl und Art an funktionellen Gruppen bestimmt wird, beeinflusst auch der pH-Wert der Bodenlösung indirekt stark den  $K_{OC}$ -Wert. Der  $K_{OC}$ -Wert lässt sich folgendermaßen ableiten:

$$K_{OC} = \frac{K}{\%C_{org}} \cdot 100 \quad (2.17)$$

## 2.3 Kolloide, Mikrosphären und partikulärer Transport

### 2.3.1 Definition von Bodenkolloiden und Mikrosphären

Die natürlichen Kolloide umfassen mineralische und organische Substanzen sowie Biokolloide mit einer Größenskala, die vom Nanometerbereich bis zu einigen Mikrometern reicht (Abbildung 6) [SEIDEMANN 1997, KRETZSCHMAR & STICHER 1998, KRETZSCHMAR ET AL. 1999]. Ein verbreiteter Ansatz versucht, mit konventionellen Grenzen das kolloidale Gebiet festzulegen (Abbildung 6). So sind nach ATTEIA & KOZEL [1997] kolloide Teilchen in ihren Abmessungen  $<4 \mu\text{m}$  und werden durch Tonminerale dominiert, bei MCCARTHY & ZACHARA [1989] und DE JONGE ET AL. [1998]  $<10 \mu\text{m}$ , bei KRETZSCHMAR & STICHER [1998] und LÆGDSMAND ET AL. [1999] liegen die Grenzen zwischen  $0,001 \mu\text{m}$  (1 nm) und  $1 \mu\text{m}$ . Im Mittel sind Kolloide ca.  $0,2 \mu\text{m}$  groß [KRETZSCHMAR ET AL. 1999]. NIEHREN [1998] legte fest, dass mindestens eine der drei räumlichen Dimensionen eines Kolloids kleiner als  $1 \mu\text{m}$  sein müsse. Physikalische Effekte wurden als Gründe für diese Definition angeführt. Die Größendefinition von gelöster organischer Substanz (Dissolved Organic Matter – DOM), einem Teil der organischen Kolloide, wird über eine willkürlich festgelegte Größe von  $0,45 \mu\text{m}$  abgegrenzt. Biokolloide (Bakterien, Sporen, Viren usw.) nehmen unter den Kolloiden eine besondere Stellung ein, da einige physikochemische Eigenschaften nicht übertragbar sind. Synthetisierte MS liegen im Größenbereich natürlich vorkommender Kolloide (Abbildung 6). Die Begriffe Kolloid, Partikel und Teilchen werden synonym verwendet und schließen auch die MS ein; eine einheitliche Begrifflichkeit ist in der Literatur nicht vorzufinden.



**Abbildung 6:** Logarithmische Längenskalen für Porengrößen des Bodens, die mobile Festphase und unterschiedliche Kolloide. Die eingezeichneten 1 und 10 µm MS sind farbig markiert.

### 2.3.2 Mechanismen für den partikulären Transport im Boden

Der Transport von Mikrosphären in den Boden hinein sowie innerhalb der ungesättigten Bodenzone ist durch drei Vorgänge limitiert [MCDOWELL-BOYER ET AL. 1986, SEIDEMANN 1997]:

1. die Undurchdringbarkeit der Bodenoberfläche oder von Bodenzonen (Oberflächenfiltration - „surface filtration“); ein Selbstverstärkungseffekt kann zu einer weiteren Herabsetzung der Permeabilität führen;
2. das mechanische Rückhaltevermögen kleinerer Porenräume als die eingezeichneten MS („straining filtration“);
3. physikochemische Interaktion mit der Bodenmatrix, die insbesondere durch die Oberflächenladungen kontrolliert wird („physical-chemical filtration“). Die physikochemische Filtration wird durch Partikelkollision mit dem Boden (Sedimentation, Interzeption und Brown'sche Molekularbewegung), elektrostatische Bindung, Konzentrationsunterschiede und Partikelakkumulation/Verstopfung von Porenräumen hervorgerufen.

Das mechanische Rückhaltevermögen wird durch das Verhältnis des kritischen Porenradius'  $d_m$  zum Partikeldurchmesser  $d_p$  beschrieben. Der kritische Porenradius  $d_m$  ist definitionsgemäß der Radius, unterhalb dessen Partikel nicht durch die Poren wandern können (Filtration), über dem jedoch Partikeltransport möglich wird. Die Bestimmung des Porenradius'  $d_m$  erfolgt entweder aufgrund theoretischer Annahmen (Partikelgröße, Oberflächenladung, Porengröße) oder mittels Säulenversuchen in geschütteten homogenen Medien (Glaskugeln, Sand). In unterschiedlichen Versuchsansätzen wurde die Verlagerung von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  großen Partikeln stärker durch die Prozesse 1 und 2, bei 0,1  $\mu\text{m}$  großen Partikeln durch 3 beeinflusst [MCDOWELL-BOYER ET AL. 1986]. Mit Säulenversuchen fanden HARVEY ET AL. [1993] für monodisperse Suspensionen heraus, dass bei  $d_m/d_p < 10$  die höchsten Konzentrationen an der Oberfläche gefunden werden, d.h. überwiegend die Oberflächenfiltration wirksam ist. Im Bereich von  $10 < d_m/d_p < 20$  war die Permeabilität um den Faktor 7 bis 15 reduziert und die Partikel verstopften  $> 30\%$  des Porenvolumens. Sehr kleine Partikel von  $d_m/d_p > 20$  setzten die Permeabilität zwischen 10 und 50 % herab und führten zu 2 bis 5 % geringeren Porenvolumen. HARVEY ET AL. [1993] gehen davon aus, dass nur bei einem  $d_m/d_p$  Verhältnis von  $\leq 1,5$  eine mechanische Filtration wirksam sein kann und mit abnehmendem Durchmesser der MS die Immobilisierung aufgrund der zunehmenden MS-Diffusion in die feinporigen Bereiche steigt. Der advektive Transport nimmt anteilmäßig mit der Größe der MS zu. Für den Transport der MS im Boden muss zusätzlich die Konnektivität des Porenraumes gewährleistet sein, da ansonsten die MS rein physikalisch durch den kritischen Porenradius filtrierte werden [CAMESANO ET AL. 1999]. Durch die multimodale Porengrößenverteilung im Boden treten die Effekte 1-3 (s.o.) gemeinsam auf und lassen sich kleinräumig kaum voneinander trennen. Die hydrodynamische Dispersion spielt eine untergeordnete Rolle.

Der Filtration und Transportverlangsamung stehen Mechanismen gegenüber, die zu einer Mobilisierung und einem beschleunigten Transport führen. Aufgrund der Größe der MS finden Matrixdiffusionsprozesse nur eingeschränkt statt. Dies liegt an der begrenzten Zugänglichkeit des gesamten Geschwindigkeitsprofils in den Poren des Bodens. Durch den endlichen Durchmesser bzw. die sehr kleine Diffusionskonstante bleiben Partikel von den langsamen Randbereichen des Flusses in Poren ausgeschlossen. So kam der erste Durchbruch von 1  $\mu\text{m}$  MS in Säulen 2,5 mal früher als von Uranin [NIEHREN 1998]. Die elektrostatische Abstoßung zwischen anionischen Kolloiden bzw. MS und Porenwand verstärken den Effekt des Transportes.

### **2.3.3 Physikochemische Eigenschaften von Mikrosphären**

Die elektrische Leitfähigkeit von MS setzt sich sowohl aus der Leitfähigkeit des Teilchens selbst als auch aus der von Elektrolyten zusammen, die sich im Dispersions-

medium im Gleichgewicht mit ihnen befinden. Eine Oberflächenladung  $\Phi$  (Abbildung 7) entsteht durch [EVERETT 1992]:

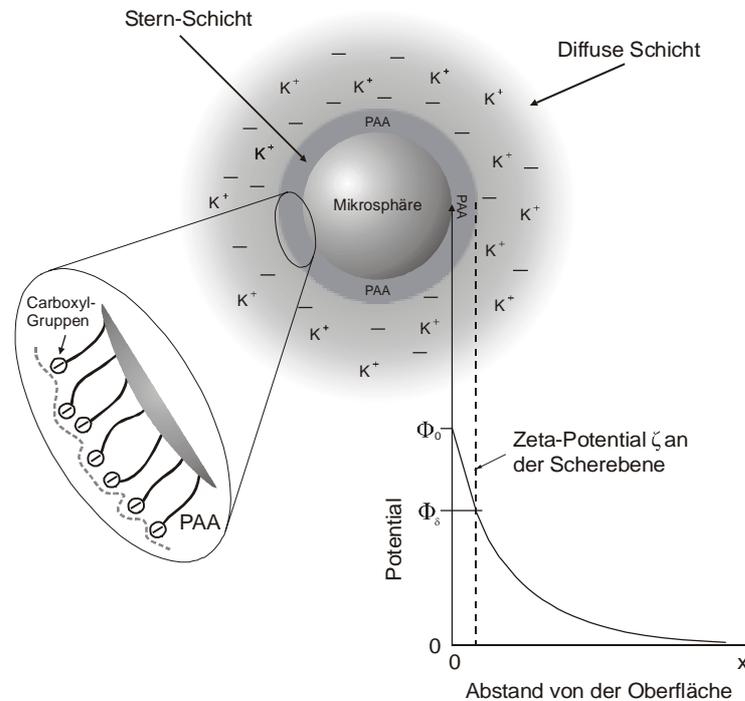
- 1.) spezifische Adsorption von Ionen aus dem Dispersionsmittel
- 2.) Abdissoziation bestimmter ionogener Gruppen in der Grenzschicht der Partikel
- 3.) die eigene Oberflächenladung an der Partikeloberfläche (z.B. Tonminerale)
- 4.) gezielte Funktionalisierung – wie bei den anionischen MS durch Carboxyl-Coating mittels Polyacrylsäure (polyacrylic acid – PAA) (Abbildung 7).

An der Grenzfläche der MS existiert eine feste, dünne sogenannte Stern-Schicht, die auch bei einer Partikelbewegung im Dispersionsmittel haften bleibt (Abbildung 7). Innerhalb der adsorbierten Schicht findet ein linearer Potentialabfall gegenüber der Grenzfläche statt, der sich dann in der diffusen Schicht exponentiell fortsetzt, bis er sich mit zunehmender Entfernung asymptotisch dem Wert Null nähert [EVERETT 1992]. Das Zeta-Potential  $\zeta$  [mV] ist die Bezeichnung für das Ladungspotential in der Scherebene zwischen der spezifisch adsorbierten Schicht und dem diffusen Teil der elektrochemischen Doppelschicht (Abbildung 7) [EVERETT 1992, KRETZSCHMAR ET AL. 1999]. Das Zeta-Potential ist das wirksame Gesamtpotential der MS, das für deren elektrokinetische Erscheinung verantwortlich ist und deshalb elektrokinetisches Potential genannt wird.

Zu den damit verbundenen elektrokinetischen Erscheinungen gehört die Wanderung unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Felds, je nach ihrem Ladungssinn zur Anode oder Kathode (Mikroelektrophorese) [KRETZSCHMAR ET AL. 1999]. Das Zeta-Potential wird durch diese Wanderung bestimmt. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist hierbei von gleicher Größenordnung wie die der sehr viel kleineren Ionen, d.h. praktisch unabhängig von der Teilchengröße. Daher verhalten sich MS wie Elektrolyte von großem Ionenvolumen und hoher Ladung. Im Gegensatz zu den Ionen hat nämlich ein Teilchen nicht nur ca. 1–7, sondern erheblich mehr elektrische Ladungswertigkeiten, z.B. 30–40. Die negativ geladenen MS wandern also zum Pluspol.

Da alle Teilchen eine gleichsinnige elektrische Ladung haben, stoßen sie sich gegenseitig ab. Gibt man z.B. eine stark verdünnte Kalilauge hinzu, führen die OH-Ionen der Lauge zu einer Protonierung auf der Oberfläche der MS; daher sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen bei angelegter elektrischer Spannung. Wenn diese den Wert Null erreicht, koagulieren die MS (Gelform), weil sie infolge anziehender „Restvalenzen“ (Kohäsionskräfte, van-der-Waals-Kräfte) rasch zu größeren Aggregaten zusammentreten. Dieser elektrisch neutrale Punkt wird als isoelektrischer Punkt der MS bezeichnet [MCDOWELL-BOYER ET AL. 1986, MCCARTHY & ZACHARA 1989]. Die Koagulationswirkung eines Elektrolyten hängt von den Ionen ab, deren Ladung entgegengesetzt zur Ladung der MS sind. Dabei zeigt sich, dass für jede Elektrolytart und ein bestimmtes Sol eine relativ scharfe Grenzkonzentration existiert, von der an die Koagulation auftritt. Der Vorgang der Koagulation ist teilweise reversibel. Der Einfluss der Wertigkeit des koagulierenden Ions wird annähernd von der

empirischen Schulze-Hardy-Regel erfasst, nach der die Koagulationsfähigkeit zweiwertiger Ionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) 20- bis 80-mal größer ist als die der einwertigen Ionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).



**Abbildung 7:** Schematischer Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht an MS. An der Scherebene zwischen der fest adsorbierten Stern-Schicht mit der Polyacrylsäure (PAA) und der diffusen Schicht (Gouy-Chapman Doppelschicht) liegt das Zeta-Potential  $\zeta$  [mV].

In Suspensionen mit den gleichen Partikelmengen [ $\text{mg L}^{-1}$ ] steigt die Gesamtoberfläche exponentiell an, wenn sich gleichzeitig die Partikelgröße verringert (Tabelle 1). Deshalb haben die  $1 \mu\text{m}$  großen, monodispersen MS z.B. eine Gesamtoberfläche von  $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [ATTEIA & KOZEL 1997]. Mit der großen Oberfläche verbindet sich eine hohe Ladungsdichte, die für Sorption und Mobilität von herausragender Bedeutung ist.

### 2.3.4 Transportversuche mit Mikrosphären

In der medizinischen Anwendung und Chromatographie werden MS - aufgrund ihrer Kugelform auch als Sphärokolloide definiert – seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt. Mit dem Einsatz der MS als Tracer in Untersuchungen zum Stofftransport im Boden

wurde das Einsatzgebiet ausgedehnt. Die definierten stofflichen Eigenschaften zeigen zahlreiche Parallelen zu natürlichen Kolloiden. Das Potential wird darin gesehen, dass damit möglicherweise (präferentielle) Transportwege der partikulären Phase identifiziert bzw. markiert und weitere Erkenntnisse zum Prozessverständnis gewonnen werden (Tabelle 1). Insbesondere der Co-Transport als Transportprozess für den Austrag wenig mobiler Stoffgruppen (PSM, Schwermetalle usw.) und der Transport von Biokolloiden (Bakterien, Viren usw.) würde weiter aufgeklärt. Zu erwähnen ist, dass während der Synthese die stofflichen Eigenschaften bewusst variiert werden können (Größe, Oberflächenladung, Fluoreszenz usw.).

**Tabelle 1: Eigenschaften von natürlichen Kolloiden und synthetischen MS.**

<b>Merkmale</b>	<b>natürliche Kolloide</b>	<b>synthetische Mikrosphären</b>
<b>Bedeutung:</b>	In Abhängigkeit vom Kolloidtyp Carrier für sorbierende Stoffe, d.h. je nach Kolloidmobilität verstärkter und präferentieller Stofftransport <b>aber:</b> Ort der Mobilisierung nicht eindeutig, so dass Transportprozesse kaum nachvollziehbar sind	Simulieren den partikulären oder partikelgebundenen Transport und markieren konnektive Porenstrukturen; Applikationsort, -menge sind bekannt und eine spezifische Markierung (z.B. Fluoreszenz) ermöglicht die Erfassung im Boden oder Perkolat
<b>Reaktivität:</b>	große spezifische Oberfläche und funktionelle Gruppen führen zu großer Reaktivität (Vergleich: eine Kugel von 1 cm Radius kann mit $10^{12}$ Kugeln von 1 $\mu\text{m}$ Größe gefüllt werden, das entspricht einer Oberfläche von 12,6 $\text{m}^2$ )	Funktionalisierte Mikrosphären sind durch die große spezifische Oberfläche, hohe Zahl funktioneller Gruppen (Coating) und daher große Reaktivität gekennzeichnet
<b>Grösse:</b>	ca. >10 nm	>50 nm bis ca. 1 mm herstellbar
<b>Durchbruchsverhalten:</b>	In der ungesättigten Bodenzone weitgehend unbekannt	schnellerer Durchbruch als konservative Tracer - wie Kolloide?
<b>Mobilität:</b>	Niederschlags-/Beregnungsintensität, Fließgeschwindigkeit des Wassers, Struktur/Textur des Bodens, Wassergehalt (Wasser-Luft-Interfaces), Größe und Ladung der Partikel, reduzierte Matrixdiffusion, Redoxverhältnisse, Ionenstärke, u.a.	

Die bisher durchgeführten Versuche mit funktionalisierten MS orientierten sich durchgehend an den Versuchsansätzen zum gelösten Stofftransport. In der Mehrzahl der Untersuchungen wurden MS in Säulen (gestörte/ungestörte Bodenkerne und künstliche, geschüttete Medien), vereinzelt im Grundwasserleiter und in keinem einzigen Versuch in der ungesättigten Bodenzone auf Feld/Plotmaßstab eingesetzt [z.B. YAO ET AL. 1971, HARVEY ET AL. 1993, WAN & WILSON 1994a, NIEHREN 1998, LÆGDSMAND ET AL. 1999, AUCKENTHALER ET AL. 2001]. Meistens wurde primär das Transportverhalten von Bakterien verfolgt, so dass neben den markierten lebenden oder toten Bakterien die MS eingesetzt worden waren [z.B. HARVEY ET AL. 1993, LINDQVIST & BENGTSOON 1995, CAMESANO ET AL. 1999, SOMMER ET AL. 2000]. Im Vordergrund der Säulenexperimente standen Durchbruchkurven im gestört oder seltener ungestört gelagerten Boden

und definierten Korngemischen [z.B. WAN & WILSON 1994a,b, GOVINDARAJU ET AL. 1995, LINDQVIST & BENGTSSON 1995, CORAPCIOGLU & CHOI 1996, JACOBSEN ET AL. 1998, NIEHREN 1998, CUMBIE & MCKAY 1999]. Eingesetzt wurden unterschiedlich große (0,05  $\mu\text{m}$  bis 6,0  $\mu\text{m}$ ) hydrophobe und hydrophile MS in einem Konzentrationsbereich von  $4,7 \cdot 10^4$  bis  $2,5 \cdot 10^9$   $\text{P}_\text{M} \text{mL}^{-1}$ . Die berechneten Wiederfindungen  $R$  schwankten zwischen 1,0 % und >60 %, d.h. die Masse wurde in den Säulen retardiert. Bodenproben, wie für etabliertere Tracer üblich, wurden nur in einem einzigen Versuch mit Viren aufgearbeitet [POLETIKA ET AL. 1995].

Auf einer größeren Skala im ungesättigten Bereich, z.B. Lysimetern oder ungestörten Flächen, sind keine Tracerversuche mit MS publiziert worden, jedoch mehrfach Versuche aus dem gesättigten Bereich [z.B. NIEHREN 1998, AUCKENTHALER ET AL. 2001]. Auf der ‚realen‘ Skala, d.h. einer hydraulisch ungestörten Feldversuchsfläche, erscheinen MS als Tracer jedoch durchaus sehr geeignet (Tabelle 1). Im einzigen Feldversuch auf ungesättigtem Boden (Plots mit 1  $\text{m}^2$  Fläche), der Parallelen zu MS-Transportversuchen aufweist, sind fluoreszenzmarkierte Bakterien (0,1 mm Applikationsmenge,  $1,0 \cdot 10^{10}$  Bakterien je mL) appliziert worden [NATSCH ET AL. 1996]. Anschließend wurden mit dem Farbtracer BB und dem konservativen Tracer Br<sup>-</sup> nachberechnet. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, dass Starkregen Bakterien vergleichbar tief bzw. präferentiell verlagern wie Br<sup>-</sup>.

Zahlreiche Prozesse der Kolloidchemie in der ungesättigten Bodenzone, die auch den partikulären bzw. partikelgebundenen Transport unterschiedlicher Stoffe (PSM, Schwermetalle usw.) betreffen, sind noch ungeklärt [MCDOWELL-BOYER ET AL. 1986, LÆGDSMAND ET AL. 1999]. Das Prozessverständnis zum partikulären Transport ist unzureichend, da Ergebnisse aus Versuchen auf unterschiedlicher Skala nur in geringem Umfang vorliegen [JARVIS ET AL. 1999]. Die publizierten Arbeiten zur Modellierung von Partikeltransport berücksichtigen deshalb nur vereinfachte Filter- und Remobilisierungsmechanismen und selten ein bimodales oder multimodales Porensystem [MCDOWELL-BOYER ET AL. 1986, GOVINDARAJU ET AL. 1995, CORAPCIOGLU & CHOI 1996, KRETZSCHMAR & STICHER 1998, SEIDEMANN 1997, NIEHREN 1998, CAMESANO ET AL. 1999, JARVIS ET AL. 1999, KRETZSCHMAR ET AL. 1999].

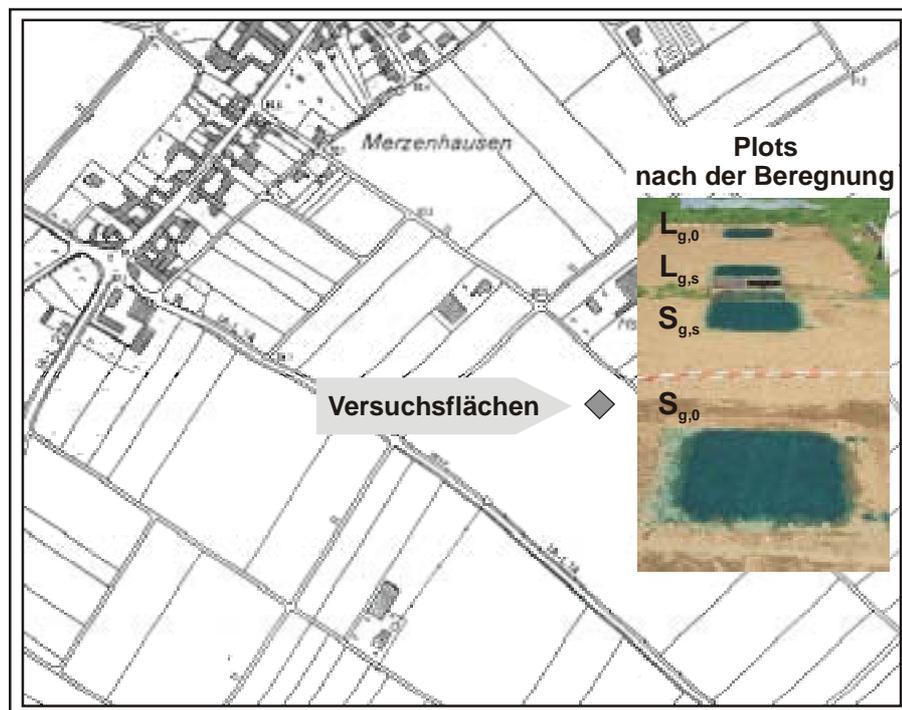
### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Beschreibung des Versuchsstandortes

Der Standort Merzenhausen (Hochwert 56 439, Rechstwert 25 209) liegt ca. 10 km nordwestlich des Forschungszentrums Jülich auf einer schwach geneigten und schwach gegliederten Hochterrasse der oberen Rurscholle. Die Hochterrasse quert die Jülicher Börde von Süden - aus der Nordeifel kommend - in nördlicher bis nordwestlicher Richtung. Diese Region gehört zur landschaftlichen Einheit der Niederrheinischen Bucht. Die Geländehöhe der Versuchsfläche beträgt 93 m ü. NN. Der Grundwasserflurabstand ist mit 15 m unter der Geländeoberfläche grundwasserfern, wobei im Jahresverlauf in Abhängigkeit von der klimatischen Wasserbilanz des Einzugsgebietes Amplituden von bis zu  $\pm 5$  m auftreten können. Für den Standort Forschungszentrum Jülich wurden die jährlichen Niederschlagsmittel auf Grundlage einer Messperiode von 1961 bis 2001 mit 694 mm ermittelt [BERGS ET AL. 1986, KAPS 2002 - mündliche Mitteilung]. Das Jahresmittel für 2000 betrug 779 mm, für 2001 802 mm. Das absolute Jahresmaximum lag 1966 bei 1042 mm, das Minimum 1976 bei 441 mm. Im Mittel treten mindestens an 16 Tagen im Jahr Niederschläge mit  $>10$  mm auf. Die mittlere jährliche Temperatur liegt bei  $+9,5$  °C.

Der geologische Untergrund besteht aus tertiären Sedimenten, denen pleistozäne Schotter und Lössablagerungen folgen. Die Parabraunerde aus Löss mit  $>2$  m mächtigem, schluffigem Lehm (Pleistozän), z.T. mit geringmächtiger kolluvialer Bedeckung (Holozän), und die schwach bis mäßig erodierte Parabraunerde aus Löss (Pleistozän) mit schluffigen Lehm (1 bis 2 m) über kalkhaltigem, lehmigem Schluff entsprechen den typischen Bodenformen dieser Bördenlandschaft. Aufgrund der erosionsanfälligen Lage - geneigtes Relief in Nordost-Richtung zur Geländekante der Rurtalniederung - und der Variabilität der Korngrößenverteilung lassen sich in Abhängigkeit zur Geomorphologie vergesellschaftet Subtypen im Übergangsbereich zur Braunerde und Kolluvien aus umgelagertem Lösslehm finden. Diese sind bisweilen pseudovergleyt. Der A1-Horizont ist teilweise erodiert oder in den Ap-Horizont eingearbeitet worden. Die Bodenbearbeitung führte zu einem erheblichen Ausgleich in der Geländegestaltung.

Die Versuchsfläche liegt in der Parzelle „Im Brühl“ in der Gemarkung Merzenhausen (Abbildung 8). Für die Feldversuche wurde eine ackerbaulich intensiv genutzte Fläche der Jülicher Börde ausgewählt, bei der der Bodentyp der Typischen Parabraunerde vorherrscht. Die Parabraunerden sind im gemäßigt humiden Klima Deutschlands die am weitesten verbreiteten Böden der Löss- und Moränenlandschaften und stellen die ertragsreichsten Ackerstandorte dar. Die potentiell hohe bis sehr hohe natürliche Ertragsfähigkeit des Standortes spiegelt sich in der Bodenschätzung mit einer Bodenzahl von 73 und einer Ackerzahl von 82 Punkten wider.



**Abbildung 8:** Lage der Versuchsflächen und der ersten vier berechneten Plots. Die Karte beruht auf zwei Ausschnitten der Deutschen Grundkarten Barmen und Engelskirchen, Maßstab 1 : 5000 (DGK 5).

### 3.2 Versuchskonzeption

Das Versuchsfeld in Merzenhausen (Abbildung 8) wird seit vielen Jahren vom Institut für Radioagronomie bzw. Agrosphäre für Feldversuche genutzt. Es ist daher mit zahlreichen Messsystemen ausgestattet worden. Aufgrund seiner Bodeneigenschaften ist der Standort prädestiniert für Untersuchungen zum Stofftransport im Allgemeinen bzw. präferentiellen Stofftransport im Speziellen.

Die verwendeten Akronyme für die Plotversuche bedeuten: S = Beregnung mit 10 mm in 6 h (short), L = Beregnung mit 40 mm in 6 h (long), g = 15 cm tief gegrubbert, p = 30 cm tief gepflügt und 15 cm gegrubbert (plowed), 0 = Probenahme direkt nach Beregnung, s = 90 Tage Witterung im Sommer, w = 90 Tage Witterung im Winter.



### 3.2.2 Applikation

Da der Einsatz eines Pestizids in Kombination mit einem einzelnen Tracer nur zu unzureichenden Ergebnissen führt, wurde in diesem Versuch der Multitracing-Ansatz verfolgt. Darunter wird die gleichzeitige Applikation von Substanzen unterschiedlicher Stoffcharakteristik verstanden. Auf zweimal vier Plots mit einer Größe von je 2 m<sup>2</sup> wurden sieben verschiedene Substanzen zu zwei Zeitpunkten aufgebracht (Abbildung 9, Tabelle 2): Die Herbizide IPU und Pendimethalin und die Tracer Br<sup>-</sup>, BB, deuteriertes Wasser (D<sub>2</sub>O) und zwei unterschiedlich große, funktionalisierte MS. Zur Beantwortung der Fragestellung wurden insbesondere der konservative Tracer Br<sup>-</sup>, der Farbstoff BB und die fluoreszierenden MS ausgewertet. Aufgrund analytischer Schwierigkeiten ist von der Quantifizierung des Pendimethalins und D<sub>2</sub>O abgesehen worden, so dass hier keine Ergebnisse vorgestellt werden.

**Tabelle 2: Zeitliche Abfolge der Applikation und Probenahme.**

<p><b>1. Applikation der Plots (15 cm gegrubbert) im Frühjahr/Sommer</b></p> <p>S<sub>g,0</sub> am 16.04., L<sub>g,0</sub> am 17.04.2000, beide abgedeckt  L<sub>g,s</sub> am 18.04., S<sub>g,s</sub> am 19.04., beide ab 19.04. der Witterung ausgesetzt</p> <p>1. Probenahme direkt nach der Applikation  S<sub>g,0</sub> vom 25.- 8.04., L<sub>g,0</sub> vom 02.-05.05.</p> <p>2. Probenahme 90 Tage nach der Applikation  S<sub>g,s</sub> vom 18.-21.07., L<sub>g,s</sub> am 17.07. abgedeckt und vom 24.-28.07. beprobt</p>
<p><b>2. Applikation der Plots (30 cm gepflügt und 15 cm gegrubbert) im Herbst/Winter</b></p> <p>S<sub>p,0</sub> am 24.10., L<sub>p,0</sub> am 25.10., beide abgedeckt  S<sub>p,w</sub> am 26.10., L<sub>p,w</sub> am 27.10., beide ab 28.10. der Witterung ausgesetzt</p> <p>1. Probenahme direkt nach der Applikation  S<sub>p,0</sub> vom 31.10.-03.11., L<sub>p,0</sub> vom 06.11.-10.11.</p> <p>2. Probenahme 90 Tage nach der Applikation  S<sub>p,w</sub> vom 29.01.-02.02.2001, L<sub>p,w</sub> am 25.01. abgedeckt und vom 05.-09.02. beprobt</p>

Die Substanzen wurden in zwei Schritten appliziert (Tabelle 2). Die Gesamtmenge der Vorapplikation umfasste 2 mm (2 L m<sup>-2</sup>) und wurde über ca. 30 min mittels eines 1 L Druckzerstäubers mit 25 cm langer Sprühdüse in gleichmäßigen Streifen aufgetragen (Handapplikation). Die Stoffmengen lagen bei 200 g m<sup>-2</sup> KBr (Merck, reinst) und je 118 mg m<sup>-2</sup> a.i. IPU bzw. Pendimethalin (Riedel de Haën, Pestanal<sup>®</sup> - wasserdispergierbares Pulver) in deuteriertem Wasser (65 %). Die Substanzen wurden dafür in D<sub>2</sub>O (65 %) gelöst und auf die angestrebten Applikationsvolumina aufgefüllt (w/v) (Tabelle 3). Die Zusammensetzung und Wirkstoffmengen (a.i.) wurden in Anlehnung an das Kombinationsherbizid TRUMP<sup>®</sup> der Firma BASF berechnet. Das Präparat TRUMP<sup>®</sup> ließ sich jedoch aufgrund der dickflüssigen Konsistenz nicht exakt in einer homogenen Konzentration vorbereiten, so dass auf die reinen Wirkstoffe zurückgegriffen wurde.

Tabelle 3: Applizierte Stoffmengen für jede Plotfläche.

	Substanzen	Plot $S_{g,0}/S_{n,0}$	Plot $S_{g,s}/S_{n,w}$	Plot $L_{g,0}/L_{n,0}$	Plot $L_{g,s}/L_{n,w}$
		(10 L) Fläche 2,0 m <sup>2</sup>	(10 L) Fläche 2,4 m <sup>2</sup>	(40 L) Fläche 2,0 m <sup>2</sup>	(40 L) Fläche 2,4 m <sup>2</sup>
Vor- applikation	KBr [g]	392	476	392	476
	IPU/Pendi [mg]	231,3	280,8	231,3	280,8
	D <sub>2</sub> O [mL]	3898	4340	3898	4340
Haupt- applikation	BB [g]	112,5	127,5	450	510
	10 µm MS [mL]	22,5	25,5	90	102
	1 µm MS [mL]	2,25	2,55	9	10,2

Nach der Vorapplikation folgte ca. eine Stunde später die Beregnung der unbewachsenen Bodenoberfläche mit 10 mm bzw. 40 mm über sechs Stunden mittels eines vollautomatischen Sprinklers (Abbildung 10). Die Hauptapplikation umfasste BB und 1 µm und 10 µm große, fluoreszierende und funktionalisierte MS. BB ist in einer Konzentration von 5 g L<sup>-1</sup>, die MS von 10 mg L<sup>-1</sup> (1 µm) bzw. 100 mg L<sup>-1</sup> (10 µm) aufgebracht worden (Tabelle 4). Für die MS betrug die eingesetzte Partikelzahl ( $P_M$ )  $C_M$  146 · 132  $P_M$  mL<sup>-1</sup> bzw. 1 · 157  $P_M$  mL<sup>-1</sup>. Gleichung (3.3) wurde zur Berechnung der Partikelzahl  $C_M$  verwendet, wobei  $C_{MW}$  die Konzentration der MS [g mL<sup>-1</sup>],  $p$  die Partikeldichte [g mL<sup>-1</sup>] und  $d$  der Durchmesser der MS [µm] ist:

$$C_M = \frac{6C_{MW} \cdot 10^{12}}{p \cdot \pi \cdot d^3} \quad [\text{ML}^{-3}] \quad (3.3)$$

Tabelle 4: Applizierte Konzentrationen [L] und Gesamtmengen [m<sup>2</sup>] für die MS und BB.

	applizierte Konzentration und Oberfläche		applizierte Gesamtmenge [m <sup>2</sup> ]	
			10 mm	40 mm
1 µm MS	$C_{MW}$ [mg L <sup>-1</sup> ]	10 (=0,001 %)	$C_{MW}$ [mg m <sup>-2</sup> ]	100      400
	$C_M$ [ $P_M$ L <sup>-1</sup> ]	$1,46 \cdot 10^{10}$	$C_M$ [ $P_M$ m <sup>-2</sup> ]	$1,46 \cdot 10^{11}$ $5,85 \cdot 10^{11}$
	Oberfläche [m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> ]	0,042	Oberfläche [m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> ]	0,417      1,668
10 µm MS	$C_{MW}$ [mg L <sup>-1</sup> ]	100 (=0,01 %)	$C_{MW}$ [mg m <sup>-2</sup> ]	1000      4000
	$C_M$ [ $P_M$ L <sup>-1</sup> ]	$1,16 \cdot 10^8$	$C_M$ [ $P_M$ m <sup>-2</sup> ]	$1,16 \cdot 10^9$ $4,63 \cdot 10^9$
	Oberfläche [m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> ]	0,0386	Oberfläche [mg m <sup>-2</sup> ]	0,3858      1,5431
BB	[g L <sup>-1</sup> ]	5	[g m <sup>-2</sup> ]	50      200

Der eingesetzte Sprinkler ist vom Institut für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie der Universität Kiel in Anlehnung an ein vergleichbares Gerät der ETH Zürich – Institut für Terrestrische Ökologie - gebaut worden (Abbildung 10). Die Praxistauglichkeit dieses Gerätetyps ist durch zahlreiche Feldversuche belegt [GHODRATI & JURY 1990, FLURY ET AL. 1994, FORRER 1997, ZEHE 1999].



**Abbildung 10: Beregnung von Plot  $L_{g,s}$  mit dem automatischen Sprinkler.**

Für die berechneten Intervallabstände, einschließlich der Verzögerungen zwischen Aktivierung der Spritze und Beginn der Überfahrt (3 s) sowie der Dauer jeder einzelnen Überfahrt, sind für eine Beregnungsmenge von 10 mm in  $6 \text{ h}^{-1}$  18 Intervalle (alle 20 min) und von 40 mm in  $6 \text{ h}^{-1}$  70 Intervalle (alle 5 min) gewählt worden. Mit der elektronischen Steuerung wurde die Beregnung kontrolliert. Neben den Intervallabständen wird die Beregnungsmenge auch über eine Druckregelung gesteuert. Durch die sieben mit Magnetventilen ausgestatteten Düsen (Lechner 30 CA) wurde eine gleichmäßige Beregnung ermöglicht. Die mittlere Durchflussmenge betrug bei gleichem Druck (2 hPa) und gleicher Fahrgeschwindigkeit ( $0,1 \text{ m s}^{-1}$ ) auf 1 m Strecke je Düse ca. 110 mL. Die Standardabweichung für die sieben Düsen lag bei ca. 6 % (= 7 mL). Der Sprühfächer zeigte eine konstante Breite, wurde jedoch bei 40 mm/6 h Beregnungsintensität und damit verbundener Bodensetzung geringfügig breiter, da sich zwischen Düse und Bodenoberfläche der Abstand vergrößerte.

Die gesamte vorgehaltene Beregnungsmenge ist zu Anfang ausgewogen und gravimetrisch kontrolliert worden. Die in einem 150 L Kunststoffkanister vorgehaltene Lösung ist während der sechs Stunden regelmäßig mit einem motorgetriebenen

Rührgerät (Collomix<sup>®</sup>, Gaimersheim) umgewälzt worden. Einer Sedimentation der MS sollte damit vorgebeugt werden. Die Applikationsmenge des Vorlaufes, d.h. vom Zeitpunkt der Magnetventilöffnung bis zum Überfahrtbeginn, wurde beidseitig mit einer Regenrinne bzw. Glasgefäßen aufgefangen und in den Vorratsbehälter zurückgeführt.

Um ein Infiltrieren von Niederschlägen zu verhindern und Verdunstungsverluste gering zu halten, sind nach der Applikation je zwei Flächen bis zur unmittelbar folgenden Probenahme großflächig abgedeckt worden. Die zwei Parallelvarianten waren über die 90 Tage der natürlichen Witterung ausgesetzt (Tabelle 2).

Die aufgetragenen Wassermengen der Hauptapplikationen wurden entsprechend intensiver Niederschlagsereignisse der gemäßigten Breiten und in Anlehnung an andere Transportversuche gewählt [z.B. FLURY ET AL. 1994, NATSCH ET AL. 1996, FORRER 1997]. Mit der Beregnung wurden zum Einen die Konzentrationen von KBr und D<sub>2</sub>O verdünnt. Zum Anderen reduzierte sich die Kontaktzeit zwischen K<sup>+</sup>-Ionen und den negativ geladenen MS, so dass der Ladungsausgleich ausgeschlossen bzw. eingeschränkt werden konnte.

### 3.2.3 Bodenwasserhaushalt

Der Bodenwasserhaushalt wurde über die Bestimmung der Bodenfeuchte, des Bodenmatrixpotentials und der Messung der Wettervariablen charakterisiert.

Für die zwei Versuchskampagnen wurden zwei Metallkästen mit Seitenlängen von je 1,5 m und 1,5 m Höhe mit einem Kettenbagger in den Boden verpresst und das Innere per Handschachtung freigeräumt (Abbildung 11). Eine verschließbare Einstiegs-luke ermöglichte die Kontrolle der Messgeräte, das Auslesen der zwischengespeicherten Daten und verhinderte mögliche Beschädigungen durch Dritte. An zwei gegenüberliegenden Seiten befanden sich die beiden Plots, die über 90 Tage Versuchsdauer der Witterung ausgesetzt waren (Abbildung 9, Plot  $S_{g,s}/L_{g,s}$  und  $S_{p,w}/L_{p,w}$ ). Beide Seiten waren mit 15 horizontal eingebauten Sonden bestückt. Sowohl die 20 cm langen und unbeschichteten Dreistab-TDR-Sonden mit 2 m Kabellänge (Soilmoisture Equipment Corp., CA, USA, Typ 6005-L2: Stababstand 2,5 cm, Stabdurchmesser 0,3 cm), welche die Dielektrizitätszahl  $Ka$  eines Bodenvolumens messen ( $S_{p,0}$ ), als auch die Tensiometer zur kontinuierlichen Messung der Bodenwasserspannung wurden in dreifacher Wiederholung je Tiefe eingesetzt (Abbildung 11). Die Tiefen wurden bezogen auf die Geländeoberkante ( $G_{ok}$ , =Bodenoberfläche) eingemessen und lagen für die Variante im Frühjahr 2000 bei 5, 20, 40, 60 und 80 cm u.  $G_{ok}$ , für die Herbstvariante aufgrund der vorausgehenden Pflugtätigkeit bei 15, 30, 50, 70 und 90 cm u.  $G_{ok}$ . Die Abweichungen sind demnach auf die unterschiedlich tief reichenden Bodenbearbeitungen und das

damit verbundene Setzungsverhalten des Ap-Horizontes zurückzuführen. Der Abstand zwischen den TDR-Sonden sowie den Tensiometern betrug 20 cm, d.h. je 40 cm zwischen den Sonden gleichen Typs.

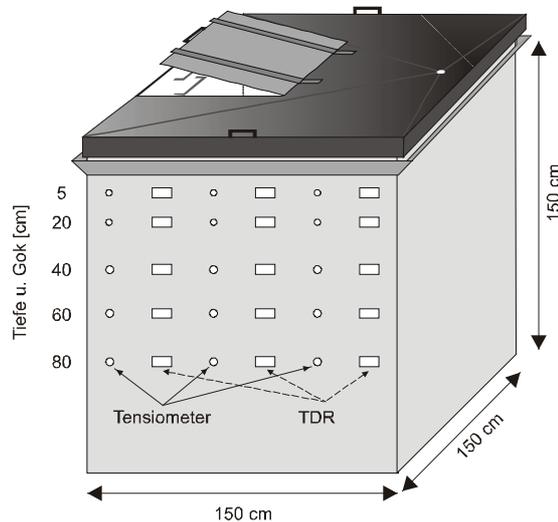


Abbildung 11: Ansicht eines Messkastens.

Das TDR-Messsystem „TRASE“ (Soilmoisture Equipment Corp., CA, USA) dient sowohl zur Signalerzeugung als auch der Ausgabe der berechneten volumetrischen Wassergehalte. Insgesamt wurden die 30 TDR-Sonden über zwei Multiplexerkarten (Soilmoisture Equipment Corp., CA, USA, Typ 6021-C16) in 2 h-Messintervallen angesteuert und im Datenlogger gespeichert. Die Messempfindlichkeit jeder Sonde liegt laut Hersteller bei  $\pm 2$  Vol-%. Aus den  $Ka$  wird der volumetrische Wassergehalt anhand eines Standarddatensatzes für schluffige Böden berechnet [SOILMOISTURE EQUIPMENT CORP. 1996].

$$Ka = \left( \frac{tc}{L} \right)^2 \quad (3.1)$$

$L$  = Länge der Sonden [cm]

$t$  = Laufzeit des elektromagnetischen Pulses [ns]

$c$  = Lichtgeschwindigkeit [cm ns<sup>-1</sup>]

Dabei wurde die Kalibriergerade in einzelne Abschnitte unterteilt, die sich über jeweils 5 % Wassergehalt erstreckt. Dieser empirisch ermittelte Ansatz postuliert ein lineares Verhältnis von  $Ka$  zum Wassergehalt in den Abschnitten. Die Abschnitte im Verhältnis von  $Ka$  zum Wassergehalt beruhen auf der Annahme, dass zahlreiche bodenphysikalische Übergangszonen bzw. Kontinuitätsstörungen vorliegen.

Die 12 temperaturkompensierten, kalibrierten Druckaufnehmer-Tensiometer vom Typ T6 (Einbautiefe 5 und 20 cm) und 18 vom Typ T4 (Einbautiefe 40, 60 und 80 cm) (UMS GmbH, München) waren an ein programmierfähiges MAC19-Messdatenerfassungs- und Kontrollsystem (Schühle, Ravensburg) angeschlossen. Für die Datenauswertung sind vom Morgen die 7 Uhr Messwerte herangezogen worden. Tensiometer Typ T4 haben eine Keramikkerze von 60 mm Länge. Der Plexiglasschaft inkl. Druckaufnehmerkorpus ist 45 cm lang bei einem Außendurchmesser von 2,5 cm, so dass die Tensiometer 45 cm tief horizontal eingebaut wurden. Bei Tensiometer T5 mit einem Schaftdurchmesser von 5 mm sind insgesamt 20 cm Schaftlänge in den Boden verpresst worden. Die Porengröße der Keramiken liegt für alle Modelle bei ca. 1  $\mu\text{m}$ . Die Poren besitzen eine große Homogenität und einen Lufttrittswert von ca. 3.000 hPa. Das Signal wurde mit einer Empfindlichkeit von  $\pm 3$  mV erfasst, d.h. umgerechnet  $\pm 30$  hPa.

### 3.2.4 Klimastation

Die klimatischen Randbedingungen wurden in einer institutseigenen Klimastation, die ca. 20 m von der Versuchsfläche entfernt gelegen war, in 10 minütigen Intervallen aufgezeichnet. Die Luftfeuchte und -temperatur wurden in 2 m ü. Gok mit einem kombinierten Sensor vom Typ Pt100/Ya-100-Hygrometer gemessen (Rotronic, Offenbach a. M.). Der automatische Hellmann-Niederschlagsmesser (Thies, Göttingen) war 1 m ü. Gok montiert und arbeitete mit einem Auflösungsvermögen von 0,1 mm. Das Flügelradanemometer (Thies, Göttingen) maß die Windgeschwindigkeit in 2 m ü. Gok und wies einen Messbereich zwischen 0 und 35  $\text{m s}^{-1}$  und eine Anlaufgeschwindigkeit von ca. 0,5  $\text{m s}^{-1}$  auf. Die Strahlungsintensität ist mit einem Pyranometer-Sensor Typ LI-200SA (Walz, Effeltrich) aufgezeichnet worden. Der Messbereich lag zwischen 0 und 1000  $\text{W m}^{-2}$  bei einer Messstabilität von  $\pm 2$  %.

Ausgewertet wurden die Datensätze für die Niederschlagsverteilung (mm), Lufttemperatur trocken und feucht ( $^{\circ}\text{C}$ ), Windgeschwindigkeit ( $\text{m s}^{-1}$ ), Luftfeuchtigkeit (%) sowie die Globalstrahlung ( $\text{W m}^{-2}$ ) als Tageswerte. Für die Berechnung der potentiellen Evaporation wurde die Formel nach Penman-Monteith-FAO herangezogen [SMITH ET AL. 1998].

$$ET_0 = \frac{0,408\Delta(R_n - G) + \gamma \frac{900}{T + 273} U_2 (e_a - e_d)}{\Delta + \gamma(1 + 0,34U_2)} \quad (3.2)$$

$ET_0$  = Referenz-Evapotranspiration [ $\text{mm d}^{-1}$ ]

$R_n$  = Nettostrahlung [ $\text{W m}^{-2}$ ]

$G$  = Bodenwärmestrom [ $\text{W m}^{-2}$ ]

- $T$  = mittlere Lufttemperatur, trocken [ $^{\circ}\text{C}$ ]  
 $U_2$  = Windgeschwindigkeit in 2 m Höhe ü. Gok [ $\text{m s}^{-1}$ ]  
 $(e_a - e_d)$  = Sättigungsdefizit der Luft [kPa]  
 $\Delta$  = Schiefe der gesättigten temperaturabhängigen Luftdruckkurve [ $\text{kPa } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]  
(Wert ist Funktion der Temperatur)  
 $\gamma$  = Psychrometerkonstante [ $\text{kPa } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ] (Wert ist Funktion der Temperatur)  
900 = Konversionsfaktor  
0,408 = Umrechnungsfaktor für die Einstrahlung von [ $\text{mm d}^{-1}$ ] auf [ $\text{W m}^{-2}$ ]

Für die Lösung der Gleichung wurde die gemessene Globalstrahlung in die Nettostrahlung  $R_n$  umgerechnet, und zwar auch in einer zweiten Variante unter Berücksichtigung eines Umrechnungsfaktors von 0,6 [KOITZSCH ET AL. 1990]. Weiterhin sind eine Albedo von 0,15 für eine unbewachsene Bodenoberfläche und der Bodenwärmestrom vernachlässigt worden. Die erforderlichen Mittelwerte sind als tägliche arithmetische Mittel und die Niederschlagsmenge als Tagessumme berechnet worden. Die Abschätzung der potentiellen Evaporation nach Penman-Monteith-FAO ist ursprünglich für freie Wasseroberflächen entwickelt worden. Die Anwendung für Bodenoberflächen wurde im Nachhinein eingeführt. Da aber die Bodenoberfläche strukturiert und heterogen ist, sind hinsichtlich der Abschätzungsgüte Unsicherheiten zu erwarten. Die Umrechnung der Global- in die Nettostrahlung ist nicht mit der Genauigkeit einer gemessenen Nettostrahlung vergleichbar.

### 3.2.5 Bodenprobenahme

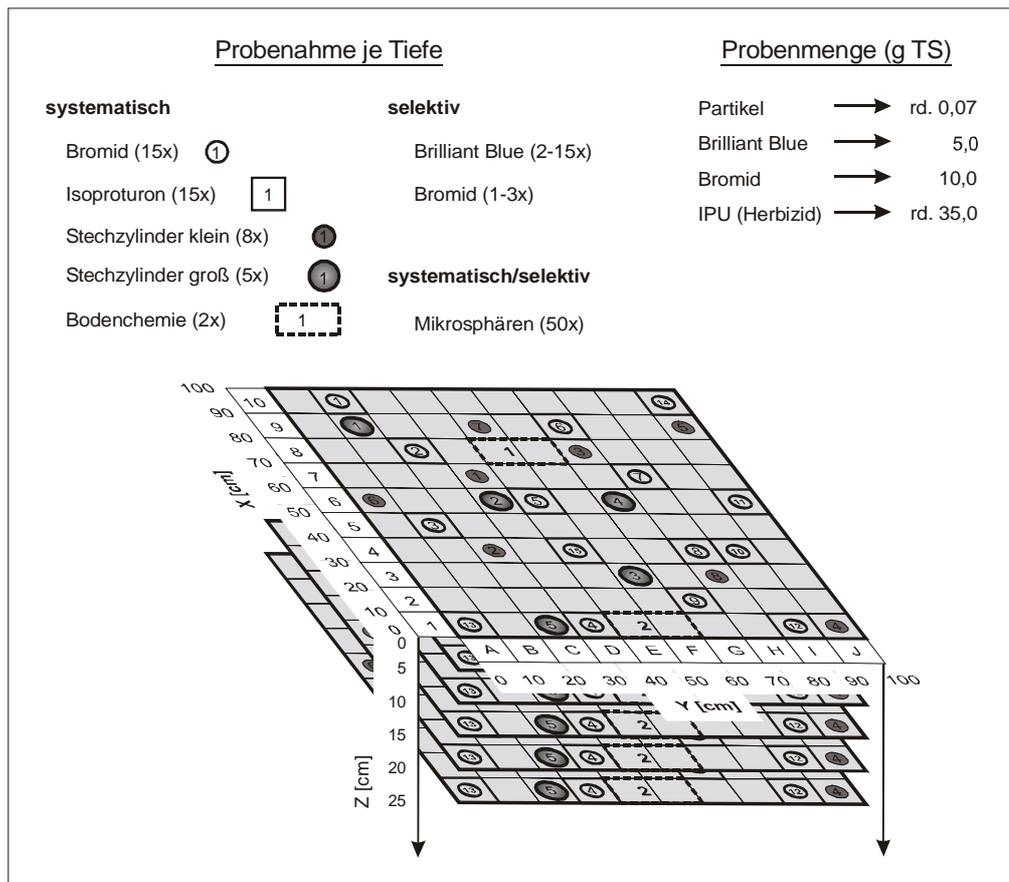
Die Probenahme auf den zwei äußeren Plots der ersten und zweiten Versuchskampagne erfolgte einen Tag nach der Applikation an horizontalen Schnittebenen (Abbildung 9: Plot  $S_{g,0}/L_{g,0}/S_{p,0}/L_{p,0}$ ; Abbildung 13). Die vier weiteren Plots folgten je 90 Tage später. Vor der ersten Probenahme wurden die Bodenoberfläche für die BB-Auswertung mit und ohne Gitterraster (100 x 100 cm) sowie Graupappe bei je drei unterschiedlichen Belichtungszeiten und mit Reprobeleuchtung (vier Repro-Blitzleuchten) mit einer Hasselblad-Mittelformatkamera (60 mm Objektiv) fotografiert (Abbildung 12). Die Kamera war auf einem höhenverstellbaren Stativ ca. 1,4 m über der Bodenoberfläche montiert. Mittels des Fadenkreuzes im Objektiv wurde das Gitterraster auf der Bodenoberfläche immer gleich positioniert. In den weiteren Tiefen wurde vor der fotografischen Erfassung die Oberfläche mit einem scharfen Messer und einer Wasserwaage präpariert. Die Kamera wurde am Stativ jeweils nachgeführt und die Standfläche der Leuchten durch Abgrabung tiefergesetzt. Die für die Probenahme relevante Fläche umfasste 1 m<sup>2</sup>, d.h. die Probenahmefläche stand im Verhältnis von ca. 1 : 2 zur applizierten Fläche. Das aufgelegte Gitterraster gewährleistete die räumliche Zuordnung der Probenahmepunkte (Abbildung 12, Abbildung 13). Die einzelnen, markierten Probe-

nahmepunkte der jeweiligen Tiefe wurden fotografisch festgehalten. Sämtliche Arbeiten wurden witterungsunabhängig in einem 4,0 x 6,0 m großen Zelt ausgeführt.



**Abbildung 12: Instrumentierung (Kamera mit Stativ, vier Repro-Blitzleuchten) zur fotografischen Erfassung der horizontalen Bodenoberflächen.**

Nach einem vorher festgelegten Plan wurden substanzspezifische Proben immer in den gleichen Gitterkoordinaten in 20 mL Glas-Vials (BB, D<sub>2</sub>O) und 20 mL PE-Vials (Br<sup>-</sup>, MS) entnommen (Abbildung 13). Die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Messmethoden sind der Grund für die substanzspezifische Beprobung. Zusätzlich zu den systematisch entnommenen Proben wurde selektiv entlang gefärbter Strukturen beprobt. Von der Oberfläche beginnend wurde in 5 cm Schritten, unterhalb der Pflugsohle (ab 40 cm) in 10 cm Schritten beprobt. Je nach Plot sind zwischen 100 bis 170 cm Tiefe weitere Proben mit einem Edelmann-Bohrer gewonnen worden. Beabsichtigt war, dass die letzte Probenahmetiefe jeweils ca. 10 cm tiefer als die tiefste sichtbare Farbinfiltration liegt. Die Festlegung auf die Anzahl Bodenproben je Tiefe und Substanz orientierte sich zum Einen am zeitlichen Gesamtaufwand für die Probenaufarbeitung. Gleichzeitig sollte eine repräsentative Stichprobe aus der Grundgesamtheit entnommen werden. Die Proben für die IPU- und D<sub>2</sub>O-Analysen sind bei -20 °C eingefroren, die anderen Proben bei +2 °C kühl gelagert worden.



**Abbildung 13: Räumliche Anordnung der Probenahmepunkte in einem aufgelegten Raster von 1 m<sup>2</sup> Fläche und die erforderlichen Probenmengen für die Analysen der Substanzen.**

Für die MS und BB wurde eine abweichende Probenahmestrategie gewählt. Für die MS wurden zwar die 50 Proben stets im gleichen Raster entnommen, jedoch zufällig in der Wahl des genauen Probenahmepunktes. An der Bodenoberfläche sind Mikrosphärenproben sowohl aus morphologischen Erhebungen (Aggregatoberflächen) als auch Senken entnommen worden (zusammen 100). Darüber hinaus sind ergänzende Proben in 2 cm u. Gok entnommen worden. Die Beprobung für BB war gezielt auf optisch homogen gefärbte Flächen gerichtet. Die Anzahl der Proben je Tiefe lag zwischen 2 und 13. Unterschiedlichste Farbabstufungen von nicht gefärbt (Nullprobe) bis intensiv gefärbt wurden berücksichtigt. Für alle Substanzen sind in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Versuchsflächen an den acht verschiedenen Probenahmeterminen in gleicher Tiefenstaffelung je drei Nullproben entnommen worden.

Um die hydraulischen Eigenschaften des Bodens zu bestimmen, wurden im zweiten Schritt Proben in ungestörter Lagerung entnommen (Abbildung 13). In der Regel sind acht Stechzylinder mit 100 cm<sup>3</sup> (DIN 19672, Form Q) und fünf Stechzylinder mit 250 cm<sup>3</sup> Volumen in 5, 15, 25, 40, 60, 80 und 100 cm Tiefe systematisch

horizontal angeordnet, vertikal eingepresst, die Ober- und Unterseite mit einem scharfen Messer glattpräpariert und mit PE-Deckeln verschlossen worden. Auf sämtlichen Versuchsflächen sind insgesamt 380 Stechzylinder mit  $100\text{ cm}^3$  Volumen und 283 Stechzylinder mit  $250\text{ cm}^3$  Volumen gestochen worden. Auf Plot  $L_{p,w}$  wurde einmalig der C-Horizont beprobt.

Im letzten Schritt wurden an zwei Stellen Beutelproben (PE-Beutel) für die bodenchemischen Analysen entnommen (Abbildung 13). Die Entnahmetiefen entsprachen denen der substanzspezifischen Proben. Bestimmt wurden der pH-Wert, der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Eisengehalt, die Kationenaustauschkapazität sowie die Körnung. Die bodenchemischen und –physikalischen Untersuchungen sind am Institut für Bodenkunde der Universität Bonn durchgeführt worden.

### 3.3 Bodenchemische Analysen

Zur Probenvorbereitung wurden die Beutelproben luftgetrocknet, gemörsert und auf 2 mm gesiebt. In Teilproben sind die bodenchemischen Parameter bestimmt worden.

Der pH-Wert wurde elektrometrisch in  $0,01\text{ M}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung mit einer Glaselektrode bestimmt (DIN 38404–C5). Das Verhältnis Boden : Lösung lag bei 1 : 2,5 (w/v). Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (C<sub>org</sub>) und Gesamtstickstoffs (N<sub>t</sub>) erfolgte an 20 mg Boden mit einem CN-Analyser (Thermoquest). Die austauschbaren Kationen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  wurden in 2,5 g Boden über einem Austausch mit 100 mL reiner  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung nach TRÜBY & ALDINGER ermittelt. Die Summe dieser basisch wirkenden Kationen entspricht der effektiven Kationenaustauschkapazität ( $\text{KAK}_{\text{eff}}$ ). Die Messung von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  wurde emissionspektrometrisch (ICP-OES), von  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  atomabsorptionsspektrometrisch (AAS) bestimmt. Mit der Dithionit-Citrat-Bicarbonat-Methode (1 g Boden und 50 mL Lösung, 4 h über Kopf schütteln und zentrifugieren) nach MEHRA & JACKSON wurde das dithionitlösliche, pedogene Gesamteisen extrahiert. Das oxalatlösliche, „aktive“ Eisen wurde mit der  $\text{NH}_4$ -Oxalat-Methode nach TAMM & SCHWERTMANN extrahiert: 2 g Boden wurden mit 200 mL Lösung versetzt, im Wasserbad bei  $75\text{ °C}$  erhitzt, kurz geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die Quantifizierung auf Eisen in den Überständen wurde mit der ICP-OES vorgenommen.

## 3.4 Bodenphysikalische Analysen

### 3.4.1 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenbestimmung erfolgte mit einer Kombination aus Sieb- und Pipettmethode (DIN 19683). Dafür wurde 20 g getrockneter Boden (105 °C) in einem Glaskolben eingewogen und mit 35 %ig H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Nach der Humuszerstörung wurde eine Suspension mit 25 mL 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung hergestellt und über Nacht geschüttelt. Da der Boden bis 155 cm karbonatfrei ist, war eine Karbonatzerstörung nicht notwendig. Anschließend wurden durch Nasssiebung mit 630 µm, 200 µm und 63 µm Maschenweiten die unterschiedlichen Sandfraktionen abgetrennt. Aus der Probe <63µm - der Schluff- und Tonfraktion - wurden mittels Köhn-Pipette die Fraktionen <20 µm (4'07''), <6,3 µm (45'48'') und <2 µm (6h 52') entnommen. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten wurden für 25 °C und einer Entnahmetiefe von 10 cm aus der Körnungstabelle nach KRETSCHMAR abgeleitet.

Die Mineralogie des Bodens ist nach einer Fraktionierung der Korngrößen mittels zerstörungsfreier Röntgendiffraktometrie (X-Ray-Diffraktion - XRD) in wasser- und glykolbehandelten Varianten bestimmt worden. Mit der XRD konnten Informationen zur Kristallstruktur (Phase) und Mineralogie der fraktionierten Bodenproben gewonnen werden.

### 3.4.2 Hydraulische Eigenschaften

Vor der Aufsättigung der 100 cm<sup>3</sup>-Stechzylinder wurde in einem Vakuum-Luftpyknometer das Luftvolumen bestimmt (nach LANGER). An den 100 cm<sup>3</sup>-Stechzylinderproben wurde die Wasserspannungskurve nach vollständiger kapillarer Aufsättigung und stufenweiser Entwässerung im Drucktopf (Soilmoisture Equipment Corp., CA, USA) aufgenommen. Die Proben von Plot S<sub>g,0</sub>, S<sub>g,s</sub>, L<sub>g,0</sub> und L<sub>g,s</sub> wurden bei drei Druckstufen (60, 300 und 15.000 cm WS), die von Plot S<sub>p,0</sub>, S<sub>p,w</sub>, L<sub>p,0</sub> und L<sub>p,w</sub> bei neun Druckstufen (10, 20, 40, 60, 100, 300, 1.000, 3.000 und 15.000 cm WS) entwässert. Für die Druckstufen 3.000 und 15.000 cm WS sind Mischproben vorbereitet worden. Nach jeder Entwässerungsstufe sind alle Proben ausgewogen worden. Zur Anwendung kam die Überdruckmethode nach RICHARDS.

Die Verdunstungsmethode nach WIND wurde für die Stechzylinder mit 250 cm<sup>3</sup>-Probenvolumen eingesetzt. Die Messeinrichtung (UGT GmbH, Müncheberg) gestattete an jeweils 10 Stechzylindern eine automatische Bestimmung der hydraulischen Eigenschaften. Nach der vollständigen Aufsättigung wurde die freie Bodenober-

fläche der Verdunstung ausgesetzt, wobei der Gradient der Wasserbewegung mit zwei Tensiometern in 1,5 und 4,5 cm Tiefe erfasst wurde. Die Stechzylinder wurden auf einen sternförmigen Probenhalter gesetzt und im einstündigen Intervall zur Waage geführt. Im 10 min Zeitintervall wurden der gemessene gravimterische Wasserverlust und die Saugspannungen von einem PC erfasst. Die ungesättigte Wasserbewegung in den Stechzylindern wurde anschließend mittels prozessorientierter Simulationsmodelle ermittelt. Die Wasserbewegung als Folge der Verdunstung ist mit der Richards-Gleichung simuliert worden, wobei die hydraulischen Parameter der MUALEM-VAN GENUCHTEN Funktion (1980) durch nichttransformierte Daten optimiert wurden (inverse Simulation) [ŠIMŮNEK ET AL. 1998]. In der Betrachtung wurde davon ausgegangen, dass ein eindimensionaler Fluss in vertikaler Richtung vorlag. Die Bodenproben wurden als homogen angenommen und daher mit effektiven Parametern beschrieben.

Die Bestimmung der gesättigten Wasserleitfähigkeit erfolgte an den 100 cm<sup>3</sup>-Stechzylindern nach der Entwässerung bei höchster Druckstufe (300 bzw. 1.000 cm WS) mit einem Labor-Permeameter (Eijkelkamp, Giesbeek, NL). Die Messung erfolgte bei stationärem Gradienten, so dass der  $K_f$ -Wert nach der Darcy-Gleichung berechnet werden konnte. Während der Messung an bindigen Proben sind z.T. eine zunehmende Verschlammung oder sogar Gefügezerstörung beobachtet worden, die vor allem Proben des Oberbodens betrafen. Demnach verringerte sich die Durchlässigkeit über die Messzeit.

Abschließend ist nach der Trocknung (24 h bei 105 °C) und Abkühlung im Exsikkator das Trockenvolumen aufgenommen und darauf beruhend die Lagerungsdichte  $\rho_s$  berechnet worden.

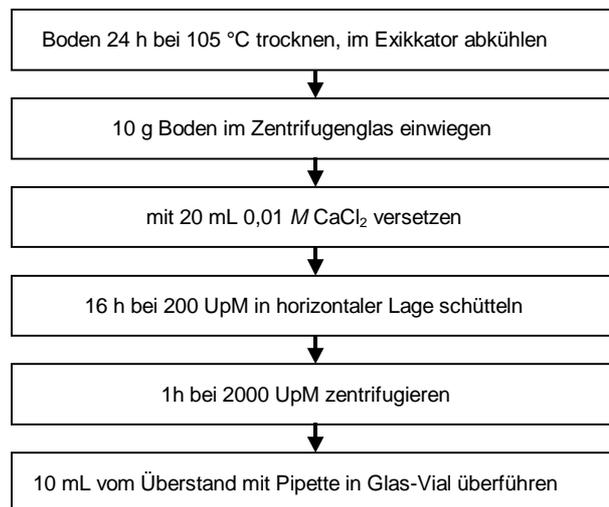
## 3.5 Analysen der applizierten Substanzen

### 3.5.1 Bromid (Br<sup>-</sup>)

Bromid ist unter den eingesetzten Tracern in Transportversuchen einer der etabliertesten [z.B. ADERHOLD & NORDMEYER 1993, FLURY 1994, HARVEY ET AL. 1993, POLETIKA ET AL. 1995, BABEL ET AL. 1995, BESIEN ET AL. 2000]. Br<sup>-</sup> wird als konservativer Tracer bezeichnet, da er als Anion kaum in Wechselbeziehung mit den zum größten Teil negativ geladenen Bodenbestandteilen steht und insofern für das Monitoring der Wasserbewegung Verwendung finden kann [FLURY & PAPRITZ 1993]. Ein weiterer Aspekt für die Verwendung von Br<sup>-</sup> ist die geringe natürliche Hintergrundkonzentration im Regen- (<0,004 bis 1,0 g Br<sup>-</sup> m<sup>-3</sup>) bzw. im Grundwasser (<0,01 bis 0,3 g Br<sup>-</sup> m<sup>-3</sup>).

Allerdings ist zu bedenken, dass  $\text{Br}^-$  eine gewisse Toxizität aufweist. Deshalb sollte der Stoff nur in umweltverträglichen Mengen ausgebracht werden (Grundwassergrenzwert  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) [FLURY & PAPRITZ 1993]. Der inerte Tracer  $\text{Br}^-$  stellt eine Referenzsubstanz für zahlreiche Versuche dar. Für die spätere Bilanzierung wurde nur das Anion  $\text{Br}^-$  von  $\text{KBr}$  einbezogen.

Die Bromid-Analytik basiert im Wesentlichen auf einer wässrigen  $\text{CaCl}_2$ -Extraktion und der anschließenden Quantifizierung mittels Ionenchromatografie (Abbildung 14). Von den vorbereiteten Proben wurden  $50 \mu\text{L}$  in die Probenschleife des Ionenchromatografen (Dionex) injiziert und bei einer Flussrate von  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$  gemessen. Als Eluent wurde  $4,8 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$  eingesetzt und isokratisch gefahren. Die Vorsäule war vom Typ AG 14, die Trennsäule AS 14. Die methodische Nachweisgrenze lag bei  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ . Die Messungen erfolgten im Institut für Chemische Analytik (ZCH).



**Abbildung 14: Probenvorbereitung von Bromid.**

### 3.5.2 Brilliant Blue FCF (BB)

Brilliant Blue FCF (Simon & Werner GmbH, Schwalbach) ist ein Lebensmittelfarbstoff und gehört in die chemische Klasse der Triphenylmethane (Tabelle 5). Der Farbindex 42090 entspricht einem leuchtend grünlichem Blau.

Im Vergleich zu anderen Farbstoffen eignet sich das anionische BB ( $> \text{pH } 5,8$ ) ausgezeichnet als Farbtracer [FLURY & FLÜHLER 1994, FLURY & FLÜHLER 1995]. BB hat sich insbesondere für die Markierung von präferentiellen Fließwegen bewährt und diente vielfach der gezielten Probenahme [z.B. FLURY ET AL. 1994, NATSCH ET AL. 1996, DE JONGE ET AL. 1998]. Obwohl BB sorbierend ist, wird eine hohe Mobilität und Einfärbung unter präferentiellen Fließbedingungen erreicht. Die Anforderungen hinsichtlich geringer Toxizität, guter Wasserlöslichkeit und guter Sichtbarkeit werden von BB optimal erfüllt. Die Farbe hebt sich gegenüber der Hintergrundfarbe der meisten Böden bei Konzentrationen von  $>20 \text{ mg kg}^{-1}$  Boden kontrastreich ab. In der Praxis wurden Konzentrationen von  $1 \text{ g L}^{-1}$  bis  $10 \text{ g L}^{-1}$  appliziert [z.B. ANDREINI & STEENHUIS 1990, FLURY ET AL. 1994, NATSCH ET AL. 1996, JACOBSEN ET AL. 1997, DE JONGE ET AL. 1998]. Der mikrobielle Abbau innerhalb von 100 Tagen konnte bis  $\text{pH } 8$  sowohl in Labor- wie auch Feldstudien ausgeschlossen werden [FORRER 1997]. Für die Wiederfindung ist die gute Stabilität eine wichtige Stoffcharakteristik.

**Tabelle 5: Stoffeigenschaften von Brilliant Blue FCF [Flury & Flühler 1994].**

Handelsnamen	Food Blue 2, Vitasynblau AE 85
Farbindex (Colour Index )	42090
Molekularformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_9\cdot\text{S}_3$
Wasserlöslichkeit	$200 \text{ g L}^{-1}$
Adsorptionsmaximum	630 nm
$\log P_{\text{ow}}$	$<10^{-4}$ ( $\text{pH } 5,7$ )
$\text{pK}_{\text{a}1}$ , $\text{pK}_{\text{a}2}$	6,58 und 5,83

### 3.5.2.1 Chemische Analyse

Die Extraktion und Probenvorbereitung erfolgte wie in Abbildung 15 dargestellt. Die Messungen wurden im UV/VIS-Photometer (Perkin-Elmer UV/VIS-Spektrometer Lambda 2) durchgeführt. Das Absorptions- bzw. Extinktionsmaximum beträgt 630 nm. Die Nachweisgrenze für die Quantifizierung lag bei  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ , die Bestimmungsgrenze bei  $>10 \mu\text{g L}^{-1}$  und der Variationskoeffizient im Mittel bei  $\pm 0,6 \%$ . Die Absorption zeigte zwischen  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  und  $10 \text{ mg L}^{-1}$  einen linearen Zusammenhang ( $r = 0,999$ ). In den Proben von Plot  $S_{\text{p,w}}$  und  $L_{\text{p,w}}$  wurde zusätzlich  $\text{Br}^-$  (IC-Analytik) gemessen, so dass für zwei Plots sowohl Konzentrationen für BB als auch  $\text{Br}^-$  in der gleichen Probe vorlagen.

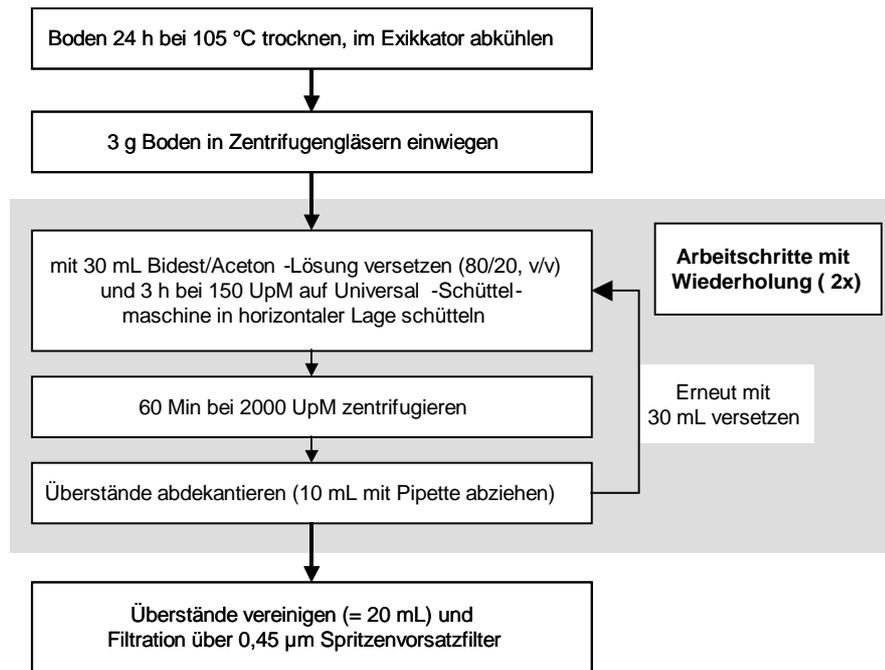


Abbildung 15: Probenvorbereitung von Brilliant Blue FCF [FORRER 1997].

### 3.5.2.2 Bestimmung des Sorptionsverhaltens

Die Adsorptionsisothermen sind für den Ap- und Bt-Horizont mittels statischer Batch-Versuche bestimmt worden. Dabei ist in Anlehnung an die applizierten und im Feld auftretenden Konzentrationen ein breiter Konzentrationsbereich abgedeckt worden. Die vorausgehende Bestimmung der Adsorptionskinetik war am Ap-Horizont mit zehn gleichen Konzentrationen durchgeführt worden. Dafür wurde je 10 g luftgetrockneter Boden mit 50 mL 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung versetzt (Boden-Wasser 1 : 5 w/v), in der  $15 \text{ mg L}^{-1}$  BB gelöst waren. Bei konstanter Temperatur von  $20 \text{ °C}$  wurde liegend geschüttelt. Die Ansätze sind nach 5, 10, 30, 40, 120, 360, 480, 900, 1440, 2880 min abgebrochen und untersucht worden. Die Kinetik gab Aufschluss über die notwendige Zeit für den Gleichgewichtszustand in der Bodenlösung.

Die Adsorptionsversuche sind mit gleichem Versuchsansatz und sechs unterschiedlichen Konzentrationen ( $10, 12,5, 15, 25, 27,5$  und  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) in dreifacher Wiederholung angesetzt und über 12 h horizontal geschüttelt worden. Nach der photometrischen Analyse der BB-Konzentrationen ergab die Differenz aus den Anfangsverhältnissen Flüssig-Fest und der Gleichgewichtseinstellung den adsorbierten Anteil.

### 3.5.2.3 Digitale Bildanalyse

Farbtracerversuche werden nicht nur qualitativ, sondern zunehmend mit Unterstützung der digitalen Bildanalyse auch quantitativ ausgewertet [AEBY ET AL. 2001, FORRER 1997, EWING & HORTON 1999, FORRER ET AL. 2000]. Die hohe räumliche und kontrastreiche Auflösung der Farbverteilung war dafür entscheidend. In der vorliegenden Arbeit sollte die digitale Bildanalyse die Korrelation zwischen Farbintensität und Farbkonzentration ermöglichen, ermittelt an Kalibrierproben mittels chemischer Analyse, und zu einer hochaufgelösten 2D-Konzentrationsverteilung führen (Abbildung 16). Diese diente auch als Grundlage für die Interpretation des Transportverhaltens der anderen applizierten Substanzen.

Der digitalen Bildanalyse gingen einige vorbereitende Schritte voraus. Je Tiefe sind drei Farbnegative (Kodak E 100S, Format 5 x 5 cm) mit 300 dpi Auflösung eingescannt worden: das erste Bild ohne Gitterraster, das zweite Bild mit aufgelegtem Gitter und das dritte mit aufgelegter Graupappe (flat field) (Abbildung 16). Als standardisierte Farbreferenz befand sich zum Zeitpunkt der Fotoaufnahme auf jedem Bild ein Grau- und Farbkeil (Eastman Kodak Company, USA). Die relevante Fläche von 1 m<sup>2</sup> wurde mit einer Bearbeitungsmaske ausgeschnitten und die Auflösung auf 316 x 316 Pixel reduziert, d.h 1 Pixel entsprach 10 mm<sup>2</sup>. Da sich ein digitales Bild aus einer bestimmten Anzahl an Pixeln zusammensetzt, bestimmt die Anzahl und Größe der Pixel die Schärfe bzw. Auflösung eines Bildes. Während sich ein Graustufenbild in jedem Pixel durch maximal 0 bis 256 Abstufungen definieren lässt, besteht ein Farbbild aus den drei Farbkanälen Rot (R), Grün (G) und Blau (B), so dass maximal 256<sup>3</sup> Farbabstufungen möglich sind (Abbildung 17). Die Farbintensität in jedem Pixel resultiert demnach aus der Summe der RGB-Farbwerte. Für die Plots lagen bei der gewählten Auflösung 10.000 Pixel je Bild vor, für die mit den folgenden Bearbeitungsschritten jeweils die spektrale Signatur bzw. Konzentration  $C'_{BB}$  geschätzt wurden. Die räumliche Auflösung der spektralen Signatur wurde bereits beim Herabsetzen der Bildauflösung mit der Berechnung neuer Pixelwerte reduziert.

Die Entnahmepunkte wurden im X-Y-Bildraster derart festgelegt, dass in jeweils standardisierten kreisrunden Flächen von 49 Pixel (Durchmesser = 7 Pixel, Fläche = 4,9 cm<sup>2</sup>) der Mittelpunkt dieses Feldes einer bestimmten Koordinate der Einzelprobe entsprach. Ergänzend sind künstliche Nullproben erzeugt worden, indem bestimmten nicht gefärbten Bereichen ebenfalls Koordinatenpunkte mit der mittleren Blindprobenkonzentration je Tiefe zugeordnet wurden [FORRER ET AL. 2000]. Das für die Bildanalyse bedeutsame Hintergrundrauschen konnte aufgrund einer breiteren Nullproben-datenbasis berechnet werden.

Trotz der verwendeten vier Repleuchten mussten Beleuchtungsunterschiede durch digitale Nachbearbeitung korrigiert werden (Abbildung 16). Das lag an der tages- und jahreszeitabhängigen unterschiedlichen spektralen Zusammensetzung und Intensität des natürlichen diffusen Lichtes und - trotz einer mehrfachen tiefenorientierten

Nachführung der Repleuchten - an verschiedenen Beleuchtungsbedingungen durch die zunehmende Probenahmetiefe. Weiterhin war zu berücksichtigen, dass die Beleuchtungsintensität vom Zentrum zu den Rändern hin abnahm. Daher mussten die Ränder stärker korrigiert werden als das Zentrum (Abbildung 18).

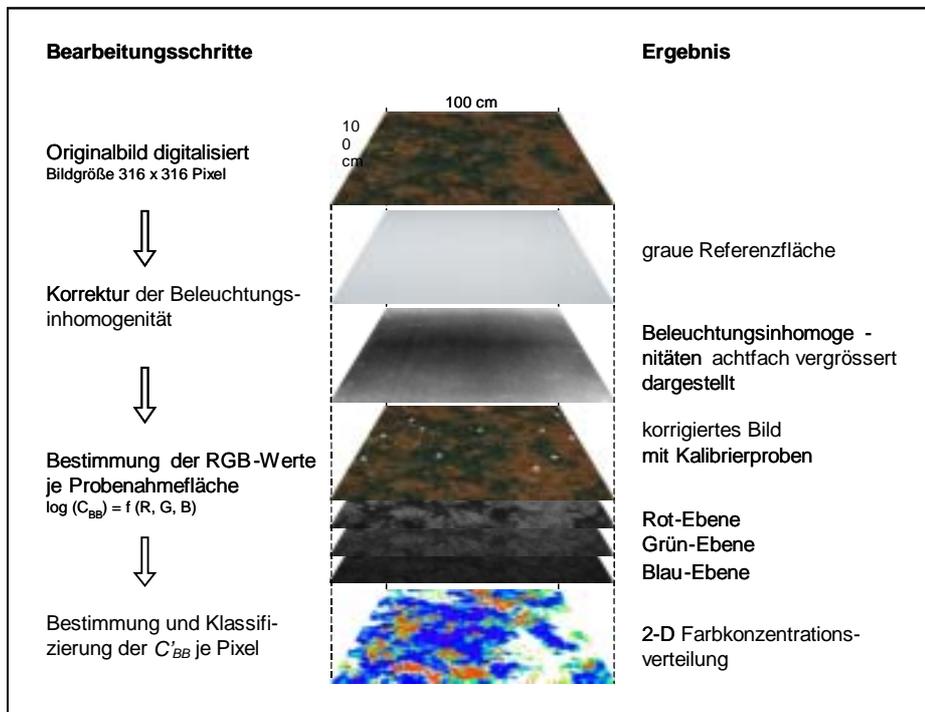


Abbildung 16: Bearbeitungsschema für die digitale Bildanalyse [vgl. FORRER 1997, GIESA 2001].

Auf der Graupappe (P) ist bei exakt gleichmäßiger Ausleuchtung der Helligkeitswert  $V$  in jedem Pixel  $j$  ( $V_{Pj}$ ) gleich [FORRER 1997, GIESA 2001]. Die RGB-Werte jedes einzelnen Pixels wurden von 0 bis 1 skaliert und durch Rechenalgorithmen in den HSV-Farbraum konvertiert [RUSS 1995]. Dabei stehen H für „Hue“ (Farbwert ist Mischung aus RGB, Winkel in Bezug auf Rotachse), S für „Saturation“ (Chroma, Reinheit, Verhältnis RGB/Weissanteil) und V (oder I) für „Value“ (oder „Intensity“) (Intensität oder Helligkeit, entsprechender Grauwert, Anteil schwarz/weiss) (Abbildung 17).

Danach wurden alle  $V$ -Werte auf einen einheitlichen Soll- $V$ -Wert  $V'_{Bj}$  ( $V_P = 0,9$ ) korrigiert:

$$V'_{Bj} = V_{Bj} \cdot \frac{V_P}{V_{Pj}} \quad (3.4)$$

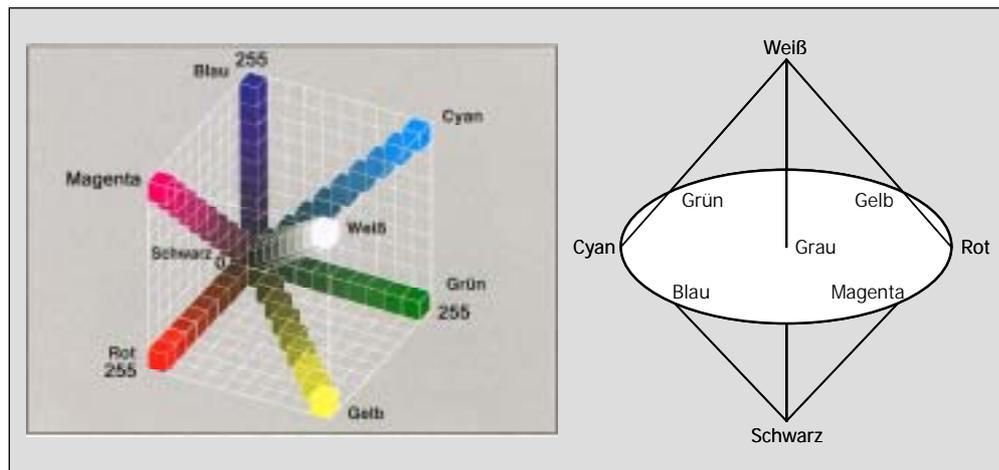
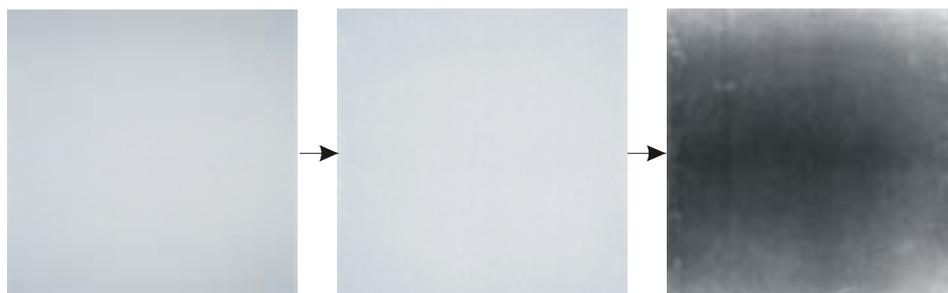


Abbildung 17: RGB- und HSV-Farbräume [RUSS 1995].

Mit dem Korrekturfaktor wurde der Helligkeitswert  $V_{Bj}$  des Bodens zu einem korrigierten Wert  $V'_{Bj}$  umgerechnet. Die korrigierte  $V$ -Ebene ist anschließend wieder mit der  $H$ - und  $S$ -Ebene kombiniert und in den RGB-Farbraum rückkonvertiert worden (Abbildung 17). Das Hintergrund- bzw. Differenzbild zeigte die Beleuchtungsunterschiede (Abbildung 18):

$$V_{Bj} - V'_{Bj} = V_{Bj} \cdot \left(1 - \frac{V_P}{V_{Pj}}\right) \quad (3.5)$$



Fotografierte Graupappe mit Beleuchtungsinhomogenitäten

Korrigierte Fläche, in der alle Pixel den gleichen Helligkeitswert  $V$  haben

Berechnetes Differenzbild mit erhöhten Pixelwerten

Abbildung 18: Korrektur der Beleuchtungsinhomogenitäten mittels der Ableitung eines Differenzbildes durch Normierung der Pixelwerte auf einen Helligkeitswert. Im Differenzbild (rechts) zeigen die dunklen Farbflächen geringe und die hellen große Abweichungen vom Sollwert an [vgl. GIESA 2001].

Für jeden Probenahmepunkt im Feld sind die korrigierten RGB-Werte über die Fläche von 49 Pixel ausgelesen und unter Verwendung des 20 %-getrimmten Mittelwertes (10 % der größten und kleinsten Werte bleiben unberücksichtigt) die  $R'_{0,2i}$ ,  $G'_{0,2i}$ ,  $B'_{0,2i}$ -Werte als Häufigkeitsverteilung bestimmt worden [FORRER 1997, GIESA 2001]. Ausreißer konnten daher für die Kalibrierung ausgeschlossen werden. Die  $C_{BB}$  [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] wurden daraufhin erst standardisiert und dann logarithmiert. Die  $\log C_{BB}$  besaßen einen Mittelwert von 0 und die einheitliche Standardabweichung von 1 (Abbildung 16).

Die Hintergrundfarbe im Boden änderte sich insbesondere zwischen Ober- und Unterboden, so dass für beide eine eigene Kalibrierfunktion notwendig war. Diese Kalibrierung von  $\log C_{BB} = f(R, G, B)$  wurde durch zwei Regressionen (Polynom 2. Ordnung) gelöst. In die Regressionsgleichung mit drei Variablen gingen neun Terme (R, G, B,  $R^2$ ,  $G^2$ ,  $B^2$ , RG, RB, GB) ein. Die Regressionskoeffizienten und die Residualvarianz  $\sigma^2$  des Modells wurden aus den Variablen mit der Methode der kleinsten Quadrate geschätzt. Für die schrittweise rückwärts gerichtete Regression, d.h. durch Eliminierung nichtsignifikanter Terme und Einfügen signifikanter ( $t$ -Test), wurden drei Gütekriterien herangezogen: das adjustierte Bestimmtheitsmaß  $r^2_a$ , die Residualvarianz  $\sigma^2$  und das  $C_p$ -Kriterium nach MALLOWS [GIESA 2001].

Auf Grundlage von zwei Profilen (Plot  $S_{p,0}$  und  $L_{p,0}$ ) ist je eine Funktion für den Oberboden mit den Variablen R-G- $R^2$ - $G^2$ -RG-RB und den Unterboden mit den Variablen R-G- $R^2$ - $G^2$ -RG für normalisierte Konzentrationen aufgestellt worden (Gleichungen (3.6), (3.7)) [GIESA 2001]. Der Rotkanal (700 nm) reagierte am sensitivsten auf BB (630 nm), Grün (546 nm) enthielt einen Teil des BB-Peaks und Blau (436 nm) trug kaum zur Quantifizierung des Farbstoffes bei, sondern lieferte Informationen über die Hintergrundfarbe des Bodens. Dies war zu erwarten, denn das menschliche Auge kann nur die Komplementärfarbe (Blaugrün, absorbierte Wellenlänge zwischen 605-700 nm) der absorbierten Spektralfarbe (Rot) erfassen. Die Kalibrierfunktionen für den Ap-Horizont (3.6) ( $N=134$ ;  $r^2_a=0,947$ ;  $\sigma^2=0,0574$ ;  $C_p=4,43$ ) und Bt- Horizont (3.7) ( $N=27$ ;  $r^2_a=0,942$ ;  $\sigma^2=0,0275$ ;  $C_p=4,27$ ) lauten:

$$\text{Ap: } \log C'_{BB} = 2,810 - 0,0308R - 0,0119G - 0,0006R^2 - 0,000445G^2 + 0,00167RG - 0,00078RB + 0,044B \quad (3.6)$$

$$\text{Bt: } \log C'_{BB} = 2,273 - 0,0534R + 0,069G - 0,000498R^2 - 0,0013G^2 + 0,00158RG \quad (3.7)$$

Nach der Rücktransformation von  $\log C'_{BB}$  in  $C'_{BB}$  wurde eine Abschätzung der Konzentration in jedem Pixel möglich. Die Validierung der zwei Funktionen erfolgte anschließend unter Verwendung der  $C_{BB}$  der weiteren Versuchsplots. Die Güte der digitalen Bildaufbereitung und Übersetzung der unterschiedlich intensiv gefärbten Flächenanteile war entscheidend für die Berechnung der Farbbedeckung und der Momente (vgl. Kapitel 3.6). Der Farbbedeckungsgrad in jeder Tiefe verdeutlichte den transportaktiven Flächenanteil des Bodens. Mit den  $C'_{BB}$  je Tiefe und Plot wurden die Parameter berechnet und Zusammenhänge zu anderen Tracern hergestellt.

### 3.5.3 Mikrosphären (MS)

Die Mikrosphären (MS), die als Tracer in Transportversuchen eingesetzt werden, sollten folgende stofflichen Anforderungen erfüllen:

- sphärisch bei enger Größenverteilung (geringe Standardabweichung)
- monodispers
- hydrophil
- negatives Oberflächencoating
- intensive und stabile Volumenfluoreszenz (über die Versuchsdauer hinaus bis zur Laboranalytik) als Identifizierungsmerkmal
- stabil gegen mikrobiellen Abbau/Aufwuchs und chemischen Abbau

Diese gewünschten Stoffeigenschaften konnten jedoch nicht von herkömmlichen, kommerziell erhältlichen Produkten erfüllt werden. Daher sind in Vorversuchen verschiedene Mikrosphärenvarianten für zwei Fluoreszenzfarbstoffe bzw. Größen getestet worden, um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erzielen. In Zusammenarbeit mit der Firma microparticles GmbH, Berlin, wurden Varianten entwickelt, die sich in Größe, Beschichtungsart oder Fluoreszenzintensität unterscheiden (Appendix A).

In den Vorversuchen sind von den verschiedenen Varianten definierte Suspensionen auf ihre Wechselwirkung mit KBr, BB, IPU untersucht worden. Eingesetzt wurden die FT-IR-Spektroskopie mit ATR-Technik zum Nachweis des negativen Carboxyl-Coatings (R-COOH; R ist Alkankette mit direkter Bindung an das Melaminpartikel) und die Messung des Zeta-Potentials zur Abschätzung der Oberflächenladungsdichte. Über diese physikochemische Charakterisierung ließen sich Aussagen zur Sorptionsneigung bzw. Mobilität ableiten. Damit wurden die praktische und analytische Tauglichkeit einer bestimmten Mikrosphärenvariante für die vorgesehenen Versuche ermittelt. Auf Basis der Ergebnisse sind die bestmöglichen Varianten für die Vorversuche bzw. späteren Plotversuche ausgewählt worden.

#### 3.5.3.1 Physikochemische Eigenschaften der Mikrosphären

Grundsätzlich gilt, dass Fluoreszenz nach der Anregung durch Licht erzeugt wird, indem die absorbierte Energie in Form von Strahlung längerer Wellenlänge wieder abgegeben wird. Das Fluoreszenzlicht kann infolge einer Fluoreszenz-Löschung („Quenching“) ausbleiben, wenn z.B. die Anregungsenergie durch Stöße mit anderen Molekülen, z.B. Kalium, unterdrückt wird (strahlungslose Deaktivierung).

Die Auswahl der fluoreszierenden Farbstoffe für die MS, Oxazin 170-Perchlorat und Sulforhodamin B Mononatriumsalz (CAS-Nr. 62669-60-7 und 3520-42-1, beide Fluka Chemie, Neu-Ulm), erfolgte aufgrund ihrer geringen Toxizität, der minimalen Überschneidung der Emissionsspektren (Maximum: SRB 583 nm, Oxazin 650 nm) und der Option, die MS auch mittels Fluoreszenz-Fotografie und anschließender digitaler Bildanalyse zu erfassen bzw. zu quantifizieren (Appendix B – Erfassung von Mikrosphären auf ungestörten Bodenoberflächen) [AEBY 1998, AEBY ET AL. 2001].

Die ausgewählten MS zeigen auch unter dem Fluoreszenz-Mikroskop mit mehrstündiger, direkter UV-Bestrahlung die größte Fluoreszenzstabilität. Selbst wässrige Suspensionen, die über zwei Monate der natürlichen Sonneneinstrahlung ausgesetzt waren, verloren nicht ihre intensive Leuchtkraft. Der ausgeschlossene Photoabbau ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Quantifizierung der Proben auch nach 90 Tagen Versuchsdauer. Die funktionalisierten MS-Varianten MF-SRB-COOH mit 1  $\mu\text{m}$  (B144/Gr243) und MF-SRB-COOH mit 10  $\mu\text{m}$  Größe (L585/Gr234) sind nach den Vorversuchen als geeignet ausgewählt (Tabelle 6, Abbildung 19) worden. Die Dichte der MS beträgt 1,51  $\text{g cm}^{-3}$ .

Tabelle 6: Ausgewählte Merkmale der applizierten MS.

	Mittel [ $\mu\text{m}$ ]	Minimum [ $\mu\text{m}$ ]	Maximum [ $\mu\text{m}$ ]	Standard- abweichung [ $\mu\text{m}$ ]	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	COOH-Coating [ $\text{mmol g}^{-1}$ ]
<b>1 <math>\mu\text{m}</math> (B144/Gr243)</b>	0,953	0,747	1,259	0,0527	4,169	0,072
<b>10 <math>\mu\text{m}</math> (L585/Gr234)</b>	10,30	9,362	11,26	0,152	0,386	0,32

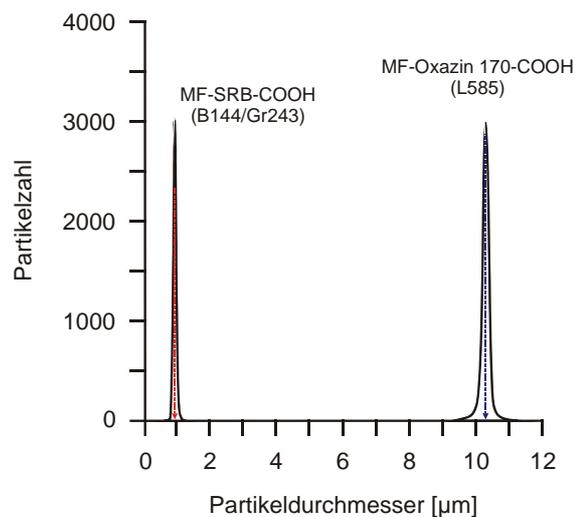
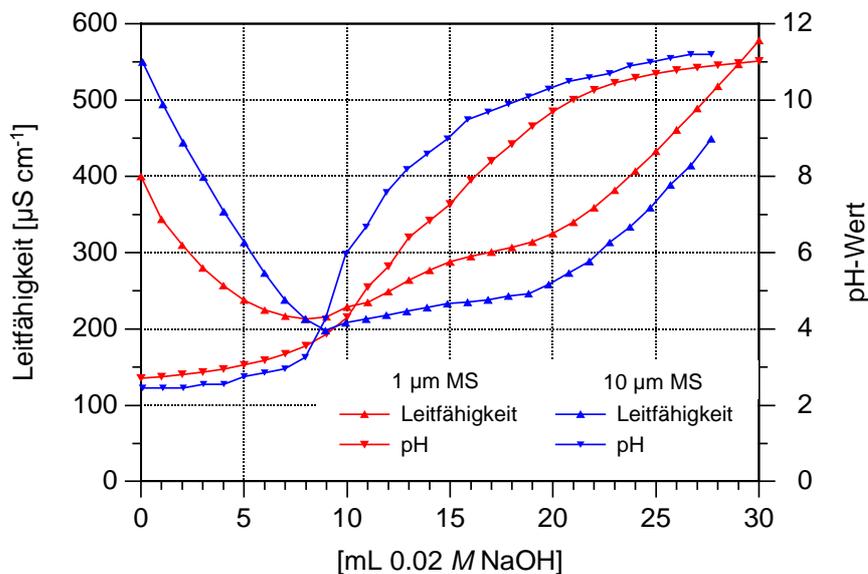


Abbildung 19: Größenverteilung der 1 und 10  $\mu\text{m}$  MS.

Mittels Leitfähigkeitstiteration wurde der isoelektrische Punkt bestimmt (Abbildung 20). Für beide Varianten lag der Äquivalentpunkt bei pH 4, d.h. hier ist eine Koagulation zu erwarten (Überführung in Gelform). Jedoch besteht aufgrund der höheren Ausgangsladungsdichte der 10  $\mu\text{m}$  großen MS (Tabelle 6) - bezogen auf eine einzelne MS - ein relativ stärkerer Ladungsabbau. Die Ladung ist abhängig vom pH-Wert. Oberhalb des isoelektrischen Punktes wirken die funktionellen Gruppen als Kationenaustauscher, unterhalb als Anionenaustauscher. Für die wässrige Applikationslösung mit den MS und BB wurde ein pH von 7,2 bestimmt. Damit konnten eine Ladungsabschirmung und Koagulation ausgeschlossen werden.



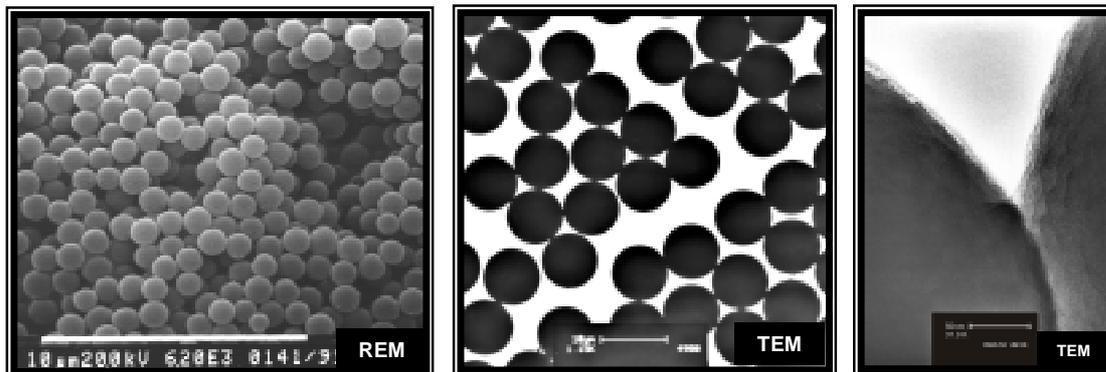
**Abbildung 20:** Leitfähigkeitstiteration zur Bestimmung des Äquivalentpunktes der Mikrosphären.

Das Sedimentationsverhalten ist bei den 1  $\mu\text{m}$  MS sehr viel geringer ausgeprägt als bei den 10  $\mu\text{m}$  MS. Dies ist bei gleicher Dichte auf die unterschiedliche Masse der MS zurückzuführen. Nach dem Aufschütteln sedimentierten die größeren Varianten innerhalb von Stunden, während sich die kleineren MS erst nach ca. zwei Tagen abgesetzt hatten. Beide Suspensionen ließen sich durch Aufschütteln vollständig homogenisieren. Durch den Einsatz von Ultraschall wurden auch Koagulationen peptisiert, die in der Suspension nach einigen Wochen entstanden waren.

Das mittlere Zeta-Potential, gemessen in einer 0,01 % wässrigen Suspension von 1  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  MS (Pen Kem 501), betrug im Mittel für die kleine Variante -34 mV, für die große -30 mV und drückte sich in Form sehr scharfer Peaks aus. Die Standardabweichung betrug für beide MS  $\pm 3$  mV. Das Zeta-Potential wurde bis zu einer Konzentration von 0,001 M KBr gemessen. Wurden den Suspensionen - auch realitätsnahen Suspensionen, die sich an der Applikationslösung orientierten - höhere Konzen-

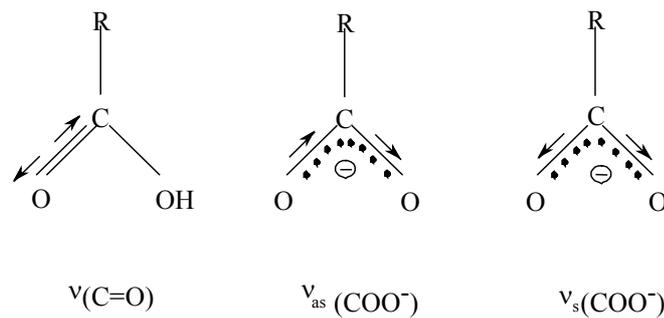
trationen KBr zugesetzt, so fand eine Ladungsabschirmung durch die  $K^+$ -Ionen statt (vgl. S. 24, Abbildung 7). Daher lag unter Zugabe von 0,01 M KBr das mittlere Zeta-Potential bei 0 mV (Standardabweichung 5 mV), d.h. das negative Oberflächencoating verlor seine Bedeutung. Nach diesen Ergebnissen wurde eine getrennte Applikation von KBr und MS vorgenommen, damit die Kontaktzeit zwischen beiden Tracern minimiert war. Ansonsten hätten beide Substanzen in der vorbereiteten Lösung ausreichend Reaktionszeit und -möglichkeit, so dass die negative Oberflächenladung schon a priori neutralisiert und die MS koaguliert wären.

Das Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) (Philips, Typ CM 200 mit EDX von EDAX, Typ DX-4) sowie das Raster-Elektronenmikroskop (REM) (Philips mit EDX der Firma EDAX) wurden zur qualitativen Erfassung und Dokumentation der Größenverteilung der MS eingesetzt (Abbildung 21). Damit wurde die monodisperse Form bei enger Größenverteilung dokumentiert. Vor den Messungen mit dem TEM ist eine Kalibrierung mit zahlreichen Eichstandards durchgeführt worden, aus denen sich Abweichungen in der Größenbestimmung von ca. 1 % ergaben. Für die Betrachtung unter dem REM mussten die nichtleitenden MS mit einem leitfähigen Überzug aus Gold beschichtet werden. Die Untersuchungen fanden im Institut für Festkörperforschung (IFF) statt.



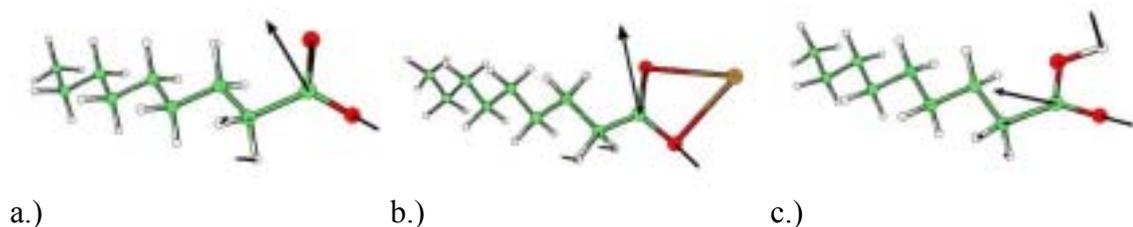
**Abbildung 21:** 1 µm MS unter dem Raster-Elektronenmikroskop (REM) (links), 10 µm MS und die MS-Oberfläche unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) (mittig und rechts).

Die FT-IR-Spektroskopie (Bruker Equino 55-Fourier Transform-Interferometer) mit ATR-Technik (Attenuated Total Reflexion, d.h. abgeschwächte Totalreflexion) wurde zur Beschreibung im Bereich Fest/Flüssig-Grenzfläche verwendet und diente zur Bestimmung der Struktur der Carboxylgruppe und Orientierung der Carboxylate in den Suspensionen. Drei Infrarotschwingungen waren insbesondere für die Charakterisierung der Carboxylate relevant (Abbildung 22): Die  $\nu(C=O)$  Schwingung von Carbonsäuren zwischen  $1700$  und  $1680\text{ cm}^{-1}$ , die antisymmetrische Valenzschwingung  $\nu_{as}$  bei  $1610$  bis  $1550\text{ cm}^{-1}$  und die symmetrische  $\nu_s$  bei  $1420$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 22:** Die  $\nu(\text{C}=\text{O})$  Valenzschwingung der Carboxylate ( $1700$  und  $1680\text{ cm}^{-1}$ ) (links), die antisymmetrische Schwingung  $\nu_{\text{as}}$  ( $1610$  bis  $1550\text{ cm}^{-1}$ ) (mittig) und symmetrische Schwingung  $\nu_{\text{s}}$  ( $1420$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$ ) (rechts).

Die berechneten Eigenvektoren (Richtung der Auslenkung der Atome) für die charakteristischen antisymmetrischen Schwingungen der H-Form, der ionischen Form und der  $\text{K}^+$ -Form in wässriger Lösung sind in Abbildung 23 dargestellt. Die berechneten Frequenzen liegen für die protonierte Form der Carboxylgruppe  $\nu(\text{R}-\text{C}=\text{O})$  bei  $1724\text{ cm}^{-1}$ , die ionische Form  $\nu_{\text{as}}(\text{R}-\text{COO}^-)$  bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  und die Kaliumform  $\nu_{\text{as}}(\text{R}-\text{COO}^-/\text{K}^+)$  bei  $1548\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 23:** Eigenvektoren der a.)  $\nu(\text{R}-\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei  $1724\text{ cm}^{-1}$ , b.) der  $\nu_{\text{as}}(\text{R}-\text{COO}^-)$ -Schwingung bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  und c.)  $\nu_{\text{as}}(\text{R}-\text{COO}^-/\text{K}^+)$ -Schwingung bei  $1548\text{ cm}^{-1}$  (jeweils Kohlenwasserstoffketten angehängt).

Aus der Lage dieser Schwingungsbanden konnte daher eindeutig auf die Struktur bzw. Ladungsverteilung des Coatings und der Struktureigenschaften der MS (Fluoreszenz) geschlossen werden. Exemplarisch sind für die funktionalisierten  $10\text{ }\mu\text{m}$  MS mit dem Fluoreszenzfarbstoff Oxazin die FT-IR-Spektren der  $\text{R}-\text{COOH}$ -Gruppen dargestellt (Abbildung 24). Die komplette Abwesenheit einer Schwingungsbande im Bereich von  $1724\text{ cm}^{-1}$  bedeutete, dass keine protonierte Form der Carboxylgruppen vorlag. Umgekehrt ließ die intensive antisymmetrische Schwingungsbande bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  eindeutig darauf schließen, dass die ionische Form (negative  $\text{R}-\text{COO}^-$ -Gruppe) in der Suspension bzw. auf den MS vorlag. Der in den Melaminharz eingebaute Oxazinfarbstoff hatte in

diesem Frequenzbereich keine entsprechende Schwingungsbande, konnte demnach nicht zu Überlagerungseffekten in den Spektren führen (Abbildung 24).

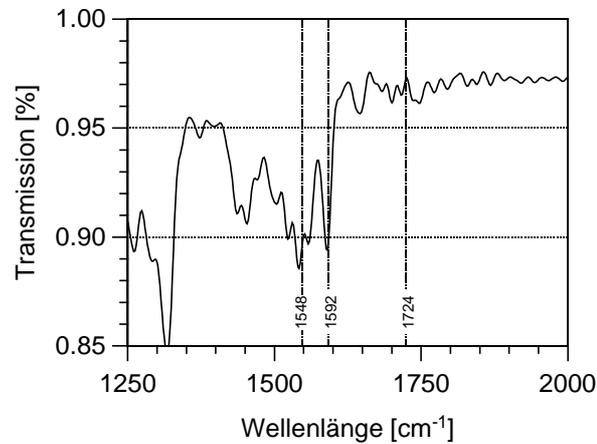


Abbildung 24: FT-IR-Spektren der funktionalisierten 10 µm MS in wässriger Phase.

Auch die Anwesenheit des Farbstoffes BB änderte nicht die Ladung der Carboxylgruppen (Abbildung 25). Für die gleichzeitige Applikation der MS und BB war dies ein entscheidendes Ergebnis. Die  $K^+$ -Form  $v_{as}(R-COO^-/K^+)$  bei  $1548\text{ cm}^{-1}$ , die z.B. durch die Lösung von KBr verursacht werden kann, zeigte sich mit keinem Peak in den Spektren. Dies Verhalten ist durch eine getrennte Applikation der MS und KBr unterdrückt worden. Entsprechende Untersuchungen sind auch für die 1 µm MS mit vergleichbarem Ergebnis durchgeführt worden. Damit zeigen die FT-IR-Untersuchungen, dass die gecoateten R-COOH-Gruppen in deprotonierter Form vorliegen. Das negative Coating wurde demnach nicht nur indirekt über das Zeta-Potential, sondern ebenfalls über die Spektren nachgewiesen.

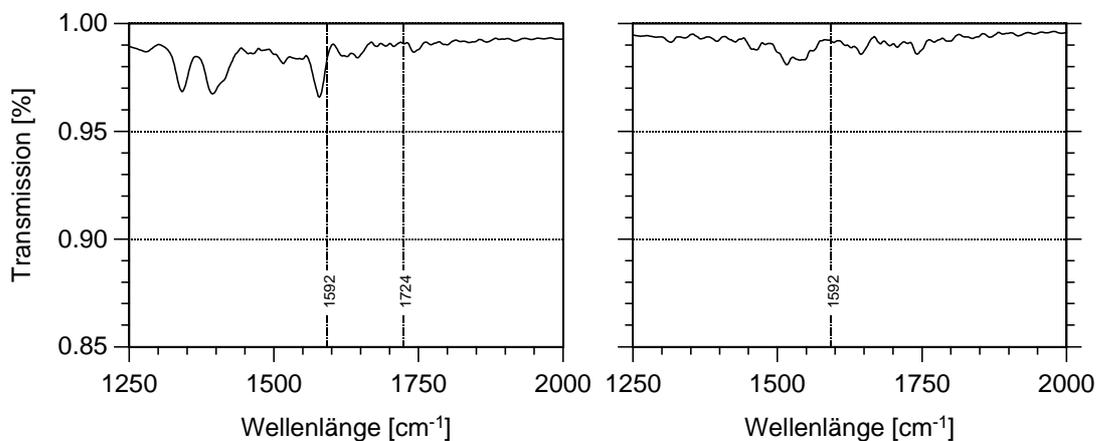


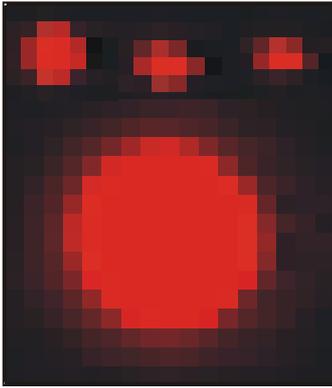
Abbildung 25: FT-IR-Spektren für Brilliant Blue (links) und Oxazin 170 (rechts) in wässriger Lösung mit den substanzspezifischen Wellenlängen.

### 3.5.3.2 Fluoreszenz-Mikroskopie und digitale Bildanalyse

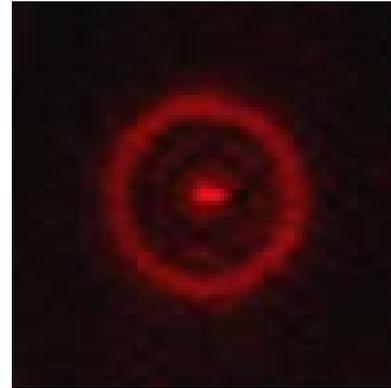
Unter einem Fluoreszenzmikroskop (Nikon, Modell Eclipse E 1000 - HBO 100W/2) sind die MS in vorbereiteten Präparaten untersucht worden. Die angeschlossene Bilderfassung erfolgte über eine 3CCD Color-Video-Kamera (Sony; Modell DXC-9100 P) bzw. über die Software Lucia 3.2 von Nikon mit angeschlossenenem PC, die digitale Bildanalyse mit der Software KS 400 Version 3.0 (Kontron Elektronik, Carl Zeiss Vision GmbH). Das Anregungslicht der UV-Quecksilberdampfampe des Mikroskops wurde durch einen „TEX-Red“-Filter gefiltert, so dass nur grünes Licht mit einer Wellenlänge von 540 nm hindurch strahlte. Die digitale Bilderfassung einzelner MS und die anschließende Quantifizierung wurde mit einem 10er Objektiv, einer 0,6 Zwischenlinse vor der CCD-Kamera und 0,2 s Belichtungszeit durchgeführt. Bei der gewählten Optik hat 1 Pixel eine Kantenlänge von 1,3898  $\mu\text{m}$ , so dass sich die Fläche aus 752 x 548 Pixeln bzw. 1045  $\mu\text{m}$  x 762  $\mu\text{m}$  (1,045 mm x 0,762 mm = 0,796 mm<sup>2</sup> je Bild) zusammensetzte. Mit 40er Objektiv waren die kleineren MS zwar eindeutiger erfassbar, doch bei der höheren Auflösung entsprach 1 Pixel nur einer Kantenlänge von 0,348  $\mu\text{m}$ . Da der Bildausschnitt konstant 752 x 548 Pixel betrug, wäre mit einem solchen Bild ein deutlich kleinerer Flächenausschnitt (statt 0,796 nur 0,05 mm<sup>2</sup>) aufgenommen worden. Folglich hätte die Anzahl der Bilder für eine repräsentative Erfassung der Filterfläche erhöht werden müssen.

Die MS wurden unter dem Mikroskop nicht anhand ihrer tatsächlichen Größe erfasst, sondern über ihre Leuchtintensität (Abbildung 26). Durch die Erfassung der Leuchtintensität erschien eine 1  $\mu\text{m}$  MS deutlich größer. Die rotgefärbte Fläche bestand in der Regel zwischen 1 Pixel und bis zu 4 x 4 Pixeln im Quadrat, d.h. bis zu 16 Pixeln in der Fläche. Die minimale und maximale Ausdehnung lag demnach zwischen 1 und 4 Pixeln und konnte sämtliche dazugehörigen Kombinationsmöglichkeiten umfassen. MS von einer tatsächlichen Größe <1  $\mu\text{m}$  wurden ebenfalls erfasst, da bei der verwendeten Belichtungszeit und Fluoreszenzintensität durchweg die beschriebenen größeren Pixelflächen bedeckt waren. Für die 10  $\mu\text{m}$  MS wurde eine minimale Seitenlänge von 8 x 8 und eine maximale von bis zu 15 x 15 Pixel bestimmt. Da die MS immer eindeutig sphärisch waren, wurde aufgrund des kreisförmigen Querschnittes die maximale Fläche mit 200 Pixel festgelegt.

Daneben konnten einzelne MS durch konzentrische sogenannte Halo-Ringe beim Fokussieren eindeutig identifiziert werden (Abbildung 27). Diese wurden über die Unschärfe, d.h. unterschiedliche Fokussierebenen erzeugt. Lagen MS zu dicht beieinander, war eine automatische Quantifizierung ausgeschlossen.



**Abbildung 26: Identifizierung der 1 und 10 µm Mikrosphären unter dem Fluoreszenz-Mikroskop durch die Pixelfläche und Form.**



**Abbildung 27: Halo-Ring um eine 1 µm Mikrosphäre unter dem Fluoreszenz-Mikroskop.**

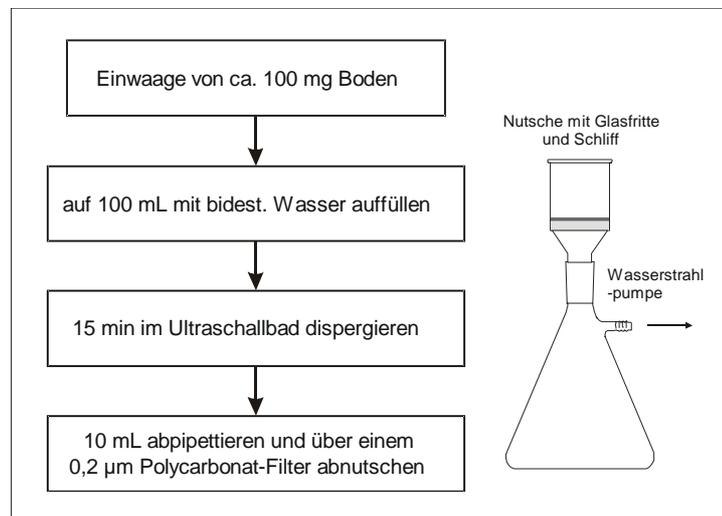
### *Probenvorbereitung*

Die Fluoreszenz-Mikroskopie war zur Detektion der MS nur nach einer entsprechenden Probenvorbereitung einsetzbar. Dies galt für die wässrigen Suspensionen ebenso wie für Bodenproben. Im Rahmen der Validierung der Probenvorbereitung sind Suspensionen sowie gespikte Bodenproben mit definierten Konzentrationen untersucht worden.

In den Bodenproben werden die MS zunächst desorbiert. Für die Desorption werden jeweils ca. 100 mg Boden in einem 100 mL Messkolben aus Glas eingewogen (Abbildung 28), mit entionisiertem Wasser aufgefüllt und 15 min im Ultraschallbad dispergiert. Davon werden 10 mL abpipettiert und über einen 0,2 µm Polycarbonat-Membranfilter (Millipore, Typ GTBP, 47 mm Durchmesser, nicht fluoreszierend) abgenutscht. Die wässrigen Proben werden direkt abgenutscht. Die Nutsche, bestehend aus einer 1 L Vakuumflasche mit Schliff und Glasaufsatz mit Glasfritte (Millipore), ist an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Somit wird ein Aliquot von 10 % der Bodeneinwaage auf der Filterfläche sedimentiert, d.h. ca. 10 mg feldfrischer oder ca. 7 mg getrockneter Boden. Diese Bodenmenge bzw. das verwendete Boden-Wasser Verhältnis führen zu einer homogenen und nicht oder wenig überlappenden Sedimentation auf der Filterfläche. Nur auf einem ebenen, dünn-schichtigen Layer aus Boden wird die Fluoreszenz-Unterdrückung durch die physikalische Überlagerung der MS mit Bodenmineralen weitgehend ausgeschlossen.

Mit Immersions-Öl (Cargille Laboratories, USA, Type DF) wurde der luftgetrocknete Filter mittig auf einem Objektträger fixiert und an den Längsseiten abgeschnitten (Tabelle 7). Dadurch verblieben von dem Filter ca. drei Viertel der Gesamtfilterfläche für

die Mikroskopie bzw. fotografische Erfassung. Das verwendete Immersions-Öl und die Polycarbonat-Membranfilter zeichneten sich durch eine geringe Autofluoreszenz aus.



**Abbildung 28: Probenvorbereitung für die Dispergierung der Mikrosphären.**

#### *Validierung der digitalen Bildanalyse*

Im Rahmen der Validierung der digitalen Bildanalyse sind je 1 mL wässriger Suspensionen mit definierter Konzentration (Standards) abfiltriert und die Mikrosphärenkonzentration  $C_{MS}$  in der Probe durch digitale Bildanalyse berechnet worden. Von jeder Verdünnung sind fünf Proben vorbereitet und analysiert worden. Die Wiederfindung  $R$  der MS auf der Filteroberfläche wurde anschließend für die Gesamtfilterfläche mittels systematischer Bilderfassung hochgerechnet (Abbildung 29).

In den Testreihen zeigte sich, dass einerseits 20 Bilder je Probe ausreichend repräsentativ für die  $C_{MS}$  und andererseits die anfallenden Datenmengen (Probenzahl gesamt:  $N = \text{ca. } 2500$ ) noch handhabbar waren. Darin spiegelte sich auch die weitgehend homogene Verteilung über die Filterfläche wieder. CUMBIE & MCKAY [1999] orientierten sich an  $10^6$  MS je Filter und 15 zufällig ausgewählten Bildern. Mit insgesamt 20 Bildern je Probe betrug die erfasste Gesamtfläche  $15,9 \text{ mm}^2$  (Tabelle 7). Bezogen auf die Bodeneinwaage von 100 mg wurden mit 20 Bildausschnitten ca. 0,2 mg Boden (= ca. 0,15 mg TS-Boden) erfasst, d.h. für die Quantifizierung fand ein Aliquot von ca. 2 % der Gesamteinwaage Berücksichtigung.

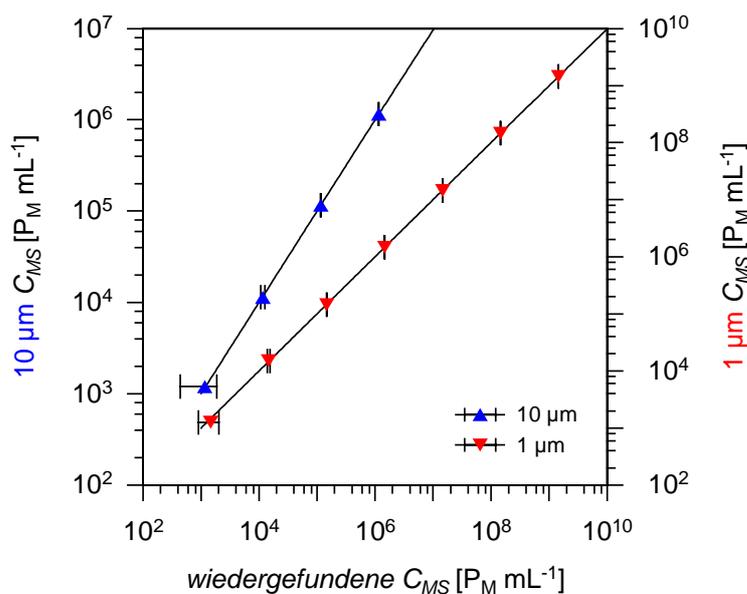
Zur Vereinfachung wurden die 20 Bilder mit Hilfe eines Makro systematisch erfasst (Tabelle 7), d.h. durch die Festlegung eines diametral zueinander liegenden Anfangs- und Endpunktes auf der Filteroberfläche errechnete sich die Schrittweite für

die Bilderfolge in X- (5 Bilder) und Y-Richtung (4 Bilder). Die manuell nachgeschärften Bilder wurden im Bitmap-Dateiformat (je 1,2 MB) abgespeichert.

**Tabelle 7: Verhältnisse zwischen Filterfläche und der für die Quantifizierung erfassten Bildfläche bei der digitalen Bilderfassung.**

Gesamte Filterfläche:	855 mm <sup>2</sup>	
Erfasste Fläche (20 Bilder):	15,9 mm <sup>2</sup>	
Verhältnis erfasste Fläche zu gesamter Filterfläche: 1 : 50 (d.h. für 1 Bild gilt: 1 : 1000)		
Bilderfassung (100 mg Boden in 100 mL bidest. H <sub>2</sub> O bzw. einem Aliquot von 10 mL):		
Boden auf gesamter Filterfläche	10,0 mg	
Erfasster Boden je Filterfläche (20 Bilder)	0,2 mg (= 1 : 50)	

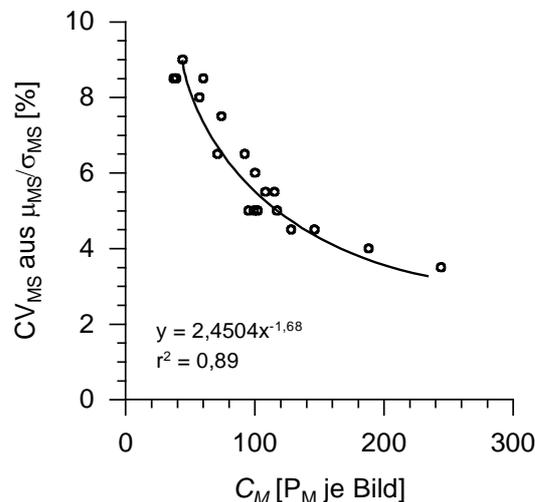
Mittels Regressionsanalyse wurde eine lineare Beziehung zwischen eingesetzten wässrigen MS-Suspensionen und bildanalytischer Quantifizierung festgestellt: für die 1 µm und 10 µm MS ergaben sich fast identische Werte für die Steigung und den Interzept (ca.  $1,14 \cdot 10^{12}$  bzw. ca.  $2,57 \cdot 10^8$  - 1 : 1-Linie). Die im Mittel wiedergefundenen MS (Verhältnis zwischen eingesetzter und ermittelter Konzentration) lagen geringfügig unter den eingesetzten MS. Mit geringer werdender Menge nahm die Streuung zu (Abbildung 29), so dass Wiederfindungen von 97,5 % für die 1 µm und 92,7 % für die 10 µm MS bis ca. 3.000 MS je Filter (ca. drei pro Bild) erzielt werden.



**Abbildung 29: Verhältnis von wässrigen MS Suspensionen zur  $C_{MS}$ , die mittels digitaler Bildanalyse berechnet wurden.**

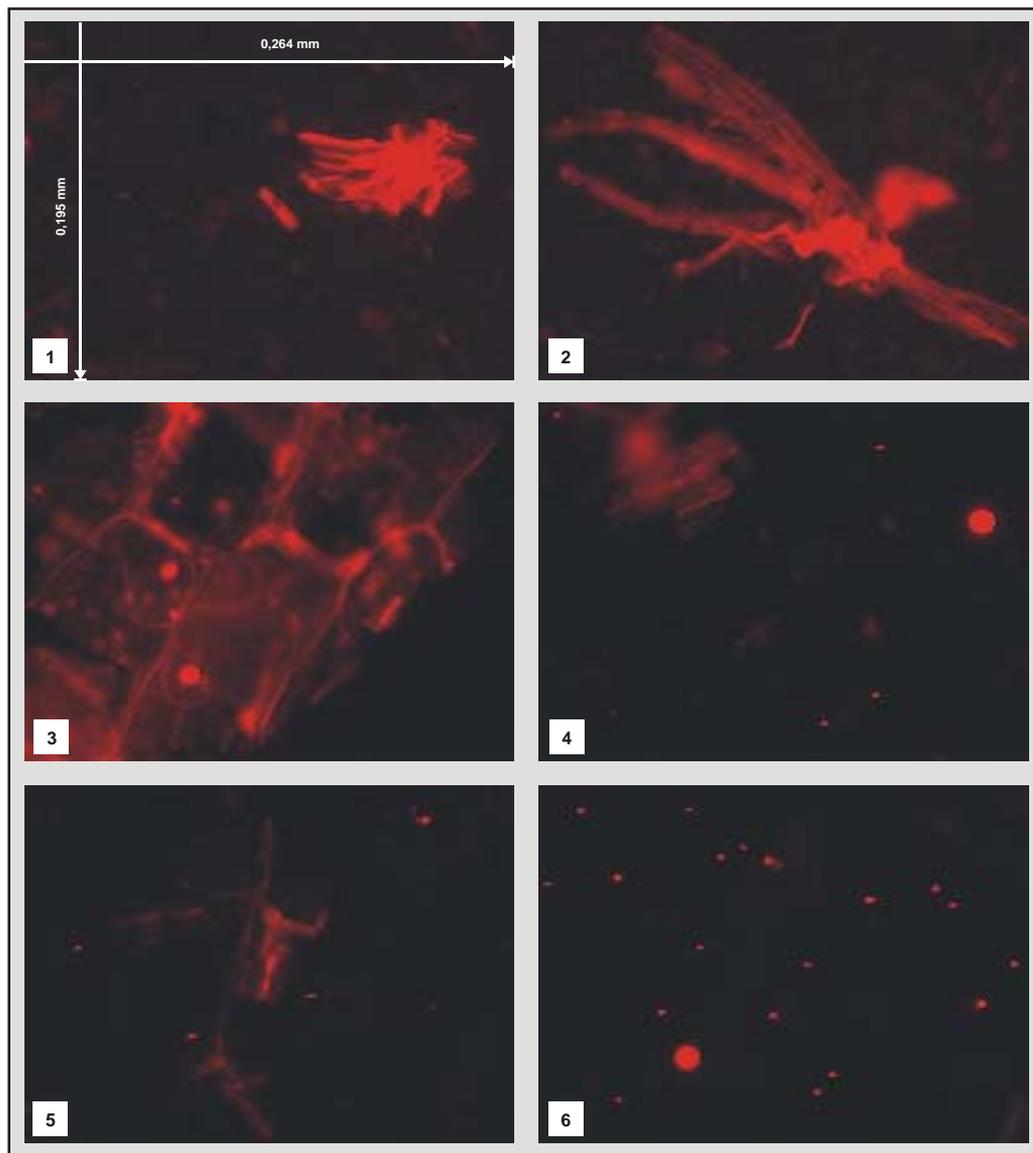
Für die systematische Bilderfassung der Bodenproben ist eine ausreichend hohe  $C_{MS}$  je Bild oder Anzahl Bildern notwendig. Wie sich gezeigt hatte, konnte ab einer  $C_M < 20.000$  je Filter, d.h.  $< 20$  je Bild, keine belastbare Quantifizierung durchgeführt werden (Abbildung 30). Bei z.B. 240 MS war von einem Variationskoeffizienten CV von 4 %, bei 40 jedoch schon von 8 % auszugehen. Darunter divergierte die Abweichung zwischen tatsächlicher und berechneter  $C_{MS}$  noch stärker. Daher wurden mit Erreichen bzw. Unterschreiten des Schwellenwertes die Filter manuell gescannt und ausgezählt. Dabei wird die Filteroberfläche mit dem Mikroskop bis zu sechs Mal manuell quer zum Objektträger abgefahren. Bei jeder Überfahrt wurde eine Fläche von ca. 60 mm<sup>2</sup> erfasst, d.h. bis 360 mm<sup>2</sup> in der Summe (ca. die Hälfte des gesamten Filters).

Damit die digitale Bildanalyse zur Quantifizierung weitgehend automatisch erfolgen konnte, ist ein Makro erstellt worden mit dem Ziel, die 20 Bilder je Probe nacheinander aufzurufen und aus der Summe der ermittelten  $C_{MS}$  je Bildsatz auf die Gesamtzahl des Probenfilters hochzurechnen (Tabelle 7). Wesentliche Schritte zur Ermittlung der 1 µm und 10 µm MS waren die Kontrasterhöhung des Originalbildes, die Transformation der Farbbilder in Grauwertbilder bzw. binäre Bilder, die Detektion der Formen bzw. Kanten und deren Schärfung. Als geeigneter Schwellenwert zur Abgrenzung der MS gegen störende Objekte stellte sich ein Threshold von 15 heraus. Mit unterschiedlichen Bildsätzen konnte damit die konstant beste Auswerteroutine erzielt werden. Im letzten Schritt sind die addierten 1 µm und 10 µm MS für jede Bodenprobe getrennt hochgerechnet worden. Das Makro lieferte demnach zwei Konzentrationen  $C_{MS}$  [ $P_M g^{-1}$ ], die sich auf die Bodeneinwaage bezogen.



**Abbildung 30:** Die mittleren  $C_{MS}$  je Bild im Verhältnis zum Variationskoeffizienten CV. Die Mittelwerte und die Standardabweichung wurden über 20 Bilder je Probe bestimmt.

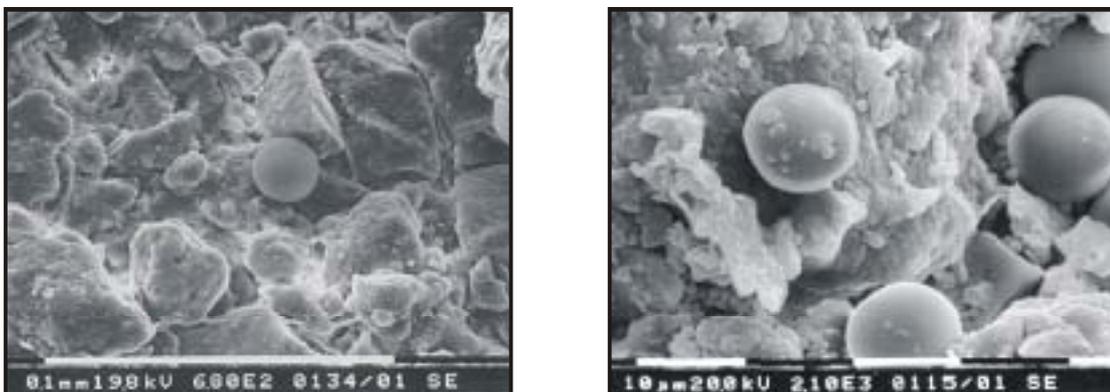
Für die digitale Bildanalyse waren die Kontrastunterschiede zur mineralischen und organischen Substanz des abfiltrierten Bodens ausreichend intensiv. Störende Einflüsse konnten fast ausschließlich auf die organische Substanz zurück geführt werden. Die autofluoreszente organische Substanz – z.B. Blatt- und Wurzelreste, Organismen u.a. (Abbildung 31) – erzeugte störendes Leuchten, welches sich bei der fotografischen Erfassung überwiegend durch die kurze Belichtungszeit und die gesetzten Größen- und Flächendefinitionen herausfiltern ließ. Diese störenden Einflüsse waren besonders in Proben aus Regenwurmgingen und dem Ap-Horizont zu beobachten.



**Abbildung 31: Störende Einflüsse bei der Fluoreszenz-Mikroskopie an Bodenproben:**  
1.) Heuschrecke 2.) Stechmücke 3.) Zellverband mit MS 4./5.) organische Substanz mit MS  
6.) 1 und 10 µm MS ohne störenden Einfluss.

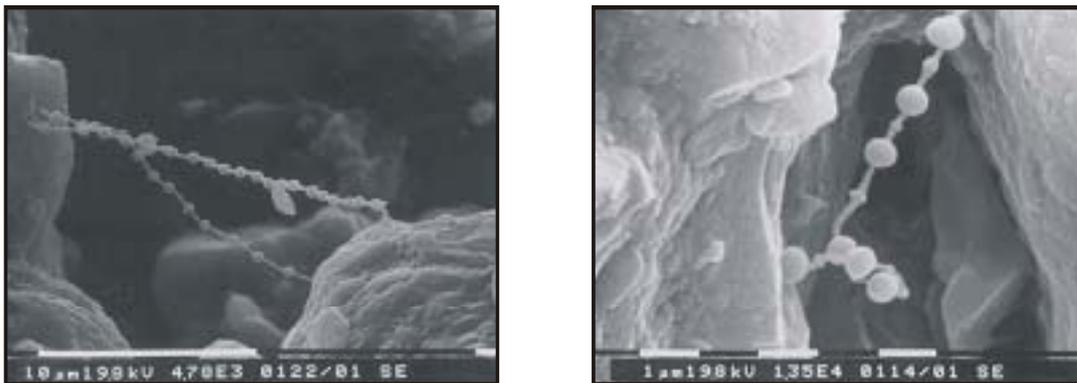
Eine Besonderheit stellte sich bei hohen  $C_{MS}$  und gleichzeitig deutlichen Anteilen an (autofluoreszenter) organischer Substanz heraus (Abbildung 31, Bild 3). Die  $1\ \mu\text{m}$  MS zeigten bei hohen Konzentrationen und in Anwesenheit von organischer Substanz - bevorzugt im Ap-Horizont - die Besonderheit, relativ stabile Komplex bzw. Einlagerungsverbindungen mit der organischen Substanz einzugehen, die auch durch die Ultraschallbehandlung nicht aufgelöst werden konnten. Die identifizierten „Komplexe“ fanden sich auch entlang einiger Regenwurmgänge in der Tiefe. Die daran beteiligte organische Substanz besaß Größen von ca. 10 bis  $100\ \mu\text{m}$ . Welcher Art die Verbindungen waren, möglicherweise auch chemische mit den funktionalisierten Oberflächen, ließ sich nicht klären.

Die ungestörten Bodenproben (REM) gaben einen Eindruck von der natürlichen Lagerung der MS an den Bodenkolloiden und in den Porenräumen wieder (Abbildung 32). Damit wurde ein Eindruck vermittelt, wie der Boden die MS mechanisch filtrierte. An der funktionalisierten Oberfläche der  $10\ \mu\text{m}$  MS sorbierten teilweise Partikel (Abbildung 32, rechts), die jedoch keinen Einfluss auf die Fluoreszenzintensität hatten. Gleichfalls wurde eine geringfügige Formveränderung der MS nach 90 d Versuchsdauer beobachtet, doch auch dieses Phänomen war ohne Einfluss auf die digitale Bilderfassung und -analyse. Die problemlose Wiederfindung nach 90 d war Hinweis auf die Stabilität der MS und eine stabile Fluoreszenzeinbindung.



**Abbildung 32: MS auf ungestörten Bodenproben der Plotversuche aus 10 cm Tiefe, sichtbar gemacht mit dem Raster-Elektronenmikroskop (REM). Zu sehen ist eine einzelne  $10\ \mu\text{m}$  MS direkt nach der Applikation (links), und 1 und  $10\ \mu\text{m}$  MS in hoher Dichte nach 90 Tagen (rechts).**

In den gleichen ungestörten Bodenproben wurden natürliche Kolloide gefunden, die zu den  $1\ \mu\text{m}$  MS vergleichbar groß waren (Abbildung 33). Diese Kolloide sind als Nematodeneier identifiziert worden, die nicht autofluoreszent und insofern nur unter dem REM sichtbar wurden. Die Verklebung der Eier führt zu einer vielgestaltigen Verkettung, so dass sich diese Bänder z.T. über relativ große Distanzen im Boden ( $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ ) erstrecken.



**Abbildung 33: Nematoden-Eier auf ungestörten Bodenproben zeigten eine morphologische Ähnlichkeit zu den 1 µm großen MS und waren von annähernd gleicher Größe (REM).**

### 3.5.4 Isoproturon (IPU)

Das Herbizid IPU (Tabelle 8) ist ein selektives, systemisches Vor- und Nachauflaufherbizid gegen annuelle Ungräser und einige ein- und zweikeimblättrige Unkräuter im Getreideanbau. Es gehört zur Klasse der Harnstoffderivate. IPU wird über Wurzel und Blatt aufgenommen und im Xylem, weniger im Phloem, transportiert. Der Wirkstoff hemmt den photosynthetischen Elektronentransport. Die für die landwirtschaftliche Praxis übliche Aufwandmenge beträgt 1,0 bis 1,5 kg a.i. ha<sup>-1</sup> IPU.

**Tabelle 8: Stoffeigenschaften von Isoproturon [JOHNSON ET AL. 1996, RÖNNEFAHRT 1996, BÄRLUND 1998].**

IUPAC-Bezeichnung	3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-Dimethylharnstoff
Handelsprodukte	z.B. Arelon flüssig <sup>®</sup> , TOLKAN FOX <sup>®</sup> , FENIKAN <sup>®</sup> , TRUMP <sup>®</sup>
CAS-Nr.	34123-59-6
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O
Molare Masse	206,3 g mol <sup>-1</sup>
Schmelzpunkt	155 °C
Löslichkeit	in Wasser 55 mg L <sup>-1</sup> (20 °C)
Dampfdruck	3,3·10 <sup>-8</sup> mbar (20 °C)
K <sub>D</sub>	2,7 – 7,6 L kg <sup>-1</sup>
K <sub>OC</sub>	267 ± 70 (mittlere Mobilität)
DT50 im Boden	12 bis 33 Tage (mittlere Abbaubarkeit)
DT90 im Boden	34 bis 68 Tage, vollständiger Abbau nach 120 Tagen

Der enzymatische und mikrobielle Abbau führt entweder durch Demethylierung am Stickstoff oder Oxidation der Isopropylgruppe zur Bildung von OH-Isoproturon (Abbildung 34). Dieser Prozess ist stark temperaturabhängig [BÄRLUND 1998]. Sämtliche Metabolite sind durch eine geringe Halbwertszeit gekennzeichnet und besitzen insofern nur eine untergeordnete Bedeutung für die Bilanzierung.

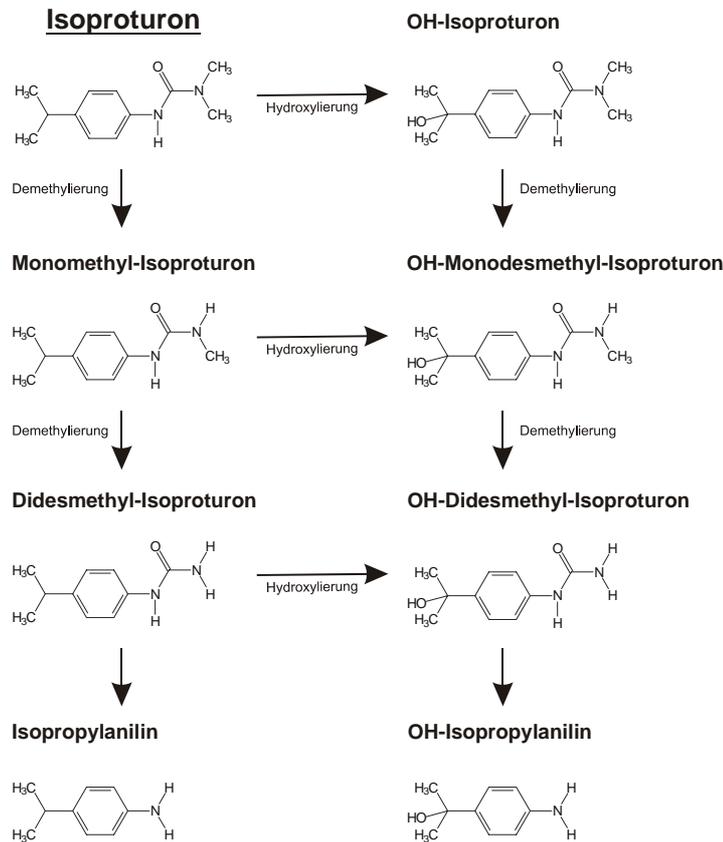


Abbildung 34: Abbauwege bzw. Metabolite von Isoproturon [vgl. RÖNNEFAHRT 1996].

Für die Extraktion wurde feldfrischer Boden verwendet (Abbildung 35). Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers (Heidolph, Modell Laborota digital 4002) sind bei 40 °C Wasserbadtemperatur die Proben auf etwa 2 mL eingedunstet worden, wobei das Vakuum von 275 bis 75 mbar manuell nachgeführt wurde (Vakuumpumpe: Heidolph, Modell Rotavac senso). Mit gespikten Proben wurden eine 5er-Kolbenspinne im Vorwege bezüglich möglicher Verschleppungen geprüft. Die einrotierten Proben der Spitzkolben und die Vorlage zeigten bei Einhaltung der Wasserbadtemperatur und des Vakuumgradienten keine Kontamination. Die Rotationsgeschwindigkeit war für die 5er-Kolbenspinne auf 35 UpM limitiert. Von der Probe wurde ein Aliquot von 25 µL in die HPLC-UV eingespritzt. Damit im Anschluss die  $C_{IPU}$  des feldfrischen Bodens auf TS-Boden umgerechnet werden konnte, ist parallel zur Extraktion an einer weiteren Probe der gravimetrische Wassergehalt bestimmt worden (105 °C) (Abbildung 35).

Die Probenvorbereitung orientierte sich an der Vorgehensweise des Fraunhofer-Institutes für Umweltchemie und Ökotoxikologie in Schmallenberg und ist am Institut für Agrosphäre methodisch an die Gerätevorgaben angepasst und validiert worden. Da Matrixeffekte für Pendimethalin ohne eine umfassende Probenvorbereitung, d.h. valide Aufreinigung des angereicherten Extraktes, nicht ausgeschlossen werden konnten, ist auf die Quantifizierung verzichtet worden.

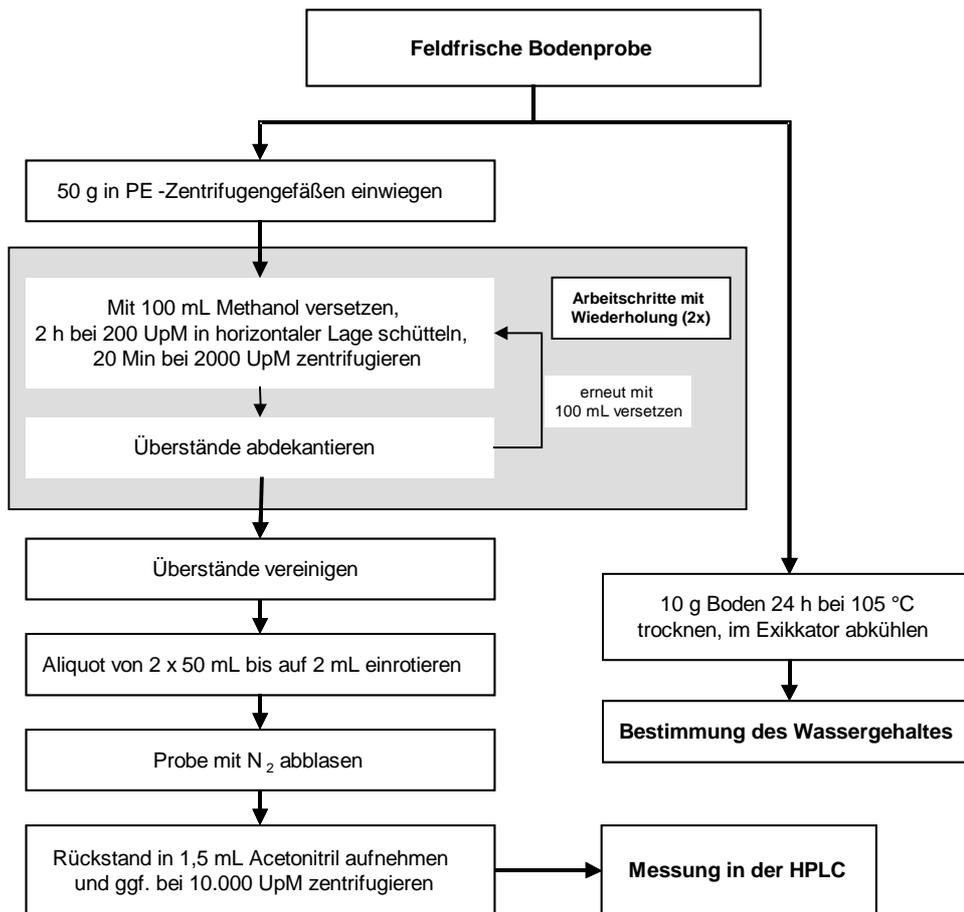


Abbildung 35: Extraktion bzw. Probenvorbereitung von Isoproturon [vgl. RÖNNEFAHRT 1996].

Die Grenzen des validen Messbereichs in der HPLC wurden mit IPU-Standards (Riedel de Haën, Pestanal®) durch die untere Nachweisgrenze von  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  und die höchste Konzentration von  $20 \text{ mg L}^{-1}$  festgelegt. Für eine eindeutige Quantifizierung lag, unter Berücksichtigung des Signalrauschverhältnisses, die Bestimmungsgrenze um den Faktor 10 höher, d.h. bei  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  oder  $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$  TS-Boden. Über den gesamten Messbereich bestand Linearität ( $r = 0,999$ ). Die Robustheit der eingesetzten Messmethode war solange gewährleistet, wie Methanol in HPLC-Qualität verwendet und die Extraktionsbedingungen sowie Spezifikationen zur Messanalytik eingehalten wurden

(Tabelle 9). Die HPLC-Anlage (UVD 340S, Gynkotek GmbH) bestand aus einer Niederdruckgradientenpumpe (M480G), einem Säulenthermostat (F2120), Probengeber (GINA 160) sowie UV/VIS-Diodenarraydetektor (UV340). Die Auswertung erfolgte mit der Software Chromeleon (V. 6.20) bzw. einer Spektrenbibliothek (3-D Spektren).

**Tabelle 9: Spezifikationen zur Messanalytik von Isoproturon mittels HPLC-UV.**

Detektion	bei 242 nm Wellenlänge mit UV-VIS Detektor
Vorsäule	Select-B RP8 (4 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser, 5 µm Korngröße)
Trennsäule	Reversed Phase Hypersil ODS 3 (250 mm Länge, 4,6 mm Innendurchmesser, 3 µm Korngröße)
Eluent	Acetonitril und Wasser
Flussrate	0,8 mL min <sup>-1</sup>
Retentionszeit	18,45 min
Bestimmungsgrenze	10 µg L <sup>-1</sup>
Injektionsvolumen	25 µL (aus 1,5 mL Extrakt)

### 3.6 Momentenanalyse, Transportparameter und maximale Transportdistanz

Die Parametrisierung mittels Momentenanalyse wurde für jede Substanz auf den acht Plotflächen angestrebt. Die Momente für Br<sup>-</sup> und BB wurden auch für jede der 15 Probenahmepunkte gerechnet, da diese übereinander-gelegt als fiktive Säule angesehen werden können [NACHABE ET AL. 1999]. Die übereinander angeordneten Probenahmepunkte ergaben eine Säule, deren Längserstreckung sich mit dem punktuell tiefsten Konzentrationsnachweis (maximale Transportdistanz – s.u.) deckte. Der Vergleich der räumlichen Momente ist jedoch nur bei identischen Applikationsstrategien (Puls/Step) direkt gegeben [JURY & ROTH 1990, YU ET AL. 1999]. Daher konnten nur Br<sup>-</sup> und IPU bzw. BB und MS unmittelbar miteinander verglichen werden. Für die Momentenanalyse eines Steps ist die monotone Konzentrationsabnahme der Substanzen in der Tiefe eine Grundvoraussetzung. Diese Annahme war für die mittleren Konzentrationen gegeben. Ein kurzer Puls kann anschließend mit einem Step verglichen werden [YU ET AL. 1999].

Die relative Massenwiederfindung  $R$  [%] beschreibt das Verhältnis der wiedergefundenen Masse  $M_0$  in N-Proben (Puls:  $M_{0p} = \sum_{i=1}^N C_i \rho_{b,i} \Delta z$ , Step:  $M_{0st} = \sum_{i=1}^N \Delta C_i \rho_{b,i} \Delta z$

[ $\text{ML}^{-3}$ ]) - auch als normiertes 0. Moment bezeichnet - zur applizierten Masse  $M_{app}$ . Die gemessene Stoffkonzentration  $C$  bezieht sich auf TS-Boden in der Tiefe  $z_i$  und wurde mit dem Median der Lagerungsdichte  $\rho_b$  je Tiefe multipliziert. Die in der Momentenanalyse verwendete Konzentration  $C$  der Tiefe  $z$  wurde durch Mittelung von zwei  $C$  aus aufeinanderfolgenden Tiefen erhalten.

$$R = \frac{M_0}{M_{app}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.8)$$

Die Massenbilanz müsste z.B. bei einer Applikationsmenge von  $200 \text{ g m}^{-2}$  KBr (Molmasse:  $39,1 \text{ K}^+$ ,  $79,9 \text{ Br}^-$ ) durch  $133 \text{ g m}^{-2}$  wiedergefundenem  $\text{Br}^-$  vollständig gedeckt sein. Tritt eine deutliche Differenz auf, so kann z.B. bei großer Transportdistanz bis außerhalb des Probenahmebereiches ein Teil nicht erfasst worden sein. Bei der Beurteilung der Massenbilanz müssen ebenfalls Abbauprozesse berücksichtigt werden, denn temperatur- und feuchteabhängig sowie durch mikrobiologischen Einfluss findet eine Stofftransformation statt, die z.B. für IPU von Bedeutung sein kann.

Der Konzentrationsschwerpunkt  $\mu_M$  wird 1. Moment genannt, entspricht dem arithmetischen Mittel und gibt die mittlere Transportdistanz über sämtliche Probenahmepunkte an.

$$\mu_M = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta M_i \cdot z_i}{M_0} \quad [\text{L}] \quad (3.9)$$

Darin ist  $\Delta M_i$  (für Puls:  $\Delta M_i = C\rho_b\Delta z$ , für Step:  $\Delta M_i = \Delta C\rho_b$ ), mit  $i = 0, 1, 2$ , für die Momente, die Masse des Stoffes pro Fläche aus einer bestimmten Probenahmetiefe  $z_i$ . Die Probenahmetiefe ist das Mittel aus der Probenzahl der entsprechenden Tiefe und steht für das Tiefenintervall  $\Delta z$ .

Das normierte 2. zentrale Moment  $\sigma^2$  kennzeichnet die Stoffdispersion in vertikaler Richtung, also die Streuung der Konzentrationen um seinen Schwerpunkt und wird statistisch als Varianz  $\sigma^2$  der Transportdistanz beschrieben.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n M_i \cdot (z_i - \mu_M)^2}{M_0} \quad [\text{L}^2] \quad (3.10)$$

Für  $\text{Br}^-$  wurde die mittlere effektive Porenwassergeschwindigkeit  $v_{eff}$  [ $\text{cm mm}^{-1}$ ] (Zustandsvariable) und der effektive Dispersionskoeffizient  $D_{eff}$  [ $\text{cm}^2 \text{ mm}^{-1}$ ], die z.B. in die CDE-Gleichung eingehen, unter Berücksichtigung der kumulierten Nettoinfiltrationsmenge  $I$  seit der Applikation aus  $\mu_M$  und  $\sigma^2$  berechnet.  $D_{eff}$  ist ein Parameter, der auch durch die Größe, Form und Konnektivität des an der Wasserbewegung

beteiligten Porengefüges geprägt wird. Aus  $v_{eff}$  kann der mobile Wassergehalt  $\theta_m$  berechnet werden – die Wassermenge, die zum Transport einer Substanz beigetragen hat –, so dass  $\theta_m < \theta_{ges}$  ist. Die Differenz ist der immobile Wasseranteil  $\theta_{im}$ . Damit kann auch eine Angabe über die effektive longitudinale Dispersivität  $\lambda_{eff}$  des Stoffes im Boden gemacht werden. Die CDE-Gleichung setzt stationäre, homogene 1D-Fließbedingungen voraus, während die Momentenanalyse auf keinem Prozessmodell basiert [YU ET AL. 1999]. Den berechneten Parametern liegen diese Prämissen zu Grunde:

$$v_{eff} = \frac{d\mu}{dt} M \quad [LT^{-1}] \quad (3.11)$$

$$D_{eff} = \frac{d\sigma^2}{2dt} \quad [L^2T^{-1}] \quad (3.12)$$

$$\lambda_{eff} = \frac{D_{eff}}{v_{eff}} \quad [L] \quad (3.13)$$

Die Transportparameter  $v_{eff}$  und  $D_{eff}$  sind zusätzlich mit der analytischen Lösung der CDE (2.10) bestimmt worden. Der eine Weg führte über das Programm CXTFIT [TORIDE ET AL. 1995, Version 2.0], für den anderen ist auch  $\theta$  gefittet worden. Unter der Annahme, dass  $Br^-$  nicht sorbierend ist und insofern eine Gleichgewichtskonzentration im Boden vorlag, sind die gravimetrischen Konzentrationen [ $M^3M^{-3}$ ] auf die Lösungskonzentration [ $LL^{-3}$ ] umgerechnet worden (3.14).

$$\theta C(z, t) = \theta C_0 \cdot f(v, \lambda) \quad (3.14)$$

Darin ist  $\theta$  der volumetrische Wassergehalt des Bodens und  $v$  der Quotient aus der bekannten Infiltrationsmenge  $I$  und dem Wassergehalt  $\theta$ . Weil  $v$  von  $\theta$  abhängig ist, wurde  $\theta$  mitgefittet. Über die 90 d ist  $I$  durch Subtraktion der potentiellen Evaporation vom Niederschlag berechnet worden.

Die maximale Transportdistanz  $z_{max}$  entsprach dem tiefsten gefundenen Nachweis oberhalb der Hintergrundkonzentration. Für die Bestimmung von  $z_{max}$  sind Proben systematisch sowie selektiv, d.h. orientiert an der sichtbaren BB-Verteilung und morphologischen Besonderheiten (z.B. Risse, Regenwurmgänge), entnommen und auf alle Stoffe untersucht worden. Die  $z_{max}$  wurden durch Mittelung der Tiefen aus dem letzten Nachweis und der folgenden Tiefe ohne Nachweis berechnet. Teilweise war die Probenahme nicht ausreichend tief erfolgt, so dass die tatsächlichen  $z_{max}$  nicht bestimmt werden konnten. Es ist aber anhand der Konzentrationen und Erfahrungen aus allen Plotversuchen davon auszugehen, dass maximal noch 10 cm Transportdistanz hinzu gekommen wären.

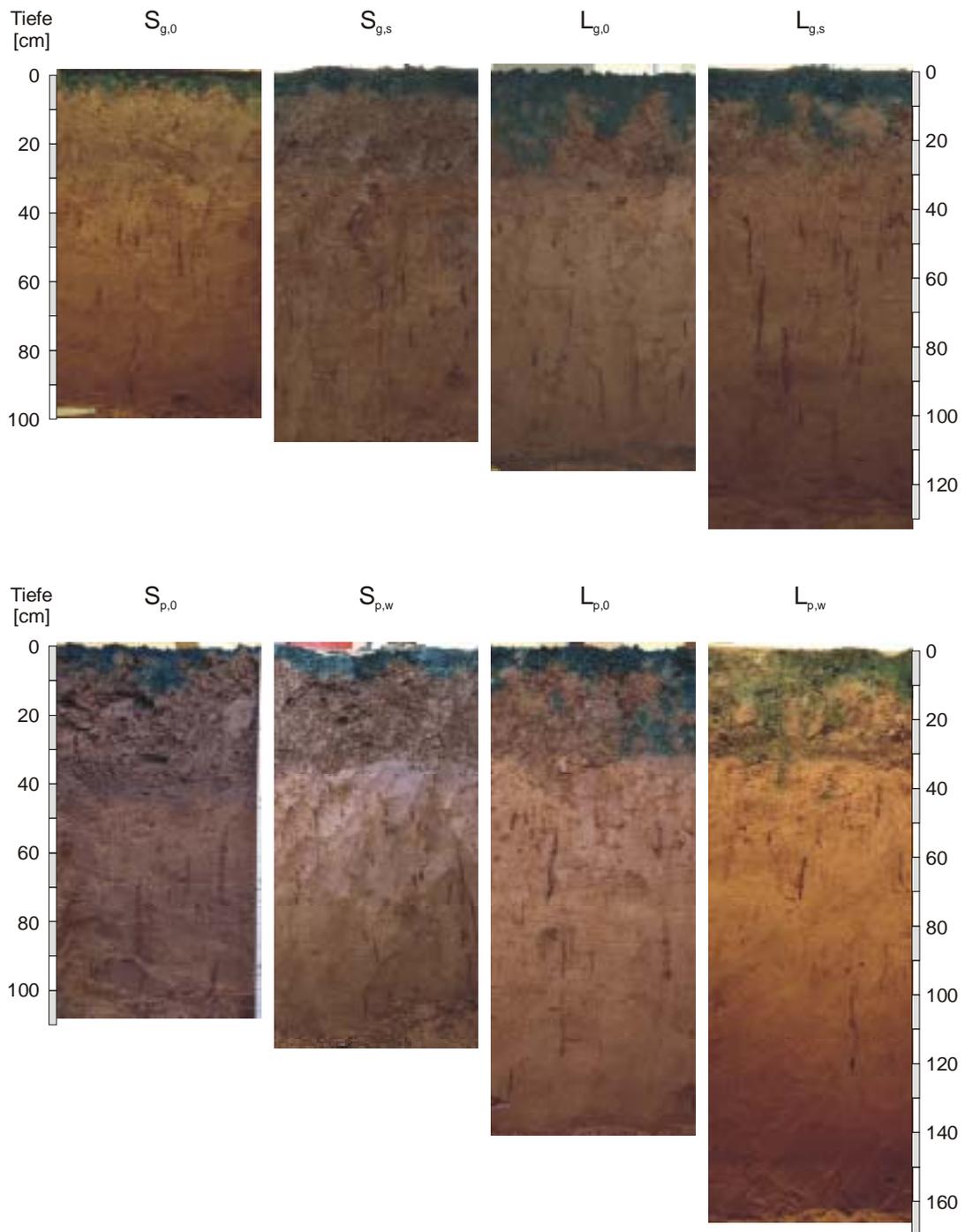
## 4 Ergebnisse und Diskussion

Boden ist ein heterogenes, dreidimensionales, poröses Mehrphasenmedium mit einer Zeit- und Skalenabhängigkeit. Vor allem in bindigen Böden gilt die räumliche und zeitliche Heterogenität bodenphysikalischer, -chemischer und -biologischer Parameter als der Regelfall. Neben den physikochemischen Stoff- und Bodeneigenschaften führen variable Anfangs- und Randbedingungen wie der Bodenwassergehalt und die Infiltrationsrate zu unterschiedlichen Verlagerungsgeschwindigkeiten bzw. einem situationspezifischen Stofftransportverhalten.

Auf den acht Versuchsflächen wurden die Bodenbearbeitung, Beregnungsmenge und Versuchsdauer variiert, so dass drei transportrelevante Faktoren in die Versuchsplanung einbezogen wurden. Im Versuchsablauf wurden neben dem unmittelbar sichtbaren Fartracer BB zwei gelöste und zwei partikuläre Substanzen berücksichtigt. Dieser Multitracing-Ansatz zielte auf die vergleichende Analyse des Transportverhaltens bzw. präferentiellen Transports. Auf Grundlage von Konzentrationsverteilungen ist das Verlagerungsverhalten vor allem mittels Momentenanalyse untersucht worden. Besonderes Gewicht wurde den funktionalisierten 1 und 10  $\mu\text{m}$  MS sowie der digitalen Bildanalyse für BB beigemessen. Die Übertragbarkeit der beobachteten Verlagerungscharakteristika unterliegt jedoch Limitierungen, da die verwendeten Tracer meistens andere chemische Stoffeigenschaften (Persistenz, Sorption, Partikelgröße usw.) aufweisen als die umweltrelevanten Zielsubstanzen (z.B. PSM, Kolloide).

Die Substanzen wurden auf die acht Plots in zwei Schritten ausgebracht. Auf die Applikation mit KBr und IPU (2 mm) folgte die Beregnung (10 mm oder 40 mm) mit einem Tracergemisch aus BB und MS über 6 h. Vier Plots blieben anschließend über 90 d der Witterung ausgesetzt. In die Ergebnisse sind vor allem die Plots einbezogen worden, die anfangs mit 40 mm beregnet wurden. Der Grund ist in der Transportdistanz der eingesetzten Substanzen zu sehen: die vorher festgelegte vertikale Probenahme-sequenz (5 bzw. 10 cm Schritte) erlaubte vor allem für diese Plots eine ausreichende vertikale Auflösung der Stoffverteilung. Dagegen waren nach der geringen Beregnungsmenge von 10 mm die Transportreichweiten sehr gering und präferentielle Transportwege konnten nicht beobachtet werden. Neben dieser generellen Vorgehensweise lagen für die Auswertung z.T. noch substanzspezifische Besonderheiten vor, die in den jeweiligen Fällen erläutert werden.

Nach der Beregnung bzw. dem Versuchsende sind vertikale Bodenprofile aufgegraben und präpariert worden (Abbildung 36). Anhand dieser wurde die Horizontierung festgelegt (Tabelle 10).



**Abbildung 36: Präparierte Bodenprofile für alle Plots nach Versuchsende. Die Fotos sind einheitlich tiefenskaliert.**

Die pedogenen Merkmale ergaben eine charakteristische Horizontabfolge (Tabelle 10). Auf dem mittel tonigen Schluff (Ut3) im Ap-Horizont - dieser entsprach einem überprägten Al-Horizont - folgten der stark tonige Schluff (Ut4) des Bt-, Bv1- und Bv2-Horizontes und der mittel tonige Schluff (Ut3) im originären, nichtentkalkten Löss

(Abbildung 37). Für die erste Versuchsvariante (Grubbern/Eggen) (Abbildung 36, oben) wurde die Pflugsohle bei ca. 30 cm, die zweite (Pflügen/Grubbern/Eggen) (Abbildung 36, unten) bei ca. 35-38 cm u. Gok eingemessen. Im Oberboden kamen vereinzelt anthropogen eingebrachte Steine vor. Auf Plot  $L_{p,w}$ , weniger stark auf  $S_{p,w}$ , ergaben sich strukturelle Besonderheiten durch eine ungleichmäßige Pflugtätigkeit. Die Neigung der Pflugschare zeigte von den Messkästen weg, so dass unterhalb der Grubbertiefe der konsolidierte (nicht gepflügte) Bodenanteil flächenmäßig kontinuierlich zunahm. In 35 cm Tiefe war etwa die eine Hälfte des Plots gepflügt und die andere nicht. Unterhalb der Entkalkungstiefe von 155 cm Tiefe zeigten sich im C-Horizont sogenannte Löss-Kindl, d.h. sekundäre Kalk-Konkretionen. Die Bodengenese und Bodenparameter ergeben als Bodenform eine tiefgründige Typische Parabraunerde aus tonigem Schluff über kalkhaltigem tonigem Schluff aus pleistozänem Löss.

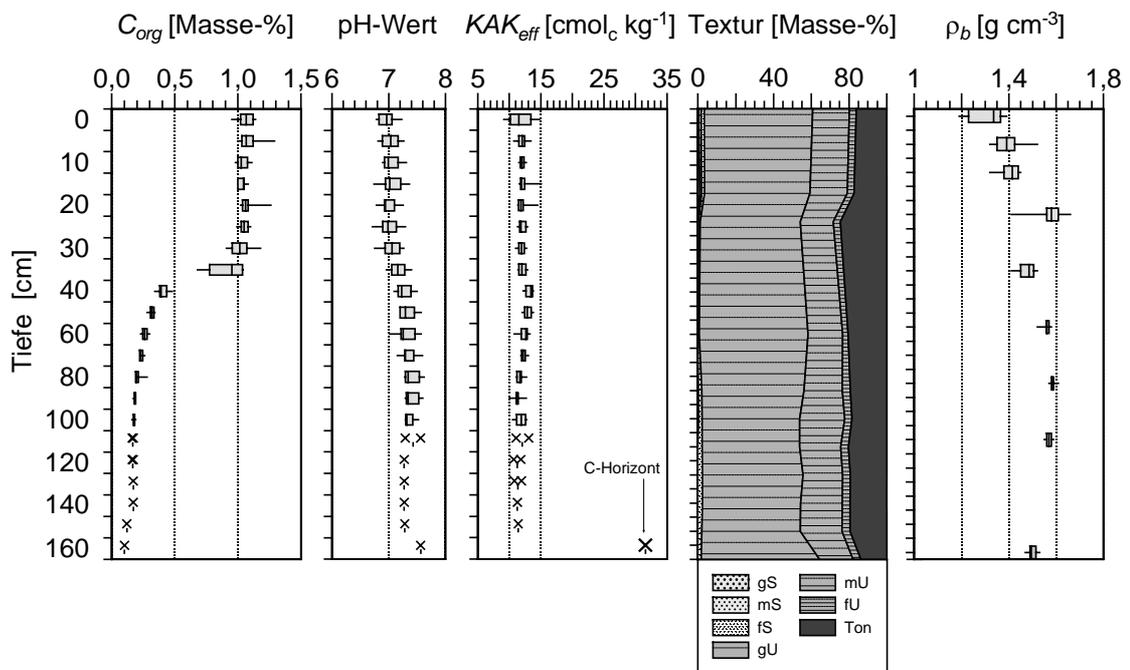
**Tabelle 10: Pedogene Charakterisierung der Bodenprofile [AG BODEN 1996].**

Horizont	Tiefe (cm)	Beschreibung
Ap	0 – 30 (Plot $S_{g,0}$ , $S_{g,s}$ , $L_{g,0}$ , $L_{g,s}$ )	dunkelgraubraun (10YR 5/2), mittel toniger Schluff (Ut3), Skelettanteil sehr gering ( $mG1-G2 + fO1$ ), stark humos (h4), unregelmäßiges Fragmentgefüge (fra) mit rauen Bruchflächen, sehr geringe bis mittlere Lagerungsdichte (Ld1-3)
	0 – 35 (Plot $S_{p,0}$ , $S_{p,w}$ , $L_{p,0}$ , $L_{p,w}$ )	
Bt	30/35 - 70	braun bis dunkelbraun (7,5YR 5/4), stark toniger Schluff (Ut4), sehr schwach humos (h1), Polyedergefüge (poly), Toncutane an Aggregatoberflächen, geringe bis mittlere Lagerungsdichte (Ld2-3), sehr hoher Anteil an Regenwurmgingen
Bv1	70 - 100	gelblichbrauner (10Y 5/6), stark toniger Schluff (Ut4), schwach ausgeprägtes Subpolyedergefüge (sub), geringe Lagerungsdichte (Ld2), Regenwurmginge
Bv2	100 - 155	gelblichbrauner (10Y 5/4), mittel sandiger Schluff (Ut4), Kohärentgefüge (koh) bis schwach ausgeprägtes Subpolyedergefüge (sub), mittlere Lagerungsdichte (Ld2-3), Regenwurmginge
Cv	>155	hellgelblichbrauner (10Y 5/6) Schluff (Ut3), Kohärentgefüge (koh), mittlere Lagerungsdichte (Ld3), kalkhaltig, Löss-Kindl

Aus der BB-Verteilung ergaben sich in der Regel erste Hinweise auf das Transportverhalten oder präferentielle Transportphänomene. So wurden z.B. die Plots  $S_{g,0}$  und  $S_{p,0}$  bis ca. 100 cm Tiefe aufgegraben und Plot  $L_{p,w}$  aufgrund der deutlich größten Transportdistanz von BB bis >170 cm Tiefe (Abbildung 36). Die Aufgrabungstiefe variierte daher von Profil zu Profil.

## 4.1 Bodenchemische und -physikalische Eigenschaften

Die bodenchemischen Parameter wurden für alle acht Plots (=16 Proben je Tiefe) ermittelt (Abbildung 37). Weitere Details zu den bodenchemischen wie auch -physikalischen Ergebnissen finden sich im Appendix C. Der Gehalt an C<sub>org</sub> ist sowohl im Ober- wie auch Unterboden relativ konstant. Zwischen einer Tiefe von 30 bis 35 cm befindet sich ein Übergangshorizont zum ungestörten Unterboden. Der mittlere pH-Wert liegt für alle Bodenprofile bei 7, die KAK<sub>eff</sub> bei 10-13 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Im unverwitterten C-Horizont (Löss) erreicht die KAK<sub>eff</sub> ein Maximum von 30 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Die KAK<sub>eff</sub> wird vor allem durch den Tongehalt bzw. die -mineralogie und den Anteil bzw. die Qualität von C<sub>org</sub> bestimmt und ist insofern ein Summenparameter für das Adsorptionspotential des Bodens. Die Aggregation bzw. Struktur führt zu einer kleinräumigen Differenzierung der Sorptionsplätze, die aber nicht mit der KAK<sub>eff</sub> bestimmt werden kann [WORALL ET AL. 1997].



**Abbildung 37: Bodenchemische (C<sub>org</sub>, pH, KAK<sub>eff</sub>) und bodenphysikalische Parameter (Korngrößenverteilung, Lagerungsdichte ρ<sub>b</sub>) der Plots.**

Unter dem Raster-Elektronenmikroskop waren auf der Mikroskala (cm bis μm) deutliche Unterschiede in der Kornform und Korngrößenverteilung zu beobachten, die mit den derzeit etablierten Analysemethoden aber nicht quantifiziert werden konnten (Abbildung 38). Sichtbar wurden aggregierte mineralische und organische Partikel, die insbesondere durch eine ungleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit gekennzeichnet waren und zueinander ungeordnet im Raum standen. Die Tonbeläge auf den Aggregat-

oberflächen des Bt-Horizontes und helle Schluffflecken an der Bodenoberfläche oder im Profil bestätigten die kleinskalige Heterogenität in der Textur.



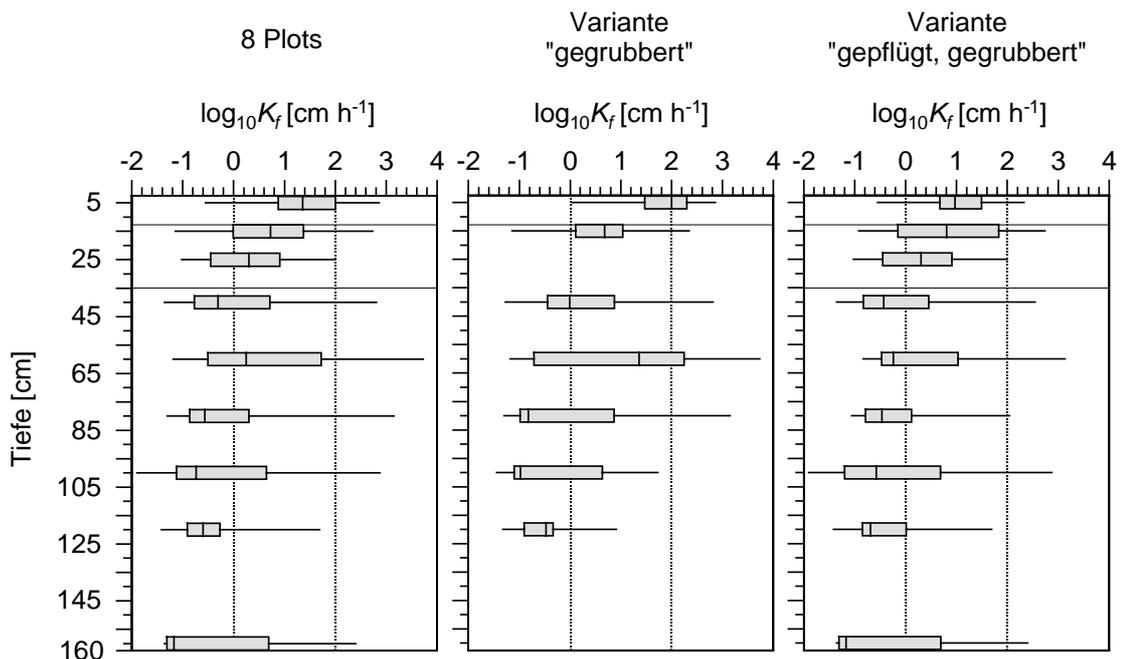
**Abbildung 38: Kleinskalige Heterogenität des Bodens in einer ungestörten Bodenprobe von Plot L<sub>p,w</sub> aus 20 cm Tiefe (REM-Aufnahme).**

Die Strukturheterogenität im gesamten Oberboden war auf die Aggregation im Zuge der Pflugtätigkeit (Fragmentgefüge) und Vermischung von Bodenmaterial des Ober- und Unterbodens zurückzuführen (Abbildung 37). Mit der Pflugtätigkeit und Befahrung wurden einerseits Bodenaggregate verdichtet, andererseits wurde das Gesamtporenvolumen erhöht (in Folge der Pflugtätigkeit nahm die Ap-Mächtigkeit zu). In den gegrubberten 10 cm des Oberbodens wurden geringfügig kleinere  $\rho_b$  gemessen. Im kalkhaltigen Lösshorizont sank der Median von  $\rho_b$  auf 1,47 wobei das Maximum nur 1,53 erreichte (Abbildung 37). Demnach ist  $\rho_b$  im C-Horizont geringer als in den darüber liegenden B-Horizonten.

Die hydraulische Leitfähigkeit  $K_f$  ist vor allem ein Strukturparameter und wies eine hohe räumliche Variabilität auf (Abbildung 39 und Appendix C). Die  $K_f$  für den Oberboden schwankten zwischen 0,07 und 724 cm h<sup>-1</sup> und die Mediane lagen bei >5 cm h<sup>-1</sup>. Bearbeitungsunterschiede im Oberboden schlugen sich nicht eindeutig nieder. Nur das Grubbern war an etwas höheren  $K_f$ -Werten wiederzuerkennen. Im Übergangsbereich von Ober- und Unterboden änderten sich die hydraulischen Eigenschaften schlagartig (Abbildung 37, Abbildung 39 und Appendix C). Die  $\rho_b$  und  $K_f$  bzw. die Farbverteilung verdeutlichten dies. Während im Oberboden der Einfluss der Bodenbearbeitung (Grubbern und Pflügen) zu erkennen war, wurden die Variabilitäten des Unterbodens primär durch biogene Prozesse hervorgerufen. Im Unterboden variierten die  $K_f$  durch

die hohe Makroporendichte im relativ dicht lagernden Boden. Für die Bodenmatrix war ebenfalls eine hohe Heterogenität ermittelt worden, die in  $K_f^*$  ausgedrückt wurde und zu Medianen von  $K_f < 1,0 \text{ cm h}^{-1}$  führte (Appendix C). Die wenigen Makroporen (Regenwurmgänge) im C-Horizont bedingten für den Median die absolut kleinsten  $K_f$  trotz mittlerer  $\rho_b$ . Da sehr vereinzelt biogene Makroporen bis in den Löss führten, nahm der Anteil des Matrixflusses zu. Demnach näherten sich  $K_f$  und  $K_f^*$  mit zunehmender Tiefe an (Appendix C).

Die gemittelten Messwerte der gesättigten und ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeiten waren nicht geeignet, die auf Feldskala beobachteten Transportphänomene zu beschreiben (Abbildung 39). Die Ergebnisse zeigten eine große Streuung über mehrere Größenordnungen hinweg ( $N = 8$  je Tiefe und Plot), so dass diese nicht eindeutig mit anderen Parametern in Verbindung zu bringen waren. Nur die geringen  $K_f$  in ca. 100 cm Tiefe zeigten einen Zusammenhang zu den hohen  $\rho_b$  (Abbildung 37). Wesentlich geeigneter waren die Extremwerte und Streuung der hydraulischen Eigenschaften, die die Heterogenität im Infiltrations- und Transportverhalten ermöglichten. Denn die Anwesenheit von schon einer Makropore in einer Stechzylinderprobe, z.T. auch zwei oder drei, bestimmte die hohen  $K_f$ .



**Abbildung 39:** Logarithmierte gesättigte Wasserleitfähigkeit  $K_f$  [cm h<sup>-1</sup>] für alle Plots (links), die vier Plots der Frühjahr/Sommervariante (Mitte) und Herbst/Wintervariante (rechts). Die Bearbeitungsunterschiede für die zwei Varianten wurden mit horizontalen Linien eingezeichnet.

Die bodenphysikalischen Eigenschaften eines ackerbaulich genutzten Bodens können nach GERKE & VAN GENUCHTEN [1993] neben einer räumlichen Variabilität

auch eine zeitliche Dynamik aufweisen. Diese Änderungen werden neben der Bodenbearbeitung durch feuchte/trockene sowie warme/kühle Witterung hervorgerufen. Für beide Bearbeitungsvarianten des Oberbodens wurden aber keine derartigen Unterschiede in der hydraulischen Leitfähigkeit zwischen dem Versuchsbeginn und nach 90 d festgestellt. Die  $\rho_b$  wie auch das Gesamtporenvolumen erwies sich als weitgehend konstant. Jedoch war während der Beregnung mit 40 mm in 6 h eine Konsolidierung des Oberbodens sichtbar, die sich besonders intensiv in den zweiten Varianten zeigte. Über 90 d verstärkte das weitere Infiltrationsgeschehen die unmittelbar sichtbaren Setzungen und Verschlämmungen, so dass zusätzlich zur räumlichen Variabilität möglicherweise doch eine nicht messbare zeitliche Dynamik vorlag.

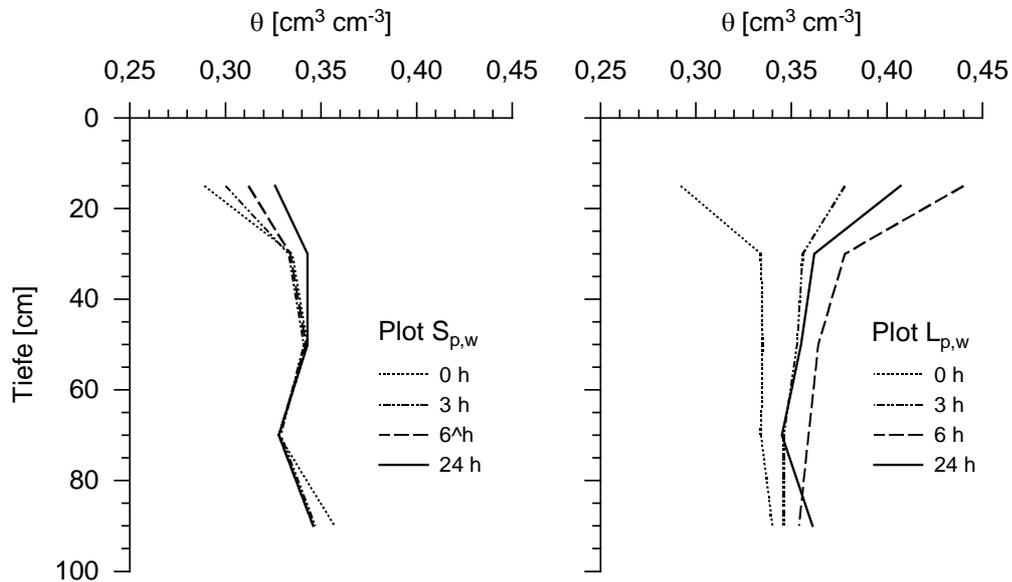
## 4.2 Bodenwasserdynamik

Mit dem Monitoring der Bodenwasserdynamik können die Infiltrationsdynamik und damit die Wasserbewegung und das Transportverhalten beurteilt werden. Dafür sind während der Applikation und über die Versuchsdauer die Wassergehalte mittels TDR-Sonden und Wasserspannungen mit Tensiometern aufgezeichnet worden (Abbildung 40). Messtechnische Probleme zum Zeitpunkt der ersten Applikation führten jedoch dazu, dass für ca. eine Woche keine Infiltrationsdaten vorlagen (Abbildung 41 und Abbildung 43). Zum Zeitpunkt der Herbst/Wintervariante traten während der Applikation keine Probleme auf, wohl aber zu einem späteren Zeitpunkt.

Die Positionen der TDR-Sonden und Tensiometer waren durch Aussparungen im Messkasten schon vor dem Verpressen in den Boden und damit vor der Bodenbearbeitung festgelegt worden. In Folge der unterschiedlichen  $A_p$ -Mächtigkeiten ergaben sich, bezogen auf die Geländeoberkante (Gok), zwischen der Frühjahr/Sommer- und Herbst/Wintervariante voneinander abweichende Tiefenpositionen. In der zweiten Versuchsvariante waren alle TDR-Sonden und Tensiometer, bezogen auf die Gok, ca. 10 cm tiefer positioniert als zum Zeitpunkt der ersten Versuche.

Zu beiden Startzeitpunkten wurden oberflächennah, d.h. in einer Tiefe von 15 cm, die geringsten mittleren  $\theta$  aufgezeichnet (Abbildung 40). Anschließend waren deutliche Unterschiede zwischen den beiden Beregnungsintensitäten über 24 h beobachtet worden. Auf Plot  $S_{p,w}$  mit 10 mm in 6 h erreichte das perkolierende Wasser erst 24 h später das Maximum der  $\theta$  in den oberen Messtiefen (Abbildung 40, links). Das Versickerungsverhalten zwischen der Bodenoberfläche und der ersten Installationstiefe wurde nicht erfasst. Unterhalb von 50 cm Tiefe war  $\theta$  konstant. Die Streuung der  $\theta$  für die drei TDR-Sonden je Tiefe zeigen einen gleichgerichteten Trend. Die Wasserbewegung im Profil über die Beregnungsdauer wird als Summe aus einem langsamen

Matrixfluss und raschen Makroporenfluss interpretiert. Nur beide Wasserflüsse, d.h.  $K_f$  und  $K_f^*$ , ermöglichen eine deutliche Änderung von  $\theta$ .



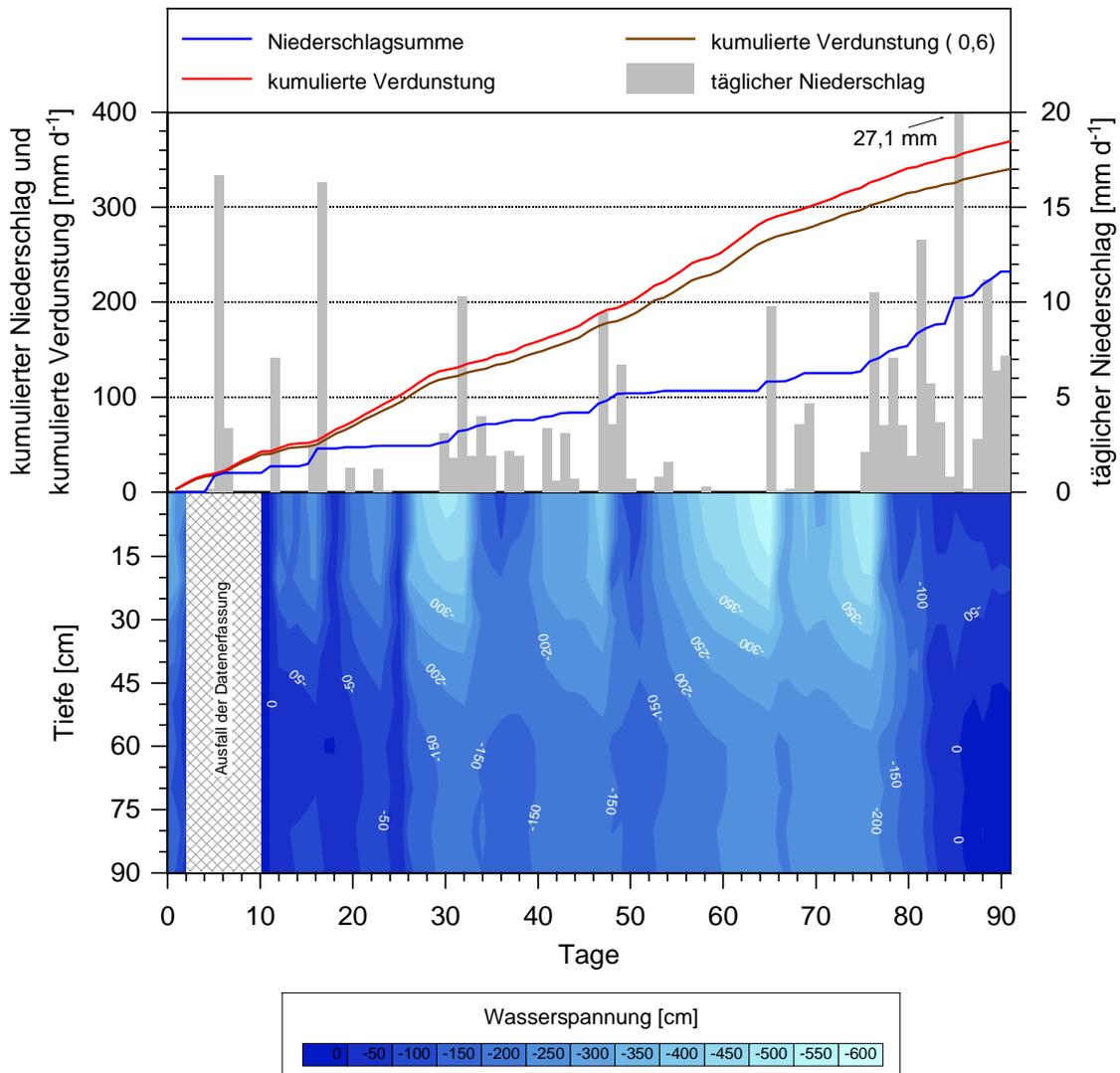
**Abbildung 40:** Verlauf der volumetrischen Wassergehalte  $\theta$  über die Tiefe auf den Plots  $S_{p,w}$  (12 mm/6 h) und  $L_{p,w}$  (42 mm/6 h). Dargestellt sind die  $\theta$  zum Zeitpunkt 0, 3, 6 und 24 h.

Auf Plot  $L_{p,w}$  wurde drei Stunden nach Applikationsbeginn ein Anstieg von  $\theta$  um  $0,1 \text{ cm}^3 \text{cm}^{-3}$  beobachtet (Abbildung 40). Die mittlere Zunahme zeigte sich bis zur tiefsten installierten TDR-Sonde in 90 cm. Das Maximum von  $\theta$  war 2 bis 4 h nach Beregnungsende in allen Tiefen gemessen worden (nicht dargestellt). Nach 24 h gingen die hohen  $\theta$  bis 70 cm Tiefe zurück, nahmen jedoch in 90 cm Tiefe noch zu. Während also im oberen Bodenprofil  $\theta$  bereits sank, wurde im unteren Profilabschnitt ein weiterer Anstieg beobachtet. Anhand der Messergebnisse wurde deutlich, dass zeitweilig auch Änderungen von  $\theta$  unterhalb von 90 cm Tiefe zu erwarten gewesen wären.

Es ist davon auszugehen, dass lokal die Infiltrationskapazität des Bodens überschritten wurde. Dafür sprach der sichtbare punktuelle Wasserstau in Senken der Bodenoberfläche. Die hohe Beregnungsintensität führte zu einer Verschlammung auf Teilen des Plots. Mit zunehmender Applikationsdauer wurden in Teilbereichen überstauende Verhältnisse beobachtet (S. 94, Abbildung 51). Die ursprünglich aggregierte Oberflächenstruktur wurde modifiziert und die heterogene Infiltration verstärkt.

Über die 90 d Versuchsdauer sind für die erste und zweite Versuchsvariante sehr unterschiedliche Bodenwasserdynamiken festgestellt worden. Die  $h$  und  $\theta$  deckten sich ausgezeichnet mit dem Witterungsverlauf (Abbildung 41, Abbildung 43). Zu Versuchsanfang und -ende lagen dennoch für beide Flächen vergleichbar hohe  $h$  und  $\theta$  nahe

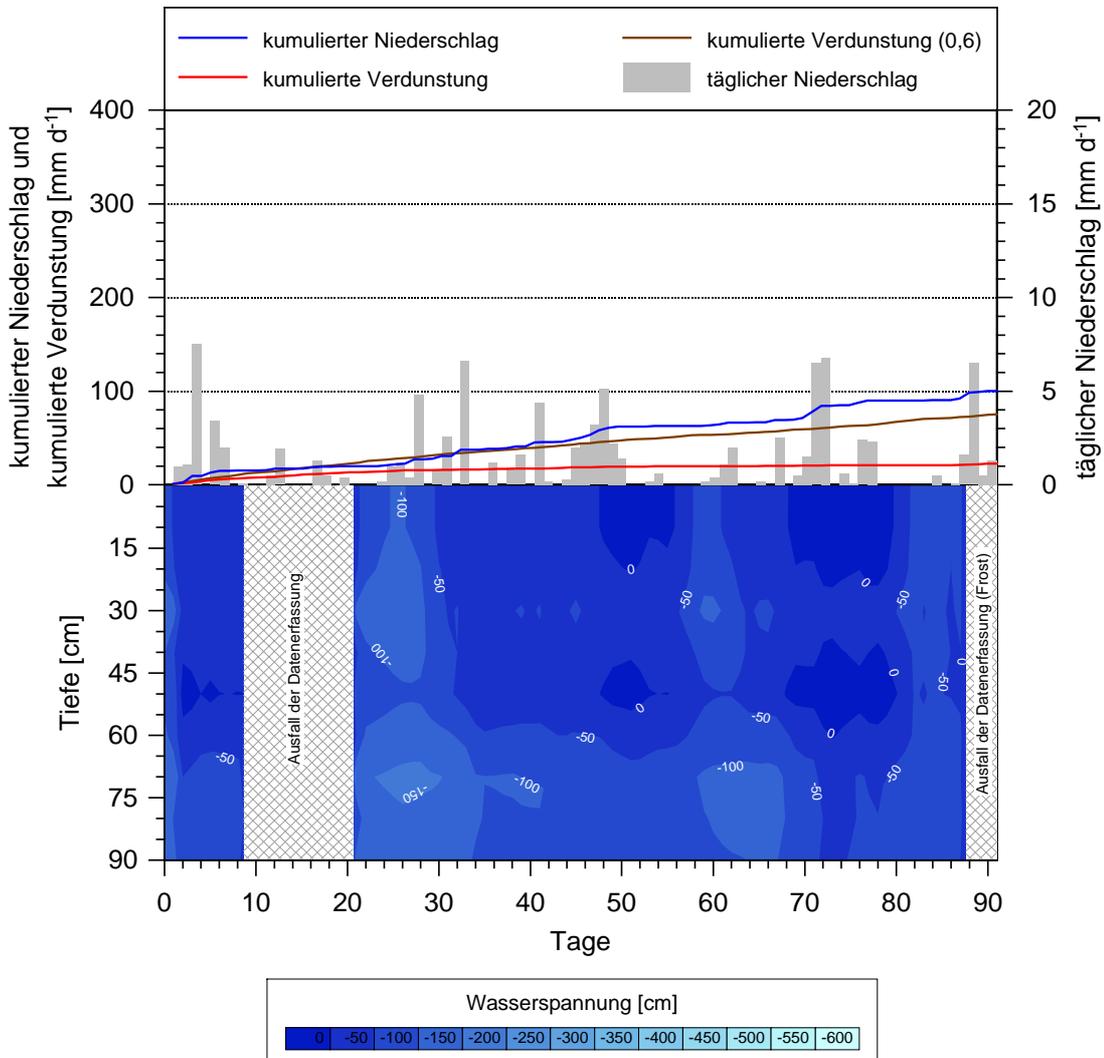
Sättigung vor (Abbildung 41, Abbildung 42, Abbildung 43). Diese sind zwischen den Tagen und einzelnen Tiefen mittels Kriging linear interpoliert, von der obersten Messsonde zur Bodenoberfläche extrapoliert worden. Insofern beruhen die Darstellungen für die obersten ca. 0-3 cm (Frühjahr/Sommer) und 0-13 cm (Herbst/Winter) nicht auf Messwerten und mussten - je nach Witterungssituation - als zu gering oder zu hoch gewertet werden.



**Abbildung 41: Verteilung des Niederschlags, der potentiellen Verdunstung und der linear interpolierte Verlauf der Wasserspannung für die erste Versuchsvariante auf Plot  $L_{g,s}$  (18. April bis 18. Juni 2000).**

Die Frühjahr/Sommervariante ist durch eine erhebliche Bodenwasserdynamik gekennzeichnet. Der kumulierte Niederschlag in 90 d betrug ca. 230 mm und die potentielle Verdunstung ca. 370 mm. Tägliche Maxima von bis zu 27 mm Niederschlag wurden gemessen und ca. 7 mm potentielle Verdunstung berechnet. Mit einem empiri-

schen Korrekturfaktor von 0,6 der zur Umrechnung von der Global- zur Nettostrahlung auf unbewachsenem Boden verwendet wurde, sind 340 mm kumulierte potentielle Verdunstung berechnet worden. Die potentielle Verdunstung überstieg die Niederschlagsmenge um fast das Doppelte. Wenn Niederschlagsereignisse aufgezeichnet wurden, ist für diese Tage die geringste potentielle Verdunstung berechnet worden.



**Abbildung 42:** Verteilung des Niederschlags, der potentiellen Verdunstung und der linear interpolierten Verlauf der Wasserspannung für die zweite Versuchsvariante auf Plot  $L_{p,w}$  (27. Oktober 2000 bis 25. Januar 2001).

Schon nach kurzer Zeit stellte sich eine aufwärtsgerichtete Wasserbewegung ein, die sich in hohen  $h$  bzw. geringen  $\theta$  ausdrückte (Abbildung 41). Mit dem Ausbleiben der Niederschläge über ca. eine Woche erreichte die Wasserspannung bis zu -600 cm (pF 2,8). Für diese Zeiträume werden die höchsten potentiellen Verdunstungsmengen berechnet und die geringsten oder keine Niederschläge gemessen. Kurze, intensive

Gewitterregen führten dennoch in jedem Fall zu einer erneuten Infiltration und Aufsättigung des Bodens (Abbildung 41, Abbildung 43). Diese Starkregenereignisse wurden z.B. am 16., 31. und 66. Versuchstag aufgezeichnet. Für den ganzen Tag waren ca. 10 mm gemessen worden, innerhalb von 10 min sogar bis zu 4,7 mm. Nach einer Austrocknungsphase erfolgte nicht immer eine gleichmäßige Aufsättigung, so dass im Bereich der Pflugsohle temporär oberhalb und unterhalb entweder höhere oder niedrigere Werte vorliegen (Abbildung 42: zwischen Tag 70 und 80).

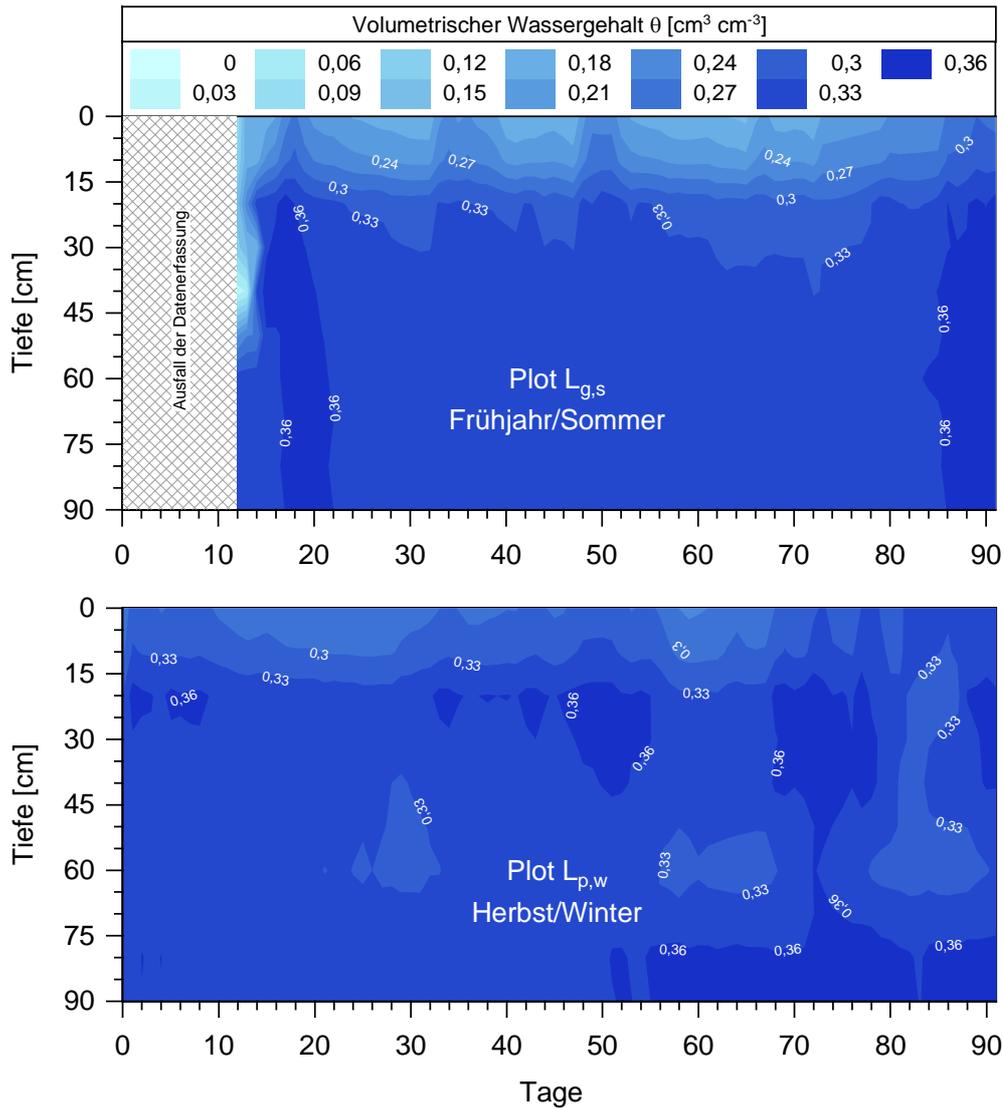


Abbildung 43: Volumetrische Wassergehalte auf der ersten Versuchsvariante (Plot  $L_{g,s}$ ) vom Frühjahr/Sommer 2000 (oben) und der zweiten (Plot  $L_{p,w}$ ) vom Herbst/Winter 2000/2001.

Für die zweite Versuchsvariante wurden ca. 100 mm Niederschlag gemessen und eine potentielle Verdunstung von 22 mm bzw. mit Berücksichtigung des Korrekturfaktors 75 mm berechnet. Tägliche Niederschlagsmaxima überstiegen in keinem Fall

8 mm, wobei die Verteilung über den Tag bedeutend ausgeglichener war als in der Sommervariante. Nur zu Beginn des Versuches sind die Bedingungen für eine potentielle Verdunstung gegeben, die im Versuchsverlauf auf Grund der Temperatur- und Einstrahlungsverhältnisse gegen Null geht (Abbildung 42). Die Bodenwasserdynamik ist insofern über den gesamten Zeitraum relativ ausgeglichen. Die initiale Beregnung wird nur an der Änderung der  $h$  und  $\theta$  für die ersten 24 h erkennbar (Abbildung 40). Anschließend nivellieren sich die messbaren Unterschiede aus. In der Tiefe wurden vereinzelt höhere  $h$  und  $\theta$  gemessen als im darüber liegenden Profilabschnitt. Dieses Phänomen wurde in geringerer Profiltiefe auch für die erste Versuchsvariante beobachtet. Offensichtlich wird zur vollständigen Aufsättigung ein entsprechender Witterungsverlauf über mehrere Tage benötigt. Im Oberboden sind durchgehend geringe Wassergehaltsunterschiede ermittelt worden. Dagegen zeigten sich im Unterboden zu einigen Zeitpunkten Schwankungen, die in dieser Intensität nicht einmal für die erste Versuchsvariante beobachtet wurden. Zum Ende des Versuches war zeitweilig das Bodenwasser und das Wasser in den Tensiometern gefroren. Die Anfangs- und Endsituationen entsprechen denen der Frühjahrs/Sommervariante. Für die Winterperiode mit nicht einmal halb so großen Niederschlagsmengen wie im Sommer ist das auf bedeutend geringere Verdunstungsverluste zurückzuführen.

### 4.3 Transportverhalten der applizierten Substanzen

Die Vorapplikation von  $\text{Br}^-$  und IPU mit 2 mm innerhalb eines kurzen Zeitintervalls ist als Puls betrachtet worden. Dagegen war die Beregnung von BB und den MS auf den Plots  $S_{g,0}/L_{g,0}/S_{p,0}/L_{p,0}$  ein Step, weil die Tracer mit einer größeren Wassermenge kontinuierlich aufgebracht wurden. Die zusätzliche Infiltrationsmenge  $I$  (mm) über die Versuchsdauer von 90 d ( $S_{g,s}/L_{g,s}/S_{p,w}/L_{p,w}$ ) ist vergleichbar zur Puls-Applikation ausgewertet worden. Der entsprechende mathematische Ansatz rechtfertigte diese Vorgehensweise.

#### 4.3.1 Bromid ( $\text{Br}^-$ )

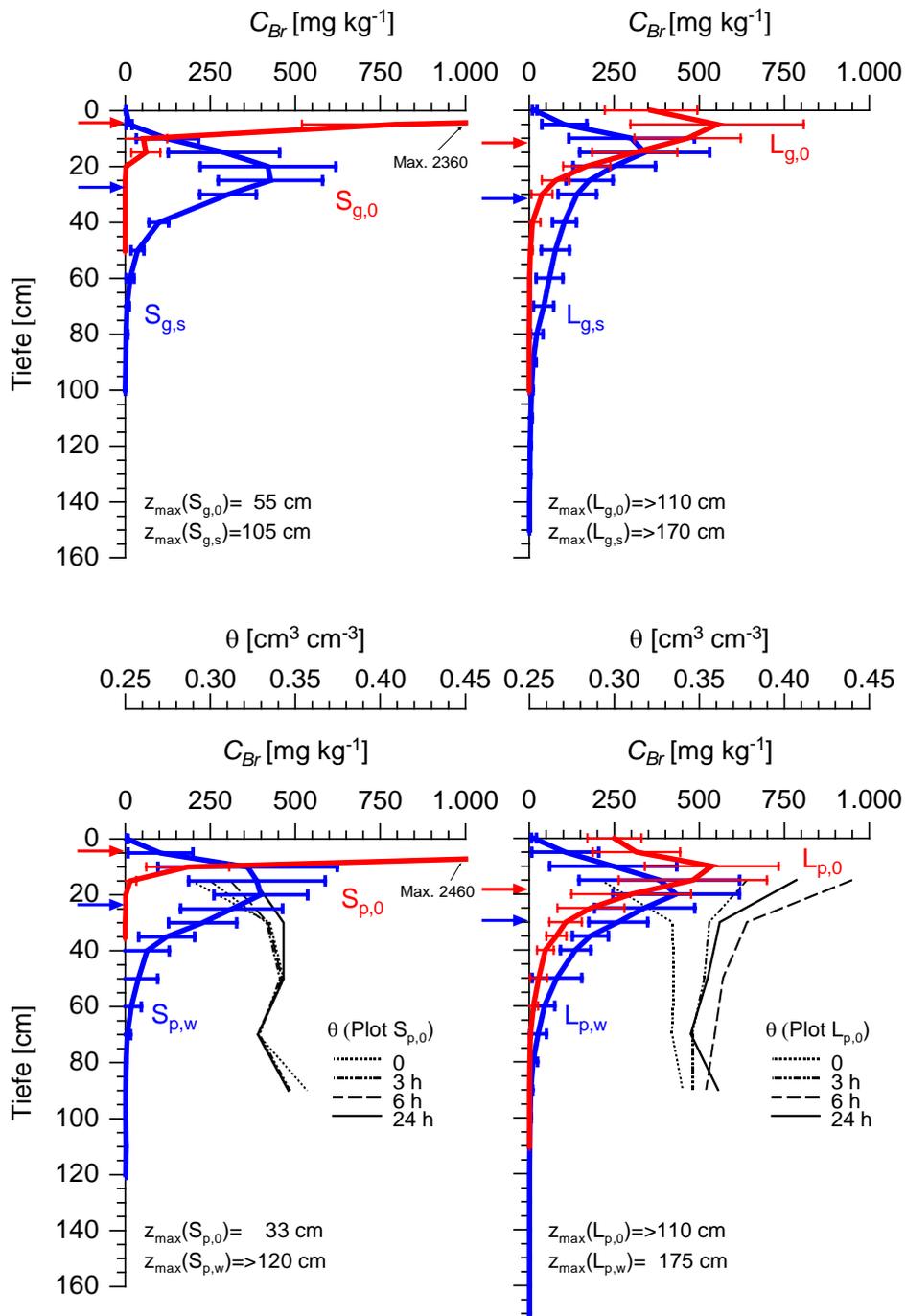
Die Bromidverlagerung ist für alle acht Versuchsplots ausgewertet worden und ließ zwischen den zwei Beregnungsintensitäten und Probenahmezeitpunkten deutliche Unterschiede erkennen. Die Auswertung erfolgte sowohl für die Gesamtfläche wie auch für 15 angenommene vertikale Probenahmesäulen. Eine solche Probenahmesäule

(insgesamt 15 pro Plot) ergab sich aus allen Konzentrationen der systematisch entnommenen Bodenproben, d.h. Probenahmepunkten mit gleicher X/Y-Koordinate. Für  $\text{Br}^-$  wurde Sorption und Anionenexklusion ausgeschlossen, so dass der Wasserfluss  $q$  mittels  $J_{\text{Br}^-}$  (S. 8, Wasserbewegung) beschrieben werden kann [BOWMAN & RICE 1986, STAMM 1997]. Die Hintergrundkonzentrationen lagen zwischen  $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$  im Oberboden und  $<0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  ab 100 cm Tiefe. Die Hintergrundkonzentration des Oberbodens ist auf den atmosphärischen Eintrag zurückzuführen.

#### 4.3.1.1 Konzentrationsprofile

Nach einer Beregnungsmenge von 10 mm nahm die mittlere Bromidkonzentration  $C_{\text{Br}^-}$  mit zunehmender Tiefe ab (Plot  $S_{g,0}/S_{p,0}$ ). Das Maximum von  $C_{\text{Br}^-}$  wurde an der Bodenoberfläche mit bis zu  $>2000 \text{ mg kg}^{-1}$  bestimmt und sank ab 15 cm Tiefe auf  $<2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Unterhalb dieser Tiefe wurde  $\text{Br}^-$  nur noch in einigen systematisch entnommenen Proben gefunden (Appendix C) und dabei insbesondere in den gefärbten Flächenbereichen. Darin waren  $C_{\text{Br}^-}$  bis in Tiefen von maximal 55 ( $S_{g,0}$ ) bzw. 33 cm ( $S_{p,0}$ ) festgestellt worden. Demnach wurde  $\text{Br}^-$  mittels eines Anfangspulses von 10 mm in 6 h kaum durch den Oberboden hindurch transportiert. Die Massenschwerpunkte  $\mu_M$  befanden sich oberhalb von 5 cm. Sie wurden mit Pfeilen an der Tiefenachse markiert (Abbildung 44, Tabelle 11). Das 2. zentrale Moment zeigte mit ca.  $10 \text{ cm}^2$  eine geringe Dispersion an. Die maximale  $\text{Br}^-$ -Verlagerung deckte sich mit Änderungen von  $\theta$  in bis zu maximal 40-50 cm Tiefe auf Plot  $S_{p,w}$ . Die auf Plot  $S_{p,w}$  mit TDR-Sonden gemessenen mittleren  $\theta$  über 24 h wurden direkt auf Plot  $S_{p,0}$  übertragen (10 mm in 6 h).

Auch nach 90 d Versuchsdauer wurden für die Plots  $S_{g,s}$  und  $S_{p,w}$  miteinander vergleichbare Tiefenprofile bestimmt (Abbildung 44). Die Vergleichbarkeit galt aber nicht für den Witterungsverlauf bzw. die Niederschlagsintensitäten (Abbildung 41, Abbildung 42 und Abbildung 43). Während in der Sommervariante insbesondere Starkregenereignisse zu transportrelevanten Infiltrationen führten, war offensichtlich im Herbst/Winter eine gleichmäßigere Infiltration bestimmend. Im Vergleich zur Ausgangssituation ( $S_{g,0}/S_{p,0}$ ) erhöhten sich die maximalen Transportdistanzen  $z_{\text{max}}$  auf  $>105$  bzw. 120 cm Tiefe. Darüber hinaus näherten sich beide Tiefenprofile  $S_{g,s}/S_{p,w}$  dem Verlauf der Plotvarianten  $L_{g,0}$  und  $L_{p,0}$  an (Abbildung 44) und das trotz einer unterschiedlichen Beregnung und Niederschlagsverteilung im Frühjahr/Sommer bzw. Herbst/Winter (Abbildung 44). Die Verteilungen waren immer asymmetrisch.



**Abbildung 44: Mittlere Konzentrationsprofile von  $C_{Br}$ - mit Standardabweichung. Je Tiefe sind 15 systematisch entnommene Proben berücksichtigt worden. An den Tiefenachsen wurde der Massenschwerpunkt  $\mu_M$  markiert. Für Plot  $S_{p,0}$  und  $L_{p,0}$  sind ergänzend die Wassergehaltsprofile während der Beregnung angegeben.**

Auf den vier Plots mit 40 mm Beregnungsmenge/-intensität in 6 h ( $L_{g,0}/L_{g,s}$ ,  $L_{p,0}/L_{p,w}$ ) wurden sowohl unmittelbar danach als auch nach 90 d die höchsten  $C_{Br}$ - im

Oberboden, aber nicht mehr an der Bodenoberfläche bestimmt (Abbildung 44). Die Konzentrationsprofile waren durchgehend asymmetrisch. Im Detail ergaben sich für Plot  $L_{g,0}$  und  $L_{p,0}$ , die bei etwa gleichen  $\theta$  appliziert, aber unterschiedlich bearbeitet wurden, nur geringfügige Unterschiede. Auf Plot  $L_{g,0}$  wurden im Vergleich zu  $L_{p,0}$  höhere  $C_{Br-}$  an der Bodenoberfläche gemessen, so das  $\mu_M$  nur bei ca. 10 cm Tiefe u. Gok lag (Abbildung 44, rechts; Tabelle 11). Der weitere Konzentrationsverlauf war aber fast identisch. Die  $C_{Br-}$  auf Plot  $L_{p,0}$  zeigten Parallelen mit den mittleren Änderungen in  $\theta$  über 24 h auf Plot  $L_{p,w}$  (Vergleichsmöglichkeit postuliert) (Abbildung 44). Die TDR-Sonden erfassten nach 24 h noch in 90 cm Tiefe die Wasserbewegung durch einen Anstieg um ca.  $\Delta\theta \sim 0,04$ . Nach 90 d Versuchsdauer näherten sich die Tiefenprofile von  $L_{g,0}/L_{p,0}$  und  $L_{g,s}/L_{p,w}$  an, doch bezogen auf  $z_{max}$  ergaben sich weiterhin markante Unterschiede (Abbildung 44). Die Variabilität von  $C_{Br-}$  über 15 Probenahmepunkte je Tiefe war auf allen vier Plots groß. Dabei gingen hohe mittlere  $C_{Br-}$  mit einer stärkeren Streuung einher (Abbildung 44). Die vergleichbaren Konzentrationsprofile für die erste und zweite Versuchsvariante nach 90 d lassen zusätzlich den Schluss zu, dass die Infiltrationsmenge bzw. der Wasserfluss für beide von ähnlicher Größenordnung waren. Schlussendlich wurden bei der Kurvenanpassung an die CDE mit Hilfe von CXTFIT die Infiltrationsmengen variiert und dabei die Korrelationen zum Konzentrationsprofil betrachtet. Bei ca. 100 mm wurde jeweils das Optimum erzielt.

Nach 40 mm Beregnungsmenge bzw. 90 d (Plots  $S_{g,s}/S_{p,w}$ ) sind für einige sogenannte Probenahmesäulen Doppelpeaks gefunden worden (Appendix D: Abbildung 79, Abbildung 80). Nur im Tiefenverlauf der einzelnen Säulen wurden diese Doppelpeaks sichtbar (Abbildung 44). Vor allem das 3D-Fließverhalten spiegelte sich darin wider [GHODRATI & JURY 1992, BANDARANAYAKE ET AL. 1998].

Unter Berücksichtigung einer zeitlich hochaufgelösten Niederschlagsmessung (10 min Intervall) und Bodenwasserdynamik wird deutlich, dass während der Starkregenereignisse die potentielle und aktuelle Verdunstung von untergeordneter Bedeutung sind. Eine hohe Niederschlagsintensität zieht demnach eine hohe Nettoinfiltration nach sich. Die Starkregenereignisse sowie Beregnungsintensitäten von 40 mm/6 h führten zu einem Wasserfluss sowohl in den Makroporen als auch der Bodenmatrix, nachvollzogen einerseits zwischen der Beregnungsrate bzw. Wassergehaltsänderung und den Konzentrationsprofilen für  $C_{Br-}$  (Abbildung 40, Abbildung 44) und andererseits anhand des beschriebenen Zusammenhangs von kontinuierlich gemessenen  $\theta$  und  $h$  über die 90 d Versuchsdauer (Abbildung 41, Abbildung 42). Zusätzlich deuten die Konzentrationsprofile an, dass gleiche Infiltrationsraten auf den tiefgründiger bearbeiteten Standorten zu einem stärkeren Wasserfluss bzw. größeren Massentransport führen. Die größere Streuung der  $K_f$ -Werte bestätigt dies. Eine Kombination aus Witterungseinfluss bzw. Verteilung der Nettoinfiltration über die Versuchsdauer und der Bodenbearbeitung waren entscheidende transportrelevante Größen.

#### 4.3.1.2 Momentenanalyse

Die Momente (Kapitel 3.6, S. 65/66, Gleichung 3.8/3.9/3.10) sind zunächst für die jede der 15 Säulen pro Plot gerechnet worden, so dass anschließend die Werte statistisch betrachtet werden konnten (Tabelle 11). Die Wiederfindungen  $R$  (Gleichung 3.8) der 15 Säulen sind mittels Kriging linear interpoliert bzw. zu den Randbereichen extrapoliert dargestellt (Abbildung 45). Für Säulen mit großer wie auch mit kleiner Transportdistanz lagen stark streuende  $R$  vor. Die  $R$  für alle Säulen schwankten von 42 % (Min für  $L_{g,s}$ ) bis 223 % (Max für  $L_{p,w}$ ) (Tabelle 11, Abbildung 45), doch für die Mittelwerte je Plot waren die Schwankungen erheblich geringer (Tabelle 11:  $R = 87$  ( $L_{g,0}$ ) -134 % ( $L_{p,w}$ )). Damit liegen die Ergebnisse in einer vergleichbaren Größenordnung zu NACHABE ET AL. [1999] mit  $R = 50-95$  %. Für die Säulen ist kein Trend erkennbar, der z.B. auf  $I$  zurückgeführt werden kann. Die interpolierten  $R$  für  $C_{Br^-}$  verdeutlichen, wie heterogen der vertikale Stofftransport und die laterale Ausbreitung sind (Abbildung 45). Der Gesamtprozess ist im 3D-Transportverhalten über die fiktiven Säulengrenzen hinweg zu sehen, das bezogen auf die homogene Applikation lokal sowohl zu einer erhöhten als auch geringeren  $R$  führt [STEENHUIS ET AL. 1990, NACHABE ET AL. 1999]. Die interpolierten  $R$  stellen quasi mögliche 3D-Ausbreitungswege für  $Br^-$  bzw. den Wasserfluss dar und unterstützen die Aussage zu den Doppelpeaks.

Die Massenschwerpunkte  $\mu_M$  lagen nach 90 d auf allen Plots ca. 20 cm tiefer als zu Beginn (Tabelle 11) und mündeten in  $\mu_M$  von ca. 23 bis 30 cm u. Gok (Tabelle 11). Die Standardabweichung  $\sigma$  für  $\mu_M$  nahm mit der Berechnungsmenge und Zeit zu (Tabelle 11). Das gleiche Bild zeigte sich für die Maxima und Minima sowie die statistischen Größen des 2. Moments. Die Dispersion, erfasst über das 2. Moment, verhielt sich tendenziell wie  $\mu_M$ . Auf Grund der steigenden kumulativen Infiltrationsmenge  $I$  und Infiltrationsrate ergab sich durchgehend folgende aufsteigende Reihenfolge der Momente:  $S_{g,0}/S_{p,0} < L_{g,0}/L_{p,0} < S_{g,s}/S_{p,w} < L_{g,s}/L_{p,w}$ .

Tabelle 11: Momentenanalyse für die  $C_{Br}$  in den 15 Probenahmesäulen.

		15 cm Grubbern (Frühjahr/Sommer 2000)				30 cm Pflügen, 15 cm Grubbern (Herbst/Winter 2000/2001)			
		$S_{g,0}$ 12 mm	$S_{g,s}$ 100 mm <sup>a</sup>	$L_{g,0}$ 42 mm	$L_{g,s}$ 100 mm <sup>a</sup>	$S_{p,0}$ 12 mm	$S_{p,w}$ 80 mm <sup>a</sup>	$L_{p,0}$ 42 mm	$L_{p,w}$ 100 mm <sup>a</sup>
<b>R [%]</b>	$\mu$	103,4	110,3	86,9	110,0	130,4	106,9	116,7	134,1
	$\sigma$	19,7	32,1	23,6	31,6	34,8	21,0	39,1	45,3
	Min	73,6	65,6	58,1	41,9	83,0	68,0	72,3	71,8
	Max	147,1	173,2	135,2	188,4	185,2	141,8	212,3	222,5
<b>1. Moment <math>\mu_M</math> [cm]</b>	$\mu$	4,1	27,2	11,6	31,0	4,4	23,5	17,8	29,6
	$\sigma$	0,5	2,6	2,4	7,9	0,4	6,6	2,5	6,6
	Min	3,2	23,6	7,4	19,2	3,5	16,6	14,5	19,6
	Max	5,0	31,7	16,6	42,2	5,3	40,0	22,6	43,4
<b>2. Moment <math>\sigma^2</math> [cm<sup>2</sup>]</b>	$\mu$	10,0	136,1	72,5	391,6	7,8	160,6	170,0	296,5
	$\sigma$	3,5	50,7	34,6	157,1	1,8	70,2	79,5	145,3
	Min	4,9	78,1	27,8	124,1	4,4	78,8	73,3	132,1
	Max	19,4	252,2	159,0	641,9	13,1	337,0	340,9	698,0

<sup>a</sup> Infiltrationsmenge  $I$  über 90 d, die den höchsten Korrelationskoeffizienten zu  $C_{Br}$  aufwiesen.

Der zugrundegelegte Ansatz mit 15 Säulen zeigte, dass Säulen mit kleinen  $\mu_M$  u. Gok mit kleinen  $z_{max}$  korreliert waren (Abbildung 46, Appendix C). Dadurch wurde ersichtlich, dass bei 10 mm Beregnung die mit Abstand kleinsten  $\mu_M$  und  $z_{max}$  bestimmt wurden. Die  $\mu_M$  und  $z_{max}$  von den Plots  $S_{g,s}/S_{p,w}$  nach 90 d waren wie die Konzentrationsprofile vergleichbar zur Verteilung auf Plot  $L_{g,0}/L_{p,0}$ . Auf  $S_{p,w}$  wurden in den systematisch entnommenen Probenäulen punktuell  $\mu_M$  von fast 40 cm Tiefe gefunden, die damit sogar in der gleichen Größenordnung wie auf  $L_{p,w}$  lagen (Abbildung 46). Der Unterschied zwischen beiden Varianten ist in der Anzahl an Säulen zu sehen, die derartige Tiefen für  $\mu_M$  aufwiesen. Plot  $S_{p,w}$  war wie  $S_{g,s}$  mit 12 mm beregnet worden und anschließend infiltrierten weitere ca. 100 mm. Auf Plot  $L_{g,0}$  und  $L_{p,0}$  waren 42 mm infiltriert, diese jedoch über einen Zeitraum von nur 6 h. Mit fast dreifach so großem  $I$  und der vielfachen Zeit wurden auf den Plots  $S_{g,s}/S_{p,w}$  zu  $L_{g,0}/L_{p,0}$  vergleichbare  $z_{max}$  erzielt. Das höhere  $I$  auf  $S_{g,s}/S_{p,w}$  kompensierte die höhere Infiltrationsrate auf den Plots  $L_{g,0}/L_{p,w}$ . Die  $\mu_M$  der Plots  $S_{g,s}/S_{p,w}$  zeigten zu den Plots  $L_{g,s}/L_{p,w}$  große Parallelen, d.h. die kumulierte Infiltrationsmenge war für Änderungen in  $\mu_M$  verantwortlich.

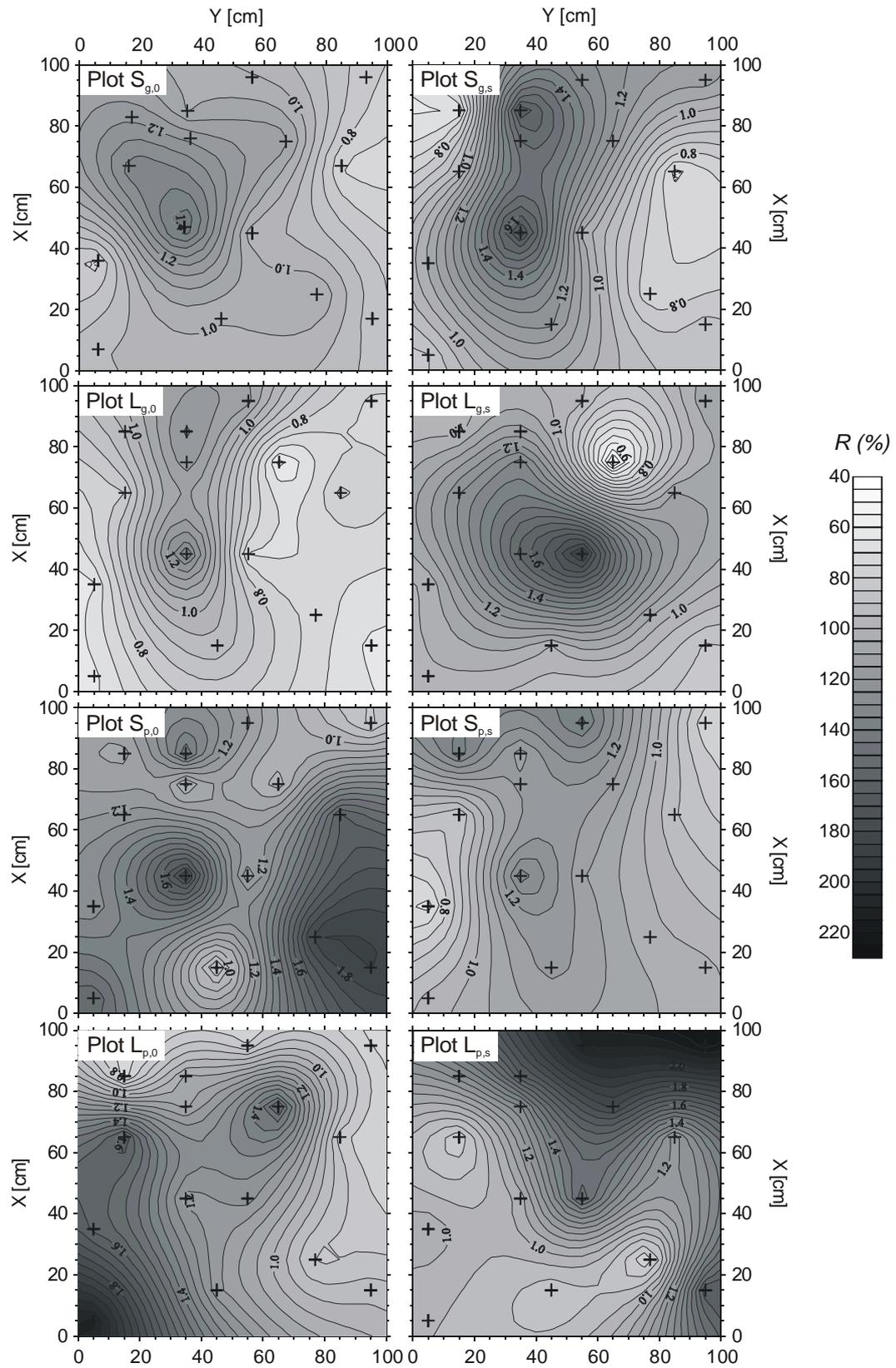


Abbildung 45: Berechnete Wiederfindungen  $R$  von  $C_{Br}$  für die acht Plots auf Grundlage der 15 Probenahmesäulen. Die Skalierung reicht von 40 bis 230 %.

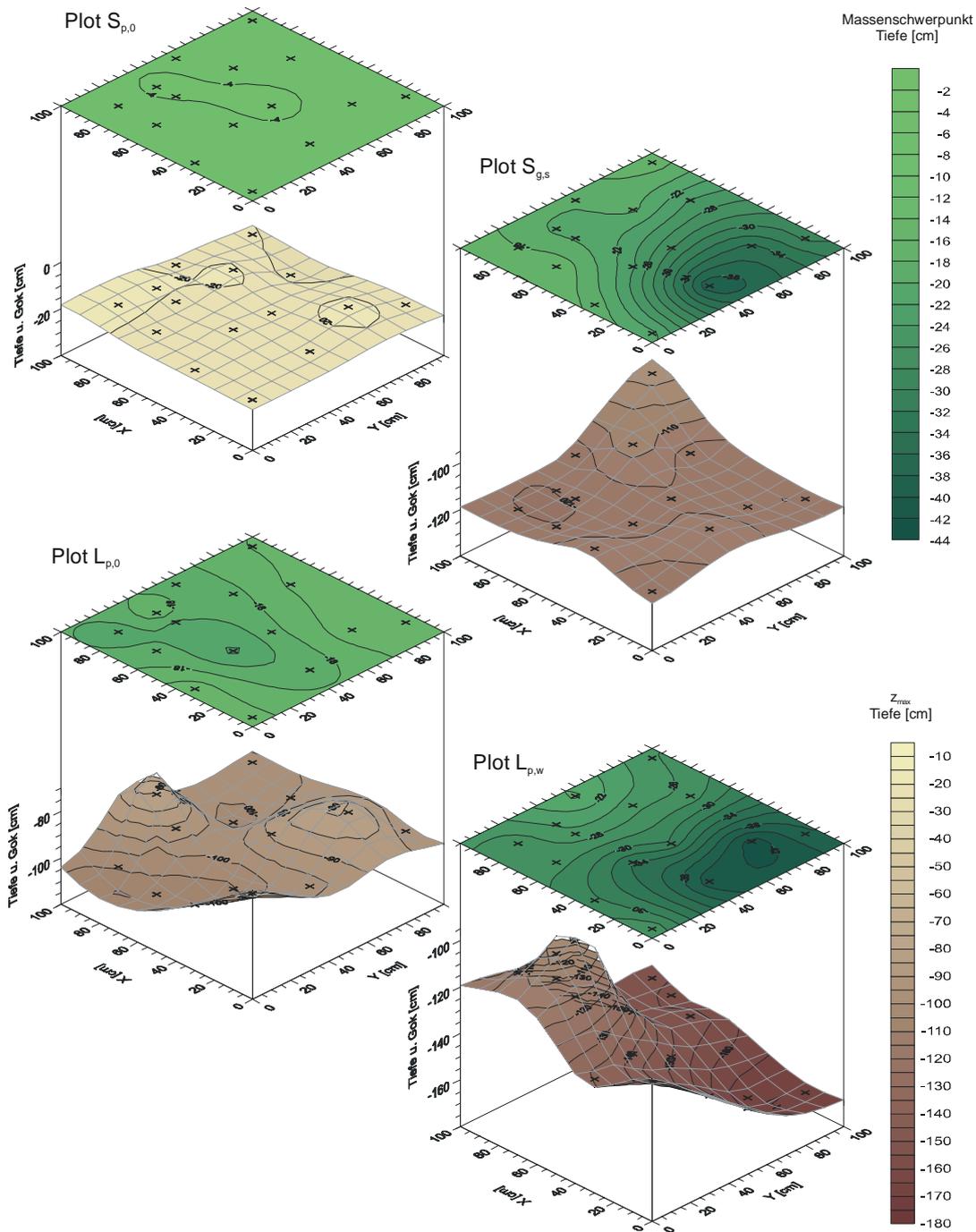
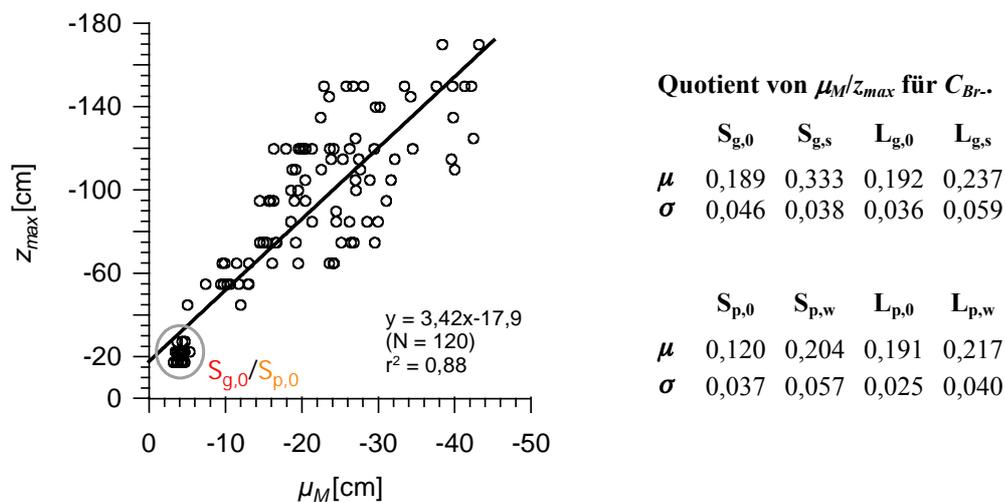


Abbildung 46: Massenschwerpunkt  $\mu_M$  (jeweils oben) und maximale Transportdistanz  $z_{max}$  für 15 Probenmesäulen der Plots  $S_{p,0}/S_{p,w}$  mit 12 mm und  $L_{p,0}/L_{p,w}$  mit 42 mm Applikationsmenge. Die dargestellten Größen sind gleich skaliert, so dass einheitliche Legenden vorliegen.

Das Verhältnis von  $\mu_M$  zu  $z_{max}$  war auf allen vier Plots vergleichbar groß (Abbildung 47, rechts). So wurde ein mittlerer Quotient aus  $\mu_M$  und  $z_{max}$  von ca. 0,2 berechnet, jedoch mit plotspezifischen Unterschieden. Der Zeitfaktor bewirkte einen

intensiven Massentransport (Matrixfluss), während der präferentielle Transport von geringerer Bedeutung blieb. Der Matrixfluss dominierte beispielsweise das Transportregime über 90 d stärker als unmittelbar aus den Plots  $L_{p,0}$  und  $L_{p,w}$  zu erkennen war. Präferentieller Transport, der unmittelbar nach der hohen Beregnungsmenge ausgelöst wurde, war durch weitere Infiltrationsereignisse modifiziert worden (Abbildung 47 – Plot  $L_{p,0}/L_{p,w}$ ). Flächen mit geringer Beregnungsmenge konnten diese präferentiellen Transporttiefen ( $= z_{max}$ ) über die Zeit nicht mehr erreichen. Die initiale Beregnungsrate  $I$  von 40 mm war die bestimmende Größe für den präferentiellen Transport, während die Infiltrationsmenge über die Zeit vor allem den Matrixfluss steuerte und  $z_{max}$  in schon erschlossenen präferentiellen Fließwegen erhöhte.



**Abbildung 47: Korrelation zwischen der maximalen Transportdistanz  $z_{max}$  und dem Massenschwerpunkt  $\mu_M$  (1. Moment) für  $C_{Br-}$  auf allen Plots.**

Die Korrelation zwischen  $z_{max}$  und  $\mu_M$  war mit  $r = 0,88$  hoch und ließ sich mit einer linearen Funktion beschreiben (Abbildung 47). Die Grundgesamtheit von  $N = 120$  basierte auf 15 Säulen pro Plot. Unberücksichtigt blieben die selektiv entnommenen Proben, da für diese keine durchgehenden Transportsäulen vorlagen. Zunächst wurde das Verhältnis der Varianz der Residuen ( $= 450$ ) zur Varianz der Datenpaare gebildet. Die Irrtumswahrscheinlichkeit von  $p \leq 0,01$  bedeutete, dass das gefundene  $r$  mit höchstens 0,1 % Unsicherheit keinen zufälligen Zusammenhang zwischen den Datenpaaren und der errechneten Kurve beschrieb. Aus den Ergebnissen war zu schließen, dass sich mit großen  $\mu_M$  ganz offensichtlich große  $z_{max}$  verbinden. Außerdem war ab einer bestimmten Tiefe von  $\mu_M$  mit präferentiellen Fließphänomenen zu rechnen. Diese Grenze lag bei einem  $\mu_M$  von ca. 15-20 cm u. Gok, d.h. die dann erzielten Transportdistanzen von  $>100$  cm sind in jedem Fall präferentielle Fließwege.

## 4.3.1.3 Transportparameter

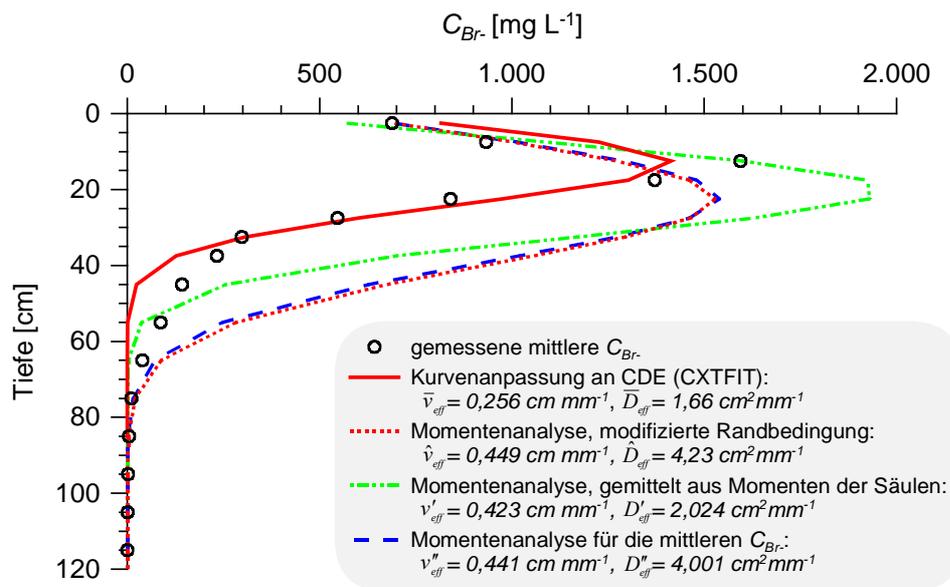
Auf den Ergebnissen der Momentenanalyse für 15 Probenahmesäulen beruhend wurden für alle Plots die effektive Porenwassergeschwindigkeit  $v'_{eff}$ , der effektive longitudinale Dispersionskoeffizient  $D'_{eff}$  und die Dispersivität  $\lambda'_{eff}$ , für die CDE (Kapitel 2.2, S. 11, Gleichung (2.10)) als gewähltem Prozessmodell, auf  $I$  (mm) bezogen berechnet (Tabelle 12). Während  $I$  im Winter noch gut abgeschätzt werden konnte (Verdunstung gering), war die aktuelle Verdunstung für die Sommersituation nicht genau bekannt und eine Schätzung mit großen Unsicherheiten belastet. Die mittleren  $v'_{eff}$  und  $D'_{eff}$  von Plot  $L_{p,0}$  wurden anschließend in die CDE-Gleichung eingesetzt. Daneben sind in einem weiteren Ansatz, basierend auf den Momenten der mittleren  $Br^-$ -Konzentrationen für Plot  $L_{p,0}$ , die Parameter  $v''_{eff}$  und  $D''_{eff}$  berechnet worden (Abbildung 48). Ergänzend sind mit einer Momentenanalyse mit veränderter oberer Randbedingung ( $\mu_v \approx \frac{D}{v} + vt$ ) die Parameter  $\hat{v}_{eff}$  und  $\hat{D}_{eff}$  [JURY & ROTH 1990] bestimmt und in der CDE berücksichtigt worden (Abbildung 48). Dieser Ansatz schließt an der Bodenoberfläche einen aufwärtsgerichteten Transport aus und ist in seiner vereinfachten Form - gültig bei großem  $t$  oder  $I$  - verwendet worden. Im vierten Beispiel war eine Kurvenanpassung mit der CDE (CXTFIT) am mittleren  $C_{Br^-}$ -Konzentrationsprofil [ $mg L^{-1}$ ] des Plots  $L_{p,0}$  mit  $I = 42$  mm durchgeführt worden (Abbildung 48). Die Modelloptimierung an den  $C_{Br^-}$  ergab die invers bestimmten  $\bar{v}_{eff}$  und  $\bar{D}_{eff}$ . Nur bei stationären Verhältnissen in homogenen Medien nehmen  $v$ ,  $D$  und  $\theta$  konstante Werte an.

**Tabelle 12: Transportparameter aus der Momentenanalyse für  $C_{Br^-}$  in 15 Probenahmesäulen. Die Parameter wurden auf die bekannte oder abgeschätzte Infiltrationsmenge ( $mm^{-1}$ ) bezogen.**

Transportparameter	15 cm Grubbern (Frühjahr/Sommer 2000)				30 cm Pflügen, 15 cm Grubbern (Herbst/Winter 2000/2001)				
	$S_{g,0}$	$S_{g,s}$	$L_{g,0}$	$L_{g,s}$	$S_{p,0}$	$S_{p,w}$	$L_{p,0}$	$L_{p,w}$	
	12 mm	100 mm <sup>a</sup>	42 mm	100 mm <sup>a</sup>	12 mm	80 mm <sup>a</sup>	42 mm	110 mm <sup>a</sup>	
$v'_{eff}$ [cm mm <sup>-1</sup> ]	$\mu$	0,341	0,272	0,276	0,310	0,364	0,294	0,423	0,269
	$\sigma$	0,039	0,025	0,058	0,079	0,035	0,082	0,060	0,060
	Min	0,268	0,236	0,176	0,192	0,289	0,208	0,345	0,178
	Max	0,420	0,317	0,394	0,422	0,444	0,500	0,537	0,394
$D'_{eff}$ [cm <sup>2</sup> mm <sup>-1</sup> ]	$\mu$	0,418	0,680	0,863	1,958	0,325	1,004	2,024	1,348
	$\sigma$	0,145	0,254	0,412	0,785	0,077	0,439	0,946	0,661
	Min	0,205	0,391	0,331	0,621	0,182	0,492	0,872	0,600
	Max	0,810	1,261	1,893	3,210	0,546	2,106	4,058	3,173
$\lambda'_{eff}$ [cm]	$\mu$	1,201	2,475	2,983	6,122	0,882	3,445	4,597	4,777
	$\sigma$	0,302	0,799	0,780	1,577	0,127	1,273	1,572	1,273
	Min	0,763	1,619	1,875	3,201	0,630	2,101	2,376	3,100
	Max	1,930	3,987	4,879	8,856	1,230	6,755	7,978	8,046

<sup>a</sup> Infiltrationsmenge  $I$  über 90 d, die den höchsten Korrelationskoeffizienten zu  $C_{Br^-}$  aufwiesen.

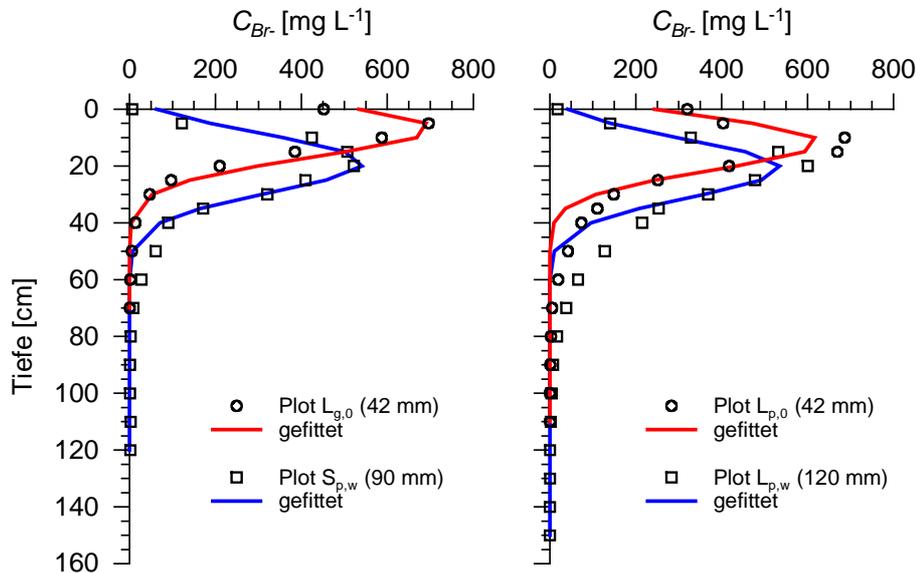
Die mit der CDE des Modells CXTFIT gefitteten Transportparameter  $\bar{v}_{eff}$  und  $\bar{D}_{eff}$  gaben das Konzentrationsprofil am besten wieder ( $r = 95,4\%$ ) (Abbildung 48). Diese gefitteten Parameter waren im Vergleich zu den aus den Momenten berechneten nur halb so groß. Zudem zeigte sich, dass  $\mu_M$  sehr gut vorhergesagt wurde, der Fit aber nicht das Tailing erfasste. Mit den drei Berechnungsansätzen der Momentenanalyse wurden fast gleich große Porenwassergeschwindigkeiten berechnet. Die modifizierte Momentenanalyse auf Grundlage von 15 Probenahmesäulen (nach JURY & ROTH [1990]) führte sogar zu einem fast identischen Konzentrationsprofil wie die Momentenanalyse für die mittleren  $C_{Br^-}$ , was sich in gleich großen Parametern niederschlug (Abbildung 48). In beiden Ansätzen wurde ein größeres 2. Moment bestimmt, wodurch die gefittete Konzentrationsfront in die Tiefe verschoben wurde. In der Momentenanalyse wird demnach das gesamte Konzentrationsprofil stärker gewichtet (longitudinale Dispersion), während in der Kurvenanpassung mit der CDE (CXTFIT) das  $\mu_M$  stärker einfließt und insofern zu halb so großen Transportparametern  $\bar{v}_{eff}$  und  $\bar{D}_{eff}$  führt (Abbildung 48). Die Diskrepanz zu den Messwerten ist vermutlich Ausdruck der Tatsache, dass die CDE so nahe am oberen Rand (Distanz relativ zu den charakteristischen Längen der Strukturen) bzw. so früh im gesamten Transportereignis noch nicht vollständig gilt.



**Abbildung 48: Optimierte Kurvenanpassung mit der CDE (CXTFIT) und auf Basis der Momentenanalyse am  $C_{Br^-}$ -Konzentrationsprofil von Plot  $L_{p,0}$ .**

In einem weiteren Modellansatz (Kapitel 3.6, S. 67, Gleichung 3.14) erfolgte die Kurvenanpassung an den Konzentrationsprofilen [ $\text{mg L}^{-1}$ ] der Plots  $L_{g,0}/L_{p,0}/S_{p,w}/L_{p,w}$  ( $\check{v}_{eff}, \check{D}_{eff}$ ), für die die Infiltrationsmenge am sichersten abgeschätzt werden konnte (Abbildung 49). Diese Auswahl war notwendig, da auch  $\theta$  mitgefittet wurde. Das Ergebnis zeigte jedoch nur für  $L_{p,0}$  eine realistische Größenordnung (Tabelle 13). Die hohen  $\theta$  ließen auf einen aufwärtsgerichteten Wasserfluss bzw.  $Br^-$ -Transport in Folge

der Verdunstung schließen, so dass  $\theta$  auf Plot  $L_{g,0}$  deutlich größer war als in den Wintervarianten.



**Abbildung 49:** Kurvenanpassung mittels CDE an den mittleren  $C_{Br}$ -Konzentrationsprofilen der Plots  $L_{g,0}/S_{p,w}/L_{p,0}/L_{p,w}$ . Der Wassergehalt  $\theta$  ist mit gefittet worden.

Beim Vergleich der Berechnungs- bzw. Modellansätze waren für  $v_{eff}$  und  $D_{eff}$  deutliche Unterschiede festgestellt worden (Tabelle 13). Durchgehend führte die Momentenanalyse zu den größten und der Fit unter Berücksichtigung von  $\theta$  meistens zu den kleinsten Transportparametern. Angemerkt sollte sein, dass basierend auf der Momentenanalyse die Transportparameter die Tiefenverlagerung nicht angemessen beschreiben. Die Differenzen zwischen den Plotvarianten bleiben aber bei allen Berechnungsansätzen tendenziell bestehen. Wird nur ein mathematischer Ansatz für alle Versuchsvarianten definiert, so sind die  $v_{eff}$  für alle Plots ähnlich groß. Dieses Verhalten kann nur auf die Nettoinfiltration zurückgeführt werden. Die Dispersivität  $\lambda_{eff}$  ist mit keiner variantenabhängigen Veränderung verbunden. Demgegenüber berechnete BIGGAR & NIELSEN [1976] für 20 Plots stark streuende  $v_{eff}$  (Mittel  $8,7 \text{ cm d}^{-1}$  bis  $131,4 \text{ cm d}^{-1}$ ) und  $D_{eff}$  (Mittel  $14,2 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  bis  $7498,0 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ ). Die Streuung wurde primär mit der zu geringen Anzahl Proben im räumlich heterogenen Boden bzw. Fließfeld begründet und damit das 3D-Fließverhalten angesprochen.

Die auf den Plots  $L_{g,0}$ ,  $S_{p,w}$ ,  $L_{p,0}$  und  $L_{p,w}$  mit der CDE und Momentenanalyse gefitteten bzw. berechneten Transportparameter waren nicht in der Lage, die Tiefenprofile von  $C_{Br}$  vollständig zu beschreiben. So wurde mit der CDE zwar die Masse der Verteilung erfasst (orientiert an  $\mu_M$ ), so dass zwischen gemessener und gefitteter  $C_{Br}$  eine hohe Korrelation bestand, doch der Frontbereich (Tailing) wurde kaum berücksichtigt. Die Verteilungen ließen sich nur unzureichend mit der einfachen 1D-CDE

fiten. Die transportrelevanten Prozesse sind demnach komplexer angelegt, als sie in der Transportgleichung berücksichtigt werden. Möglicherweise ist mit der Anpassung der CDE durch die Definition eines mobilen und immobilen Wasseranteils oder einer bimodalen Porengeschwindigkeitsverteilung die Transportgleichung näherungsweise in der Lage, den Wasserfluss zu beschreiben.

**Tabelle 13: Invers bestimmte Transportparameter der CDE und berechnete Transportparameter aus der Momentenanalyse für die gemittelten 15 Säulen mit jeweils größtem  $r$ .**

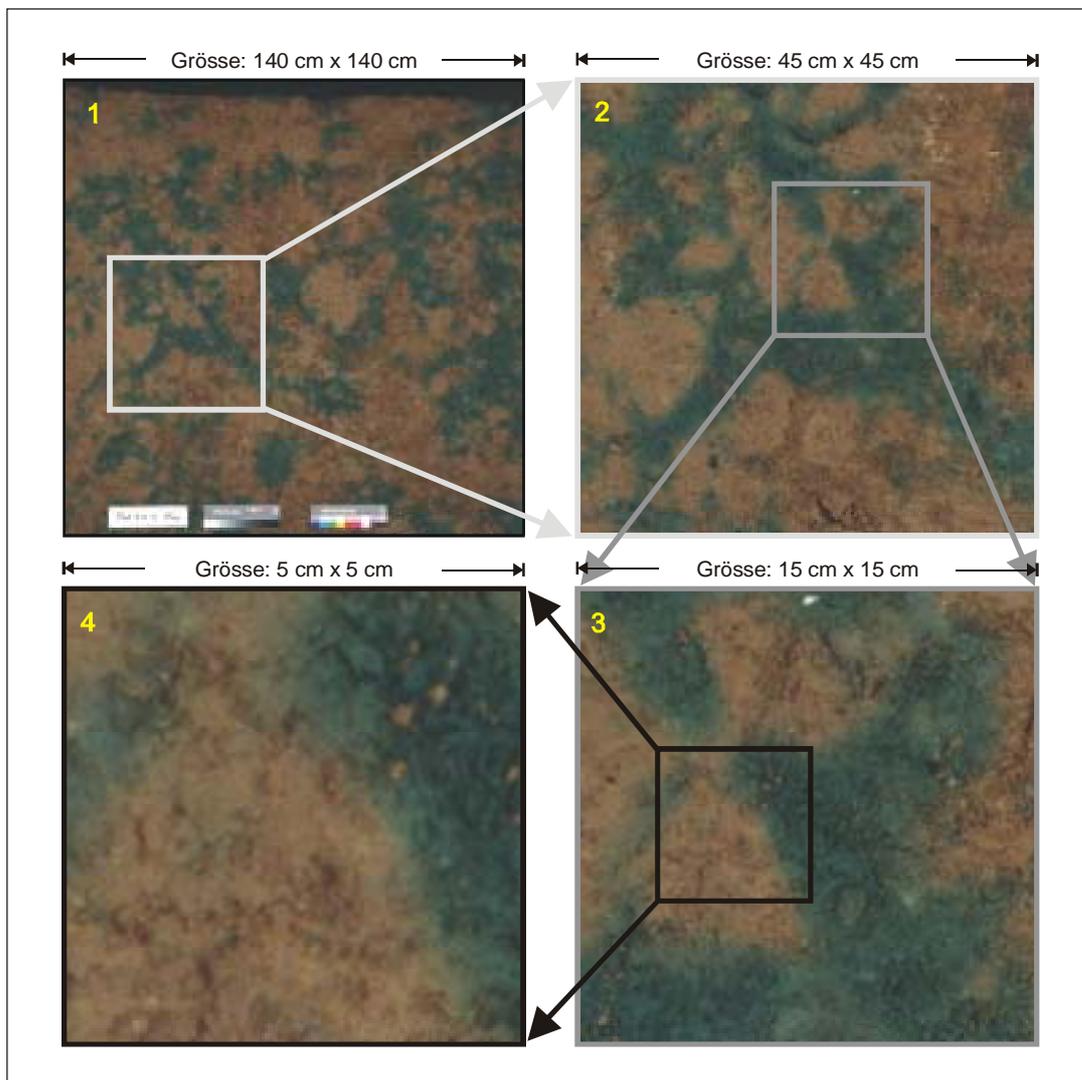
		$S_{g,0}$	$S_{g,s}$	$L_{g,0}$	$L_{g,s}$	$S_{p,0}$	$S_{p,w}$	$L_{p,0}$	$L_{p,w}$
CDE (CXTFIT)	$\bar{v}_{eff}$ [cm mm <sup>-1</sup> ]	0,165	0,255	0,221	0,176	0,328	0,241	0,256	0,219
	$\bar{D}_{eff}$ [cm <sup>2</sup> mm <sup>-1</sup> ]	0,332	0,490	0,658	0,564	0,527	0,713	1,660	0,823
	$\bar{\lambda}_{eff}$ [cm]	2,010	1,922	2,977	3,205	1,607	2,959	6,484	3,758
	$r$	0,974	0,986	0,938	0,833	0,999	0,964	0,954	0,947
CDE ( $\theta$ mit gefittet)	$\tilde{v}_{eff}$ [cm mm <sup>-1</sup> ]	-	-	0,118	-	-	0,190	0,126	0,158
	$\tilde{D}_{eff}$ [cm <sup>2</sup> mm <sup>-1</sup> ]	-	-	0,139	-	-	0,659	0,233	0,490
	$\tilde{\lambda}_{eff}$ [cm]	-	-	1,178	-	-	3,466	1,849	3,101
	$\theta$ [cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> ]	-	-	0,850	-	-	0,525	0,428	0,635
	$r$	-	-	0,989	-	-	0,985	0,985	0,989
Momente <sup>b</sup>	$v'_{eff}$ [cm mm <sup>-1</sup> ]	0,341	0,272	0,276	0,310	0,364	0,294	0,423	0,269
	$D'_{eff}$ [cm <sup>2</sup> mm <sup>-1</sup> ]	0,418	0,680	0,863	1,958	0,325	1,004	2,024	1,348
	$\lambda'_{eff}$ [cm]	1,201	2,475	2,983	6,122	0,882	3,445	4,597	4,777

<sup>a</sup> Die Ergebnisse beruhen auf der Momentenanalyse für 15 Probenahmesäulen (vgl. Tabelle 12).

### 4.3.2 Brilliant Blue (BB)

Aus der Farbverteilung konnten im Gelände erste qualitative und semiquantitative Aussagen abgeleitet werden. Daran orientierte sich z.B. die selektive Probenahme. Werden Farbverteilungsmuster im Boden fotografisch erfasst und im Anschluss digital bearbeitet, so sind in Abhängigkeit von der Beprobungsfläche und Bildauflösung auch kleinräumige Heterogenitäten in der Stoffverteilung erfassbar [GIEWAT 1996, PETERSEN ET AL. 1997, ZEHE 1999, BESIEN ET AL. 2000, FORRER ET AL. 2000]. Die Ursachen für die heterogenen Farbverteilungen waren vor allem kleinskalige Textur- und Strukturunterschiede (Appendix E – Digitale Bildanalyse der horizontalen Bodenausschnitte). Deshalb waren dichtlagernde Aggregate und Bodenfragmente weniger oder nicht gefärbt. Wie die Farbverteilungen zeigten, waren schon im Oberboden nur Teilbereiche

des Bodenprofils aktiv am Stofftransport beteiligt (Abbildung 50). Der Farbbedeckungsgrad repräsentierte den transportaktiven Teil des Bodens.



**Abbildung 50: Strukturheterogenitäten auf Plot  $L_{g,0}$  in 15 cm Tiefe, die mit der BB-Verteilung visualisiert wurden. Die Bilder 2 bis 4 sind jeweils Bildausschnitte der vorhergehenden Bilder.**

#### 4.3.2.1 Digitale Bildanalyse

Die digitale Bildanalyse wurde zur Generierung von 2D-Konzentrationsverteilungen eingesetzt (Appendix E – Digitale Bildanalyse der horizontalen Bodenausschnitte). Aus den punktuell bestimmten  $C_{BB}$  (Laborergebnisse) sind mit zwei Polynomen 2. Ordnung

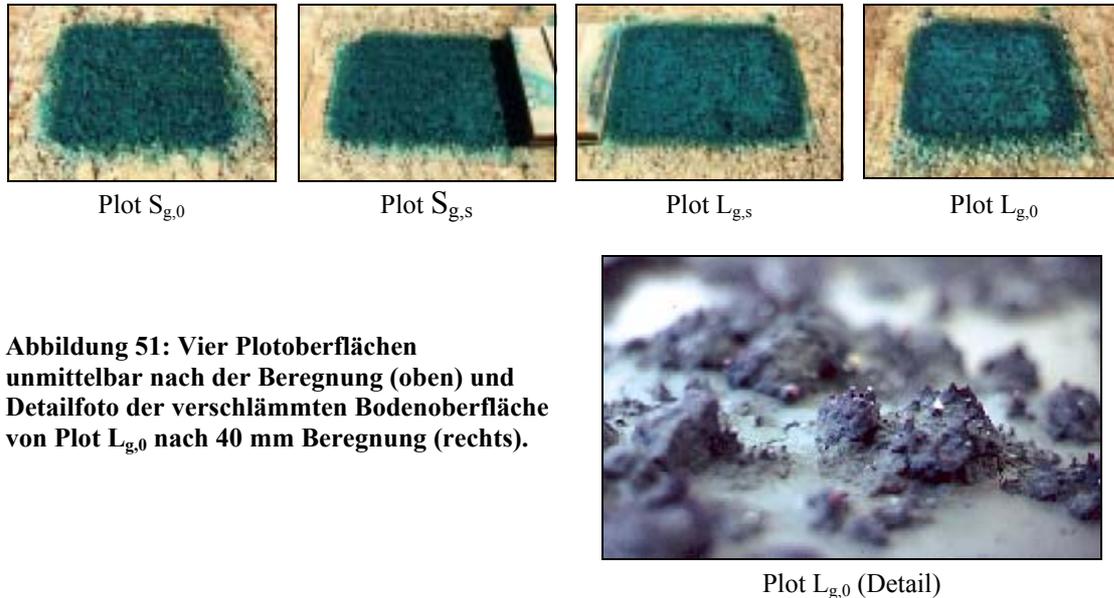
für sämtliche Pixel auf 1 m<sup>2</sup> Fläche die  $C'_{BB}$  vorhergesagt worden. Die zwei Funktionen sind ebenfalls auf vier weitere Plots übertragen worden, doch musste dabei eine Nachkalibrierung für die Schätzung vorgenommen werden (s.u.). Demnach basieren diese geschätzten Konzentrationsverteilungen nicht auf den originalen Regressionen und werden im folgenden mit  $C''_{BB}$  bezeichnet. Die flächendeckenden Konzentrationsverteilungen waren Grundlage zum Farbbedeckungsgrad, für die Konzentrationsprofile sowie die Momentenanalyse. Die Plots  $S_{g,0}$  und  $S_{g,s}$  sind auf Grund der geringen Transporttiefen nicht digital aufgearbeitet worden. Andere Methoden (Bodenproben, Saugkerzen, TDR) erfassen die Transportheterogenität nur sehr punktuell und in einem größeren Bodenvolumen (vgl. 4.3.1 Bromid). Die Empfindlichkeit bei kleinen  $C_{BB}$  war ein zusätzlicher Vorteil der Bildanalyse, den auch EWING & HORTON [1999] anführten. Ab welcher  $C_{BB}$  der Farbstoff auf den Plots visuell sichtbar wurde, konnte aber nicht geklärt werden. Eine Reihe von Einflussfaktoren musste vor und während der Bildanalyse berücksichtigt werden, die bei der Ergebnisinterpretation von großer Bedeutung sind.

Mit der Probenahme ist ein nicht quantifizierbarer Einfluss auf die Bildanalyse verbunden. Zum Einen sind kleinräumige Farbunterschiede auf Pixelebene visuell nicht sichtbar, so dass Farbdifferenzierungen auf Flächen auftreten, für die eine homogene Färbung angenommen wurde. Zum Anderen ist der Umfang einer Volumenprobe für die räumliche Auflösung verantwortlich. In der Tiefe wurde gleichfalls abweichend gefärbtes oder ungefärbtes Bodenmaterial berücksichtigt. Deshalb strebten auch FORRER [1997] und STADLER ET AL. [2000] möglichst geringe Entnahmetiefen an, denn unterhalb der präparierten Bodenoberfläche können zur Farbverteilung keine validierbaren Aussagen getroffen werden.

Durch die Beregnung veränderte sich die Bodenoberfläche. Verschlämmte Bereiche ( $L_{g,0}/L_{g,s}/L_{p,0}/L_{p,w}$ ) erschienen erheblich heller als Aggregatstrukturen ( $S_{g,0}/S_{p,0}$ ) (Abbildung 51). Die verschlammte Oberfläche wurde durch die eingeregelter Schlufffraktion (helle Silicate) aufgehellt, gleichzeitig verbanden sich mit der strukturierten Bodenoberfläche beschattete Bereiche mit erheblich dunkleren Farbwerten. Als Folge waren z.B. für die stark eingeebneten Bodenoberflächen auf Plot  $L_{g,0}$  und  $L_{p,0}$  geringere  $C'_{BB}/C''_{BB}$  als für die strukturiertere Oberfläche auf Plot  $S_{p,0}$  abgeleitet worden. In der Bildanalyse wurde deutlich, dass aus einer verschlammten Bodenoberfläche kleinere Schätzfehler resultierten als auf einer strukturierten.

Die Hintergrundfarbe ging mit dem variierenden  $\theta$  und den textuellen/strukturellen Besonderheiten des Bodens einher. Über die gesamte Versuchsdauer ist der Einfluss von  $\theta$  auf die Farbintensität an der Bodenoberfläche regelmäßig fotografisch dokumentiert worden. Nach Niederschlagsereignissen musste z.T. angenommen werden, dass BB vollständig desorbiert und in den Boden transportiert wurde. Andererseits wurde BB in trockeneren Perioden wieder intensiver sichtbar. Ab 5 cm Tiefe war in der Horizontalebene die Streuung von  $\theta = \leq 0,04$  gering. Auch das Bodengefüge verursachte Unterschiede in den Farbwerten. Im Ap-Horizont zeigten dichtlagernde

Aggregate eine hellere Färbung als locker gelagertes Bodenmaterial (Abbildung 50). Die Hohlräume von Regenwurmgingen, Wurzelkanälen und Rissen hinterließen einen dunkleren Farbeindruck als die Bodenmatrix. Der Vorteil der horizontalen Profilaufgrabung mit einer Horizontierung und vergleichbaren  $\theta$  in der Schnittebene spiegelte sich in der ausgeglicheneren Hintergrundfarbe des Bodens wider.



**Abbildung 51: Vier Plotoberflächen unmittelbar nach der Beregnung (oben) und Detailfoto der verschlammten Bodenoberfläche von Plot L<sub>g,0</sub> nach 40 mm Beregnung (rechts).**

Weitere Schwierigkeiten in der Bildanalyse waren mit der inhomogenen Beleuchtung verbunden. Die Ausleuchtung mit vier Replolampen konnte Beleuchtungsunterschiede nicht unterbinden, so dass in den Profilschnitten spektrale Unterschiede für Punkte mit gleichen  $C_{BB}$  bestanden. Deshalb ist der mittlere Helligkeitswert der grauen Referenzfläche als Korrekturfaktor für die dunkleren Bildränder eingesetzt und das 20 %-gewichtete Mittel für die RGB-Werte berücksichtigt worden. Die Ausreißer blieben dadurch in der Regression unbeachtet.

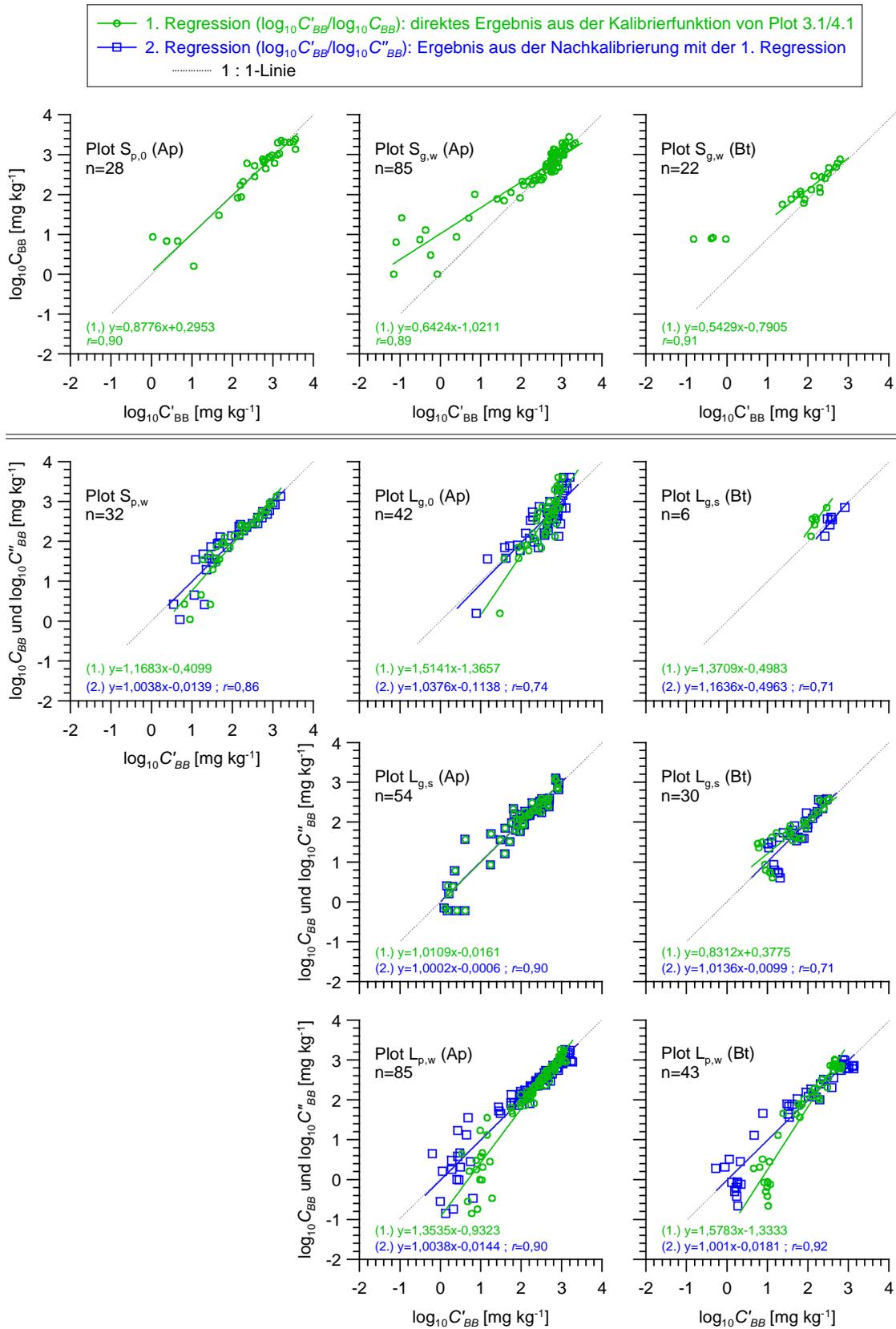
Für die Bildanalyse war eine ausreichende Probenzahl für die Schätzung der  $C'_{BB}$  bzw.  $C''_{BB}$  aus allen vorkommenden Farbbereichen und morphologischen Einheiten (Senken, Erhebungen) notwendig. Vor allem die Schwierigkeiten mit ungefärbten Flächen, die große spektrale Unterschiede in der sensitiven Rot-Ebene hatten, konnten dadurch reduziert werden. Da diese sensitiven Flächen nicht ausreichend beprobt wurden, mussten während der digitalen Bildanalyse künstliche Nullproben festgelegt werden. Mit der erhöhten Probenzahl aus ungefärbten Bereichen wurden stabilere Kalibrierfunktionen abgeleitet. Die ausgewählten Bildbearbeitungsschritte lösten oder minimierten einige Probleme, die auf der Feldskala auftraten.

Die räumliche Auflösung und Genauigkeit in der Bildanalyse wurden durch die Güte der Kalibrierproben und Farbverteilungsbilder bestimmt. Die Validierung der zwei

spezifischen Polynome 2. Ordnung für den Ober- und Unterboden der Plots  $S_{p,0}$  und  $L_{p,0}$ , die anhand der laboranalytischen  $C_{BB}$  und den zugeordneten mittleren Spektralwerten abgeleitet wurden, ergab hinsichtlich der Übertragbarkeit Limitierungen für die Funktionen. So war auf den weiteren Plots zwar die Korrelation  $r$  zwischen den  $\log_{10}C_{BB}$  und  $\log_{10}C'_{BB}$  noch hoch, doch lagen die Datenpunkte nicht auf der 1 : 1-Linie (Abbildung 52, grün). Die zeitlichen und räumlichen Farbdifferenzierungen im Boden führten zu den Schwierigkeiten in der Bildanalyse bzw. limitierten die Übertragbarkeit der Regressionen auf die anderen Plots [AEBY ET AL. 1997, FORRER ET AL. 2000]. Die digitale Bildanalyse hätte also für alle weiteren Plots zu einer Fehlschätzung geführt.

Erst unter Berücksichtigung einer zweiten plotspezifischen Regression ist eine zufriedenstellende Verbesserung erzielt worden, die in  $\log_{10}C''_{BB}$  ausgedrückt wurde (Abbildung 52, blaue Linie). Aus den Ergebnissen der ersten Schätzung von  $\log_{10}C'_{BB}$  wurde jeweils eine Regression aufgestellt, die eine Nachkalibrierung für  $\log_{10}C''_{BB}$  ermöglichte. Damit waren die  $\log_{10}C''_{BB}$  im Verhältnis zu den gemessenen  $\log_{10}C_{BB}$  dichter an der 1 : 1-Linie, zeigten ein höheres  $r$  und die Streuung fiel geringer aus (Abbildung 52). Alle Plots sind mit der ersten Funktion korrigiert worden, so dass sich mit der Schätzung jeweils eine zweite Regression ergab. Auf die Fläche bezogen ergaben sich valide Regressionen und Korrelationen zwischen den laboranalytisch bestimmten  $C_{BB}$  und geschätzten  $C'_{BB}$  bzw.  $C''_{BB}$ . Nur die digitale Bildanalyse für Plot  $S_{p,0}$  und  $L_{p,0}$  beruhte auf den zwei originären Funktionen des Ober- und Unterbodens und resultierte in  $C'_{BB}$ , während für die Plots  $L_{g,0}/L_{g,s}/S_{p,w}/L_{p,w}$  jeweils korrigierte  $C''_{BB}$  ermittelt wurden. Demnach wurde die digitale Bildanalyse über ein vereinfachtes Schätzverfahren optimiert.

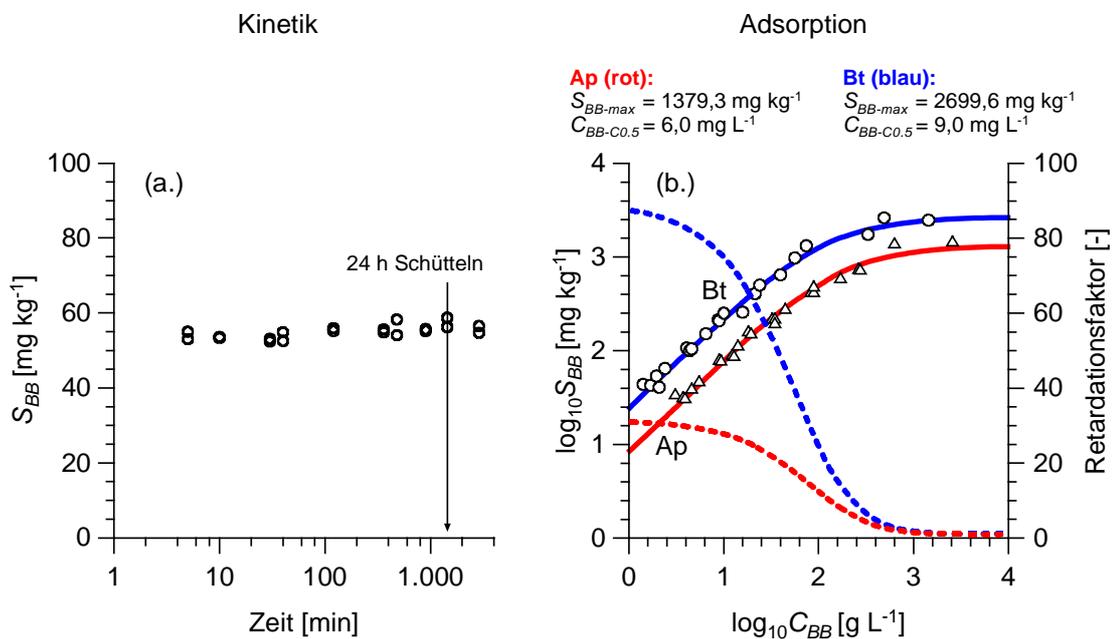
Ein sehr viel aufwändigerer Weg hätte über die spezifische Regressionsrechnung geführt. Für jeden Plot und die einzelnen Horizonte müssten die RGB-Werte mit den  $C_{BB}$  optimal korreliert werden, so dass zahlreiche Polynome 2. Ordnung vorgelegen hätten. Nur damit kann die Aussageschärfe noch weiter erhöht und die Voraussetzung zur Berechnung der Momente verbessert werden. Eine weitere Verbesserung der Kalibrierfunktionen ist möglicherweise mit separat hergestellten Kalibrierproben zu erzielen gewesen (Bodenproben mit unterschiedlichen Wassergehalten und Farbkonzentrationen) [AEBY ET AL. 1997], doch bleiben auch dabei strukturelle und kleinräumige textuelle Unterschiede unberücksichtigt. Desweiteren könnten Kalibrierproben mit einheitlicher, quadratischer Fläche entnommen werden, denn der Bildanalyse liegen gleichfalls quadratische Pixel zugrunde.



**Abbildung 52:** Die erste Regressionsrechnung führte zur unmittelbaren Schätzung der  $\log_{10} C'_{BB}$ . Für die Plots  $L_{g,0}/L_{g,s}/S_{p,w}/L_{p,w}$  ergab die zweite Regressionsrechnung nachgeschätzte  $\log_{10} C''_{BB}$ .

## 4.3.2.2 Sorption

Die gefitteten BB-Gehalte für den Ap- und Bt-Horizont zeigten ein nichtlineares Adsorptionsverhalten nach LANGMUIR (Kapitel 2.2.3, Gleichung (2.16)) [KETELSEN & MEYER-WINDEL 1999]. Die bestimmte Sorption war zwischen ca.  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  und  $40 \text{ mg L}^{-1}$  linear und strebte darüber nichtlinear dem  $S_{BB-max}$  zu (Abbildung 53, (a.), (b.)). Der  $S_{BB-max}$  für den tonangereicherten Bt-Horizont lag mehr als doppelt so hoch wie für den Corg-reichen und tonärmeren Ap-Horizont. Die Unterschiede zwischen den  $C_{BB-C0,5}$  betragen ca. 30 %. Tonbeläge auf den Aggregatoberflächen im Bt-Horizont erhöhten die Sorption. Die Sorption und berechnete Retardation zu  $\text{Br}^-$  weisen zum Tongehalt (Illite, Smektite u.a.) eine engere Beziehung auf als zum Corg-Gehalt, womit die Ergebnisse von KASTEEL [1996] und KETELSEN & MEYER-WINDEL [1999] bestätigt wurden. Nur PERILLO ET AL. [1998] bestätigte den Zusammenhang zum Tongehalt nicht. KASTEEL ET AL. [2002] konnten mit einer Drei-Parameter-Adsorptionsisotherme nach TOTH das Sorptionsverhalten am besten beschreiben. Die  $K_D$ -Werte für unterschiedliche Böden und Horizonte schwankten nach FLURY & FLÜHLER [1994] und PERILLO ET AL. [1998] zwischen  $0,19$  und  $24 \text{ L kg}^{-1}$ . Da im Boden keine wirklichen Gleichgewichtszustände herrschen, spielt neben der Adsorption auch immer die Desorption eine bedeutende Rolle (kinetischer Effekt) [SRIVASTAVA & BRUSSEAU 1996].



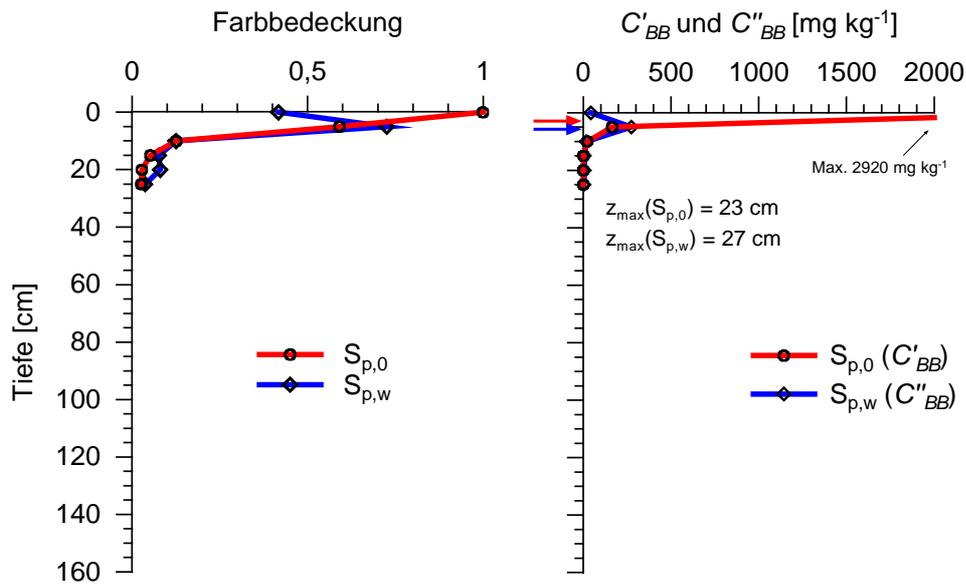
**Abbildung 53:** Kinetik der Adsorption von Brilliant Blue bei Bodenproben aus dem Ap-Horizont (a.) sowie Adsorptionsisotherme für Brilliant Blue bei Bodenproben aus dem Ap- und Bt-Horizont einer Parabraunerde aus Löss (b.).

Bei dem gleichzeitigen Einsatz mehrerer Substanzen in Multitracing-Versuchen besteht die Möglichkeit, dass sie sich untereinander in der Sorption beeinflussen, z.B. durch die Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse oder der Konkurrenz um verfügbare Sorptionsplätze [RÖNNEFAHRT 1996]. Verschiedene Autoren fanden eine erhöhte BB-Sorption nach Zugabe von KBr [ALLAIRE-LEUNG ET AL. 1999, GERMÁN-HEINS & FLURY 2000, KASTEEL ET AL. 2002], wobei eine Verzehnfachung der Ionenstärke die BB-Bindung verdoppelte und die  $R_{eff}$  für BB entsprechend erhöhte. Mit der  $K^+$ -Zugabe wird gleichzeitig eine  $Ca^{2+}$ -Mobilisierung (Ionenaustausch) in der Doppelschicht der Tonminerale begünstigt, so dass  $Ca^{2+}$  mit BB ein unlösliches Pigment bilden kann [FLURY & FLÜHLER 1995, ALLAIRE-LEUNG ET AL. 1999]. Damit wird deutlich, dass auch durch die Substanzauswahl das Transportverhalten beeinflusst wird.

#### 4.3.2.3 Konzentrationsprofile

Auf den Plots  $S_{g,0}/S_{g,s}$  (digital nicht ausgewertet) und  $S_{p,0}/S_{p,w}$  wurde BB nach einem Step von 10 mm und Witterungseinfluss nur im Oberboden nachgewiesen (Abbildung 54 und Appendix E – Digitale Bildanalyse der horizontalen Bodenausschnitte). Die Bodenoberfläche war unmittelbar nach der Beregnung am intensivsten gefärbt und zeigte daher die höchsten  $C_{BB}$  bzw.  $C'_{BB}/C''_{BB}$ . Farbunterschiede wurden an der strukturierten Oberfläche erst mittels laboranalytisch gemessener  $C_{BB}$  und digitaler Bildbearbeitung aufgezeigt. Visuell waren diese nicht wahrnehmbar. Über die weiteren 10 bis 15 cm Profiltiefe verringerten sich die mittleren  $C_{BB}$  bzw.  $C'_{BB}/C''_{BB}$  fast gegen Null. Damit einher ging eine rasche Abnahme im Farbbedeckungsgrad von 100 % an der Bodenoberfläche auf <8 % ab 15 cm Tiefe. Der Vergleich von Plot  $S_{p,0}$  mit  $S_{p,w}$  zeigte keine wesentliche zeitliche Veränderung der  $z_{max}$  (Abbildung 54), aber eine deutliche Konzentrationsveränderung zwischen der Bodenoberfläche und 5 cm Tiefe. Diese Konzentrationsabnahme an der Bodenoberfläche war auf die Desorption von BB durch Niederschläge zurückzuführen.

Deutliche Unterschiede zwischen Farbbedeckung und Konzentrationsverteilung zeigten sich erst für die Plots  $L_{g,0}/L_{p,0}$  und  $L_{g,s}/L_{p,w}$  (Abbildung 55). Auf Plot  $L_{g,s}$  umfasste noch nach 90 d der Farbbedeckungsgrad an der Bodenoberfläche 100 %, ging aber mit relativ geringen  $C_{BB}$  bzw.  $C''_{BB}$  ( $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) einher. Für  $L_{p,w}$  ergab sich eine andere Situation. Die erheblich geringeren  $C'_{BB}/C''_{BB}$  waren mit einem Farbbedeckungsgrad von nur ca. 45 % verbunden. Darüber hinaus wurde auf Plot  $L_{p,w}$  eine deutlich höhere Farbbedeckung im ungestörten Unterboden dokumentiert. Die beiden Plots spiegelten das Ergebnis von zwei Einflüssen wider. Zum Einen war die Sommervariante ( $L_{g,s}$ ) zum Probenahmezeitpunkt an der Bodenoberfläche sehr viel trockener als  $L_{p,w}$ , so dass ein farbintensiveres Bild aufgenommen wurde. Zum Anderen hatte tatsächlich der Witterungsverlauf zu einer stärkeren Desorption bzw. Mobilisierung geführt.



**Abbildung 54: Brilliant Blue-Farbbedeckungsgrad und Konzentrationsverteilung für die Plots  $S_{p,0}/S_{p,w}$  mit 10 mm Beregnung. An der Tiefenachse sind die Massenschwerpunkte  $\mu_M$  markiert.**

Die längeren Niederschlagsereignisse und das durch die Bodenbearbeitung bedingte, von Beginn an tiefer gelegene  $\mu_M$  begünstigten die Desorption (Abbildung 42, Abbildung 43) und drückten sich in größeren Transportreichweiten aus (Abbildung 55). Auf allen Plots mit 40 mm Beregnungsrate stiegen die  $z_{max}$  nach 90 d an. Der Farbbedeckungsgrad war auf den Varianten mit 40 mm auch im Oberboden durchgehend höher als auf den Varianten mit 10 mm. Damit konnten Ergebnisse von GJETTERMANN ET AL. [1997] nicht bestätigt werden, dass eine geringere Beregnungsrate zu einer höheren Farbbedeckung als die intensivere Beregnungsrate führt. Jedoch wurde bestätigt, dass nur die höhere Intensität zur Färbung der präferentiellen Fließwege des Unterbodens führte. Plot  $S_{p,w}$  stützte die Aussage, dass die Bodenbearbeitung und Niederschlagsverteilung an der Bodenoberfläche zu einem zu  $L_{p,w}$  vergleichbaren Farbbedeckungsgrad und einer entsprechenden Verteilung von  $C'_{BB}/C''_{BB}$  führte. Die Farbbedeckungen und Konzentrationen zeigten ab 5 cm Tiefe auf jeder Variante eine monotone Abnahme.

Auf Plot  $L_{p,w}$  ergab sich im Oberboden eine besondere hydraulische Situation. In Folge der fehlerhaften Bodenbearbeitung wurden strukturelle Unterschiede beobachtet (vgl. S. 84), die sich in einer besonderen Farbverteilung niederschlug (Appendix E – Digitale Bildanalyse der horizontalen Bodenausschnitte). Die Farbbedeckung des Unterbodens korrelierte nicht mit der strukturbedingten, ungleichmäßigen Farbbedeckung des Oberbodens. Sogar unterhalb von wenig gefärbten bis scheinbar ungefärbten Bereichen des Oberbodens fanden sich im unmittelbar anschließenden Bt-Horizont

Farbflecken. Diese waren vielfach als präferentielle Fließwege zu interpretieren. Aus der Farbbedeckung in 40 cm Tiefe konnte demnach nicht auf strukturelle Besonderheiten im Oberboden geschlossen werden.

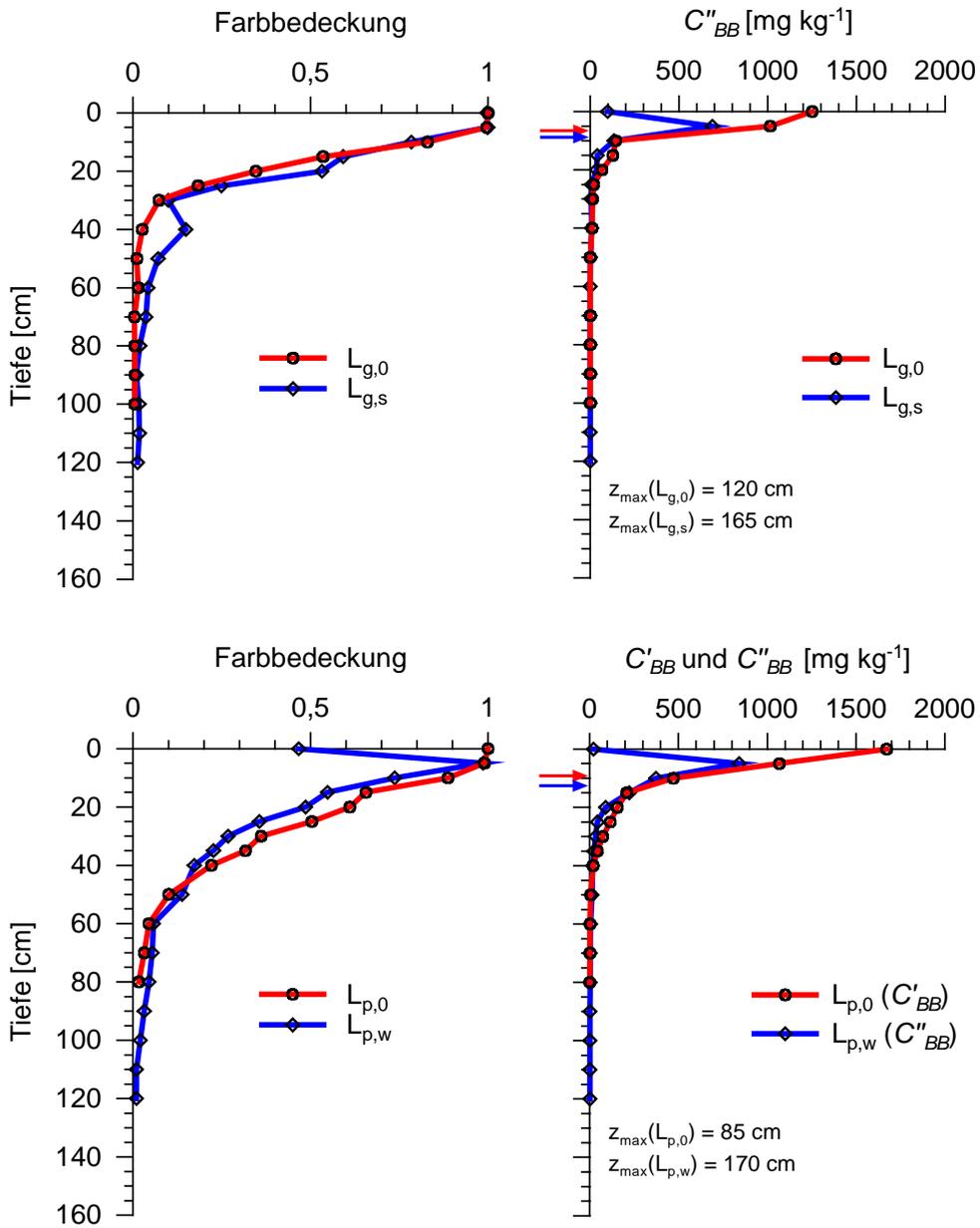


Abbildung 55: Brilliant Blue-Farbbedeckungsgrad und Konzentrationsverteilung für die Plots  $L_{g,0}/L_{g,s}/L_{p,0}/L_{p,w}$  mit 40 mm Beregnung. An der Tiefenachse sind die Massenschwerpunkte  $\mu_M$  markiert.

#### 4.3.2.4 Konzentrationsprofile für BB und Br<sup>-</sup>

Die Ergebnisse aus unterschiedlichen analytischen Methoden waren nicht direkt miteinander vergleichbar. Während aus der digitalen Bildanalyse für den reaktiven Farbstoff BB mit 10.000 Pixel je Tiefe eine räumlich hoch aufgelöste Information vorlag, wurde die Wasserbewegung durch den Tracer Br<sup>-</sup> in nur 15 Messpunkten repräsentiert. Zur direkten Vergleichbarkeit des Transportverhaltens wurden deshalb für die 15 Br<sup>-</sup>-Probenahmepunkte die  $C'_{BB}/C''_{BB}$  abgeleitet (Abbildung 56). Die Betrachtungsfläche für Br<sup>-</sup> war wie für BB standardisiert auf einen Kreis mit einem Radius von 7 Pixel (= 15 cm<sup>2</sup>) festgelegt. In diesen Flächen konnten sowohl gefärbte wie auch ungefärbte Bereiche liegen (erfasst durch die Streuung), da Br<sup>-</sup> systematisch und nicht selektiv beprobt wurde (d.h. ohne Rücksicht auf die Farbverteilung). Infolgedessen sollte die Begrenzung der Probenahmefläche zu einer Nivellierung von größeren Konzentrationsunterschieden führen. Anschließend wurden für die 15 BB-Säulen pro Plot die Momente berechnet (Tabelle 14).

Wie für einen reaktiven Stoff zu erwarten war, deckten sich die Farbverteilungen nicht mit dem Fließfeld des Wassers bzw. Wassertracers (Abbildung 56). Eine gewisse Ähnlichkeit zwischen beiden Tracern war noch für Plot S<sub>p,0</sub> festzustellen, doch mit zunehmender Beregnungsrate und Versuchsdauer divergierten die Konzentrationsprofile immer stärker. Auf der Betrachtungsebene der 15 Säulen nahm in einzelnen Säulen die  $C'_{BB}/C''_{BB}$  so ungleichmäßig ab, dass sich in den Tiefenprofilen Mehrfachpeaks zeigten. Das Transportverhalten von BB war abhängig von der hydraulischen Leitfähigkeit, vom Tongehalt und der Ionenstärke. Daraus resultierten eine große räumliche und zeitliche Dynamik und Einschränkungen für die Übertragbarkeit. Nur das 3D-Transportverhalten war dafür verantwortlich zu machen.

Die mittleren  $C'_{BB}/C''_{BB}$  in 15 Punkten zeigten vergleichbare Konzentrationsänderungen mit der Tiefe wie die Summe aller Pixel über die Fläche von 1 m<sup>2</sup> (Abbildung 55, Abbildung 56). Die Unterschiede zwischen den beiden Tracern lagen in der gleichen Größenordnung wie im Vergleich mit der gesamten Plotfläche. Dies lässt den Schluss zu, dass auf der Plotskala 15 Probenahmepunkte pro Tiefe eine ausreichende Probenanzahl darstellten, um die Stoffverteilung auf 1 m<sup>2</sup> Fläche repräsentativ zu erfassen. Die vergleichbaren Momente (Tabelle 14), beruhend auf dem Mittel aus 15 Probenahme-säulen und dem dazugehörigen Plot, bestätigten diese Annahme.

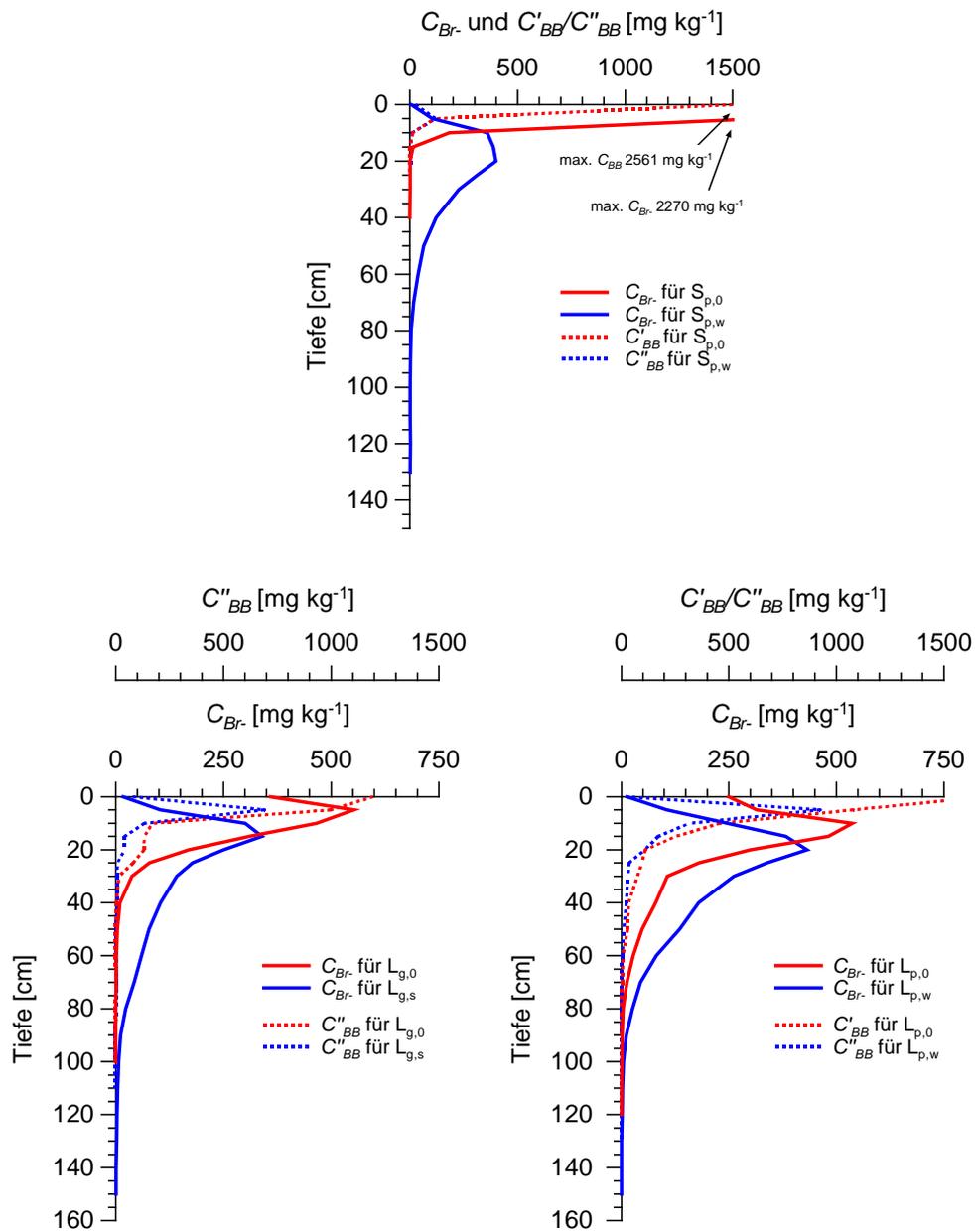


Abbildung 56: Konzentrationsprofile von  $C'_{BB}/C''_{BB}$  und  $C_{Br-}$  für die 15 Probenahmesäulen. Die  $C_{Br-}$  wurden laboranalytisch gemessen, die  $C'_{BB}/C''_{BB}$  für die gleichen Koordinaten geschätzt.

#### 4.3.2.5 Momentenanalyse

Für die Plots wurden ganz unterschiedliche Wiederfindungen  $R$  berechnet (Tabelle 14). Zu vermuten ist, dass die Probenahmeabstände im Oberboden – dort wo sich die Masse

von BB befand – nicht ausreichend eng gestaffelt waren. So beruht die hohe mittlere  $R$  von 193 % für Plot  $S_{p,0}$  zwar auf dem Ergebnis der originären Polynome 2. Ordnung, dennoch ist das Ergebnis unbefriedigend ausgefallen. Die berechnete Streuung deutet aber an, dass einige Probenahmesäulen im Bereich einer belastbaren  $R$  liegen (Tabelle 14, grau). Demgegenüber fällt Plot  $L_{g,s}$  durch die geringsten  $R$  von im Mittel 34 % auf, d.h. sowohl für das Plot als auch die abgeleiteten 15 Säulen ( $C'_{BB}/C''_{BB}$ ) wurden niedrige  $R$  berechnet. Auch in diesem Fall sollten die höchsten  $C_{BB}$  unmittelbar unter der Bodenoberfläche oder zwischen den gewählten Probenahmetiefen gelegen haben, so dass ein großer Teil der Stoffmasse nicht erfasst wurde. Größere Transportdistanzen verbesserten unter den gewählten Probenahmeabständen die Wiederfindungen. Da die Wiederfindungen auf der digitalen Bildanalyse beruhen, sind gleichfalls Schwierigkeiten mit der Beleuchtungskorrektur und dem unterschiedlichen Einfluss der Hintergrundfarbe möglich.

**Tabelle 14: Momentenanalyse der geschätzten BB-Gehalte für die Plots und die 15 Probenahmesäulen (grau).**

	15 cm Grubbern		30 cm Pflügen, 15 cm Grubbern				
	$L_{g,0}$ 42 mm <sup>a</sup>	L	$S_{p,0}$ 12 mm <sup>a</sup>	S	$L_{p,0}$ 42 mm <sup>a</sup>	$L_{p,w}$	
$R$ [%]	$\mu$	64,4	33,7	193,1	38,7	99,3	58,8
		62,3	33,6	175,8	30,3	96,8	55,4
	$\sigma$	24,9	7,3	25,9	26,8	13,7	24,0
	Min	22,1	23,1	137,5	1,5	76,0	30,8
	Max	129,0	48,0	232,0	91,7	121,2	119,3
<b>1. Moment [cm]</b>		6,8	8,4	2,9	5,7	9,6	13,0
<b>2. Moment [cm<sup>2</sup>]</b>		44,9	69,9	8,2	32,4	91,4	165,7

<sup>a</sup> bezogen auf die applizierte Berechnungsmenge.

<sup>b</sup> Infiltrationsmenge  $I$  über 90 d, die den höchsten Korrelationskoeffizienten zu  $C_{Br}$  aufwies.

<sup>c</sup> Grau dargestellt sind die Ergebnisse aus den 15 Probenahmesäulen.

Die 1. und 2. Momente wurden für die Plots und nicht für die 15 Säulen ausgewertet, da sich nach der Step-Applikation für die wenigsten Säulen eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme zeigte. Für die Sommervarianten ( $L_{g,0}/L_{g,s}$ ) mit einer Bearbeitungstiefe von 15 cm lagen die  $\mu_M$  nicht so tief wie bei der zweiten Variante. Diese Transportunterschiede wurden auf die geringere Bearbeitungstiefe zurückgeführt und durch die geringeren  $K_f$ -Werte untermauert. Der Vergleich von  $\mu_M$  für  $C'_{BB}/C''_{BB}$  und  $C_{Br}$  in den 15 Messpunkten (Tabelle 11, Tabelle 14) ergab, dass zwischen hohen  $C'_{BB}$  und  $C_{Br}$  ein Zusammenhang bestand. Andererseits wurden bei hohen  $C_{Br}$  z.T. nur relativ geringe  $C'_{BB}$  gefunden. Die 2. zentralen Momente gaben indirekt den Hinweis auf präferentielle Fließwege. Die Plots mit deutlich gefärbten Punkten in der Tiefe zeigten die größten 2. Momente, wobei nach 90 d diese noch deutlich zunahmen (nicht

auf Plot  $L_{p,w}$ , vgl. auch Plotergebnis). Dabei beruhten die meisten berechneten Momente auf indirekt abgeleiteten Probenahmesäulen (Abbildung 54, Abbildung 55), d.h. selektiv entnommene Proben blieben unberücksichtigt. Die Desorption fand in einem Umfang statt, der sich sowohl im  $\mu_M$  als auch sehr deutlich im 2. zentralen Moment niederschlug. Das in präferentiellen Fließwegen desorbierte BB wurde weiter transportiert und führte zu höheren  $z_{max}$ .

Die  $R_{eff}$  zwischen den  $\mu_M$  von  $C'_{BB}/C''_{BB}$  und  $C_{Br}$ -lagen im Mittel bei  $<2$  für die der Applikation unmittelbar folgenden Probenahmen und nahe 4 nach 90 d. In Batch-Versuchen wurden  $R_{eff}$  von 2,5 bis 4,5 [KASTEEL 1996, FORRER ET AL. 2000] und 1,1 bis 6,3 [PERILLO ET AL. 1998], im Feld  $<2$  [KASTEEL 1996, FORRER ET AL. 2000] und 1,5 bis 7 [ANDREINI & STEENHUIS 1990] bestimmt. Die mittlere  $R_{eff}$  von 2 lag folglich im unteren Bereich der laboranalytisch bestimmten  $R_{eff}$ , die  $R_{eff}$  von ca. 4 nach 90 d im oberen Bereich. Für Plot  $S_{p,0}$  wurde die geringste mittlere  $R_{eff}$  mit 1,5, auf  $S_{p,w}$  die höchste mit 4,1 bestimmt. Der Vergleich mit den Extremwerten der 15 Säulen bestätigt die Ergebnisse der Plots (Plot  $S_{p,0}$ : 1,3; Plot  $S_{p,w}$ : 5,8). Gleichzeitig war festzustellen, dass sich mit den geringsten  $\mu_M$  die größten  $R_{eff}$  und den maximalen  $\mu_M$  die kleinsten  $R_{eff}$  verbanden. Die Retardation ist im Bereich kleiner Konzentrationen ( $<10 \text{ g L}^{-1}$ ) größer als bei hohen [KASTEEL ET AL. 2002].

### 4.3.3 Mikrosphären (MS)

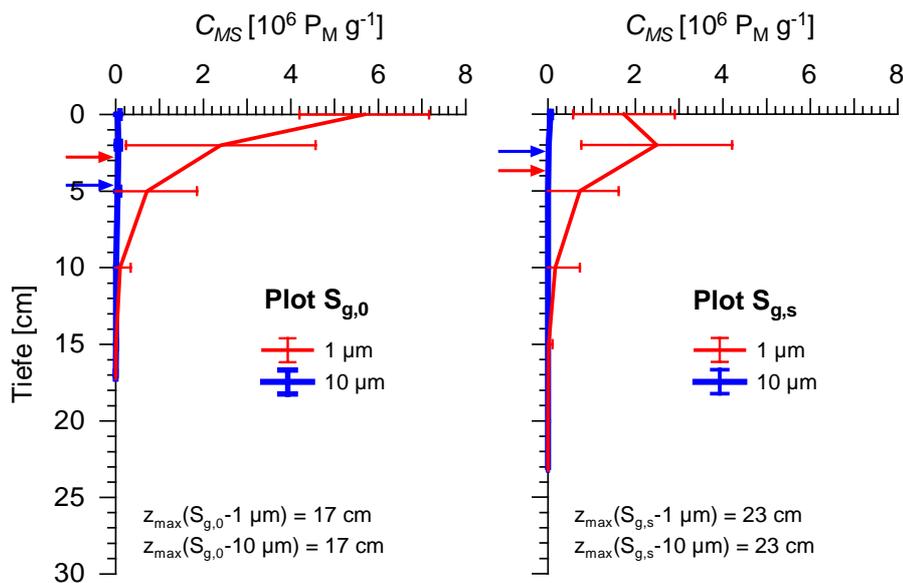
Die Quantifizierung von filtrierten MS und Bakterien unter dem Fluoreszenz-Mikroskop erfolgte bisher überwiegend manuell [CUMBIE & MCKAY 1999, SOMMER ET AL. 2000]. LINDQVIST & BENGTSOON [1995] setzten für wässrige Proben ein Fluoreszenz-Spektrometer ein und erreichten eine Empfindlichkeit für MS von  $1 \cdot 10^5 \text{ P}_M \text{ mL}^{-1}$ . Alle bisher publizierten Methoden waren weniger empfindlich und robust als die vorgestellte Fluoreszenz-Mikroskopie und digitale Bilderfassung bzw. -analyse von abfiltrierten MS (S. 55, Kapitel 3.5.3.2, Fluoreszenz-Mikroskopie und digitale Bildanalyse). Die entwickelte Quantifizierungsmethode erlaubte eine räumlich hochaufgelöste Untersuchung von Konzentrationsverteilungen und stellte die sensitivste aller eingesetzten Methoden dar. Die MS waren hinsichtlich der stofflichen Eigenschaften und Stabilität, der Auswertung und des Aussagewertes der Ergebnisse außerordentlich gut geeignete partikuläre Tracer. Ein großes Potential liegt in der digitalen Erfassung von 2D-MS-Verteilungen auf ungestörten bzw. präparierten Bodenoberflächen (Appendix B). Mit vergleichbaren Möglichkeiten der digitalen Bildanalyse und Auswertung wie für die BB-Verteilungen können Konzentrationsverteilungen flächendeckend ausgewertet werden.

#### 4.3.3.1 Konzentrationsprofile

Ausgehend vom Konzentrationsmaximum für die 1  $\mu\text{m}$  MS an der Bodenoberfläche nahmen auf Plot  $S_{g,0}$  mit 10 mm Beregnung die  $C_{MS}$  monoton mit der Tiefe ab (Abbildung 57). Für Plot  $S_{g,s}$  ergab sich 90 d später ein deutlich anderes Konzentrationsprofil. Die höchsten  $C_{MS}$  lagen nun geringfügig tiefer, d.h. in  $z=2$  cm, und begründeten die um 1 cm kleineren  $\mu_M$  für die 1  $\mu\text{m}$  MS;  $z_{max}$  wurde in 23 cm Tiefe erreicht (Tabelle 15). In den Ergebnissen zeigte sich der Vorteil der MS-Probenahme-strategie gegenüber den anderen Substanzen. Das Konzentrationsprofil und  $\mu_M$  nach 90 d wurden insbesondere durch die zusätzliche Probenahmetiefe erfasst. Die  $R$  von ca. 97 % erreichte dadurch einen optimalen Wert (Tabelle 15). Die BB-Ergebnisse für Plot  $S_{p,0}/S_{p,w}$  bestätigten, dass bei geringem Massentransport engere Probenahmeabstände zu einem exakteren  $R$  führen können. Auf die MS-Probenaufarbeitung dieser zwei Plots ist dennoch aus zeitlichen Gründen verzichtet worden. Auf der Plotskala wären noch höhere Tiefenaufösungen bei Horizontalschnitten über 1  $\text{m}^2$  Fläche kaum umzusetzen, so dass sich die angewandte Beprobungsstrategie vor allem für höhere Beregnungsmengen oder -raten (z.B. 40 mm) eignet.

Die 10  $\mu\text{m}$  MS ergaben im Konzentrationsprofil bzw. bezogen auf die Momente unbefriedigende quantitative Ergebnisse (Abbildung 57, Abbildung 58). Bezüglich der Mobilität der 10  $\mu\text{m}$  MS sind nur die qualitativen Auswertungen belastbar, wobei darin große Parallelen zu den 1  $\mu\text{m}$  MS bestanden. Die 10  $\mu\text{m}$  MS wurden in zu geringen Konzentrationen appliziert, um diese mit 20 Bildern pro Objektträger automatisch zu quantifizieren. Nur ausreichend hohe Konzentrationen führen zu einer repräsentativen Stichprobe aus dem Filter. Größere Applikationsmengen oder eine deutlich größere Anzahl digitaler Bilder pro Probe hätte dieses Problem ausgleichen können.

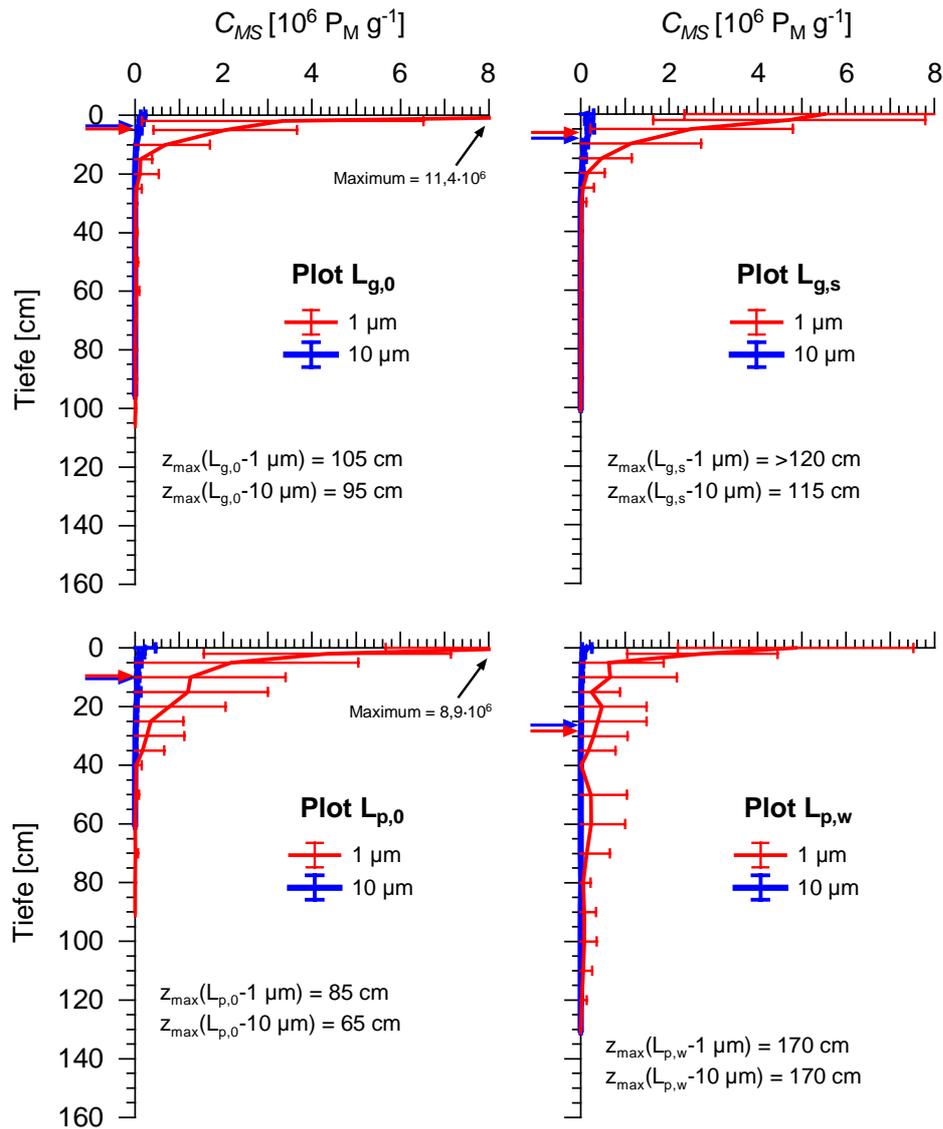
Die zusätzliche Beprobung in 2 cm Tiefe war im vorhinein für notwendig erachtet worden, um die Besonderheiten im Transportverhalten der MS zu erfassen. Die Infiltration der MS bzw. der Transport an der Bodenoberfläche folgen einem exponentiellen Filtrationsgesetz, so dass die Masse der MS nahe der Bodenoberfläche zu erwarten war. HARVEY ET AL. [1993] gingen davon aus, dass nur bei einem Größenverhältnis zwischen MS/Kolloiden und Poren von  $\geq 1,5$  die mechanische Filtration wirksam ist und mit abnehmendem Durchmesser die Immobilisierung durch die Filtration und Diffusion steigt. Basierend auf dieser Annahme wurden die eingesetzten 1 und 10  $\mu\text{m}$  MS nur in Poren mit  $>1,5$  bzw.  $>15$   $\mu\text{m}$  Durchmesser transportiert. Ab dieser Größe ist die Infiltration in den Boden und der weitere Transport in konnektiven Porenräumen möglich.



**Abbildung 57: Konzentrationsprofile der mittleren  $C_{MS}$  (50 Proben je Tiefe) und Standardabweichung für Plot  $S_{g,0}/S_{g,s}$  nach 10 mm/6 h. Dargestellt sind die  $\mu_M$  an der Tiefenachse.**

Auch die Plots  $L_{g,s}/L_{p,w}$  mit 40 mm Beregnungsmenge zeigen eine zeitliche Komponente (Abbildung 58). Doch im Unterschied zu Plot  $S_{g,s}$  wurden die höchsten  $C_{MS}$  stets an der Bodenoberfläche gemessen. Die mittleren Konzentrationsprofile der Plots  $L_{g,0}$  und  $L_{g,s}$  sind durch geringere Differenzen gekennzeichnet, die insbesondere die  $C_{MS}$  an der Bodenoberfläche und  $z_{\max}$  betreffen. Im Vergleich zu  $L_{g,0}/L_{g,s}$  ergeben sich für die Plots  $L_{p,0}$  und  $L_{p,w}$  zwei unterschiedliche Tiefenprofile. Im Vergleich zur Ausgangssituation auf  $L_{p,0}$  und dem Vergleichsplot  $L_{g,s}$  müssen auf Plot  $L_{p,w}$  mit einem unausgeglichene Konzentrationsprofil (drei Maxima) und einem 1. Moment  $\mu_M$  von ca. 25 cm u. Gok besondere Randbedingungen zusammengetroffen sein (Tabelle 15). Diese führten offensichtlich zu einem effektiven Massentransport über 90 d. Auf Grund der reduzierten Matrixdiffusion und Zugänglichkeit des Porenraumes ist dieser in den Makroporen erfolgt.

Die  $z_{\max}$  schwankten zwischen 17 cm ( $S_{g,0}$ ) und 170 cm (Plot  $L_{p,w}$ ). Auch hier waren die großen Transportdistanzen auf präferentielle Fließbahnen in Regenwurm-gängen zurückzuführen. Nur im Zusammenspiel der Infiltrationsrate und der Regenwurm-gänge wurden die MS über 90 d erneut mobilisiert bzw. transportiert ( $L_{g,s}/L_{p,w}$ ). Durch die beschränkte Matrixdiffusion der MS und mechanische Filtration ist die angenommene Desorption bzw. erneute Mobilisierung durchaus bemerkenswert. Der die Strömung antreibende Druckgradient könnte für diese Mobilisierung verantwortlich sein, denn jede Änderung des Strömungsfeldes führt zur Partikelmobilisierung - wie sie für die Erosion an der Bodenoberfläche seit langem bekannt ist. Entsprechend wird von innerer Erosion gesprochen, die physikalisch bedingt ist.



**Abbildung 58:** Konzentrationsprofile der mittleren  $C_{MS}$  (50 Proben je Tiefe) mit der Standardabweichung auf vier Plots mit 40 mm/6 h Beregnungsmenge. Dargestellt sind die  $\mu_M$  an der Tiefenachse.

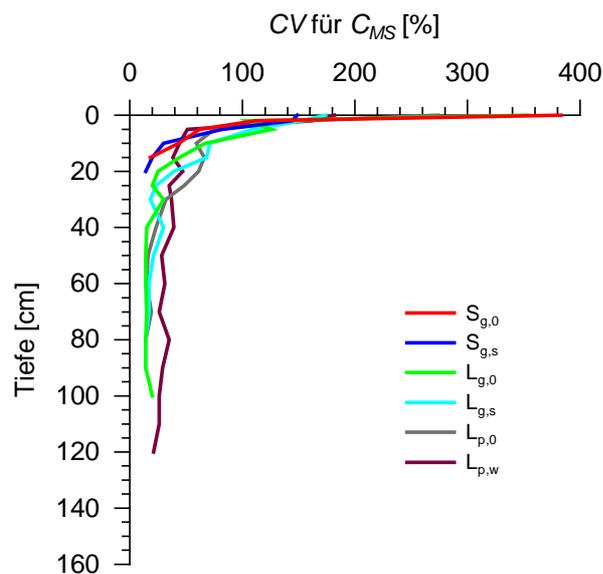
Höhere Ionenstärken verstärken grundsätzlich die Mobilisierung von Kolloiden, doch sind unterschiedliche Kolloidarten nicht gleich stark betroffen [NIEHREN 1998, RYAN ET AL. 1998, LÆGDSMAND ET AL. 1999]. Eine höhere Ionenstärke begünstigte z.B. auf bindigem Boden die Kolloidmobilisierung und den PSM-Austrag (z.B. Metolachlor) [SETA & KARATHANASIS 1996, DE JONGE ET AL. 1998]. Durch das applizierte KBr könnte eine höhere Ionenstärke auch die Mobilisierung der MS begünstigt haben. Die Abhängigkeit des Transportverhaltens zur Ionenzusammensetzung ist ebenfalls beschrieben worden [MCCARTHY & ZACHARA 1989, DE JONGE ET AL. 1998, CAMESANO ET AL. 1999, KRETZSCHMAR ET AL. 1999]. Während  $Ca^{2+}$  der Mobilisierung entgegen wirkt, begünstigt  $Na^+$  und  $K^+$  diese. Angesichts der hohen  $Ca^{2+}$ -Sättigung des Bodens

musste daher von einer potentiellen MS-Festlegung ausgegangen werden, der die verstärkte Mobilität durch eine hohe Ionenstärke und  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen gegenüberstand. Die Relevanz dieser Randbedingungen konnte aber nicht beurteilt werden.

Durch den endlichen Durchmesser bzw. die sehr kleine Diffusionskonstante werden Partikel von den langsamen Randbereichen des Flusses in Poren ausgeschlossen und bevorzugt im Strömungszentrum transportiert. So war z.B. die Diffusionskonstante von  $1\ \mu\text{m}$  MS 2,5 mal größer als für den gelösten Tracer Uranin [NIEHREN 1998]. Die elektrostatische Abstoßung zwischen anionischen MS und Porenwand verstärkt diesen Effekt. Aus diesem Grund wurden in Versuchen von JACOBSEN ET AL. [1997] unterschiedlich große Kolloide mit gleichen Zeta-Potentialen gleich schnell transportiert. Dieser Exklusionseffekt der anionischen MS (wie für  $\text{Br}^-$ ) führt zu Unterschieden im Transport zwischen gelösten und partikulären Stoffen. Demnach werden MS bzw. Kolloide unter sehr viel unterschiedlicheren physikochemischen Bedingungen transportiert als gelöste Substanzen und erfahren in konnektiven Porenstrukturen eine ladungsabhängige Transportbeschleunigung [KRETZSCHMAR ET AL. 1999].

Mit der selektiven Probenahme entlang gefärbter und nichtgefärbter Regenwurmgänge bestätigte sich die Annahme, dass bei gleicher Erstreckung bzw. gleichem Durchmesser nur einzelne Regenwurmgänge transportrelevant waren. Als wesentliche Randbedingungen für den präferentiellen Transport wurde die erste Infiltrationsrate nach der Applikation identifiziert. Die tiefgründigere Bodenbearbeitung führte auf der zweiten Versuchsvariante ( $L_{p,w}$ ) erneut zu größeren  $\mu_M$  und  $z_{max}$ . So waren z.B. auf Plot  $L_{p,0}$  die MS auch in relativ höheren Konzentrationen durch den gesamten Oberboden transportiert wurden (Abbildung 58). Das im Vergleich zu  $L_{g,0}$  doppelt so tiefe  $\mu_M$  bestätigt das Transportregime und erklärt zusätzlich das Konzentrationsprofil von Plot  $L_{p,w}$ .

Die Variationskoeffizienten CV für alle ausgewerteten Plots veranschaulichen die beträchtlichen Streuungen in  $C_{MS}$  für jeweils 50 Proben je Tiefe (Abbildung 59). Die Höhe der Streuung ist im Vergleich zu den gelösten Substanzen deutlich größer und wird auf die geringe Probenmenge und hohe Sensitivität der Analyse zurückgeführt. Gleichzeitig ist die Variabilität tiefenabhängig. Ab 5 cm Tiefe ist die flächenhafte Verteilung der MS wesentlich gleichmäßiger als an der Bodenoberfläche. Die tiefenabhängige Veränderung der CV ist auf allen Plots vergleichbar. Dies ist ein Indiz für ein Transportverhalten, das dominiert wird durch die mechanische Filtration an der Bodenoberfläche und bei dem die Desorption oder Mobilisierung quantitativ von untergeordneter Bedeutung ist. Die mechanische Filtration der MS an der Bodenoberfläche ist ein wesentliches Transportmerkmal. Dieser Effekt war nicht mit der Versuchsdauer von 90 d zu kompensieren, wie das für die  $\text{Br}^-$ - oder BB-Verlagerung beobachtet wurde. Eine Ausnahme bildet auch hier Plot  $L_{p,w}$  (Abbildung 59), welche nicht vollständig eingeordnet werden kann.



**Abbildung 59:** Tiefenprofil zum Variationskoeffizient CV der  $1 \mu\text{m } C_{MS}$  auf sechs Plots. Berechnungsgrundlage sind die 50 Proben je Tiefe.

#### 4.3.3.2 Momentenanalyse

Die Momentenanalyse der MS-Applikation erfolgte nach dem gleichen Ansatz wie für BB. Der Berechnungsvorgang über 6 h ist als Step, die Versuchsdauer über 90 d als Puls betrachtet worden.

Für jeden Plot mit 40 mm Berechnungsmenge sind bis in 100 cm Tiefe je 800 Proben ausgewertet worden. Damit ist eine umfangreiche Datenbasis für die Berechnung von  $R$  berücksichtigt. Die Wiederfindungen  $R$  für die  $1 \mu\text{m}$  MS streuen für alle Plots in einem Rahmen, der die direkte Vergleichbarkeit untereinander gewährleistet (Tabelle 15). Die 1. Momente zeigen eine Veränderung auf Grund der Berechnungsmenge, der Versuchsdauer und der Bearbeitung (Plot  $L_{g,0}$  vs.  $L_{p,0}$ ). Die größeren 2. zentralen Momente bei einer längeren Versuchsdauer bestätigen dieses Bild. Die 1. und 2. Momente für Plot  $L_{p,w}$  können jedoch in dieses Bild nicht eingeordnet werden. NATSCH ET AL. [1996] berechneten für applizierte Bakterien (=Biokolloide) – insofern nur eingeschränkt übertragbar – auf Plots  $R$  von ca. 80 % und 64 %. Die  $R$  für die  $1 \mu\text{m}$  MS (71 bis 136 %) liegen für die sechs ausgewerteten Plots in vergleichbarer Größenordnung. In Säulenexperimenten von CUMBIE & MCKAY [1999] lag das berechnete Maximum der  $R$  für unterschiedlich große MS (0,05 bis  $4,25 \mu\text{m}$ ) bei ca. 1,0 %, d.h. die Masse war in der Säule zurückgehalten worden. Dies deckt sich mit den Plotergebnissen, d.h. nur punktuell wurden geringe Mengen MS ausgetragen.

Die erheblich zu hohen  $R$  für die 10  $\mu\text{m}$  MS (120-690 %) waren Ausdruck einer zu geringen Partikelkonzentration, um mittels der digitalen Bildanalyse quantitative Aussagen zu formulieren. Die weitere Momentenanalyse ist deshalb nicht durchgeführt worden.

**Tabelle 15: Momentenanalyse für die 1  $\mu\text{m}$   $C_{MS}$  auf Grundlage von 50 Probenahmepunkten.**

	$S_{g,0}$	$g,s$	$L_{g,0}$ 40 mm	$L_{g,s}$	$L_{d,0}$ 40 mm	$L_{d,w}$ 110 mm <sup>a</sup>
<b><math>R</math> [%]</b>	136,0	97,7	71,1	84,9	109,6	82,1
<b>1. Moment [cm]</b>	2,9	3,8	4,9	6,1	9,6	28,3
<b>2. Moment [cm<sup>2</sup>]</b>	8,1	14,1	23,9	36,0	91,0	785,7
<b><math>R_{eff}</math></b>	1,4	7,2	2,4	5,1	1,9	1,0

<sup>a</sup> Infiltrationsmenge  $I$  über 90 d, die den höchsten Korrelationskoeffizienten zu  $C_{Br^-}$  aufwies.

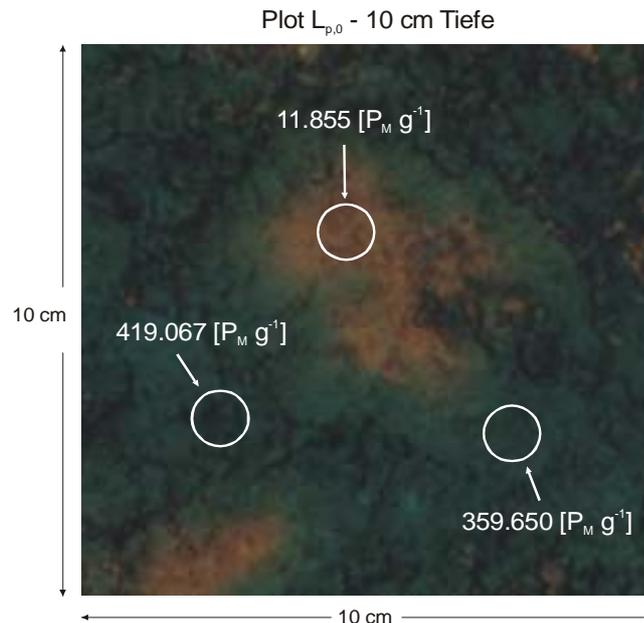
Für MS und Kolloide wird neben den schon erwähnten Transportmerkmalen ein zusätzlicher Transportmechanismus beschrieben. Mit zunehmendem Luftgehalt im ungesättigten Boden nimmt die  $R_{eff}$  von hydrophoben und hydrophilen Kolloiden zu, da diese im Vergleich zur Bodenmatrix bevorzugt an den Luft-Wasser-Grenzflächen angelagert werden [WAN & WILSON 1994a,b, CORAPCIOGLU & CHOI 1996, KRETZSCHMAR ET AL. 1999, SOMMER ET AL. 2000]. Die hohe Affinität und Akkumulationsrate von Kolloiden an Wasser-Luft-Interfaces sind eine Besonderheit im Vergleich zum gelösten Transport. Diese Sorption wird durch die Hydrophobizität der Partikeloberfläche, die Ionenstärke der Bodenlösung und die Oberflächenladung kontrolliert. Die Sorption steigt mit zunehmender Hydrophobizität und Ionenstärke, wobei besonders die positiv geladenen Kolloide oder MS eine starke Affinität zu den Interfaces zeigen. Die Stabilität dieser Grenzflächensorption ist hoch, solange sich die Wasserspannung nicht deutlich verändert. Die Gas- bzw. Wassersättigung bestimmt demnach zu einem weiteren Teil den Kolloidtransport im ungesättigten Boden [WAN & WILSON 1994b].

Dies wurde von z.B. HARVEY ET AL. [1993], WAN & WILSON [1994b] und SOMMER ET AL. [2000] experimentell für unterschiedlich große (0,2 bis 6,0  $\mu\text{m}$ ) hydrophobe und hydrophile MS (und Mikroorganismen) in Säulenversuchen festgestellt. Der Durchbruch begann jeweils bei mittleren PV von 0,2 und endete erst bei >7,0. CORAPCIOGLU & CHOI [1996] zeigten, dass die hydrophilen MS rascher verlagert werden als die hydrophoben. Die berechneten  $R_{eff}$  von 1,8 bis 2,5 [SOMMER ET AL. 2000] und ca. 1,0 bis 1,7 für MS und Bakterien mit ca. 0,2 bis 1,6  $\mu\text{m}$  Größe (gesättigte Bedingungen) [HARVEY ET AL. 1993] liegen in der Größenordnung der Plotversuche. Für die 1  $\mu\text{m}$  MS ergeben sich auf vier von sechs Plots  $R_{eff}$  von 1,0 bis 2,4 (Tabelle 15). Unter dem Witterungseinfluss stiegen die  $R_{eff}$  an (Plot  $S_{g,s}/L_{g,s}$ ), denn die  $\mu_M$  zeigten im Verhältnis zum konservativen Tracer  $\text{Br}^-$  nur eine geringe Veränderung. Darin spiegelt

sich einerseits eine Mobilität in der Größenordnung von BB, andererseits auch die geringe Mobilisierung der Masse an MS über die Zeit wider. Auf Plot  $L_{g,0}$  und  $L_{p,0}$  wurden sogar trotz unterschiedlicher  $\mu_M$  fast gleich große  $R_{eff}$  berechnet. Plot  $L_{p,w}$  bestätigt mit einem  $R_{eff}$  von 1,0 die besondere Stellung unter sämtlichen Versuchsvarianten.

#### 4.3.3.3 Transportverhalten von MS und BB

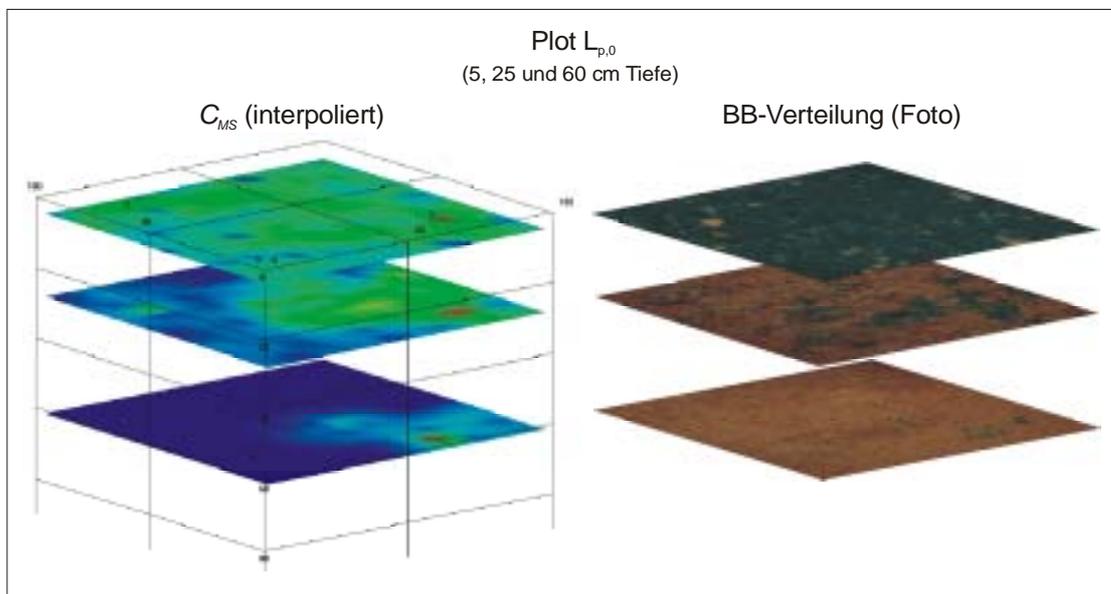
Mit der punktuellen Darstellung von  $1\ \mu\text{m}$   $C_{MS}$  auf einem Bildausschnitt wird der Zusammenhang zum gelösten Tracer BB sichtbar (Abbildung 60). Im Bereich von locker gelagertem Bodenmaterial ist die Färbung intensiv und relativ hohe  $C_{MS}$  wurden bestimmt. Ein umgekehrter Zusammenhang ist mit dem relativ dichter gelagerten Boden verbunden. Durch den erläuterten Zusammenhang wird gezeigt, dass die BB-Verteilung für eine selektive Probenahme von partikulären Tracern ein hilfreicher Indikator ist.



**Abbildung 60:** Farbverteilung von Brilliant Blue auf einer 10 x 10 cm großen Fläche in 10 cm Tiefe auf Plot  $L_{p,0}$  unmittelbar nach der Beregnung sowie Zahl der  $1\ \mu\text{m}$  großen MS an drei Probenahmestellen auf dieser Fläche.

Für die  $1\ \mu\text{m}$  MS erfolgte mit Kriging die lineare Interpolation/Extrapolation der  $C_{MS}$  von 50 systematisch und bis zu drei selektiv entnommenen Proben auf den  $1\ \text{m}^2$  großen Horizontalschnitte (Abbildung 61). Zur besseren Visualisierung sind die  $C_{MS}$

logarithmiert worden, damit die breite Streuung von Null bis  $8,9 \cdot 10^6$  dargestellt werden kann. Die Parallelen zwischen dem gelösten und partikulären Tracer werden mit den drei Beispieltiefen 5, 25 und 60 cm verdeutlicht. Die MS können demnach in ungefärbten, dicht lagernden Aggregaten des Pflughorizontes nicht nachgewiesen werden. Andererseits werden im Unterboden MS durchaus an ungefärbten Stellen bestimmt, so dass hier entweder die verschiedenen Messempfindlichkeiten (analytisch notwendige Bodenvolumina) für beide Methoden zum Ausdruck kommen oder aber die MS tatsächlich mobiler sind. Jedoch decken sich im Bereich von präferentiellen Transportwegen beide Verteilungen vollständig (Abbildung 61: vgl. 60 cm Tiefe). Die Bodenoberfläche passt nicht in dieses Bild, da die mechanische Filtration und unterschiedliche Verteilung auf Aggregaten und Senken (s.u. Heterogenität in der Infiltration) deutliche Unterschiede hervorbringen.

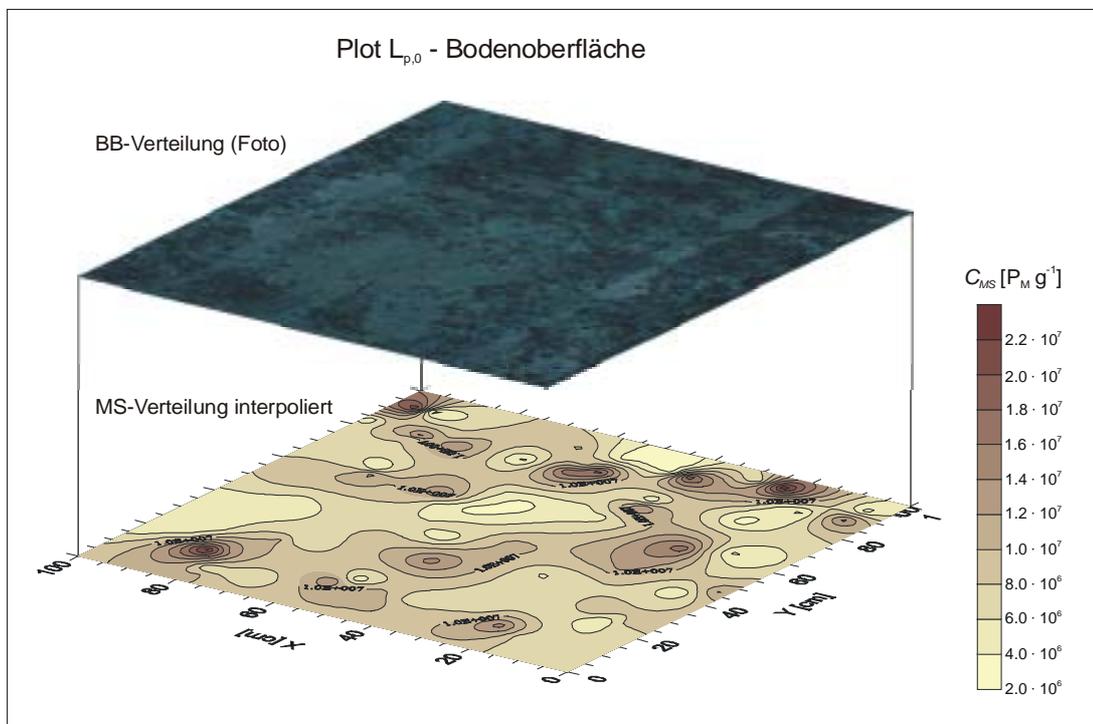


**Abbildung 61: Die linear interpolierten MS-Konzentrationen (links; rot: maximale Konzentration, grün: mittlere Konzentration) und Brilliant Blue-Farbverteilungsbilder (rechts) für Horizontalschnitte von 1 m<sup>2</sup> Fläche aus 5, 25 und 60 cm Tiefe.**

#### 4.3.3.4 Heterogenität in der Infiltration

Eine ungleichmäßige Applikation kann zur ungleichen Konzentrationsverteilung sämtlicher Substanzen an der Bodenoberfläche führen, doch widerspricht die Homogenität des Beregnungsvorganges dieser Möglichkeit (homogene Beregnung mit 6 % CV). Viel deutlicher hat sich gezeigt, dass die Struktur der Bodenoberfläche für die heterogene

Verteilung verantwortlich ist. Die Struktur wiederum ist unmittelbares Spiegelbild der Bodenbearbeitung und der Niederschlagsintensität, d.h. mit zunehmender Intensität nimmt auch die Konsolidierung und Verschlammung der Bodenoberfläche zu. Auf den Plots führten die Beregnung mit 40 mm/6 h ( $6,7 \text{ mm h}^{-1}$ ) und natürliche Niederschläge zu solchen Verschlammungen (Appendix E – Digitale Bildanalyse der horizontalen Bodenausschnitte). Diese geringmächtige Oberflächenverdichtung hemmt die Infiltration und führt nach der lateralen Verteilung des Beregnungs-/Niederschlagswassers zu einer ungleichmäßigen Versickerung. Die Heterogenität in der Infiltration mit zeitlich kurzem Wasserstau wurde im Feld beobachtet und resultierte z.B. auf Plot  $L_{g,s}/L_{p,w}$  in sichtbaren, oberflächlichen Strömungsbahnen (Appendix E:  $L_{g,s}-0 \text{ cm}$ ,  $L_{p,w}-0 \text{ cm}$ ). Die unterschiedlichen Anströmrichtungen zu den Senken ziehen eine bevorzugte Wasserinfiltration in den eingebneten Bereichen nach sich.



**Abbildung 62: Brilliant Blue-Farbverteilungsbild (oben) und die linear interpolierten MS-Konzentrationen (unten) für Horizontalschnitte von  $1 \text{ m}^2$  Fläche von der Bodenoberfläche des Plots  $L_{p,0}$ .**

Die räumliche Verteilung der  $C_{MS}$  ergibt einen weiteren Hinweis auf die Heterogenität im Infiltrations- und Transportverhalten (Abbildung 58). Für die 1 und  $10 \mu\text{m}$  MS wurde das Verteilungsverhältnis zwischen den Erhebungen und Senken der Bodenoberfläche berechnet (Tabelle 16). Bei einem Verhältnis von 1 sind die MS im Mittel gleich verteilt, bei  $>1$  werden mehr auf den Erhebungen, bei  $<1$  mehr in den Senken gefunden. Von den  $1 \mu\text{m}$  MS finden sich auf der überwiegenden Zahl der Plots

mehr oder gleich viele auf den relativen Erhebungen. Die deutlich strukturierten Erhebungen (Mikrotopografie) filtern quasi die MS und hindern diese am oberflächlichen Weitertransport. In den Senken ist die Verteilung gleichmäßiger als für die 10  $\mu\text{m}$  MS. Für die 10  $\mu\text{m}$  MS ergibt sich die umgekehrte Situation. Auf fünf von sechs Plots werden fast doppelt so viele MS in den relativen Senken gefunden. Möglicherweise ist die Interaktion mit der Bodenoberfläche soviel geringer, dass der Transport innerhalb der Strömungsbahnen rascher erfolgt und die MS anschließend in den Senken sedimentieren. Auf Plot  $S_{g,0}$  mit einer geringen Beregnungsmenge und stark strukturierter Bodenoberfläche finden sich wie für  $L_{p,w}$  nach 90 d Witterungseinfluss und Konsolidierung (Einebnung) fast gleiche Verteilungsverhältnisse. Diese Ergebnisse sind mit der Einschränkung zu sehen, dass teilweise geringe strukturelle Differenzierungen vorlagen. Eine mögliche Erklärung bieten CUMBIE & MCKAY [1999]. Deren Ergebnisse zeigten eine räumliche Segregation von MS: Je kleiner diese waren, desto dichter wurden sie an der Matrix angelagert. Das Transportgeschehen der kleineren MS wurde von der Matrixdiffusion, das der größeren von der gravitativen Verlagerung dominiert. Eine vollständige Bewertung und Erklärung für die unterschiedlichen Verteilungen auf den Plotoberflächen wurde aber nicht gefunden.

**Tabelle 16: MS-Konzentrationsverhältnis zwischen den je 50 beprobten Aggregaten und Senken auf 1 m<sup>2</sup> Bodenoberfläche für die 1 und 10  $\mu\text{m}$  MS auf sechs Plots.**

	$S_{g,0}$	$S_{g,s}$	$L_{g,0}$	$L_{g,s}$	$p_{p,0}$	$L_{p,w}$
<b>1 <math>\mu\text{m}</math></b>	0,47	1,6	0,95	0,99	1,03	1,79
<b>10 <math>\mu\text{m}</math></b>	0,38	0,68	0,65	0,49	0,52	1,72

Die Annahme einer homogenen Beregnung wurde durch die sichtbare heterogene Infiltration überprägt. Sowohl die  $C_{MS}$  bzw. das Verteilungsverhältnis zwischen relativen Aggregaten und Senken als auch die BB-Verteilung an der Bodenoberfläche und den obersten Tiefen belegen dieses Phänomen nachdrücklich (Appendix E – Digitale Bildanalyse der horizontalen Bodenausschnitte). Vor allem unterhalb der verschlammten Senken wurden unabhängig von der Bodenbearbeitung Farbmuster beobachtet. Diese wiederum gingen im Unterboden in präferentielle Fließwege über. Neben dem präferentiellen Transport existiert also das Phänomen der präferentiellen Infiltration. Auf allen Plots mit 40 mm Beregnung (L) und während der 90 d Witterung war dieses Phänomen beobachtet worden. Dagegen blieb auf den Plots  $S_{g,0}$  und  $S_{p,0}$  die Oberflächenstruktur fast vollständig erhalten. Infolge der heterogenen Verteilung des Beregnungswassers auf der Bodenoberfläche infiltrierten vermutlich auch die anderen applizierten Substanzen sehr ungleichmäßig. Die räumliche Variabilität der Konzentrationen für alle Substanzen könnte sich zumindest teilweise darauf zurückführen lassen. Kleinräumige Senken an der Bodenoberfläche verbinden sich demnach mit lokal

höheren Infiltrationsraten und kleinskaligen Konzentrationsunterschieden (Abbildung 51, S. 94). Derartige Phänomene wurden auch von BEVEN & GERMANN [1982], GHODRATI & JURY [1990], STEENHUIS ET AL. [1990] und PERILLO ET AL. [1998] beschrieben. Die Ergebnisse von ZHOU ET AL. [2002], dass mit zunehmender Regenintensität die Homogenität in der Infiltration stieg, findet daher aber keine Bestätigung. Eine direkte Vergleichbarkeit fehlt jedoch möglicherweise auf Grund der unterschiedlichen Bodenbearbeitung und Beregnungsintensität sowie eines anderen Bodentyps.

Im Vergleich zu gelösten Stoffen liefern die MS zusätzliche und ergänzende Informationen über die Bodenstruktur. MS sind durch ihre Größe in der Matrixdiffusion limitiert und können daher zur Erkundung leicht zugänglicher Porenräume mit hoher Permeabilität dienen. Außerdem werden negativ geladene MS von der Matrixoberfläche abgestoßen, sobald sie konnektive Makroporen (z.B. präferentielle Fließwege) erschlossen haben. Im Gegensatz dazu summieren gelöste Tracer Informationen leicht und schwer zugänglicher Porenräume. Nach NIEHREN [1998] ermöglichen Multitracing-Versuche mit gelösten und partikulären Tracern sogar die Unterscheidung zwischen dispersiven und diffusiven Prozessen der immobileren Zone.

#### 4.3.4 Isoproturon (IPU)

Die Probenaufarbeitung und Quantifizierung von IPU im Boden wurde von der Bodenoberfläche ausgehend begonnen. Nach der letzten eindeutig quantifizierbaren  $C_{IPU}$  wurden zwei weitere Tiefen aufgearbeitet und analysiert, damit der negative Befund bestätigt werden konnte. Die Probenvorbereitung für die Bodenextrakte beschränkte sich auf die Zentrifugation und Filtration. Die Vorversuche hatten ergeben, dass bei der Quantifizierung diese Aufbereitungsschritte ausreichend waren und die Eluenten und Gradienten spezifisch eingestellt werden konnten. Die Extraktionsausbeute war nicht bestimmt worden, jedoch hat RÖNNEFAHRT [1996] für die gleiche Methode in einem Konzentrationsbereich von 0,001 bis 1 mg kg<sup>-1</sup> IPU (TS-Boden) eine mittlere  $R$  von 99,6 % in TS-Boden beschrieben. Die hohe  $R$  bedeutete, dass keine Korrektur der Messergebnisse vorgenommen werden musste. Nichtextrahierbare Rückstände wurden ausgeschlossen [RÖNNEFAHRT 1996]. Da sich die Probenvorbereitung und Analytik sehr zeitaufwändig gestaltete und die räumliche Auflösung im Vergleich zu den Tracern beträchtlich schlechter war, wurde die Aufarbeitung auf die ersten drei Plots begrenzt.

IPU wird in Abhängigkeit zur Temperatur und Bodenfeuchte über die Demethylierung und Hydroxylierung mikrobiell abgebaut [BLAIR ET AL. 1990, RÖNNEFAHRT 1996, BÄRLUND 1998]. Die DT50 aus Laborversuchen ergaben bei 20 °C und 50 Vol-% Wassergehalt einen mittleren DT50 von 24 d, bei 25 Vol-% von 50 d und 12,5 Vol-% von 75 d. Für Böden mit einem Wassergehalt von 28 Vol-% sind bei 5 °C DT50 von

85 d und bei 25 °C von 19 d bestimmt worden [BLAIR ET AL. 1990]. Geringere Wassergehalte und niedrigere Temperaturen reduzierten den Abbau. In Anwesenheit von Br<sup>-</sup> wird ein gehemmter mikrobieller Abbau beschrieben [BESIEN ET AL. 2000].

#### 4.3.4.1 Konzentrationsprofile

Die Applikation auf unbewachsener Bodenoberfläche entsprach einer Aufbringung im Voraufbau. Mit dieser Variante verbindet sich im Vergleich zum Nachaufbau, d.h. der Aufbringung auf die Kulturpflanzen, ein höheres Verlagerungspotential.

Auf den drei untersuchten Plots wurde IPU in Abhängigkeit zu  $I$  verlagert (Abbildung 63). So zeigen sich an der Bodenoberfläche von Plot S<sub>g,0</sub> die höchsten  $C_{IPU}$  mit einem Maximum von ca. 300 mg kg<sup>-1</sup> und nach 90 d auf S<sub>g,s</sub> die niedrigsten. Auf allen Plots wurde ab 30 cm Tiefe in den systematisch wie auch selektiv (orientiert an der BB-Verteilung) entnommenen Proben kein  $C_{IPU}$  oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden. Plot L<sub>g,0</sub> weist eine monotone Konzentrationsabnahme auf und unterscheidet sich damit deutlich von dem Br<sup>-</sup>-Konzentrationsprofil (Abbildung 44, Abbildung 63). Anzunehmen ist, dass dieser Unterschied im Sorptionsverhalten von IPU begründet ist. Die größte Transporttiefe lag zwischen 20 und 25 cm Tiefe und wurde eindeutig nur in gefärbten Strukturen nachgewiesen. Damit retardierte der Wirkstoff vollständig im Pflughorizont und zeigte im Vergleich zu allen anderen Tracern eine abweichende Konzentrationsverteilung. Die Tracer waren zumindest punktuell sowohl nach  $I = 40$  mm als auch 90 d Versuchsdauer im Unterboden nachgewiesen worden.

In der Literatur werden  $C_{IPU}$  von z.B. 1,3 bis 6,1 mg kg<sup>-1</sup> in 3 bis 10 cm Tiefe [SCHMIDT 1996] und bis zu 0,07 mg kg<sup>-1</sup> (0,158 mg L<sup>-1</sup> in Bodenlösung) in 25 bis 35 cm Tiefe von Winter- und Sommerfeldversuchen [BÄRLUND 1989] erwähnt. Die sehr unterschiedlichen  $C_{IPU}$  waren vorwiegend auf die verschiedenen Applikationsmengen, -strategien und Probenahmetiefen zurückzuführen. In den wenigsten Feldstudien konnte IPU im Unterboden gefunden werden [z.B. BÄRLUND 1989, SCHMIDT 1996]. In diesen Fällen wurde IPU entweder entlang von Makroporen nachgewiesen und erreichte bis 50 µg kg<sup>-1</sup> [SCHMIDT 1996] oder in der Bodenlösung mit bis zu 4,2 µg L<sup>-1</sup> (50 cm Tiefe) [BÄRLUND 1989]. Durch die Gewinnung der Perkolate mittels Saugkerzen wird ein relativ großes Bodenvolumen entwässert, so dass IPU auch in Profiltiefen bestimmt wurde, in denen Bodenproben keinen Befund mehr zeigten. In verschiedenen Studien wurde der Bewirtschaftungsart eine untergeordnete Bedeutung zugewiesen [BECK ET AL. 1995, WORALL ET AL. 1997]. Eine derartige Schlussfolgerung war für IPU aus den Plotergebnissen keineswegs zu ziehen, denn sämtliche Tracer wurden nachweislich in Abhängigkeit zur Bearbeitung verlagert.

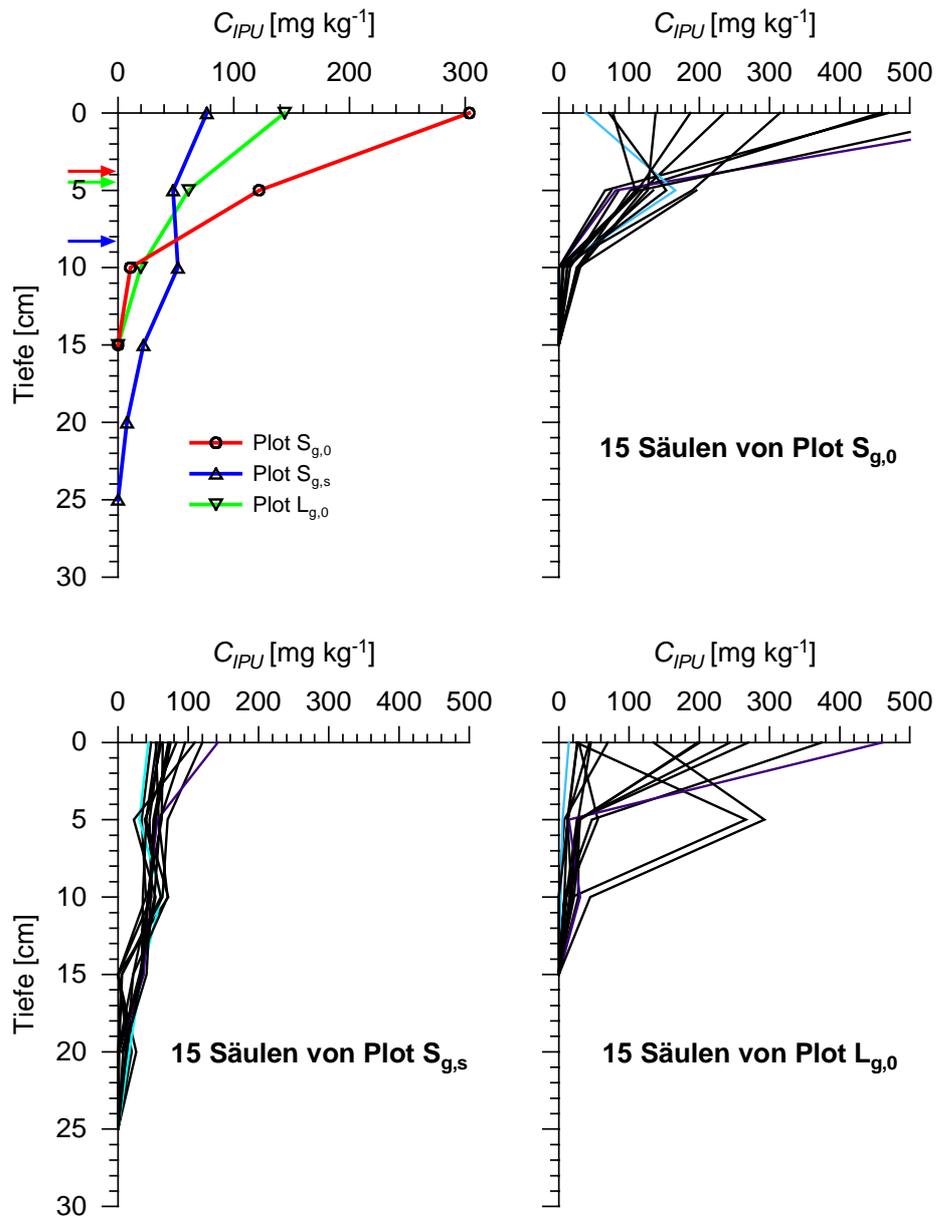


Abbildung 63: Mittlere Konzentrationsprofile für  $C_{IPU}$  [mg kg<sup>-1</sup>] auf drei Plots (oben links) und die Konzentrationsprofile für jeweils 15 Probenahmesäulen.

Für Plot  $S_{g,0}$  und  $L_{g,0}$  wurden deutliche Schwankungen zwischen den Probenahmesäulen bestimmt, die von der Bodenoberfläche ausgehend mit der Tiefe abnehmen (Abbildung 63). Wie die Ergebnisse der Säulen untereinander zeigen, konnte die Infiltrationsmenge über 90 d zu vergleichbaren Konzentrationsprofilen führen wie einzelne Beregnungsereignisse. Dabei ist für das reaktive IPU eine wässrige Desorption Voraussetzung. Im Ergebnis resultiert das Transportverhalten in einzelnen Doppelpicks.

Die  $z_{max}$  der drei Plots lagen in der gleichen Größenordnung wie die Ergebnisse (bis ca. 20 cm Tiefe) aus Plotversuchen mit vergleichbaren experimentellen Bedingungen [SCHMIDT 1996]. Die  $C_{IPU}$  waren als Matrixkonzentrationen zu interpretieren, da das relativ große Probenvolumen (50 g feldfrischer Boden) zur Mittelung der  $C_{IPU}$  führte. Vor dem Hintergrund der extrahierten Probenvolumina ist zu berücksichtigen, dass für alle eingesetzten Tracer weniger Boden benötigt wurden. Die möglichen  $C_{IPU}$  bzw.  $z_{max}$  im Bereich von gefärbten Fließwegen sind dadurch nicht detektierbar gewesen. Für eine höhere räumliche Auflösung (= kleinere Probenvolumina) müsste die analytische Nachweisgrenze niedriger oder die Applikationsmenge höher liegen.

#### 4.3.4.2 Momentenanalyse

Für die Plots  $S_{g,0}$  und  $L_{g,0}$  ist davon ausgegangen worden, dass bei einer kurzen Versuchsdauer der Abbau unbedeutend ist. Auf Plot  $S_{g,s}$  wurde nach 90 d ein sehr viel ausgeglicheneres Konzentrationsprofil beobachtet. Dieses kann als unmittelbare Folge des Abbaus oder der Retardation verstanden werden (Abbildung 63). Für die 15 Säulen ist der Verlauf derart abweichend zu den Plots  $S_{g,0}$  und  $L_{g,0}$ , dass keine anderen Erklärungen vorgebracht werden können. Dennoch war die tatsächliche Relevanz und Größenordnung des Abbaus im Feld kaum abzuschätzen. Für eine Abschätzung des Verlagerungspotentials ist eine relative  $C_{IPU}$ -Verteilung mittels Konzentrationsprofil ausreichend, da IPU auf allen drei Plots den Ap-Horizont nicht verlassen hatte. Auch die sehr unterschiedlichen DT50 (s.o.) rechtfertigen dieses Vorgehen.

Auf Plot  $L_{g,0}$  könnte entgegen der ursprünglichen Annahme der mikrobielle Abbau für die geringere  $R$  verantwortlich sein – die Beprobung ist ca. 10 d nach der Applikation beendet worden. Bei einem DT50 von 24 d wären vermutlich bis zu 25 % des Verlustes auf den Abbau zurückzuführen. Andererseits steht dieser Annahme der gehemmte Abbau durch  $Br^-$ -Einfluss und die nur geringfügig schlechtere  $R$  nach 90 d auf Plot  $S_{g,s}$  entgegen. Wäre der Abbau so rasch erfolgt, hätten 90 d später sicher keine  $C_{IPU}$  bestimmt werden können. Sehr viel wahrscheinlicher ist die Abweichung mit den geringen Transporttiefen der Masse von IPU verbunden. Die Probenahmeabstände waren wie bei BB auf den Plots  $S_{g,0}$  und  $S_{p,0}$  zu groß, um das Konzentrationsprofil vollständig zu erfassen und eine gute Wiederfindung zu berechnen. Wie für die MS gesehen, hätten weitere Probenahmetiefen das Gesamtergebnis möglicherweise verbessern können. So sind massenrelevante Tiefen unbeachtet geblieben. Die Variabilität zwischen den Probenahmesäulen vermittelt - wie für  $C_{Br^-}$  - einen guten Eindruck von der Bedeutung der Streuung von  $C_{IPU}$  und über das 3D-Transportverhalten.

Die Momente zeigen gewisse Trends auf (Tabelle 17). Der Massenschwerpunkt  $\mu_M$  von Plot  $S_{g,0}$  liegt bei ca. 4 cm Tiefe und wurde auf Plot  $S_{g,s}$  nach gleichem  $I$ , aber 90 d

Witterungseinfluss, in ca. 8 cm Tiefe bestimmt. Für Plot  $L_{g,0}$  ergibt sich ein zu Plot  $S_{g,0}$  vergleichbares  $\mu_M$ , obwohl  $I$  viermal größer war. Demnach sind die Plots  $S_{g,0}$  und  $L_{g,0}$  im 1. und 2. Moment vergleichbar, während nach 90 d Versuchsdauer eine Erhöhung beider Momente festgestellt werden kann. In vergleichbaren Feldstudien mit IPU lag der Massenschwerpunkt  $\mu_M$  nach 90 mm Beregnung in 3 d bei 10 cm Tiefe bzw. die Gesamtmasse befand sich in den obersten 20 cm [SCHMIDT 1996]. Trotz unterschiedlicher Beregnungsraten deckten sich diese Ergebnisse mit den Befunden aus den Plotversuchen.

**Tabelle 17: Momentenanalyse für die mittleren  $C_{IPU}$  aus 15 Probenahmesäulen.**

	Frühjahr/Sommer - 15 cm Grubbern -		
	$S_{g,0}$ 12 mm	$S_{g,s}$ 100 mm <sup>a</sup>	$L_{g,0}$ 42 mm
<b><math>R</math> [%]</b>	157,9	87,6	81,7
<b>1. Moment [cm]</b>	3,9	8,2	4,5
<b>2. Moment [cm<sup>2</sup>]</b>	14,6	65,9	19,5

<sup>a</sup> Infiltrationsmenge  $I$  über 90 d, die den höchsten Korrelationskoeffizienten zu  $C_{Br}$  aufwies.

Die  $R_{eff}$  für die einzelnen Plots ergeben kein einheitliches Bild. Während für Plot  $S_{g,0}$  eine mittlere  $R_{eff}$  von 1,0 berechnet wurde, erreicht diese nach vierfacher Beregnungsmenge 2,6. Nach 90 d Versuchsdauer und geschätzten 100 mm  $I$  lag  $R_{eff}$  bei 3,3. Da  $R$  auf Plot  $S_{g,0}$  fast doppelt so hoch wie bei den zwei weiteren Plots ist, sollte diese Abweichung bei der Interpretation der  $R_{eff}$  berücksichtigt werden. Eine ungleiche Gewichtung von  $\mu_M$  verändert bei geringer Transportdistanz die  $R_{eff}$  deutlicher. Gleiches gilt für den möglichen Abbau, denn nur unter der Annahme eines gleichmäßigen Abbaus zwischen 0 und 30 cm Tiefe sind die  $\mu_M$  miteinander vergleichbar. Die berechneten  $R_{eff}$  von 1,0 nach 1 d liegen in der Größenordnung mit beschriebenen mittleren  $R_{eff}$  von 1,2 [ZEHE 1999, BESIEN ET AL. 2000]. Für zwei Versuche ergaben sich bei ZEHE [1999]  $R_{eff} < 1,0$ , die über die partikelgebundene Phase erklärt wurden.

#### 4.4 Transportcharakteristika der Tracer

Für die Tracer wurden vier Konzentrationsprofile logarithmisch dargestellt, damit eine bessere Vergleichbarkeit im niedrigeren Konzentrationsbereich möglich wird (Abbildung 64). Für alle Tracer und Versuchsvarianten wird eine Konzentrationsabnahme festgestellt, die sich ab 70 cm Tiefe ausschließlich mit präferentiellen Transportwegen verbindet. Der präferentielle Transport resultiert generell in stark asymmetrischen Konzentrationsprofilen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Konzentrationen Mittelwerte von jeder Beprobungstiefe sind. Demnach wurden z.T. punktuell bzw. in den Säulen bedeutend höhere Konzentrationen gemessen (Appendix D: Abbildung 79, Abbildung 80). Mit der logarithmischen Darstellung werden für  $C'_{BB}/C''_{BB}$  und  $C_{Br^-}$  die zeitlichen Unterschiede, d.h. die Veränderungen im tieferen Bodenprofil durch eine erneute Mobilisierung bzw. einen Weitertransport in den Makroporen, hervorgehoben (vgl. Plot  $L_{g,0}/L_{g,s}$  und  $L_{p,0}/L_{p,w}$ ). Bei  $Br^-$  wurden zusätzlich die gefitteten Konzentrationsprofile aufgetragen, so dass die Schwierigkeiten mit dem Fit auf Grundlage der CDE erkennbar werden. Die Masse von  $C_{Br^-}$  ( $R$ ,  $\mu_M$ ) wird noch gut, das Tailing aber nicht erfasst. Das Transportverhalten der 1  $\mu m$  MS zeigt im Vergleich mit den gelösten Tracern deutliche Unterschiede. Zum Einen werden an der Bodenoberfläche immer die höchsten  $C_{MS}$  bestimmt, zum Anderen ist die Konzentrationsabnahme mit der Tiefe nicht so gleichmäßig wie für die gelösten. Ab ca. 70 cm Tiefe enthielten von 50 Proben noch ca. 10 MS, ab 100 cm waren es ca. 4 Proben. Plot  $L_{p,w}$  zeigt im Unterboden noch relativ hohe  $C_{MS}$ , die nur auf die wenigen präferentiellen Fließwege zurückgeführt werden.

Mit den festgelegten vertikalen Beprobungsabständen verbinden sich bei geringen Transporttiefen, vor allem den Substanzen BB und IPU, Schwierigkeiten mit der Berechnung von  $R$ . Bereits unmittelbar unter der Bodenoberfläche werden deutlich höhere oder niedrigere  $C_{BB}$ ,  $C_{Br^-}$ ,  $C_{MS}$  und  $C_{IPU}$  gemessen. In den meisten Fällen befindet sich die Masse des Stoffes innerhalb der ersten drei Probenahmetiefen (0, 5, 10 cm). Wie das Beispiel von Plot  $S_{p,0}$  (218 %) für BB dokumentiert, waren auf Grundlage der wenigen Probenahmetiefen stark streuende  $R$  berechnet worden. Offensichtlich waren für die Plots  $S_{g,0}/S_{p,0}$  mit geringen Transporttiefen die vertikalen Beprobungsabstände zu groß, um eine ausreichend hohe vertikale Auflösung zu erhalten. Auf Grund dieser Erfahrungen für Plot  $S_{p,0}$  ist die digitale Bildanalyse für Plot  $S_{g,0}/S_{g,s}$  nicht umgesetzt worden. Für den nicht retardierenden Tracer  $Br^-$  sind die  $R$  durchweg besser, da jeweils über größere vertikale Transportdistanzen integriert wurde. Die Konzentrationsprofile nach 90 d (größere Transportdistanz) bestätigen dies ebenso wie die zusätzliche Probenahmetiefe in 2 cm u. Gok für die MS (Abbildung 64). Mit der zusätzlichen Tiefe wurde eine verbesserte  $R$  für die MS erzielt (Tabelle 15). Daher sollte die Momentenanalyse sich entweder auf Konzentrationsverteilungen mit enger Tiefenauflösung oder auf Substanzen mit größerer Transportdistanz beschränken [FORRER 1997, PETERSEN ET AL. 1997, STEIN ET AL. 2001, YASUDA ET AL. 2001].

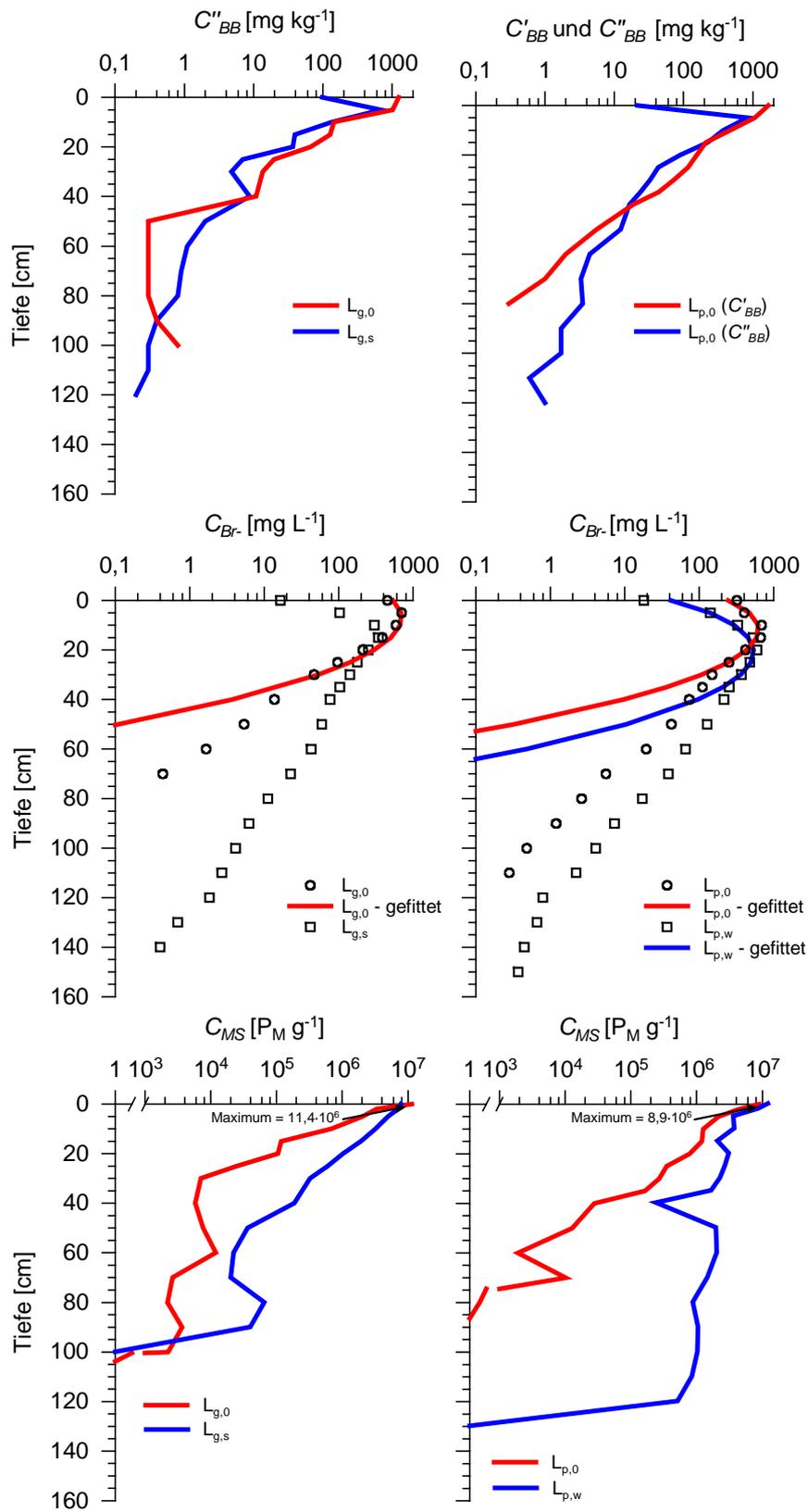


Abbildung 64: Konzentrationsprofile zu den mittleren  $C'_{BB}/C''_{BB}$ ,  $C_{Br-}$  und  $C_{MS}$  für die Plots mit 42 (Br<sup>-</sup>) bzw. 40 mm (BB, MS) Berechnungsmenge.

Die Probenahme erfolgte destruktiv und ermöglicht keine Reproduzierbarkeit der Versuche am selben Standort. Die Ergebnisse sind punktuelle Konzentrationen, die ihre unmittelbare Gültigkeit für die spezifischen Randbedingungen und auf Grundlage der vorliegenden Heterogenität besitzen. Wie die aus den Farbverteilungen abgeleiteten Ergebnisse ebenfalls zeigen, werden die applizierten Substanzen ungleichmäßig im Raum transportiert. Die räumliche Auflösung der Konzentrationen für die verschiedenen Substanzen ist unmittelbare Folge der analytisch notwendigen Probenvolumina. Daher spiegeln die Konzentrationsprofile die Sensitivität der analytischen Methoden wider (Abbildung 64). Für  $C_{BB}$ ,  $C_{IPU}$  und  $C_{Br^-}$  können Konzentrationsunterschiede über vier Zehnerpotenzen, für die  $C_{MS}$  jedoch über sieben Größenordnungen bestimmt werden. Zur besseren Visualisierung wurde die Achse unterbrochen und  $C_{MS}$  ab  $1 \cdot 10^3 \text{ P}_M \text{ g}^{-1}$  dargestellt. Die MS-Analyse ist die sensitivste und die IPU-Analyse die unempfindlichste Methode. Nur die pixelorientierten BB-Verteilungen ergeben eine flächendeckende Konzentrationsverteilung und zugleich räumlich hochaufgelöste Information zum Transportverhalten.

Die Momentenanalyse zeigt, dass die gepflügten und gegrubberten Wintervarianten zu einem höheren Massentransport geführt haben als die Sommervarianten. Vor allem die 1. Momente belegen (Tabelle 11, Tabelle 14, Tabelle 15), dass die Bearbeitungsunterschiede eindeutig ein unterschiedliches Transportverhalten nach sich ziehen. Dagegen zeigen sich für beide Varianten keine deutlichen Unterschiede in den  $z_{max}$ , d.h. dem präferentiellen Transport. Diese wird durch Ergebnisse von GHODRATI & JURY [1992] gestützt. Nach 90 d Versuchsdauer, d.h. nach sehr abweichenden Witterungsverläufen im Sommer bzw. Winter, ergeben sich unterschiedliche Ergebnisse. Die Zunahmen in  $\mu_M$  reichen von ca. 60 % bis zur Verdreifachung (z.B.  $C_{Br^-}$ -Plot  $L_{g,0}/L_{g,s}$ ). Dabei sind für alle Plots und Substanzen vergleichbare Entwicklungen im 1. und 2. Moment dokumentiert. Die Starkregenereignisse im Sommer und die sehr ausgeglichenen Niederschläge im Winter führen demnach zu vergleichbaren Konzentrationsprofilen. Bemerkenswert ist, dass für den konservativen Tracer  $Br^-$  die unterschiedlichen Beregnungsmengen (10 vs. 40 mm) nach 90 d kaum noch erkennbar sind. Die Differenzen zwischen den  $\mu_M$  auf den Plots  $S_{g,0}/S_{p,0}$  und  $S_{g,s}/S_{p,w}$  betragen ca. 10 cm und führen deshalb zu höheren  $v_{eff}$  nach 90 d Versuchsdauer als die  $v_{eff}$  der Plots  $L_{g,s}/L_{p,w}$ . Die genauen Gründe sind nicht klar erkennbar. Eine mögliche Erklärung ist aber, dass näher an der Bodenoberfläche gelegenes  $Br^-$  auch bei geringen  $I$  weiter verlagert, als  $Br^-$ , das schon zu Beginn der Applikation tiefer im Profil angetroffen wird.

Aus dem Vergleich der Konzentrationsprofile und den Ergebnissen zur Momentenanalyse kann geschlossen werden, dass das Transportverhalten von allen Substanzen zwischen den Varianten sehr ähnlich war. Diese substanzübergreifenden Parallelen werden zusätzlich mit den berechneten Extremwerten (Min, Max) und  $z_{max}$  für die einzelnen Probenahmesäulen bestätigt. Unterschiede bestehen aber auf jedem Plot.

## 4.5 Präferentieller Fluss

Bestimmte bodenbürtige Heterogenitäten und Randbedingungen können in einer spezifischen Kombination (= Summenparameter) zu präferentiellem Fluss bzw. präferentiellem Stofftransport führen. Derzeit sind als wesentliche Voraussetzungen das Oberflächenrelief, die Regenintensität, Infiltrationskapazität der Matrix, gesättigte/ ungesättigte Wasserleitfähigkeit (Makroporen), der Wassergehalt des Bodens und die Hydrophobizität identifiziert worden [z.B. WHITE 1985, LARSSON 1999].

### 4.5.1 Makroporen

Der präferentielle Stofftransport (hier: Makroporenfluss/-transport) ist ein Transportphänomen im Bereich sichtbarer biogener und geogener Makroporen. Die Beständigkeit der Makroporen wird durch die Bodenbearbeitung, Textur und den Anteil organischer Substanz beeinflusst. Auf Grund der Bodenbearbeitung der Plots beginnen die biogenen Makroporen zum großen Teil erst im Bereich der Pflugsohle. Wurzelkanäle des Oberbodens werden mit der Bodenbearbeitung zerstört und im Übergangsbereich zum Unterboden verschmiert. Nur von den Regenwürmern ist bekannt, dass sie nach der Bodenbearbeitung ihre Gänge wieder zügig öffnen und z.T. bis an die Bodenoberfläche führen. Im ungestörten Unterboden können sie für 50-100 Jahre erhalten bleiben [STEENHUIS ET AL. 1990]. Die geogenen Makroporen sind ebenfalls im Unterboden vertreten und können transportrelevant sein. So waren diese im Bt-Horizont bis 70 cm Tiefe durch die BB-Farbverteilung sichtbar. Die Entstehung der geogenen Makroporen ist weniger in der Aggregierung, sondern viel mehr in der mechanischen Beanspruchung zu sehen. Durch das Befahren der landwirtschaftlichen Nutzfläche mit schwerem Gerät oder bei zu hoher Bodenfeuchte wurden im strukturlabilen Schluffboden geogene Rissstrukturen geschaffen. Entlang dieser Rissstrukturen entstanden präferentielle Fließwege, die aber keine so große longitudinale Erstreckung wie Regenwurmgänge aufwiesen.

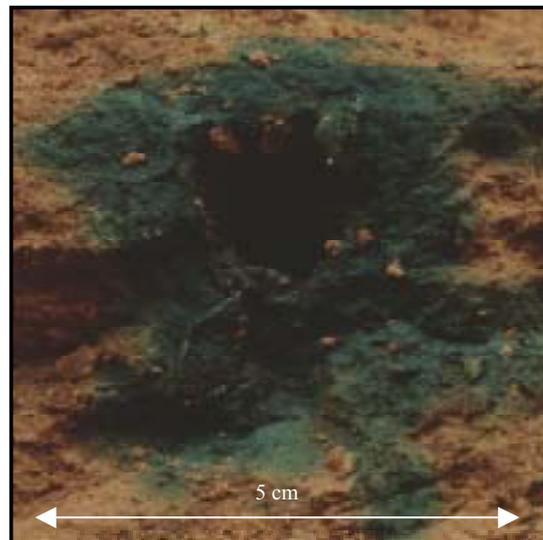
Die Anzahl an Makroporen auf einer bestimmten Fläche ist ein wesentlicher Anhaltspunkt für die Interpretation von präferentiellen Fließphänomenen. Insbesondere mit der zunehmenden Zahl an Regenwurmgingen nimmt die Anzahl effektiver präferentieller Fließwege zu. Auf den Plots lag im Unterboden die mittlere Makroporenzahl biogenen Ursprungs bei ca. 300-400 m<sup>-2</sup>, jedoch konnten nur <20 eindeutig als Regenwurmginge identifiziert werden. Dies entspricht einem Anteil an allen Makroporen von 2-4 %. Die Mehrzahl der Makroporen waren demnach die Wurzelkanäle der Zuckerrüben, die bis in maximal 120 cm Tiefe reichen. Die Mehrzahl dieser Gänge endete in 80-100 cm u. Gok, wobei einzelne Regenwurmginge bis in 180 cm Tiefe angetroffen

wurden. Die biogenen Makroporen besaßen eine konzentrische Form von ca. 0,5 bis 1,5 cm im Durchmesser (Abbildung 66). PETERSEN ET AL. [1997] zählten 200-500 m<sup>-2</sup> Regenwurmgänge, PÄTZOLD [1998] 130 m<sup>-2</sup> in einer Tiefe von 30 bis 60 cm und 80 m<sup>-2</sup> in 120 bis 150 cm Tiefe. Vergleichbare Durchmesser von 0,1 bis 1 cm wurden auch in anderen Studien ermittelt [STEENHUIS ET AL. 1990, GJETTERMANN ET AL. 1997, PETERSEN ET AL. 1997]. In der Parabraunerde wurden demnach weniger Regenwurmgänge, aber diese mit größerem Durchmesser und größerer Tiefenerstreckung bestimmt. Die Anzahl an Regenwurmhängen lässt sich auf die Bewirtschaftungsart und -intensität zurückführen, denn Flächen mit intensivem Ackerbau zeigen sehr viel kleinere Regenwurmpopulationen.

Wenn Regenwurmgänge und Rissstrukturen an der Grenze zwischen dem bearbeiteten Ap- und ungestörten Bt-Horizont beginnen und von BB angeströmt werden, fungieren sie als präferentielle Transportwege. Die Aufgrabung und Farbverteilung zeigte darüber hinaus, dass für den Transport in Tiefen >70 cm ausschließlich Regenwurmgänge transportrelevant waren. Die Regenwurmgänge waren immer durch eine konzentrische Farbverteilung mit 0,5 bis 2 cm Breite gekennzeichnet und erreichten punktuell Tiefen im C-Horizont von ca. 180 cm u. Gok (Abbildung 66). Aus den Färbungen ließ sich schließen, dass in keiner Versuchsvariante Wurzelkanäle der Zuckerrüben entscheidend beteiligt waren. Demnach nahmen nur einzelne präferentielle Fließwege des Unterbodens am schnellen Transport teil. Untersuchungen von z.B. BEVEN & GERMANN [1982], GHODRATI & JURY [1990], GIEWAT [1996], ZEHE [1999] und YASUDA ET AL. [2001] stützen diese Beobachtung.



**Abbildung 65: Pflughorizont auf Plot L<sub>p,0</sub> unmittelbar nach der Beregnung mit der Pflugsohle im Übergangsbereich zum ungestörten Unterboden (Bt-Horizont).**



**Abbildung 66: Gefärbter Regenwurmgang im Querschnitt auf Plot L<sub>g,0</sub> in 100 cm Tiefe unmittelbar nach der Beregnung.**

Da nur Regenwurmgänge als tiefreichende präferentielle Fließwege dienten und keine sichtbaren geometrischen Unterschiede zu den Wurzelkanälen bestanden (Durchmesser, Längserstreckung), sind dafür vermutlich die Makroporenöffnungen verantwortlich. Nur die Wurzelkanäle können durch die Pflugtätigkeit dauerhaft verschmiert werden, während Regenwürmer ihre Gänge bzw. Öffnungen nach der Bodenbearbeitung wieder herstellen. Makroporen mit gleicher Geometrie werden erst dadurch zu präferentiellen Transportwegen. Mit der Transportreichweite  $z_{max}$  alleine ist nicht zu klären, ob dieser Erklärungsansatz zutrifft. Dies ist darin begründet, dass einerseits die geogenen Makroporen schon in ca. 60-80 cm Tiefe endeten und daher in keinem Falle zu vergleichbaren  $z_{max}$  führen können und andererseits die Öffnungen der Makroporen nicht näher untersucht wurden.

Der Farbtracer färbte die Makroporen in ausgezeichneter Weise und ließ so Rückschlüsse auf transportaktive, d.h. mobile und immobile Bereiche zu. Aufgrund der Farbverteilung ließ sich der transportaktive Anteil abschätzen. Der aktiv am BB-Transport beteiligte Anteil des Unterbodens, berechnet auf Grundlage des Farbbedeckungsgrades für die einzelnen Probenahmetiefen, schwankte zwischen ca. 0,5 % und 20 % im Bt-Horizont und <0,5 und 2 % in den folgenden Horizonten (Abbildung 54, Abbildung 55, Appendix D). Dieser Anteil lag für die Varianten nach 90 d ( $L_{g,s}/L_{p,w}$ ) fast doppelt so hoch wie für die Situation unmittelbar nach der Applikation. Offensichtlich schlug sich die erneute Mobilisierung nicht nur in  $\mu_M$  und  $z_{max}$ , sondern auch im Farbbedeckungsgrad nieder. Vergleichbare Beobachtungen sind von z.B. BOOLTINK & BOUMA [1991], DE JONGE ET AL. [1998] und LÆGDSMAND ET AL. [1999] gemacht und interpretiert worden. Die Färbeversuche ergaben für den Oberboden 50 % [SCHMIDT 1996, YASUDA ET AL. 1996], 33 % (10 mm appliziert) [BOOLTINK & BOUMA 1991] oder ca. 10 % Farbbedeckung [BEVEN & GERMANN 1982]. Der aktive Makroporenanteil wurde auf 6 bis 14 % [JACOBSEN ET AL. 1997, LÆGDSMAND ET AL. 1999] und 0,5-5 % im Unterboden geschätzt [SCHMIDT 1996, JACOBSEN ET AL. 1997]. Das uneinheitliche Bild wurde durch weitere Untersuchungen auf trockenem Boden bestätigt: Der transportaktive Makroporenanteil umfasste nach Berechnungsintensitäten mit  $2,2 \text{ mm h}^{-1}$  0 %, mit  $3,6 \text{ mm h}^{-1}$  ca. 0,25 %, mit  $11,9 \text{ mm h}^{-1}$  ca. 0,44 % und mit  $21,9 \text{ mm h}^{-1}$  ca. 0,55 % [WHITE 1985]. Eine Ursache für die z.T. widersprüchlichen Farbbedeckungen und Anzahl gefärbter Regenwurmgänge ist mit der Art der Profilbeprobung verbunden. Wie GJETTERMANN ET AL. [1997] anmerkten, zeigten sich auf vertikalen Profilen Probleme mit der Kontinuität von Farbflächen. Einige Flächen und Regenwurmgänge verschwanden aus der vertikalen Schnittebene und traten nur teilweise wieder hervor. Mit Horizontalschnitten dagegen konnten Regenwurmgänge und gefärbte Flächen trotz der lateralen Schwankungen eindeutiger verfolgt werden (Appendix E – Digitale Bildanalyse der horizontalen Bodenausschnitte).

### 4.5.2 Starkregen

Eine Voraussetzung für den präferentiellen Fluss ist das Auftreten lokaler Wassersättigung durch Starkregenereignisse bzw. oberflächlichen Wasserstau. Mit steigender Beregnungs-/Infiltrationsintensität nimmt der präferentielle Fluss (transportaktiver Anteil) am Gesamttransport zu [BEVEN & GERMANN 1982, GHODRATI & JURY 1990, STEENHUIS ET AL. 1990, BROWN ET AL. 1995, PERILLO ET AL. 1998]. BEVEN & GERMANN [1982] beobachteten, dass nach sehr intensivem Niederschlag das Wasser nach ein bis zwei Tagen bis zum Lysimeterboden in 2,20 m Tiefe gelangte, hingegen langsam fließendes Wasser bis zu sechs Monate benötigte. Die auslösende Intensität wurde zwischen 1 und 10 mm h<sup>-1</sup> vermutet. BROWN ET AL. [1995] und JOHNSON ET AL. [1994, 1996] stellten auf tonreichen Böden unmittelbar nach einer IPU-Applikation bzw. nach Niederschlagsereignissen hohe  $C_{IPU}$  im Dränagewasser fest. Die hypothetischen Fließgeschwindigkeiten für Makroporenfluss variierten zwischen  $3,8 \cdot 10^{-14}$  in 20 µm großen und  $3,8 \cdot 10^{-6}$  m s<sup>-1</sup> in 2000 µm großen zylindrischen Poren [WHITE 1985].

Die Ergebnisse der Plotversuche decken sich mit dem Bild der Abhängigkeit zur Infiltrationsrate. Die höheren Beregnungsmengen/-intensitäten bzw. stärker verschlammten Plots zeigen durchgehend präferentielle Transportwege auf. Vom präferentiellen Transport waren sowohl die gelösten Substanzen als auch die Mikrosphären betroffen. Auf Plotversuchen von NATSCH ET AL. [1996] wurden fluoreszenzmarkierte Bakterien (Biokolloide) nach einer Beregnung mit 40 mm in 8 h noch in 150 cm Tiefe wiedergefunden. Auch hier wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass Starkregenereignisse und präferentieller Transport die Bakterien ähnlich verlagern wie den konservativen Tracer Br<sup>-</sup>. Der bevorzugte Ort der Mobilisierung und des Transportes von natürlichen Kolloiden sind die Makroporen [GOVINDARAJU ET AL. 1995, NIEHREN 1998, RYAN ET AL. 1998, LÆGDSMAND ET AL. 1999]. Bei hohen oder schwankenden Infiltrationsraten und in Abhängigkeit zu Starkregenereignissen wird die Mobilisierung von Kolloiden vor allem auf Scherstress zurückgeführt. Wenn Kolloide präferentiell ausgetragen werden, nimmt die Austragsmenge nicht linear mit der Niederschlagsintensität zu [JACOBSEN ET AL. 1997]. Nach Regenereignissen wurden bis zu 8 µm große Kolloide, bevorzugt Illit und Kaolinit, in Konzentrationen bis 1000 mg L<sup>-1</sup> durch Makroporen transportiert [MCDOWELL-BOYER ET AL. 1986]. Wasser-Luft-Grenzflächeneffekte an den benetzten Makroporenwänden können dafür ebenfalls von Bedeutung sein [LÆGDSMAND ET AL. 1999]. Luftführende Poren bzw. der Bodenwassergehalt spielen folglich für den Kolloidtransport eine wesentliche Rolle.

Die  $R_{eff}$  ist im gesamten Konzentrationsbereich eines Stoffes unabhängig von der Konzentration definiert, während nichtlinear sorbierende Stoffe konzentrationsabhängig retardieren. Die  $R_{eff}$  für die nichtlinear sorbierenden Substanzen BB und IPU sind daher nur unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen gültig. Wie die Sorptionsisotherme und der berechnete Retardationsfaktor zeigten, erhöht sich  $R_{eff}$  von BB mit einer Konzentrationsabnahme in der Bodenlösung. Die  $R_{eff}$  von BB gegenüber

$\text{Br}^-$  hat zur Folge, dass die Farbverteilung nur einen Teil der Fließwege veranschaulicht, die vom Wassertracer  $\text{Br}^-$  genommen wurden. Im Vergleich zu  $\text{Br}^-$  verdoppelte sich die  $R_{\text{eff}}$  über 90 d, so dass die Desorption und der erneute Transport von BB als gering eingeschätzt wurde (der Desorption folgte Sorption). Bevorzugte Orte der Mobilisierung waren die Bodenoberfläche und Makroporen. Intensive Niederschlagsereignisse desorbierten BB und führten zu einem Weitertransport in das Profil bzw. entlang der präferentiellen Fließwege. Die Desorption wird vor allem dort stattfinden, wo die Kontaktzeit des perkolierenden Wassers mit den Sorbenten ausreichend hoch ist. Der kinetische Effekt - BB wurde schneller transportiert als sorbiert - begründete die Farbverteilung bzw. geringe Mobilität von BB entlang der Makroporen. Auch für IPU und MS ergaben sich aus der Differenz der Konzentrationsverteilung zum ersten Probenahmezeitpunkt und nach 90 d Hinweise auf Desorptionsprozesse. Die angenommene Desorption aller gelösten und partikulären Substanzen ist für die Bodenoberfläche und die Makroporen anzunehmen.

Zusätzliche präferentielle Transportwege für die Tracer bzw. BB wurden durch Starkregenereignisse im Sommer (mittlere Niederschlagsintensität  $1,2 \text{ mm h}^{-1}$ , bis  $5 \text{ mm h}^{-1}$  bzw.  $27 \text{ mm d}^{-1}$ ) und gleichmäßiger verteilte Niederschläge im Winter (mittlere Niederschlagsintensität  $0,6 \text{ mm h}^{-1}$ , bis  $2 \text{ mm h}^{-1}$  bzw.  $7 \text{ mm d}^{-1}$ ) nicht erschlossen. Die Erschließung von präferentiellen Fließwegen ist also stark an die Überschreitung eines Schwellenwertes bei der ersten Infiltration gebunden. Dieser lag für die Plotversuche zwischen ca.  $1,7 \text{ mm h}^{-1}$  ( $10 \text{ mm}/6 \text{ h}$ ) und  $6,7 \text{ mm h}^{-1}$  ( $40 \text{ mm}/6 \text{ h}$ ). Die zweite Bedingung für das Auftreten von präferentielltem Fluss war der lokale Wasserstau: dies ergab sich aus der Verknüpfung von Punkten mit oberflächlichem Wasserstau mit großen Transporttiefen. Nur Plots, die eine lokale Überschreitung der Infiltrationskapazität aufwiesen, zeigten präferentiellen Austrag.

### 4.5.3 Pflugsohle

Die verdichtete Pflugsohle stellt einen ausgeprägten Übergangsbereich in den hydraulischen und bodenchemischen Eigenschaften dar. Die Pflugsohle zeigt erhebliche Unterschiede in der Lagerungsdichte, Struktur und den hydraulischen Leitfähigkeiten. Ab einer bestimmten Beregnungsintensität (hier:  $40 \text{ mm}/6 \text{ h}$ ) oder bei intensiven Niederschlagsereignissen stellte sich eine Stauwasserzone ein. Eine derartige hydraulische Störung begünstigt das Anströmen der durch die Pflugtätigkeit unterbrochenen Makroporen. Auf der verdichteten Pflugsohle wurden daher zeitweilig höhere Wassergehalte als darüber und darunter gelegen gemessen. Diese führten zu einem besonderen Fließverhalten, dokumentiert in einer lateralen Farbverteilung und das Anströmen der Makroporen (Abbildung 36 (Plot  $L_{p,0}$ ), Abbildung 65). Beispielsweise reichte auf Plot  $L_{p,0}$  unterhalb der lateralen Farbausbreitung ein gefärbter Regenwurmengang an der abge-

grabenen Profilstirn bis in 140 cm Tiefe. Auch die Ergebnisse der Bildanalyse zeigen, dass Farbverteilungen im Bereich der Pflugsohle in direktem Zusammenhang mit darunter liegenden gefärbten Regenwurmängen oder geogenen Rissstrukturen des Unterbodens standen. Weitere größere zusammenhängende Farbfelder oberhalb der Pflugsohle der Plots  $L_{g,s}$  und  $L_{p,0}$  wurden als Konvergenzzonen des Stofftransportes interpretiert. Die laterale Stoffausbreitung zu den Makroporen hin wirkt selbstverstärkend auf die weitere Verlagerung in den Unterboden [ROTH ET AL. 1991]. Dadurch wird präferentieller Fluss schon im teilgesättigten Boden ausgelöst [BEVEN & GERMANN 1982]. Umgekehrt verband sich die Stoffdivergenz mit einer rascheren Abnahme der Transportgeschwindigkeit. Feldversuche von GIEWAT [1996], SCHMIDT [1996] und GJETTERMANN ET AL. [1997] bestätigen die hydraulische Bedeutung der Pflugsohle für den präferentiellen Fluss.

#### 4.5.4 Übergang vom Makroporen- zum Matrixfluss

Am Ende der Regenwurmängen in 150 bis 170 cm Tiefe verteilte sich BB z.T. über einen Bereich, der das Ausmaß konzentrischer Farbverteilungen deutlich überstieg. Beispielsweise war BB am Ende des Regenwurmanges in ca. 170 cm Tiefe (Plot  $L_{g,s}/L_{p,w}$ ) lateral über fast  $30 \text{ cm}^2$  ausgebreitet und orientierte sich offensichtlich an der eingeregeltten Schlufffraktion des Lösses (Anisotropie). Die horizontalen Bruchflächen an Bodenproben bestätigten die Einregelung. Strukturelle Unterschiede, die mit Änderungen in den hydraulischen Eigenschaften einhergehen, werden dafür verantwortlich sein. Wenn Makroporen in ca. 1,0 bis 2,0 m enden und noch nicht der Kapillarsaum bzw. der wassergesättigte Bereich erreicht ist, ändern sich die hydraulischen Eigenschaften und der präferentielle Fluss geht in den Matrixfluss über. Auf Plot  $L_{g,0}$  nahm die Farbverteilung sogar in 100 cm Tiefe (Gesamttiefe 120 cm) noch an Breite und Intensität zu, was sich in einer  $C_{BB}$  von  $700 \text{ mg kg}^{-1}$  niederschlug ( $110 \text{ cm}$ :  $130 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Diese Verbreiterung verband sich mit dem Auffüllen der Gänge vom Gangende her und strukturellen/texturellen Besonderheiten zwischen den Horizonten. Im Ergebnis war die laterale Ausbreitung bzw. Matrixdiffusion in 100 cm Tiefe größer als in den darunter liegenden Tiefen. Konzentrische BB-Verteilungen im Querschnitt von Regenwurmängen sind wesentliches Indiz dafür (Abbildung 66).

Damit ist bei ausreichender Wasserzufuhr in einer Makropore zu erwarten, dass diese sich auffüllt und die gelösten und partikulären Substanzen in die umgebende Matrix diffundieren [STEENHUIS ET AL. 1990, GISH ET AL. 1991, NATSCH ET AL. 1996, SCHMIDT 1996]. Farb- bzw. Stoffakkumulation im C-Horizont sind deshalb auf strukturelle und textuelle Änderungen zurückgeführt worden [GHODRATI & JURY 1992].

Farbringe entlang der Regenwurmgänge nehmen in Abhängigkeit zur Wasserzufuhr und Dauer der Makroporenfüllung, d.h. Dauer der lateralen Ausbreitung bzw. Matrixdiffusion, an Breite zu. SCHMIDT [1996] zeigte mittels Färbeversuchen, dass die konzentrische Matrixdiffusion entlang der Makroporen bis zu ca. 3 cm Breite erreicht. Die Folge ist eine ausgeprägte konzentrische Verteilung der unterschiedlichen gelösten Substanzen, die damit einen Pool für Desorptionsprozesse darstellen [LARSSON 1999]. Auch MS diffundieren in die angrenzende Matrix. NATSCH ET AL. [1996] fanden entlang von gefärbten Makroporen im Mittel  $5,9 \cdot 10^6$  (Brache) und  $2,5 \cdot 10^6$  (Weizenanbau) Bakterien je g TS-Boden. Da die Bakterienverteilung im vertikalen Profil vergleichbar mit dem  $\text{Br}^-$ - und BB-Verteilungsmuster war, wurde dies als Matrixdiffusion interpretiert. Werden Proben konzentrisch um Makroporen herum entnommen, sind IPU und  $\text{Br}^-$  immer in den gefärbten Bereichen gefunden und darüber die  $z_{max}$  erfasst worden [SCHMIDT 1996, PÄTZOLD 1998]. Konzentrationsspitzen von IPU entlang gefärbter Makroporen wurden nur mit einer empfindlicheren Analytik oder höheren Ausgangskonzentrationen (z.B. SCHMIDT [1996]:  $500 \text{ mg m}^{-2}$  IPU) erfasst. Unterhalb des Oberbodens sind daher  $C_{IPU}$  auch auf den Plots mit hoher Beregnungsmenge zu erwarten.

Bei erneutem präferentiellen Fluss durch die gefärbten Makroporen kann von einer chemischen Desorption der gelösten Substanzen und Mobilisierung der MS durch Scherkräfte ausgegangen werden. Diese Gründe führten dazu, dass nach 90 d nur entlang der präferentiellen Fließwege die  $z_{max}$  bedeutend zunahm. Der  $\mu_M$  hatte sich zwar gleichfalls verändert, doch die vorausseilende Front gelangte um ein vielfaches weiter. Damit wurde die potentielle Sorptionskapazität des Bodens, ausgedrückt in der  $\text{KAK}_{\text{eff}}$ , nicht ausgenutzt.

#### 4.5.5 Stoffunspezifisches Transportverhalten

Präferentieller Transport durch Makroporen bedeutet, dass unterschiedlich reaktive gelöste und partikuläre Stoffe unabhängig von ihren physikochemischen Eigenschaften mit der Geschwindigkeit des perkolierenden Wassers verlagert werden können [ANDREINI & STEENHUIS 1990, ADERHOLD & NORDMEYER 1993]. Die präferentiellen Fließvorgänge sind auf Grund kurzer Kontaktzeiten mit einer geringen Ad- und Desorption verbunden. Sobald der Durchtritt in den ungestörten Unterboden erfolgt, nimmt also der biologische Abbau und die chemische Sorption im Mittel ab und der präferentielle Transportanteil zu [WORALL ET AL. 1997]. Im Bereich der Regenwurmgänge wurden gegenläufige Vorgänge beschrieben. Die Hydrophobizität der Oberflächen und die kurze Kontaktzeit zum Transportmedium ist Gegenpart zur potentiellen chemischen Sorptionsfähigkeit.

Aus der Gegenüberstellung der  $z_{max}$  wurden nur geringe Unterschiede zwischen den applizierten Substanzen festgestellt (Tabelle 18). Direkt nach der Applikation sind bis auf  $Br^-$  alle Substanzen fast gleich tief transportiert worden -  $Br^-$  war jeweils voraus-eilend [STEENHUIS ET AL. 1990]. Die  $z_{max}$  waren vor allem nach einer Applikation von 40 mm mit präferentiellen Transportwegen gleichzusetzen. Ob die  $z_{max}$  nach 10 mm ebenfalls als solche beschrieben werden könnten, war nicht zu klären. Nach 90 d hatte sich das Bild weiter gefestigt. Auf Flächen mit 10 mm Beregnung wurden geringe Veränderungen festgestellt, jedoch große auf denen mit 40 mm. Dies galt gleichfalls für  $C_{Br^-}$  nach dem Witterungseinfluss über 90 d und den anschließend detektierten  $z_{max}$ . Die nach der Applikation im Vergleich zur Wintervariante höheren  $z_{max}$  im Frühjahr/Sommer sind, basierend auf Ergebnissen von z.B. ANDERSON & BOUMA [1977], mit der geringeren Bodenbearbeitung interpretiert worden. Durch die flachgründigere Bodenbearbeitung reichen Makroporen dichter an die Bodenoberfläche und werden durch Konvergenzzonen bevorzugt angeströmt. Der konservative Tracer  $Br^-$  zeigt für die einzelnen Säulen unterschiedlich starke Streuungen in  $z_{max}$  und war insgesamt homogener transportiert als die anderen Substanzen (Abbildung 46 und Abbildung 81). ALLAIRE-LEUNG ET AL. [2000] schlossen für  $Br^-$ , dass die Tortuosität und Kontinuität von Makroporen keinen messbaren Einfluss auf den Transport hatten, doch eine mobile und immobile Phase mit Konzentrationsgradienten bestand.

Tabelle 18: Maximale Transportdistanz  $z_{max}$  für alle ausgewerteten Substanzen bzw. Plots.

Maximale Transportdistanz $z_{max}$ u. Gok [cm]	15 cm Grubbern (Frühjahr/Sommer 2000)				30 cm Pflügen, 15 cm Grubbern (Herbst/Winter 2000/2001)			
	$S_{g,0}$	$S_{g,s}$	$L_{g,0}$	$L_{g,s}$	$S_{p,w}$		$L_{p,0}$	$L_{p,w}$
					12 mm	112 mm		
<b>Bromid</b>	55	105	>110	>170	33	>120	>110	175
<b>Brilliant Blue FCF</b>	23	17	120	165	23	27	85	170
<b>1 <math>\mu</math>m MS</b>	17	23	105	>120	-	-	85	170
<b>10 <math>\mu</math>m MS</b>	17	23	95	115	-	-	65	170
<b>IPU</b>	13	23	13	- <sup>a</sup>	-	-	-	-

<sup>a</sup> Die nicht ausgewerteten Plots wurden mit einem „-“ gekennzeichnet.

Für die Plots  $S_{p,w}$  und  $L_{p,w}$  liegen für jede Probe die gemessenen  $C_{BB}$  und  $C_{Br^-}$  vor. Diese Messwerte wurden gegeneinander aufgetragen (Abbildung 67, (a.)). Wie daraus deutlich wird, ist der Zusammenhang zueinander erst nach einer tiefenabhängigen Korrelationsrechnung sichtbar (Abbildung 67, (b.)). Für jede Probenahmetiefe (100 bis 150 cm Tiefe zusammengefasst) wurde der Korrelationskoeffizient  $r$  berechnet und tiefen-skaliert aufgetragen. Mit zunehmender Tiefe steigt  $r$  zwischen den  $C_{BB}$  und  $C_{Br^-}$  an. Anschließend ist eine lineare Regression und das dazugehörige  $r$  berechnet worden.

In vergleichbarer Art ist für die  $C_{MS}$  auf Plot  $L_{p,0}$  vorgegangen worden (Abbildung 67, (c.),(d.)). Einziger Unterschied war, dass für die gemessenen  $C_{MS}$  die  $C'_{BB}$  geschätzt wurden. Für den Vergleich wurden um die MS-Probenahmepunkte Radien von 2 Pixel definiert. Ebenfalls nach der tiefenabhängigen Korrelation ergab sich zwischen  $C'_{BB}$  und  $C_{MS}$  ein deutlicher linearer Zusammenhang. Für beide Substanzen wurden in der größten Tiefe immer die engsten Korrelationen berechnet. Die Auftretenswahrscheinlichkeit von MS ist eine Funktion ( $p(C_{MS}) = f(C_{BB})$ ). Dabei wurde die Tiefe 0 cm nicht berücksichtigt. Die mechanische Filtration an der Bodenoberfläche verursacht ein im Verhältnis zu BB vollständig anderes Transportverhalten, wodurch die Konzentrationen beider Substanzen keine Korrelation zueinander aufweisen (Abbildung 67, c.). Beide Regressionen ergeben eine andere Steigung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die  $r$  von  $C_{BB}/C_{Br}$  an der Bodenoberfläche und den darunter folgenden Tiefen jeweils höher liegen als zwischen  $C_{MS}/C'_{BB}$ . Auch damit werden die unterschiedlichen Transportprozesse betont.

Die Abbildung 67 b.) und d.) verdeutlichen, dass die Konzentrationen aus einer bestimmten Tiefe für zwei chemisch verschiedene Substanzen miteinander korrelieren. Mit zunehmender Transporttiefe wird der Korrelationskoeffizient enger. Dieser Zusammenhang ist aus a.) und c.) nicht sichtbar, da die Tiefendimension unberücksichtigt blieb. Stoffliche Eigenschaften, wie sorbierend/nicht-sorbierend und gelöst/partikulär, verlieren mit der Tiefe an Transportrelevanz. Dabei bewährte sich die digitale Bildanalyse zur Schätzung von  $C'_{BB}$  in den MS-Probenahmepunkten jeder Tiefe. Die flächendeckenden Ergebnisse der BB-Bildanalyse wurden demnach auch erfolgreich zur Konzentrationsschätzung in Probenahmepunkten anderer Substanzen eingesetzt. Einen vergleichbaren Zusammenhang zwischen der Farbverteilung und einer anderen Substanz (Fungizid) bestätigten Ergebnisse von DE JONGE ET AL. [1998]. Vom total extrahierten Prochloraz fanden sich ca. 70-80 % in gefärbten Bereichen.

Die chemischen Stoffeigenschaften waren für die präferentiellen Transportprozesse von untergeordneter Bedeutung. In den Fließpfaden konnten letztlich alle aufgebrachten Substanzen in größere Tiefe transportiert werden. Dies ist allenfalls eine Frage der Höhe der ersten Nettoinfiltrationsrate nach der Applikation. Die große Relevanz des ersten Niederschlags-/Beregnungsereignisses nach der Applikation für den präferentiellen Transport wurde auch von GISH ET AL. [1991] erwähnt. Wiederum bestätigt wurde, dass die gelösten Substanzen unabhängig von den in Batch-Versuchen bestimmten Sorptionseigenschaften gleichartig präferentiell ausgetragen wurden. Mit den Ergebnissen der Plotversuche wurden aber GHODRATI & JURY [1992] widerlegt, dass partikuläre Substanzen nicht präferentiell verlagert werden.

Die umweltrelevante Bedeutung des präferentiellen Transports ergibt sich aber nicht nur aus dem stoffunspezifischen Verlagerungsverhalten, sondern auch aus dem Anteil bzw. der Fracht in präferentiellen Fließwegen. Unter der Annahme eines Regenwurmanges von 1 cm Durchmesser, 90 cm Länge (ab Pflugsohle bis 120 cm Tiefe) und 0,5 bzw. 2 cm breiter Farbringe mit  $C'_{BB}$  von 0,4 mg/kg, wurden ca. 85 bis 680 mg

BB präferentiell ausgetragen. Normiert auf die Wiederfindung von 64 % auf Plot  $L_{g,0}$ , die aus der digitalen Bildanalyse resultierte, sind dies zwischen 0,07 und 0,5 % des applizierten BB. Die  $C'_{BB}/C''_{BB}$  am Profilende der Regenwurmgänge stimmten mit den gemessenen  $C_{BB}$  von ca.  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  bis  $>700 \text{ mg kg}^{-1}$  gut überein, so dass die geschätzten Konzentrationen mit einer großen Verlässlichkeit verbunden sind. Die methodischen Limitierungen (Probenvolumen, Sensitivität) der eingesetzten IPU-Analyse erlauben aber keine derartigen Aussagen zum präferentiellen Austrag von IPU. JOHNSON ET AL. [1996] schlossen aus den Ergebnissen einer Feldstudie auf tonigem Lehm, dass maximal 0,7 % von IPU über präferentiellen Transport bzw. angeströmte Dränagen ausgetragen wurden und auch durch eine Applikation nach guter landwirtschaftlicher Praxis der Austrag an sich nicht unterbunden werden kann.

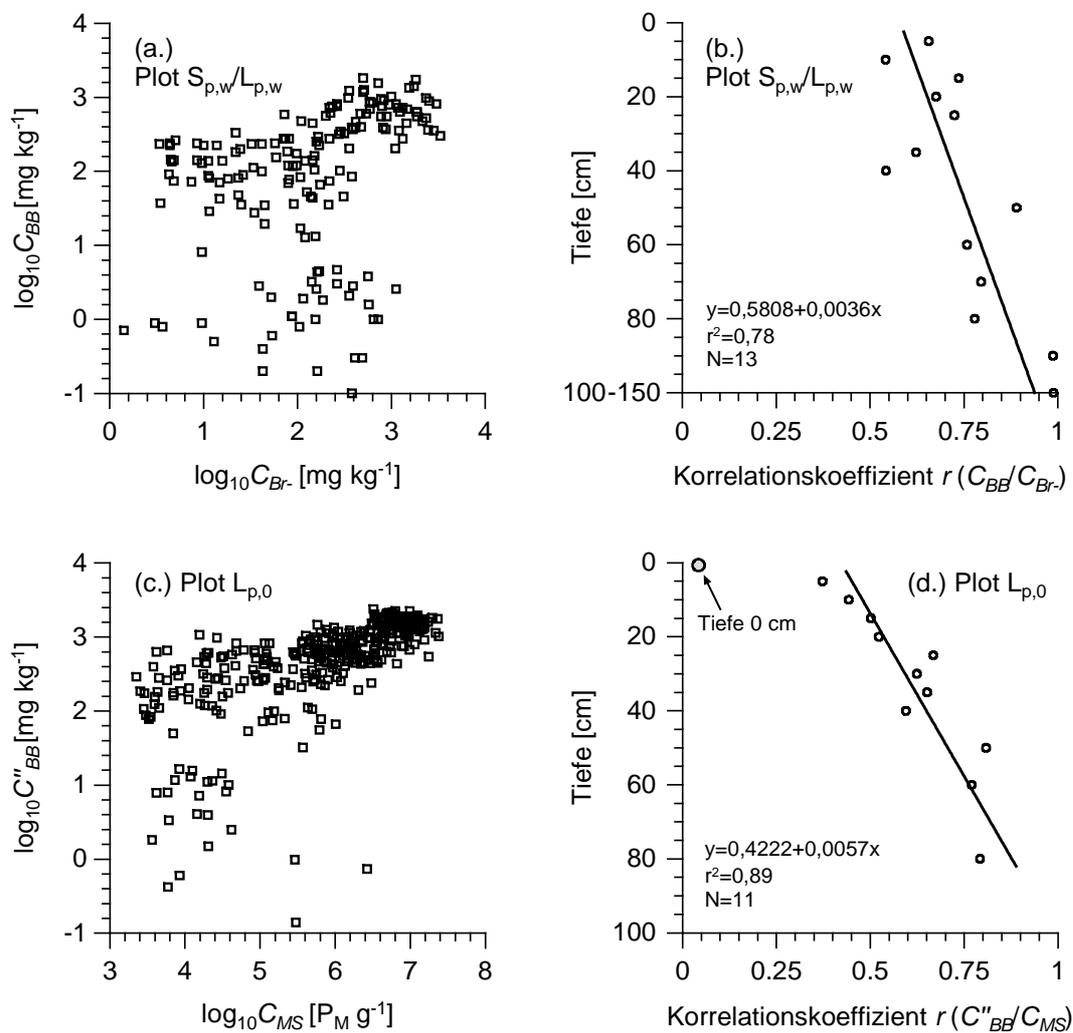


Abbildung 67: Für die Plots  $S_{p,w}/L_{p,w}$  sind gemessene  $\log_{10} C_{Br-}$  vs.  $\log_{10} C_{BB}$  insgesamt (a.) und mit dem tiefenspezifischen Korrelationskoeffizienten (b.) dargestellt. Für Plot  $L_{p,0}$  sind die gemessenen  $\log_{10} C_{MS}$  und geschätzten  $\log_{10} C'_{BB}$  entsprechend gegenübergestellt (c., d.).

Die Befunde von mittel bis stark sorbierenden PSM im Drän- und Grundwasser [JOHNSON ET AL. 1996] sind möglicherweise auf die partikelgebundene Phase zurückzuführen und erklären die z.T. sich widersprechenden Ergebnisse aus Transportversuchen. Die partikelgebundene Phase - z.B. an organischen oder mineralischen Kolloiden - wird deshalb zunehmend als Erklärungsmöglichkeit für stark wie auch geringer sorbierende Substanzen herangezogen [GHODRATI & JURY 1992, BECK ET AL. 1995, WORALL ET AL. 1997, ZEHE 1999]. Die hohen Austragskonzentrationen und Frachten sowie geringe Retardation für IPU wurden von ZEHE [1999] über den partikelgebundenen Transport erklärt. Bekannt ist, dass selbst relativ geringe Mengen an Kolloiden in der Bodenlösung (ca.  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , gelöste Stoffe bis  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) als Carrier eine bedeutende Rolle einnehmen [ATTEIA & KOZEL 1997]. Carrier können gleichfalls Bakterien oder andere Biokolloide sein [LAWRENCE & HENDRY 1996]. Dabei werden Stoffe mit einer Löslichkeit von  $>2 \text{ mg L}^{-1}$  (z.B. IPU  $70 \text{ mg L}^{-1}$ ) bevorzugt in gelöster,  $<2 \text{ mg L}^{-1}$  (z.B. Pendimethalin  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) in adsorbierter Form transportiert [BÄRLUND 1998]. In Studien mit z.B. Atrazin umfasste der partikelgebundene Transport zwischen 4,9 und 30 % [SPRAGUE ET AL. 2000]. Besonders Stoffe, die eine starke, irreversible Wechselwirkung mit Kolloiden zeigen, wurden bevorzugt mobilisiert. Die partikelgebundenen Substanzen können dabei bioverfügbar bleiben. CUMBIE & MCKAY [1999] setzten in Säulenversuchen unterschiedlich große MS ( $0,05$  bis  $4,25 \mu\text{m}$ ) und  $\text{Br}^-$  ein. Für beide Tracer lag die präferentielle Austragsmenge bei ca. 1 %. Das präferentielle Transportverhalten der MS lässt erwarten, dass auch MS mit eingebundenen Herbiziden (z.B. Dicamba) oder der partikuläre Anteil in formulierten Herbiziden bevorzugt verlagert werden können [TEFFT & FRIEND 1993]. Somit kann sich mit präferentiell verlagerten, formulierten Herbiziden eine Umweltproblematik verbinden, wenn aus den MS allmählich die Wirkstoffe freigesetzt („controlled release“) oder die Herbizidpartikel aufgelöst werden.

Die Verlagerung von PSM ist also in erster Linie nicht auf die Stoffeigenschaften zurückzuführen, sondern sehr viel stärker abhängig von der Ausbringungsmenge, Niederschlagsintensität und von bodenphysikalischen Parametern. Damit würden im Labor gewonnene Ad- und Desorptionsversuche nur für die chemische Seite der Substanzen eine brauchbare analytische Methode darstellen [LARSSON 1999]. Für die mechanische Desorption sind derzeit nur ungestörte Säulen- und Lysimeterversuche etabliert. Inwiefern dieser Mechanismus für die sorbierten Substanzen von Relevanz ist - auch als partikelgebundener Transport - ist derzeit nicht abzuschätzen. Die MS-Verlagerung sollte aber erstes Indiz für diesen mechanisch wirksamen Desorptionsvorgang sein und bei reaktiven Stoffen berücksichtigt werden. Die Plotergebnisse bestätigen, dass der partikuläre bzw. partikelgebundene Transport in Verbindung mit präferentiellen Fließwegen ein bedeutendes Transportphänomen darstellt, welches in seiner Relevanz für Kontaminationen des Grund- und Oberflächenwasser bisher unzureichend verstanden ist.

Unterschiede und Besonderheiten im Transportverhalten von gelösten und kolloidalen Substanzen zeigen auf Grund unterschiedlicher Versuchsansätze und Skalen z.T.

Widersprüche. In den Untersuchungen, die der Erfassung des Transportverhaltens mineralischer Kolloide dienen, ist die Homogenität der stofflichen Eigenschaften selten gegeben und der Mobilisierungsort konnte nicht genau bestimmt werden [GOVINDARAJU ET AL. 1995, JACOBSEN ET AL. 1997, 1998, KRETZSCHMAR & STICHER 1998, LÆGDSMAND ET AL. 1999]. Die Ergebnisse aus Säulenversuchen sind vor allem mit methodischen Schwächen (z.B. Art des porösen Mediums, Wiederfindung) verbunden und deshalb kaum auf eine Feldsituation zu übertragen [MCDOWELL-BOYER ET AL. 1986]. Daher sind partikuläre Tracer mit eindeutigen Stoffeigenschaften, wie sie die funktionalisierten MS aufweisen, zur Erfassung des Kolloidtransportes notwendig [KRETZSCHMAR ET AL. 1999].

Die Ergebnisse für sämtliche Substanzen bzw. aus allen Plotversuchen deuten darauf hin, dass präferentielle Transportwege nur mit hohen Beregnungsintensitäten erschlossen werden und die geringe Bearbeitungstiefe (nur Grubbern) die präferentiellen Fließwege besser erschließen halfen. Für den Massentransport wurde ein gegenteiliges Verhalten beobachtet: Die tiefgründigere Bearbeitung führt zu einem tieferen  $\mu_M$ , d.h. einer geringeren Retardation. Dennoch besteht eine Korrelation zwischen beiden Merkmalen. Der substanzunspezifische präferentielle Austrag wurde auch in anderen Versuchen mit reaktiven gelösten und partikulären Stoffen (z.B. IPU, Bakterien) bestätigt [ADERHOLD & NORDMEYER 1993, NATSCH ET AL. 1996, SCHMIDT 1996, PÄTZOLD 1998, PERILLO ET AL. 1998, MEYER-WINDEL 1999]. Dafür wird meistens die fehlende Gleichgewichtseinstellung während des präferentiellen Transportes herangezogen. Die physikochemischen Eigenschaften, besonders das Sorptionsverhalten, führen letztlich zu den Unterschieden in den Austragsmengen [LARSSON 1999]. Die fast identischen  $z_{max}$  unmittelbar nach der Applikation für alle Substanzen stehen im Gegensatz zu den beschriebenen, unterschiedlichen  $R_{eff}$ . Darin wird deutlich, dass die Berechnung auf einem Vergleich der Massenschwerpunkte  $\mu_M$  beruht und damit der präferentielle Austrag (Tailing) in keinem Falle ausreichend gewichtet wird. Um präferentiellen Transport zu beschreiben, ist die  $R_{eff}$  demnach keine geeignete Größe (denn es besteht ein Zusammenhang zwischen  $z_{max}$  und  $\mu_M$ ). Präferentieller Transport impliziert a priori keine oder nur eine unbedeutende Retardation.

## 5 Schlussfolgerungen

Aus den Transportversuchen ergaben sich folgende Schlussfolgerungen:

1. Präferentieller Fluss bzw. Transport ist an zwei Voraussetzungen gebunden:
  - Das erste Beregnungsereignis nach der Applikation muss einen Schwellenwert bei der Infiltrationsrate überschreiten, der zwischen  $>1,7 \text{ mm h}^{-1}$  und  $<6,7 \text{ mm h}^{-1}$  liegt.
  - Lokal muss Wasserstau an der Bodenoberfläche vorliegen, d.h. die Infiltrationskapazität überschritten werden.
2. Je geringer die Bodenbearbeitungstiefe bzw. Homogenisierung, desto größer sind für alle Tracer (gelöst, partikulär) direkt nach der Beregnung der präferentielle Transport bzw. die maximale Transportdistanz und desto kleiner ist der Massentransport. Unterschiedliche Konnektivitäten der Makroporen und hydraulische Bedingungen (gesättigte Wasserleitfähigkeit, Lagerungsdichte) sind dafür verantwortlich.
3. Während der Versuchsdauer von 90 Tagen wurden weder durch kurze sommerliche Starkregenereignisse ( $2\text{-}5 \text{ mm h}^{-1}$  bzw.  $10\text{-}27 \text{ mm d}^{-1}$ ) noch durch gleichmäßig verteilte Niederschläge im Winter ( $<2 \text{ mm h}^{-1}$  bzw.  $<7 \text{ mm d}^{-1}$ ) neue präferentielle Fließwege erschlossen. Die maximale Transportdistanz ist ausschließlich innerhalb bestehender präferentieller Fließwege erhöht worden. Für die Sommervariante wurde stärkerer Massentransport als im Winter beobachtet.
4. Präferentieller Transport durch Makroporen bedeutet, dass alle Tracer (Bromid, Brilliant Blue und 1 und  $10 \mu\text{m}$  große Mikrosphären) unabhängig von ihren physikochemischen Eigenschaften verlagert werden. Dies wird aus folgenden Beobachtungen geschlossen:
  - Für sämtliche Tracer wurden fast identische maximale Transportdistanzen bestimmt. Kurze Kontaktzeiten mit der Matrix führten während des Makroporenflusses zu einer geringen Adsorption. Daher waren das 1. Moment und die effektive Retardation zur Beschreibung des präferentiellen Transportes ungeeignet, durchaus aber das 2. zentrale Moment.
  - Mit der Transporttiefe nahm der Korrelationskoeffizient für die Beziehung zwischen allen Tracern zu, d.h. stoffliche Eigenschaften - sorbierend/nicht-sorbierend, gelöst/partikulär - verloren mit der Transporttiefe an Relevanz.
5. Alle Substanzen wurden über die Versuchsdauer desorbiert. Wie die Verteilungen von Brilliant Blue und den Mikrosphären zeigten, waren die bevorzugten Orte der Mobilisierung die Bodenoberfläche und präferentielle Fließwege. Mit der Desorption wurde eine Änderung im Massenschwerpunkt und der maximalen Transportdistanz erzielt (vgl. 3.).
6. Die Pflugsohle begünstigt den präferentiellen Fluss in den Unterboden durch:
  - Lokale Wassersättigung im hydraulischem Übergangsbereich, so dass der Transport schon im teilgesättigten Boden ausgelöst wird. Laterale Farbverteilungen und temporäres Stauwasser auf der Pflugsohle bestätigen dies.

- Regenwurmgänge, deren Öffnungen nach der Bodenbearbeitung wieder hergestellt wurden. Die biogene Erneuerung führte dazu, dass nur einzelne Regenwurmgänge, aber keine Wurzelkanäle beteiligt waren.
7. Eine hohe Beregnungs- oder Niederschlagsintensität zerstört lokal die oberflächliche Aggregatstruktur bzw. verschlämmt die Bodenoberfläche, so dass ein heterogener Oberflächenfluss zu den Senken und eine heterogene Infiltration folgen.
  8. Der Massenschwerpunkt von Bromid korreliert in den Probenahmesäulen mit der maximalen Transportdistanz und ergibt ein nahezu konstantes Verhältnis von ca. 0,2. Mit dieser Kenntnis lässt sich die maximale Transportdistanz vorhersagen.
  9. Die verwendeten Modelle und die Momentenanalyse beschreiben den Massentransport gut. Die zu Grunde gelegten Annahmen sind aber ungeeignet, das präferentielle Transportverhalten zu beschreiben. Dies zeigten die Unterschiede zwischen den Konzentrationsprofilen und Kurvenanpassungen für Bromid.
  10. Die digitale Bildanalyse ist erfolgreich zur Generierung von Brilliant Blue-Konzentrationsverteilungen und der Beschreibung makromorphologischer Strukturen eingesetzt worden. Die photometrisch bestimmten Konzentrationen wurden auf zwei Plots mit dem Farbspektrum der digitalisierten Farbverteilungsbilder korreliert und die Polynome 2. Ordnung für den Ober- und Unterboden auf vier weiteren Plots angewendet. Die vergleichbaren Konzentrationsänderungen und Momente der Plotflächen sowie gemittelten 15 Probenahmesäulen waren in einer repräsentativen Beprobung begründet. Die Identifizierung der transportrelevanten Makroporen war nur mit Brilliant Blue möglich. Neue Transportinformationen wurden mit der Schätzung von BB-Gehalten für die MS- und Br<sup>-</sup>-Probenahmepunkte abgeleitet.
  11. Die 1 und 10 µm großen, funktionalisierten Mikrosphären wurden erstmals auf ungestörtem, ungesättigtem Boden eingesetzt. Diese haben sich auf Grund definierter Eigenschaften zur Beschreibung des kolloidalen Transportes außerordentlich gut bewährt. Die entwickelte Detektionsmethode mittels Fluoreszenz-Mikroskopie und digitaler Bildanalyse war die sensitivste aller eingesetzten (über sieben Größenordnungen) und erlaubte eine automatisierte Quantifizierung. Die zweite Methode zur fotografischen Erfassung von Mikrosphären in ungestörter Lagerung wurde erfolgreich getestet. Die besonderen Transportcharakteristika sind:
    - Ein bedeutender Anteil wurde an der Bodenoberfläche mechanisch filtrierte. Die durchgehend höchsten Konzentrationen und hohen Variationskoeffizienten an der Bodenoberfläche wie auch die geringe Korrelation zwischen  $C_{MS}/C_{BB}$  waren eindeutige Indizien.
    - Die Mobilisierung erfolgte nur auf strukturierten Bodenoberflächen, aber nicht auf verschlammten. Die transportrelevanten Porengrößen für die Verlagerung waren durch den Niederschlag weitgehend zerstört worden.
    - Die präferentielle Verlagerung ist auf eine elektrostatische Abstoßung zwischen anionischen MS und Porenwand (Exklusionseffekt) und den Wasser-Luft-Grenzflächeneffekt zurückzuführen.
    - Der Druck des Wasserflusses ermöglichte eine mechanische Desorption.

## 6 Zusammenfassung

Der Stofftransport aus dem Oberboden strukturierter Böden in Grund- und Oberflächenwasser ist mit einer räumlichen und zeitlichen Heterogenität hydraulischer Eigenschaften des Bodens sowie der Infiltrationsrate verbunden. Diese Heterogenität führt zu Bereichen mit einer relativ mobilen und immobilen Wasserbewegung. Daher können umweltrelevante Stoffe nicht nur chromatographisch, sondern unter bestimmten Bedingungen auch präferentiell in den Makroporen transportiert werden. Genauso wie gelöste Substanzen werden auch Kolloide präferentiell verlagert. Diese Kolloide bzw. der kolloidale Transport können stark sorbierende Substanzen (z.B. Pflanzenschutzmittel, Schwermetalle) partikelgebunden in ihrer Mobilität und Transportreichweite begünstigen (Co-Transport). Die relevanten Randbedingungen und Prozesse des präferentiellen Transports von gelösten und kolloidalen Substanzen werden gegenwärtig unzureichend verstanden. Da nicht zuletzt zur Beschreibung des kolloidalen Transports auf einer feldnahen Skala nur wenige Untersuchungsmethoden etabliert sind, bestehen deutliche Defizite im Verständnis der Transportprozesse und -phänomene von Kolloiden.

Auf einer ackerbaulich genutzten Typischen Parabraunerde aus Löss sind acht Multitracingversuche auf Plotskala (je 2 m<sup>2</sup>) durchgeführt worden, mit denen der Einfluss von drei Randbedingungen auf den gelösten und partikulären Transport im Allgemeinen und präferentiellen Transport im Speziellen untersucht wurde. Berücksichtigt wurden 1.) die Bodenbearbeitungstiefe (15 cm Grubbern; 30 cm Pflügen/15 cm Grubbern), 2.) die Beregnungsintensität (10 mm/6 Stunden; 40 mm/6 Stunden) und 3.) der Einfluss der natürlichen Infiltration (1 Tag; 90 Tage). Der gleichzeitige Einsatz gelöster und partikulärer Substanzen (Multitracing) zielte auf die Identifizierung und vergleichende Beschreibung von Transportprozessen und substanzspezifischen sowie -übergreifenden Transportphänomenen. Für die Simulation des partikulären Transports wurden erstmals Mikrosphären (synthetische Polymere) auf feldnaher Skala eingesetzt. Das Vorhaben ist in das Projekt „Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel unter schluffigen Böden“ des Umweltbundesamtes eingebunden.

Der Wassertracer Kaliumbromid (Br<sup>-</sup>) und das Herbizid Isoproturon (IPU) wurden mit der Hand appliziert (2 mm), der Farbtracer Brilliant Blue (BB) und 1 und 10 µm große, fluoreszierende, funktionalisierte Mikrosphären (MS) mittels Sprinkler in zwei Intensitäten nachberegnet. Messkästen wurden in den Boden eingepresst und darin TDR-Sonden und Tensiometer horizontal installiert. Ein Wetterturm zeichnete den Witterungsverlauf auf. Vier Plots (zwei aus jeder Bearbeitungsvariante) wurden unmittelbar nach der Beregnung aufgegraben; vier weitere waren über 90 Tage Versuchsdauer der Witterung ausgesetzt. Die Plots wurden bis zur Pflugsohle alle 5 cm und darunter in Abständen von 10 cm auf jeweils 1 m<sup>2</sup> Fläche horizontal präpariert und fotografiert. Aus jeder Tiefe wurden substanzspezifisch Bodenproben zur Analyse bodenchemischer und -physikalischer Parameter entnommen. Mit einem Raster wurden den Probenahmepunkten Koordinaten zugeordnet.

Für  $\text{Br}^-$  und IPU wurden systematisch pro Tiefenstufe 15 Bodenproben entnommen und durch drei selektive Proben entlang gefärbter Strukturen ergänzt. Die Quantifizierung von  $\text{Br}^-$  erfolgte mittels Ionenchromatografie, IPU mittels HPLC-UV. Die Konzentrationsprofile von Bromid wurden mit verschiedenen Modellansätzen gefittet und die Transportparameter berechnet. Die Probenmenge für die IPU-Analyse (50 g Boden) führte zur geringsten Sensitivität, so dass kleinräumige Konzentrationen nicht detektierbar waren. Für die physikochemisch charakterisierten MS mit den eingebundenen Fluoreszenzfarbstoffen Sulforhodamin B (1  $\mu\text{m}$ ) und Oxazin 170 (10  $\mu\text{m}$ ) wurde eine Quantifizierungsmethode für Bodenproben mittels Fluoreszenz-Mikroskopie und digitaler Bildanalyse aufgebaut und für 50 Proben je Tiefe angewendet. Diese Methode führte zur höchsten Sensitivität aller Tracer. Für eine zweite Methode - basierend auf einer fotografischen Erfassung der Fluoreszenzintensität von ungestört gelagerten MS - wurden erste Versuche durchgeführt. In selektiv entnommenen Proben von gefärbten und ungefärbten Bereichen wurde die BB-Konzentration photometrisch gemessen. Ein Teil dieser Proben wurde auch ionenchromatografisch auf  $\text{Br}^-$  untersucht. Die Fotos der Farbverteilungen wurden digitalisiert und die Beleuchtungsinhomogenitäten korrigiert. Zwischen den punktuell gemessenen BB-Konzentrationen und RGB-Farbwerten wurden Polynome 2. Ordnung für den Ober- und Unterboden aufgestellt und auf vier weitere Plots übertragen. Als Ergebnis lag für jede Tiefe eine hochaufgelöste zweidimensionale Konzentrationsverteilung mit dem Farbdeckungsgrad und Gesamtgehalt vor. Darüber hinaus wurden BB-Gehalte für die MS- und  $\text{Br}^-$ -Probenahmepunkte geschätzt. Die vergleichbaren Wiederfindungen für BB auf 1  $\text{m}^2$  Fläche und in 15 Proben ließen auf eine repräsentative Beprobung schließen. Mittels Momentenanalyse sind für alle Konzentrationsprofile Transportcharakteristika abgeleitet worden.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus dieser Arbeit sind:

1. Bodenbearbeitungstiefe: Die tiefgründigere Bearbeitung führt zur tieferen Verlagerung des Massenschwerpunktes, reduziert aber den präferentiellen Transport. Andererseits ist auf den flachgründiger bearbeiteten Plots die maximale, d.h. präferentielle Transportdistanz  $z_{max}$  größer. Diese Beobachtungen basieren auf den Konzentrationsprofilen sowie hydraulischen Parametern des Oberbodens mit dazugehörigen Extremwerten (Min, Max) und Streuungen.

2. Beregnungsintensität: Nach 40 mm Beregnung in 6 Stunden ( $6,7 \text{ mm h}^{-1}$ ) wurde auf allen Plots die Bodenoberfläche verschlämmt. Mit Überschreitung der Infiltrationskapazität strömte das angestaute Wasser bevorzugt zu den Senken und infiltrierte heterogen. Die Farbverteilungen und Konzentrationsprofile für alle Tracer zeigen, dass nach einem Infiltrationsereignis mit  $1,7$  (10 mm/6 h) bis  $6,7 \text{ mm h}^{-1}$  (40 mm/6 h) direkt nach der Applikation der präferentielle Transport als bevorzugter Mechanismus anzusehen ist. Alle Tracer erreichten fast gleiche  $z_{max}$  von bis zu 120 cm Tiefe. Die Wassergehaltsänderungen während der Beregnung bestätigten einen gleichzeitigen langsamen Matrix- und schnellen Makroporenfluss. In den  $\text{Br}^-$ -Probenahmesäulen korreliert  $z_{max}$  mit dem Massenschwerpunkt im Verhältnis von ca. 0,2. Die Beregnungsrate mit  $1,7 \text{ mm h}^{-1}$  führte zu keiner präferentiellen Verlagerung und die Oberflächenstruktur blieb erhalten.

3. Witterungseinfluss: Weder Starkregen im Frühjahr/Sommer noch die ausgeglichene Niederschlagsverteilung im Herbst/Winter führten zur Erschließung präferentieller Austragspfade. Die sommerliche Niederschlagsverteilung bewirkte jedoch einen größeren Massentransport. Für alle Tracer erhöhte sich  $z_{max}$  auf bis zu 170 cm Tiefe, vermutlich nur in den schon erschlossenen präferentiellen Fließwegen. Die 1. und 2. Momente von  $Br^-$  deuteten auf einen erheblichen Transport auf beiden Varianten hin. Der Witterungseinfluss (Sommer/Winter) verschlammte die Bodenoberflächen.

4. Die MS wurden erfolgreich als partikuläre Tracer auf Plotskala eingesetzt. Die entwickelte Quantifizierungsmethode ist praxistauglich und robust. Für die automatisierte Erfassung und Auswertung ist eine ausreichend große Partikelmenge notwendig. Auf verschlammten Bodenoberflächen wurden immer die höchsten Konzentrationen detektiert, da die mechanische Filtration die Infiltration behinderte. Die Desorption mobilisierte sowohl die Masse der MS als auch MS entlang von Regenwurmgingen.

Daneben wurden Phänomene beobachtet, die für den gelösten und partikulären Transport gleichermaßen relevant sind. Die räumliche und zeitliche Heterogenität im Stofftransportverhalten zeigt sich z.B. in den unterschiedlichen Wiederfindungen für die Probenahmesäulen eines Plots. Diese Heterogenität wird gleichfalls durch die bodenphysikalischen Parameter, Doppelpeaks der Konzentrationsprofile und die Momente bestätigt. Die Voraussetzung für eine optimale Wiederfindung ist nur bei einer hohen Sensitivität der Analyse (z.B. MS) und bei großen Transportreichweiten gegeben. Die Pflugsohle stellt einen Übergangsbereich in den hydraulischen Eigenschaften dar. Farbverteilungen und temporäres Stauwasser auf der Pflugsohle bestätigen das Anströmen der Makroporen des Unterbodens, so dass präferentieller Fluss schon im teilgesättigten Boden ausgelöst wird. Nur mittels des Farbtracers wurden die präferentiellen Fließwege identifiziert. Die Farbverteilungen zeigten ebenfalls, dass präferentieller Transport immer mit sichtbaren Makroporen verbunden ist. Zwischen 30 und 70 cm Tiefe waren biogene (Regenwurmginge) und geogene Rissstrukturen (mechanische Überbeanspruchung mit landwirtschaftlichen Maschinen) transportrelevant, ab 70 cm nur noch einzelne Regenwurmginge. Nach der Bodenbearbeitung wurden nur die zerstörten Zugänge der Regenwurmginge durch die Regenwürmer wieder hergestellt. Die effektive Retardation von BB (im Verhältnis zum Wassertracer) lag im Mittel bei  $<2$  (1 d) und 4 (90 d), für die MS auf vier von sechs Plots zwischen 1,0 und 2,4. Die mit der Konvektions-Dispersions-Gleichung gefitteten Transportparameter gaben die Konzentrationsprofile am besten wieder. Sämtliche Ansätze erfassten aber nicht den Frontbereich (präferentiellen Transport).

Zwischen den Konzentrationen unterschiedlicher Tracer (MS-BB,  $Br^-$ -BB) stieg die tiefenspezifische Korrelation mit zunehmender Transporttiefe an. Die kurze Kontaktzeit mit der Bodenmatrix reduzierte die Adsorptionsmöglichkeit. Der präferentielle Transport bedeutete demnach, dass alle gelösten und partikulären Tracer unabhängig von ihren physikochemischen Eigenschaften mit der Geschwindigkeit des perkolierenden Wassers verlagert werden. Nur der Massentransport wird substanzspezifisch beeinflusst.

## 7 Literaturverzeichnis

- ADERHOLD, D. & H. NORDMEYER (1993): The influence of soil macropores on herbicide leaching. 8<sup>th</sup> EWRS Symposium "Quantitative approaches in weed and herbicide research and their practical application", Braunschweig, 529-535.
- ADLER, P.M. (1996): Transports in fractal porous media. *J. Hydrol.*, 187, 195-213.
- AEBY, P., FORRER, I. STEINMEIER, C. & H. FLÜHLER (1997): Image analysis for determination of dye tracer concentrations in sand columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, 33-35.
- AEBY, P. (1998): Quantitative fluorescence imaging of tracer distributions in soil profiles. Dissertation, ETH Zürich, Nr. 12951, S.74.
- AEBY, P., SCHULTZE U., BRAICHOTTE D., BUNDT M., MOSER-BOROUMAND F., WYDLER H. & H. FLÜHLER (2001): Fluorescence Imaging of Tacer Distributions in Soil Profiles. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 753-760.
- AG BODEN (1996): *Bodenkundliche Kartieranleitung*. 4. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, S.392.
- AHMAD, R., KOOKANA, R.S., ALSTON, A.M., SKJEMSTAD, J.O. (2001): The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by <sup>13</sup>C CPMAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 878-884.
- AHUJA, L.R., FIEDLER, F., DUNN, G.H., BENJAMIN, J.G. & A. GARRISON (1998): Changes in soil water retention curves due to tillage and natural reconsolidation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 1228-1233.
- ALLAIRE-LEUNG, S.E., GUPTA, S.C. & J.F. MONCRIEF (1999): Dye adsorption in a loam soil as influenced by potassium bromide. *J. Environ. Qual.*, 28, 1831-1837.
- ALLAIRE-LEUNG, S.E., GUPTA, S.C. & J.F. MONCRIEF (2000): Water and solute movement in soil as influenced by macropore characteristics. 2. Macropore continuity. *J. Cont. Hydrol.*, 41, 283-301.
- ALEY, T. (1999): *Ozark underground laboratory's groundwater tracing handbook*. Ozark Underground Laboratory, 1572 Aley Lane, Protem, MO, USA, S.35.
- ANDERSON, J.C. & J. BOUMA (1977): Water movement through pedal soils, 2, Unsaturated flows. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 419-423.
- ANDREINI, M.S. & T.S. STEENHUIS (1990): Preferential paths of flow under conventional and conservation tillage. *Geoderma*, 46, 85-102.
- APPELO, C.A.J. & D. POSTMA (1993): *Geochemistry groundwater and pollution*. Balkema Verlag, Rotterdam, S.500.
- ARMSTRONG, A.C., LEEDS-HARRISON, P.B., HARRIS, G.L. & J.A. CATT (1999): Measurements of solute fluxes in macroporous soils: techniques, problems and precision. *Soil Use Manage.*, 15, 240-246.
- ATTEIA, O. & R. KOZEL (1997): Particle size distributions in waters from a karstic aquifer: from particles to colloids. *J. Hydrol.*, 201, 102-119.
- AUCKENTHALER, A., RASO, G. & P. HUGGENBERGER (2001): Particle transport in a karst aquifer: Natural and artificial tracer experiments with bacteria,

- bacteriophages and microspheres. IWA-2001 Berlin World Water Congress, S.8.
- AZOOZ, R.H., ARSHAD, M.A. & A.J. FRANZLUEBBERS (1996): Pore size distribution and hydraulic conductivity affected by tillage in northwest Canada. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1197-1201.
- BABEL, M.S., LOOF, R. & A.D. GUPTA (1995): Fingering preferential flow in unsaturated homogeneous coarse sands. *Hydrol. Sci.*, 40, 1-17.
- BÄRLUND, I. (1998): Simulation des Transportes und der Transformationen von Herbiziden in der ungesättigten Zone des Bodens. Dissertation, Institut für Hydrologie und Wasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), 63, S.194.
- BAI, M. & J.-C. ROEGIERS (1997): Triple-porosity analysis of solute transport. *J. Cont. Hydrol.*, 28, 247-266.
- BAKER, R.S. & D. HILLEL (1990): Laboratory tests of a theory of fingering during infiltration into layered soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 20-30.
- BANDARANAYAKE, W.M., BUTTERS, G.L., HAMDI, M., PRIEKSAT, M. & T.R. ELLSWORTH (1998): Irrigation and tillage management effects on solute movement. *Soil & Till. Res.*, 46, 165-173.
- BECHER, H.H. (1985): Mögliche Auswirkungen einer schnellen Wasserbewegung in Böden mit Makroporen auf den Stofftransport. *Z. dt. geol. Ges.*, 136, 303-309.
- BECK, A.J., HARRIS, G.L., HOWSE, K.R., JOHNSTON, A.E. & K.C. JONES (1995): Effect of crop residue management and drainage on the persistence and movement of isoproturon in structured clay soil over the growing season of a winter barley crop. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1368-1376.
- BEESE, F. (1982): Gesetzmässigkeiten beim Transport gelöster Stoffe im Boden. *Beitr. zur Hydrol.*, Sonderheft IV, 267-300.
- BEESE, F. & R.R. VAN DER PLOEG (1976): Influence of hysteresis on moisture flow in an undisturbed soil monolith. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 480-484.
- BEISECKER, R. (1994): Einfluss langjährig unterschiedlicher Bodenbearbeitungssysteme auf das Bodengefüge, die Wasserinfiltration und Stoffverlagerung eines Löss- und eines Sandbodens. *Bodenökologie und Bodengenese*, Technische Universität Berlin, Institut für Ökologie, 12, S.195.
- BERGS, W., GEISS, H. & G. POLSTER (1986): Klimawerte der meteorologischen Station der Kernforschungsanlage Jülich 1961 – 1985. *Jül-Spez*-351.
- BERGSTRÖM, L.F. & N.J. JARVIS (1993): Leaching of dichlorprop, bentazon, and <sup>36</sup>Cl in undisturbed field lysimeters of different agricultural soils. *Weed Sci.*, 42, 251-261.
- BESIEN, T.J., WILLIAMS, R.J. & A.C. JOHNSON (2000): The transport and behaviour of isoproturon in unsaturated chalk cores. *J. Cont. Hydrol.*, 43, 91-110.
- BEVEN, K. & P. GERMAN (1982): Macropores and water flow in soils. *Water Resour. Res.*, 18, 1311-1325.
- BAUTERS, T.W.J., DICARLO, D.A., STEENHUIS, T.S. & J.-Y. PARLANGE (1998): Preferential flow in water-repellent sands. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 1185-1190.

- BIGGAR, J.W. & D.R. NIELSEN (1976): Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resour. Res.*, 12, 78-84.
- BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT (Hrsg.) (2001): Pflanzenschutzmittelverzeichnis, Teil 1 – Ackerbau - Wiesen und Weiden - Hopfenbau - Nichtkulturland. 49. Aufl., S.367.
- BLAIR, A.M., MARTIN, T.D., WALKER, A. & S.J. WELCH (1990): Measurement and prediction of isoproturon movement and persistence in three soils. *Crop Prot.*, 9, 289-294.
- BOOLTINK, H.W.G. & J. BOUMA (1991): Physical and morphological characterization of bypass flow in a well-structured clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1249-1254.
- BOUMA, J. (1991): Influence of soil macroporosity on environmental quality. *Adv. Agro.*, 46, 1-37.
- BOWMAN, R.S. & R.C. RICE (1986): Transport of conservative tracers in the field under intermittent flood irrigation. *Water Resour. Res.*, 22, 1531-1536.
- BROWN, C.D., HODGKINSON, R.A., ROSE, D.A., SYERS, J.K. & S.J. WILCOCKSON (1995): Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. *Pestic. Sci.*, 43, 131-140.
- BUNDT, M., WIDMER, F., PESARO, M., ZEYER, J. & P. BLASER (2001): Preferential flow paths: biological 'hot spots' in soil. *Soil Biol. & Biochem.*, 33, 729-738.
- CAMESANO, T.A., UNICE, K.M. & B.E. LOGAN (1999): Blocking and ripening of colloids in porous media and their implications for bacterial transport. *Coll. Surf.*, 160, 291-308.
- CORAPCIOGLU, M.Y. & H. CHOI (1996): Modeling colloid transport in unsaturated porous media and validation with laboratory column data. *Water Resour. Res.*, 32, 3437-3449.
- CUMBIE, D.H. & L.D. MCKAY (1999): Influence of diameter on particle transport in a fractured shale saprolite. *J. Cont. Hydrol.*, 37, 139-157.
- DE JONGE, H., JACOBSEN, O.H., DE JONGE, L.W. & P. MOLDRUP (1998): Particle-facilitated transport of prochloraz in undisturbed sandy loam soil columns. *J. Environ. Qual.*, 27, 1495-1503.
- DURNER, W. (1993): SHYPFIT Users manual. Research Report 94, Universität Bayreuth, Institut für Hydrology, S.25.
- EDWARDS, W.M., SHIPITALO, M.J., QWENS, L.B. & W.A. DICK (1993): Factors affecting preferential flow of water and atrazine through earthworm burrows under continuous no-till corn. *J. Environ. Qual.*, 22, 453-457.
- EVERETT, D.H. (1992): Basic principles of colloid science – Grundzüge der Kolloidwissenschaft. Steinkopff Verlag, Darmstadt, S. 247.
- EWING, R.P. & R. HORTON (1999): Discriminating dyes in soil with color image analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 18-24.
- FLURY, M. (1996): Experimental evidence of transport of pesticides through field soils – a review. *J. Environ. Qual.*, 25, 25-45.
- FLURY, M. & H. FLÜHLER (1994): Brilliant Blue FCF as a dye tracer for solute transport studies - a toxicological overview. *J. Environ. Qual.*, 23, 1108-1112.

- FLURY, M. & H. FLÜHLER (1995): Tracer characteristics of Brilliant Blue FCF. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 22-27.
- FLURY, M. & A. PAPRITZ (1993): Bromide in the natural environment: Occurrence and toxicity. *J. Environ. Qual.*, 22, 747-758.
- FORRER, I. (1997): Solute Transport in an unsaturated field soil: Visualisation and quantification of flow patterns using image analysis. Dissertation, ETH Zürich, Nr. 12476, S.129.
- FORRER, I., KASTEEL, R., FLURY, M. & H. FLÜHLER. (1999): Longitudinal and lateral dispersion in an unsaturated field soil. *Water Resour. Res.*, 35, 3049-3060.
- FORRER, I., PAPRITZ, A., KASTEEL, R., FLÜHLER, H. & D. LUCA (2000): Quantifying dye tracers in soil profiles by image processing. *Eur. J. Soil Sci.*, 51, 313-322.
- GERKE, H.H. & M.T. VAN GENUCHTEN (1993): A dual porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resour. Res.*, 29, 305-319.
- GERMÁN-HEINS, & M. FLURY (2000): Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. *Geoderma*, 97, 87-101.
- GHODRATI, M. & W.A. JURY (1990): A field study using dyes to characterize preferential flow of water. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1558-1563.
- GHODRATI, M. & W.A. JURY (1992): A field study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil. *J. Cont. Hydrol.*, 11, 101-125.
- GIESA, S. (2001): Untersuchung des Stofftransportes in einem Feldboden und Quantifizierung des Farbtracers Brilliant Blue mittels digitaler Bildanalyse. Diplomarbeit (unveröffentlicht), Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre IV: Agrosphäre, S.131.
- GIEWAT, H. (1996): Farbstoffe als Tracer zur Markierung von Fließwegen in der ungesättigten Bodenzone. Diplomarbeit (unveröffentlicht), Universität Kiel, Institut für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie, S.103.
- GISH, T.J., HELLING, C.S. & M. MOJASEVIC (1991): Preferential movement of atrazine and cyanazine under field conditions. *Trans. ASAE*, 34, 1699-1705.
- GJETTERMANN, B., NIELSEN, K.L., PETERSEN, C.T., JENSEN, H.E. & S. HANSEN (1997): Preferential flow in sandy loam soils as affected by irrigation intensity. *Soil Technol.*, 11, 139-152.
- GOVINDARAJU, R.S., REDDI, L.N. & S.K. BHARGAVA (1995): Characterisation of preferential flow paths in compacted sand-clay mixtures. *J. Geotech. Eng.*, 121, 652-659.
- HAGEDORN, F. & M. BUNDT (2002): The age of preferential flow paths. *Geoderma*, 108, 119-132.
- HARVEY, R.W., KINNER, N.E., MACDONALD, D., METGE, D.W. & A. BUNN (1993): Role of physical heterogeneity in the interpretation of small-scale laboratory and field observations of bacteria, microbial-sized microsphere, and bromide transport through aquifer sediments. *Water Resour. Res.*, 29, 2713-2721.

- HILL, D.E. & J.-Y. PARLANGE (1972): Wetting front instability in layered soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 697-702.
- HILLEL, D. & R.S. BAKER (1988): A descriptive theory of fingering during infiltration into layered soils. *Soil Sci.*, 146, 51-56.
- JACOBSEN, O.H., MOLDRUP, P., LARSEN, C., KONNERUP, L. & L.W. PETERSEN (1997): Particle transport in macropores of undisturbed soil columns. *J. Hydrol.*, 196, 185-203.
- JACOBSEN, O.H., MOLDRUP, P., H. DE JONGE & L.W. DE JONGE (1998): Mobilization and transport of natural colloids in a macroporous soil. *Phys. Chem. Earth*, 23, 159-162.
- JARVIS, N.J., VILLHOLTH, K.G. & B. ULÉN (1999): Modelling particle mobilization and leaching in macroporous soil. *Europ. J. Soil Sci.*, 50, 621-632.
- JOHNSON, A.C., HARIA, A.H., BHARDWAJ, C.L., VÖLKNER, C., BATCHELOR, C.H. & A. WALKER (1994): Water movement and isoproturon behaviour in a drained heavy clay soil: 2. Persistence and transport. *J. Hydrol.*, 163, 217-231.
- JOHNSON, A.C., HARIA, A.H., BHARDWAJ, C.L., WILLIAMS, R.J. & A. WALKER (1996): Preferential flow pathways and their capacity to transport isoproturon in a structured clay soil. *Pestic. Sci.*, 48, 225-237.
- JURY, W.A. & K. ROTH (1990): Transfer functions and solute movement through soil: Theory and applications. Birkhäuser Verlag, Boston, Cambridge, Mass., S.226.
- KÄTTERER, T., SCHMIED, B., ABBASPOUR, K.C. & R. SCHULIN (2001): Single- and dual-porosity modelling of multiple tracer transport through soil columns: effects of initial moisture and mode of application. *Europ. J. Soil Sci.*, 52, 37-47.
- KASTEEL, R. (1997): Solute transport in an unsaturated field soil: Describing heterogeneous flow fields using spatial distributions of hydraulic properties. Dissertation, ETH Zürich, Nr. 12477, S.107.
- KASTEEL, R., VOGEL, H.-J. & K. ROTH (2002): Effect of non-linear adsorption on the transport behaviour of Brilliant Blue in a field soil. *Europ. J. Soil Sci.*, 53, 231-240.
- KETELSEN, H. & S. MEYER-WINDEL (1999): Adsorption of brilliant blue FCF by soils. *Geoderma*, 90, 131-145.
- KLOSE, H. & W. KRATZ (2001): Die EU-Wasserrahmenrichtlinie zur Belastung der Gewässer mit gefährlichen Stoffen. *Z. Umweltchem. Ökotox.*, 13, 183-184.
- KOITZSCH, R., DZINGEL, M. & U. WENDLING (1990): Abhängigkeit der Strahlungsbilanz und des Bodenwärmestromes in den Tagesstunden von der Globalstrahlung. *Z. Meteorol.*, 40, 205-208.
- KRETZSCHMAR, R. & H. STICHER (1998): Colloid transport in natural porous media: influence of surface chemistry and flow velocity. *Phys. Chem. Earth*, 23, 133-139.
- KRETZSCHMAR, R., BORKOVEC, M., GROLIMUND, D. & M. ELIMELECH (1999): Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Adv. Agron.*, 66, 121-193.
- KUNG, K.-J.S. (1990): Preferential flow in a sandy vadose zone: 1. Field observation, 2. Mechanismen and implications. *Geoderma*, 46, 51-71.

- KUNG, K.-J.S. (1993): Laboratory observation of funnel flow mechanisms and its influence on solute transport. *J. Environ. Qual.*, 22, 91-102.
- LÆGDSMAND, M., VILLHOLTH, K.G., ULLUM, M. & K.H. JENSEN (1999): Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths. *Geoderma*, 93, 33-59.
- LARSSON, M. (1999): Quantifying macropore flow effects on nitrate and pesticide leaching in a structured clay soil. Dissertation, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Agraria 164.
- LAWRENCE, J.R. & M.J. HENDRY (1996): Transport of bacteria through geological media. *Can. J. Microbiol.*, 42, 410-422.
- LINDQVIST, R. & G. BENGTSSON (1995): Diffusion-limited and chemical-interaction-dependent sorption of soil bacteria and microspheres. *Soil Biol. Biochem.*, 27, 941-948.
- LUA NRW (1996): Jahresbericht 1996 – Gewässergüte des Rheins. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen.
- LUXMOORE, R.J. (1991): On preferential flow and its measurement. In: GISH, T.J. & A. SHIRMOHAMMEDI: Preferential flow - Proceedings of the National Symposium, Chicago. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI, 113-121.
- MARSHALL, T.J. & J.W. HOLMES (1996): *Soil Physics*. Cambridge University Press, NY, USA, S.469.
- MAWDSLEY, J.L., BARDGETT, R.D., MERRY, R.J., PAIN, B.F. & M.K. THEODOROU (1995): Pathogens in livestock waste, their potential for movement through soil and environmental pollution. *Appl. Soil Ecol.*, 2, 1-15.
- MCCARTHY, J.F. & J.M. ZACHARA (1989): Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 496-502.
- MCDOWELL-BOYER, L.M., HUNT, J.R. & N. SITAR (1986): Particle transport through porous media. *Water Resour. Res.*, 22, 1901-1921.
- NACHABE, M.H., AHUJA, L.R. & G. BUTTERS (1999): Bromide transport under sprinkler and flood irrigation for no-till soil condition. *J. Hydrol.*, 214, 8-17.
- NATSCH, A., KEEL, C., TROXLER, J., ZALA, M., VON ALBERTINI, N. & G. DÉFAGO (1996): Importance of preferential flow and soil management in vertical transport of a biocontrol strain of *pseudomonas fluorescens* in structured field soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62, 33-40.
- NIEHREN, S.B. (1998): Neue Methoden zur Grundwassermarkierung: Entwicklung eines feldtauglichen Mikrosphärenzählers. Dissertation, ETH Zürich, Nr. 12710, S.93.
- PÄTZOLD, S. (1998): Herbizidanwendung im Obstbau – Messung und Simulation des Abbaus-, Sorptions- und Verlagerungsverhaltens von Simazin und Diuron in Lössböden. Dissertation, Bonner Bodenkundliche Abhandlungen, 23, S.231.
- PERILLO, C.A., GUPTA, S.C., NATER, E.A. & J.F. MONCRIEF (1998): Flow velocity effects on the retardation of FD&C Blue no. 1 food dye in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 39-45.

- PETERSEN, C.T., HANSEN, S. & H.E. JENSEN (1997): Tillage-induced horizontal periodicity of preferential flow in the root zone. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, 586-594.
- POGGI-VARALDO, H.M. (1999): Agricultural Wastes. *Water Environ. Res.*, 71, 737-785.
- POLETIKA, N.N., JURY, W.A. & M.V. YATES (1995): Transport of bromide, simazine, and MS-2 coliphage in a lysimeter containing undisturbed, unsaturated soil. *Water Resour. Res.*, 32, 801-810.
- QUISENBERRY, V.L., & R.E. PHILLIPS (1978): Displacement of soil water by simulated rainfall. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2, 675-679.
- RICHARD, T.L. & T.S. STEENHUIS (1988): Tile drain sampling of preferential flow on a field scale. *J. Cont. Hydrol.*, 3, 307-325.
- RITSEMA, C.J., DEKKER, L.W., HENDRICKX, J.M.H. & W. HAMMINGA (1993): Preferential flow mechanism in a water repellent sandy soil. *Water Resour. Res.*, 29, 2183-2193.
- RÖNNEFAHRT, I. (1996): Abbau und Verteilung des Herbizids Isoproturon in Wasser/Sediment-Systemen. Dissertation, VWB - Verlag für Wissenschaft und Bildung, Berlin, S.136.
- RUSS, J.C. (1995): *Image Processing Handbook*. 2. Aufl., Boca Raton, FL, USA. S.674.
- RYAN, J.N., ILLANGASEKARE, H., LITAOR, M.I. & R. SHANNON (1998): Particle and plutonium mobilization in macroporous soils during rainfall simulations. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 476-482.
- SCHMIDT, C. (1996): Untersuchungen zum Einfluss präferentieller Fließwege auf die Verlagerung des Herbizids Isoproturon im Boden. Diplomarbeit (unveröffentlicht), Universität Karlsruhe, Institut für Geographie und Geoökologie, S.114.
- SCHMIDT-EISENLOHR, A.P. (2001): Räumliche und zeitliche Variabilität von Bodenparametern in einer Parabraunerde aus Schwemmlöss in der Jülicher Börde. Diplomarbeit (unveröffentlicht), Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre IV: Agrosphäre, S.80.
- SEIDEMANN, R.W. (1997): Untersuchungen zum Transport von gelösten Stoffen und Partikeln durch heterogene Porengrundwasserleiter. Dissertation, Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3481, S.208.
- ŠIMŮNEK, J., WENDROTH, O. & M.TH. VAN GENUCHTEN (1998): Parameter estimation analysis of the evaporation method for determining soil hydraulic properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 894-905.
- SMART, P.L. & I.M.S. LAIDLAW (1977): An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water Resour. Res.*, 13, S.15-33.
- SMITH, M., ALLEN, R. & L. PEREIRA (1998): Chapter 2 - FAO Penman-Monteith equation. In: ALLEN, R., PEREIRA, L., RAES, D. & M. SMITH: *Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements*. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rom, 56.
- SOILMOISTURE EQUIPMENT CORP. (1996): TRASE – Operating instructions. Soilmoisture Equipment Corp., CA, USA.
- SOMMER, J., GÄTH, S., NEEF, A. & P. KÄMPFER (2000): Transportverhalten von Mikroorganismen in der ungesättigten Zone des Bodens - Arbeits- und

- Ergebnisbericht zum DFG-Projekt. Justus-Liebig-Universität Giessen, Institut für Landeskultur und Institut für Angewandte Mikrobiologie, S.70.
- SPRAGUE, L.A., HERMAN, J.S., HORNBERGER, G.M. & A.L. MILLS (2000): Atrazine adsorption and colloid-facilitated transport through the unsaturated zone. *J. Environ. Qual.*, 29, 1632-1641.
- SRIVASTAVA, R. & M.L. BRUSSEAU (1996): Nonideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 1. numerical model development and moment analysis. *J. Cont. Hydrol.*, 24, 117-143.
- STAMM, C.H. (1997): Rapid transport of phosphorus in drained grassland soils. Dissertation, ETH Zürich, Nr. 12486, S.125.
- STEENHUIS, T.S., STAUBITZ, W., ANDREINI, M.S., SURFACE, J., RICHARD, T.L., PAULSEN, R., PICKERING, N.B., HAGERMAN, J.R. & L.D. GOEHRING (1990): Preferential movement of pesticides and tracers in agricultural soils. *J. Irr. Drain. Eng.*, 116, 50-66.
- TEFFT, J. & D.R. FRIEND (1993): Controlled-release herbicide formulations based on polymeric microspheres. *J. Contr. Rel.*, 27, 27-35.
- TORIDE, N., LEIJ, F.J. & M.T. VAN GENUCHTEN (1995): The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Research Report 137, US Salinity Laboratory, Riverside, CA, S.121.
- TRAUB-EBERHARD, U., HENSCHEL, K.-P., KÖRDEL, W. & W. KLEIN (1995): Influence of different field sites on pesticide movement into subsurface drains. *Pestic. Sci.*, 43, 121-129.
- TRINKWASSERVERORDNUNG (TRINKWV) (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Bundesgesetzblatt, Teil I Nr. 24, Novellierung vom 21. Mai 2001.
- UMWELTBUNDESAMT (1995): Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel. Umweltbundesamt, Berlin.
- UMWELTBUNDESAMT (2001): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landwirtschaftlich genutzte Böden. *Bodenschutz*, 3, 101-103.
- WAN, J. & J.L. WILSON (1994a): Visualization of the role of the gas-water interface on the fate and transport of colloids in porous media. *Water Resour. Res.*, 30, 11-23.
- WAN, J. & J.L. WILSON (1994b): Colloid transport in unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, 30, 8857-864.
- WHITE, R.E. (1985): The influence of macropores on the transport of dissolved and suspended matter through soil. In: STEWART, B.A.: *Advances in Soil Science*. Vol.3, Springer Verlag, New York, 95-120.
- WORALL, F., PARKER, A., RAE, J.E. & A.C. JOHNSON (1997): A study of the adsorption kinetics of isoproturon on soil and subsoil. *Chemosphere*, 34, 71-86.
- YAO, K-M., HABIBIAN, M.T. & C.R. O'MELIA (1971): Water and waste water filtration: concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.*, 5, 1105-1112.
- YASUDA, H., BERNDTSSON, R., PERSSON, H., BAHRI, A. & K. TAKUMA (2001): Characterizing preferential transport during flood irrigation of a heavy clay soil using the dye Vitasyn Blau. *Geoderma*, 100, 49-66.

- YU, C., WARRICK, W. & M.H. CONKLIN (1999): A moment method for analyzing breakthrough curves of step inputs. *Water Resour. Res.*, 35, 3567-3572.
- ZEHE, E. (1999): Stofftransport in der ungesättigten Bodenzone auf verschiedenen Skalen. Dissertation, Mitteilungen des Instituts für Hydrologie und Wasserwirtschaft der Universität Karlsruhe (TH), H. 64, S.227.
- ZHOU, Q.Y., SHIMADA, J. & A. SATO (2002): Temporal variations of the three-dimensional rainfall infiltration process in heterogeneous soil. *Water Resour. Res.*, 38, 1-14.

## Appendix A – Voruntersuchungen zu den Mikrosphären

Als Trägersubstanz für die MS ist das Polymer Methylolmelamin-Formaldehyd-Harz (kurz: Melaminharz, MF) ausgewählt worden. MF werden (DIN 7708, Tl. 3, 1975) zu den Aminoplasten gezählt und sind vernetzte, härtbare Polykondensationsprodukte aus Melamin (Abbildung 68) und Formaldehyd. Der Härtungsprozess der MF erfolgt in der Praxis fast ausnahmslos bei Temperaturen  $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und überwiegend in Gegenwart saurer Beschleuniger über Volumen-Schwindung der Harze. Unter Abspaltung von Wasser bzw. Wasser und Formaldehyd werden über Methylene- bzw. Methylenether-Brücken irreversibel vernetzte Duroplaste polymerisiert (Abbildung 69). Die farblosen und transparenten MS besitzen hohe Oberflächenhärte, Abriebfestigkeit, Flammwidrigkeit sowie gute Beständigkeit gegenüber dem Einfluss von Chemikalien, Wasser, organischen Lösungsmitteln, Temperatur und mikrobiellem Abbau. In der physikochemischen Stabilität unterscheiden sich die MF-MS von Polystyrol- bzw. Latex-MS, die z.B. eine geringere Dichte ( $1,05\text{ g cm}^{-3}$ ) haben und anfällig gegen mikrobiellen Bewuchs sind. Daher erscheinen MF besonders geeignet für Feldversuche.

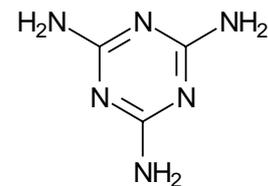


Abbildung 68: Melamin.

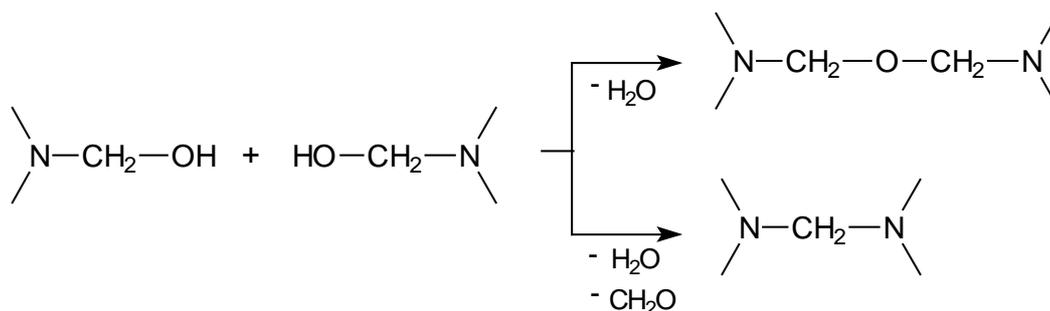


Abbildung 69: Verfahrensschritt zur Aushärtung von Melaminharz (MF).

Durch Modifikation des Syntheseverfahrens wurden sowohl Carboxyl- als auch Sulfonat-Gruppen getestet. Die negative Außenladung durch das Coating wird im ersten Fall durch die Reaktion mit Polyacrylsäure (PAA), im zweiten durch Polyvinylsulfonsäure (PSS) erzielt. Beide gehören zur Gruppe der wasserlöslichen Polymere und führen zum Aufbau einer negativ geladenen Oberfläche durch funktionelle Gruppen. PAA ist ein Produkt der radikalischen Polymerisation von Acrylsäure. Damit wird eine stabile negative Oberflächenladung hoher Dichte möglich. Polyelektrolyt ist die Bezeichnung für Polymere mit ionisch dissoziierbaren Gruppen (z.B. PAA), die Bestandteil oder Substituent der Polymerkette sein können und deren Zahl so groß ist, dass die Polymere

in dissoziierter Form wasserlöslich sind. Untersuchungen mit Carboxylaten in Klärschlamm zeigten, dass diese sehr stabil sind und biologisch schlecht abgebaut werden.

In den Vorversuchen sind unterschiedliche Verfahren zur Einbindung von Oxazin 170-Perchlorat und Sulforhodamin B Mononatriumsalz eingesetzt worden. Ziel war die dauerhafte Volumenfluoreszenz der MS. Problematisch gestaltete sich nicht nur eine ausreichende Intensität zu erzielen, sondern das sogenannte „Ausbluten“ des Fluorochromes, d.h. Diffusion des Farbstoffes, zu unterbinden. Die MS sind als 1 %ige oder 10 %ige (w/v) wässrige Suspensionen vorbereitet worden, d.h.  $10 \text{ g L}^{-1}$  oder  $100 \text{ g L}^{-1}$  MS. Im Partikelzähler sind die Konzentrationen und Größen der MS (Elzone<sup>®</sup>, 280 PC), unter dem Fluoreszenz-Mikroskop die Fluoreszenzintensität und -stabilität bestimmt worden. Die Varianten unterscheiden sich vor allem im Herstellungsverfahren, so dass die mittleren Größen bei den Voruntersuchungen von untergeordneter Bedeutung waren.

Die Probe MF-SRB/B61 bestand aus MS mit  $2,4 \mu\text{m}$  Durchmesser im Mittel. Im Partikelzähler zeigen sich mehrere Maxima zwischen  $1,5$  bis  $3 \mu\text{m}$ , so dass nur ca. 30 % die Größe von  $2,4 \mu\text{m}$  haben. Die Fluoreszenz ist bei insgesamt relativ hohem Koagulationsbestreben unter dem Fluoreszenz-Mikroskop zu wenig intensiv, so dass diese Probe von ungeeigneter Qualität ist. Die fluoreszierenden MS – MF-SRB, unmodifiziert – zeigen unter dem Transmissions- und Raster-Elektronenmikroskop eine konstant sphärische Form. Im Partikelzähler wurde eine mittlere Größe von  $1,08 \mu\text{m}$  und Standardabweichung von  $0,08 \mu\text{m}$  bestimmt. Die Verteilung ist relativ eng, jedoch treten auch zahlreiche sehr kleine MS auf. Unter Berücksichtigung der Stabilität des Fluoreszenzfarbstoffs Sulforhodamin B macht die Probe einen guten Eindruck. Von der Variante - MF-SRB-COOH - mit einer Dichte des COOH-Coating von  $0,026 \text{ mmol g}^{-1}$  sind  $100 \text{ mL}$  einer 1 %igen Suspension in weiteren Vorversuchen getestet worden. Im Partikelzähler wurde dafür eine mittlere Größe von  $1,11 \mu\text{m}$  bei einer Standardabweichung von  $0,11 \mu\text{m}$  bestimmt. Die Fluoreszenz ließ sich schon bei einer Belichtungszeit von  $1/50 \text{ s}$  sehr intensiv anregen. Damit sind günstige Voraussetzungen für die fotografische Erfassung gegeben, da der Farbstoff durch die Kürze der Belichtungszeit keinesfalls zerstört wird. Davon wurde eine modifizierte Probe - MF-SRB-COOH (B144/Gr243) - mit mittlerer Größe von  $0,953 \mu\text{m}$  als geeignet ausgewählt.

Die Herstellung der  $10 \mu\text{m}$  MS mit Oxazin 170 gestaltete sich deutlich schwieriger, da die Fluoreszenz entweder zu gering oder nicht dauerhaft war, d.h. das Fluorochrome ausblutete. Für die Proben mit eingebundenem Oxazin 170 können folgende Untersuchungsergebnisse festgehalten werden: Proben L510a bzw. L510a/Gr179a (wässrige Suspension und Pulver) hat eine mittlere Größe von  $9,3 \mu\text{m}$  mit einer Standardabweichung von  $0,53 \mu\text{m}$  und Ladungsdichte von  $0,83 \text{ mmol g}^{-1}$ . Die Farbe ist schon bei  $1/50 \text{ s}$  Belichtungszeit intensiv sichtbar. L510b ist bei einer halb so großen Menge Fluoreszenzstoff deutlich schwächer sichtbar. Die mittlere Größe beträgt  $9,6 \mu\text{m}$  und die Standardabweichung  $0,4$ . Die Proben L508 und L509 zeigen mit Abstand die intensivste Leuchtkraft bei  $1/50 \text{ s}$ , sind jedoch bezüglich der Farbeinbindung nicht stabil - sie bluten

aus und der Farbstoff geht wieder in Lösung. Hier wurde der Farbstoff erst nach der Polymerisation in die MS eingebracht. Die mittlere Größe von L508 liegt bei  $10,4 \mu\text{m}$  und die Standardabweichung beträgt  $0,53 \mu\text{m}$ . Probe L509 weist eine mittlere Größe von  $10,7 \mu\text{m}$  bei einer Standardabweichung von  $0,5 \mu\text{m}$  auf. Auf Grundlage der Messergebnisse von Probe L510a ist für die Transportversuche die Variante L585/Gr234 mit enger Größenverteilung und größerer Ladungsdichte hergestellt worden. Die verwendeten MS können als Pulver oder wässrige Suspension gelagert und appliziert werden.

Einige der getesteten Carboxyl-MS zeigen im neutralen bis sauren Bereich ( $\text{pH} < 8$ ) Koagulationsbestreben, während die Sulfonat-Gruppen bis  $\text{pH} 3$  kein derartiges Verhalten aufweisen. Dies ist überwiegend durch die unterschiedlichen  $\text{pK}$ -Werte von Sulfonat- und Carboxyl-Gruppen erklärbar. Die Sulfonat-Gruppen sind auch bis in niedrige  $\text{pH}$ -Werte komplett dissoziiert (d.h. negativ geladen), so dass das Ladungsverhalten von MS mit Sulfonat-Coating nur wenig durch den  $\text{pH}$ -Wert beeinflusst wird. Diese Suspensionen erscheinen stabiler. Carboxyl-Gruppen dagegen haben einen viel höheren  $\text{pK}$ -Wert und der Ladungsabbau der Carboxyl-Gruppen steigt ab  $\text{pH} < 8$  stark an. Konzentrationsunterschiede zwischen den Suspensionen verändern das beschriebene Verhalten. Schon mit geringer werdender Konzentration (statt einer 10 %igen Suspension wurde eine 1 %ige verwendet) wird die Aggregationsrate verringert. Unterschiede in der Ladungsdichte der untersuchten Suspensionen sind eine weitere Erklärungsmöglichkeit.

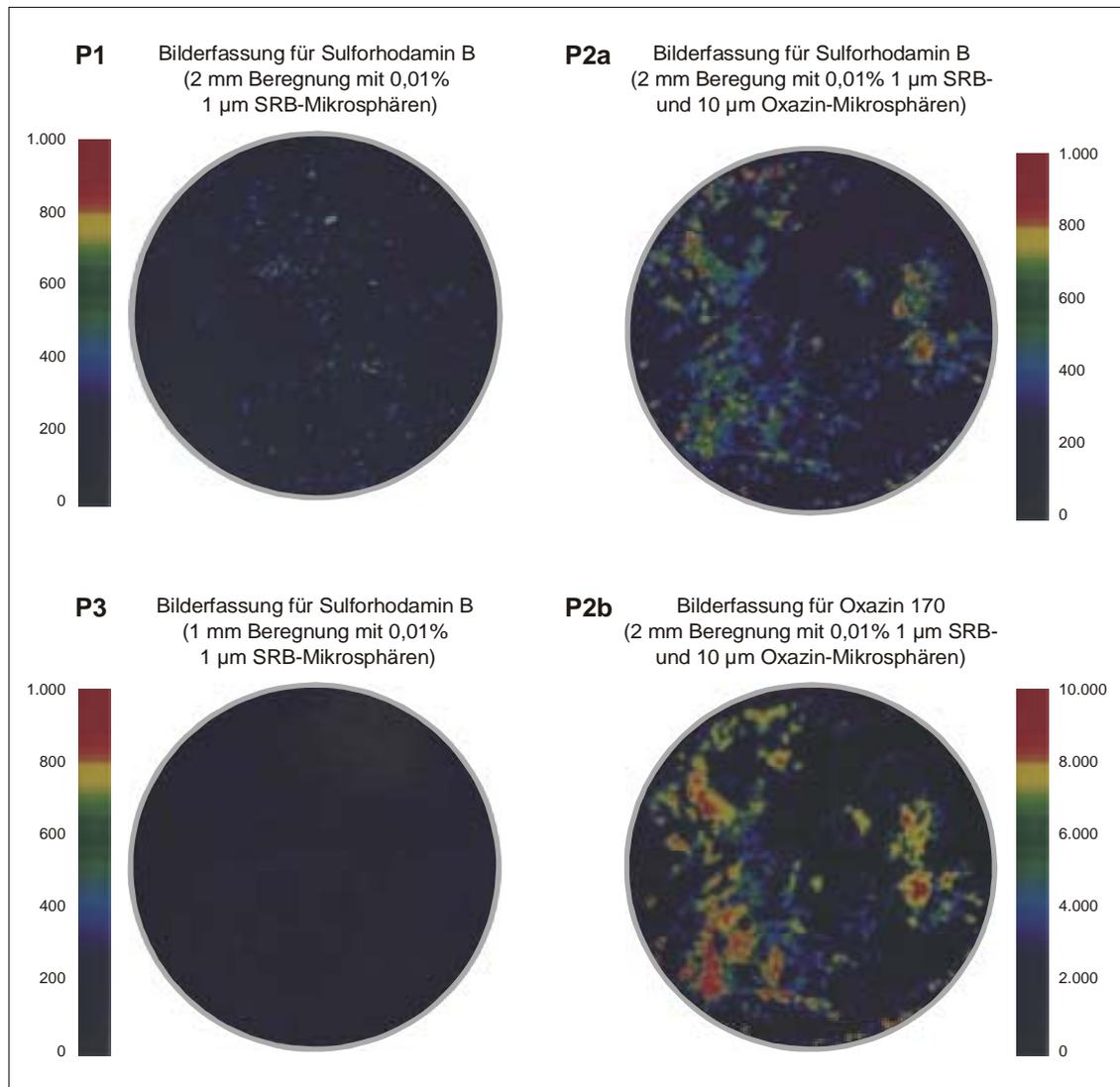
## Appendix B – Erfassung von Mikrosphären auf ungestörten Bodenoberflächen

Die fluoreszenzmarkierten MS (Oxazin 170, Sulforhodamin B - SRB) lassen sich nach der UV-Anregung mittels fotografischer Erfassung auch in ungestörter Lagerung erfassen (Multitracing-Detection-Device - MDD). Keine oder nur eine geringe Überschneidung der Emissionsspektren (Maximum: SRB 583 nm, Oxazin 650 nm) ist für die parallele Erfassung Voraussetzung [AEBY 1998, AEBY ET AL. 2001]. Ansonsten kann auch nur eine Variante eingesetzt werden, wodurch Spektrenüberlappungen im Voraus ausgeschlossen sind. Vorteile dieser Labor- oder Geländemethode sind die ungestörte Lagerung der MS im Gefügeverbund und eine hohe räumliche Auflösung der Bildaufnahme. Wie bei der digitalen Bildanalyse für BB können nach einer entsprechenden Kalibrierprozedur der Intensität jedes einzelnen Pixels eine  $C_{MS}$  zugeordnet werden. Dabei lassen sich Fluoreszenzaufnahmen mit dem Mikroskop als weitere Validierungsmöglichkeit hinzuziehen.

Die Applikationsmenge wurde mit 1 mm oder 2 mm einer MS-Suspension in ca. 4 h auf ungestörte Bodenproben aufgetragen (Abbildung 70). Die Proben waren vorher aus dem Ap- und dem ungestört gelagerten Bt- Horizont mit einem Stechzylinder (24,6 cm<sup>2</sup> Fläche) entnommen worden. Die wässrigen Suspensionen wurden in einer Konzentration von 0,01 % mit einer Pipette systematisch aufgetragen. Bis auf eine Suspension – auf P2 wurden zusätzlich die 10 µm MS mit gleicher Konzentration eingesetzt - waren nur 1 µm MS aufgetragen worden. Die 1 µm MS sind mit Sulforhodamin B, die 10 µm mit Oxazin 170 fluoreszenzmarkiert.

Erste qualitative Versuche zeigen unterschiedliche Ergebnisse (Abbildung 70). Die Ergebnisse der abweichenden Probe P2 zeigen die deutlichsten Intensitäten (P2a und P2b). Im Vergleich mit der Parallelvariante, in der nur die 1 µm MS mit 2 mm auf die verschlammte Bodenoberfläche aufgebracht wurden (P1 –  $7,20 \cdot 10^6$  1 µm MS auf 24,6 cm<sup>2</sup>), führte die Mikrosphärenkombination zu einem deutlichen Verteilungsmuster ( $7,20 \cdot 10^6$  1 µm und  $5,70 \cdot 10^3$  10 µm MS auf 24,6 cm<sup>2</sup>). Diese Intensitäten sollten später über Kalibrierfunktionen auch quantitativ in Konzentrationen umgerechnet werden können. Auffallend ist das relativ deckungsgleiche Verteilungsmuster bei Anregung des SRB wie auch Oxazin. Damit verbindet sich die Frage, ob nur die Oxazinvariante ausreichend stark angeregt werden kann und ein Überlappungsbereich von SRB mit Oxazin im Kamerafilter zu diesem SRB-Bild kommt. Die Fluorochrommenge ist in einem 10 µm Teilchen beträchtlich höher und stabiler eingebunden, die Partikelzahl jedoch um den Faktor 1000 geringer. Dennoch liegen die gemessenen Intensitäten um den Faktor 10 höher als bei Versuchsvariante P1, wo nur 1 µm MS aufgebracht wurden (zeigen nahezu keine Fluoreszenz). Das Verlagerungsverhalten und damit die Zugänglichkeit zur Fluoreszenzanregung könnte ebenfalls ein Grund sein. Doch in keiner Probe wurden ausreichende Konzentrationen in 1 cm oder tiefer unter der Bodenoberfläche gefunden. Die Probe P3 ( $3,59 \cdot 10^6$  1 µm MS auf 24,6 cm<sup>2</sup>) war vergleichbar mit P1, jedoch mit dem Unterschied, dass nur 1 mm der Suspension

aufgetragen wurde. Offensichtlich ist diese Konzentration zu gering für die digitale Bilderfassung. In weiteren Versuchen müsste der Messbereich und die Detektionsgrenze mit Konzentrationsreihen geprüft werden. Gleichfalls wird mit einer längeren Belichtungszeit die Erfassung verbessert.



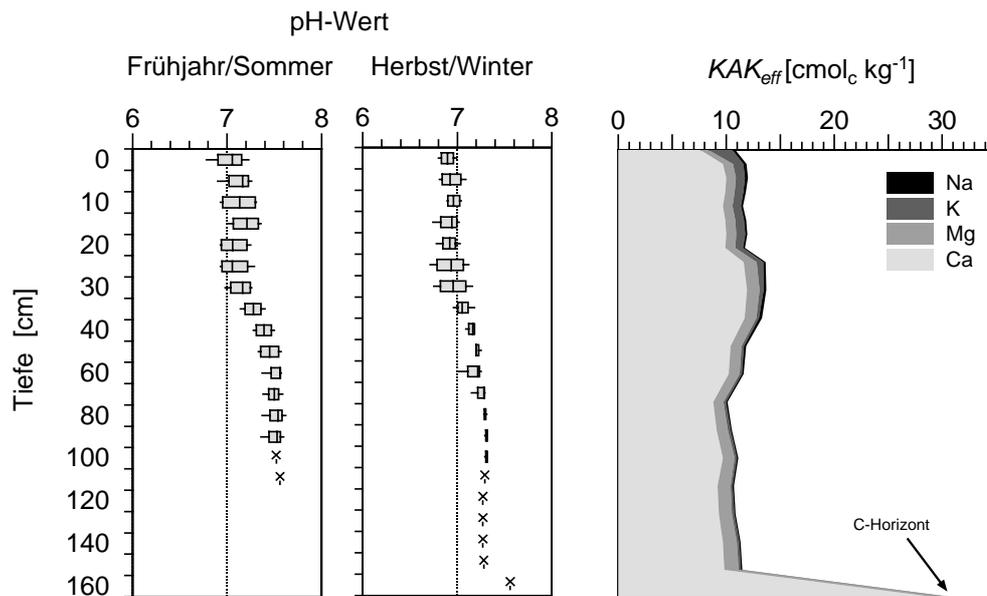
**Abbildung 70: Verschlammte Oberflächen von ungestörten Bodenproben aus dem Ap-Horizont mit einem Durchmesser von 60 mm, die nach der Applikation mit der MDD-Technik aufgenommen wurden.**

## Appendix C – Bodenchemische und -physikalische Details

Die bodenchemischen Parameter waren zum einen für acht Plots gemittelt, zum anderen nach Bearbeitungsvariante oder Einzelplot differenziert worden. Für eine standörtliche, pedogene Beurteilung dient vor allem  $C_{\text{org}}$ , pH-Wert, C/N-Verhältnis, Fe-Gehalte und  $KAK_{\text{eff}}$ . Zur Visualisierung der Ergebnisse wurden neben tiefenskalierten Liniendiagrammen Boxplot-Diagramme verwendet (z.B. Abbildung 37, Abbildung 71). Der Querstrich in einer Box markiert den Median, d.h. das 50 %-Quartil, und der lange horizontale Strich veranschaulicht die Verteilung vom kleinsten (Minimum) bis zum größten Wert (Maximum). Der Interquartilsabstand ist der Abstand zwischen dem 25 %-Quartil und dem 75 %-Quartil. In der Box liegen also die mittleren 50 Prozent der Verteilung bzw. rechts und links der Box liegt jeweils noch ein Viertel der Messwerte.

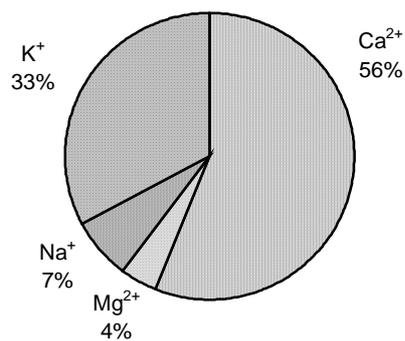
*Organische Substanz* (Abbildung 37): Ein deutlicher Unterschied an organischer Substanz besteht zwischen dem bewirtschafteten Pflughorizont und dem gewachsenen Boden. Der Ap-Horizont weist im Median einen  $C_{\text{org}}$ -Gehalt von 1,05 % mit einer Standardabweichung  $\sigma$  von 0,1 auf. Diese Werte sind auf allen Plots relativ stabil mit geringer Streuung, d.h. ohne offensichtliche Abhängigkeit zur Jahreszeit bzw. Nutzungsvorgeschichte. Im Oberboden war vielfach älteres, unverrottetes, verpilztes Stroh zu finden, welches auf die unvollständige Strohhrotte im bindigen Bodenmaterial zurückgeführt wurde. Zwischen 30 bis 35 cm Tiefe liegt ein Übergangshorizont. Hier tritt Material des Pflughorizontes gemeinsam mit dem des Unterbodens auf, so dass der Interquartilsabstand relativ groß ist. Unterhalb der Pflugsohle sinkt der  $C_{\text{org}}$ -Gehalt von ca. 0,4 % auf nahe Null in ca. 150 cm Tiefe.

*pH-Wert* (Abbildung 37, Abbildung 71, links und Mitte): Der Median für die pH-Werte liegt für alle Bodenprofile bei 7 im Oberboden und 7,1 im Unterboden. Die Minima werden an der Bodenoberfläche und in 25/30 cm Tiefe, das Maximum im anstehenden Löss (>150 cm) mit ca. pH 7,4 erreicht. Da der Boden bis auf den unverwitterten Löss carbonatfrei ist, weisen die fast durchgehend konstanten pH-Werte auf eine hohe  $\text{Ca}^{2+}$ -Sättigung des Bodens hin. Diese Situation ist typisch für Ackerflächen. Eine Verschiebung der pH-Werte um etwa 0,1 bis 0,2 wurde zwischen der Sommer- und Wintervariante beobachtet. Dieser Unterschied ist nicht durch die Streuung der Werte je Plot bzw. Tiefe zu erklären, da für jede Versuchsvariante eine derartige Streuung mit ähnlichem Interquartilsabstand beobachtet wurde. Ein Zusammenhang zum C/N-Verhältnis bzw. den beiden darin einfließenden Größen ist denkbar.



**Abbildung 71:** Tiefenprofile für den pH-Wert der zwei Versuchsvarianten (links und mittig) und die kumulierte effektive Kationenaustauschkapazität ( $KAK_{eff}$ ) für Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium für alle Plots (rechts).

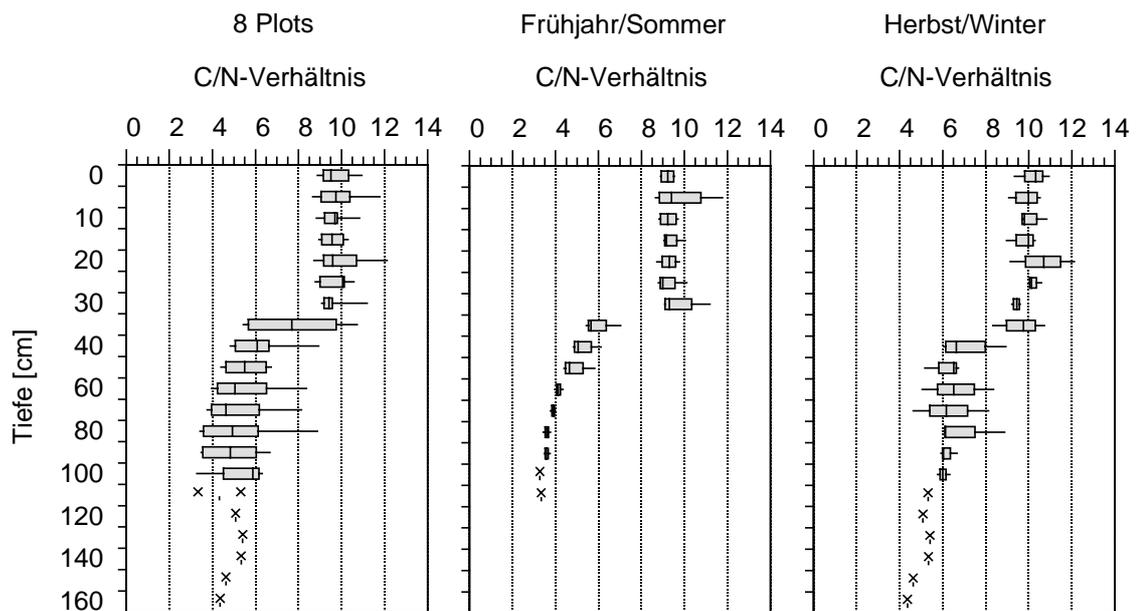
*Kationenaustauschkapazität ( $KAK_{eff}$ )* (Abbildung 37, Abbildung 71): Im gesamten Bodenprofil liegen die  $KAK_{eff}$  zwischen 10-13  $cmol_c kg^{-1}$ . Der Boden enthält unter den basischen Kationen einen sehr hohen Anteil an Calcium ( $Ca^{2+}$ ) und Kalium ( $K^+$ ), während Magnesium ( $Mg^{2+}$ ) und Natrium ( $Na^+$ ) nur in geringen Gehalten auftreten (Abbildung 72). Die Streuung dieser Elemente zwischen den Plots ist außerordentlich gering. Der Anteil von  $Ca^{2+}$  beträgt im gesamten Profil bzw. auf allen Plots 7-15  $cmol_c kg^{-1}$ . Zu erkennen ist, dass eine Zunahme des  $Ca^{2+}$ -Gehaltes im Bt-Horizont zu verzeichnen ist, die in Zusammenhang mit dem erhöhten Tongehalt stand. Im unverwitterten C-Horizont (Löss) erreicht die  $KAK_{eff}$  ein absolutes Maximum von 30  $cmol_c kg^{-1}$ . Dies ist auf die hohe  $Ca^{2+}$ -Belegung zurückzuführen. Die  $Mg^{2+}$ -Gehalte zeigen keine deutliche Veränderung mit der Tiefe. Erst im Löss geht die  $Mg^{2+}$ -Belegung gegen Null. Für  $Na^+$  und  $K^+$  werden in den oberen 5 cm des Bodens relativ hohe Gehalte festgestellt, die anschließend deutlich sinken und unterhalb des Bt-Horizontes ebenfalls auf nahe Null zustreben. Ein Vergleich der  $K^+$ -Gehalte zwischen den Plots der zwei Probenahmeterminen, d.h. direkt nach der Applikation ( $S_{g,0}/L_{g,0}/S_{p,0}/L_{p,0}$ ) und 90 d später ( $S_{g,s}/L_{g,s}/S_{p,w}/L_{p,w}$ ) zeigt zum ersten Zeitpunkt fast doppelt so hohe Gehalte auf. Der applizierte Tracer KBr ist als Quelle zu vermuten.



**Abbildung 72: Mittlere Anteile an basischen Kationen für die acht Versuchsflächen.**

*Eisengehalte:* Die Bodenproben sind auf die pedogenen Eisenoxide ( $Fe_d$ ) und die schlechtkristallinen Eisenformen ( $Fe_o$ ), wie beispielsweise Ferrihydrit, untersucht worden. Die pedogenen Eisengehalte liegen im Bereich von ca.  $1,0 \text{ g kg}^{-1}$ . Abweichungen ergeben sich für den Bt-Horizont mit bis zu  $1,5 \text{ g kg}^{-1}$  und den C-Horizont mit  $<0,8 \text{ g kg}^{-1}$ . Der Verlauf des  $Fe_d$  im Profil zeigt, dass der Gehalt im Bt-Horizont auf das absolute Maximum ansteigt und nochmals geringfügig in einer Tiefe von 130 cm zunimmt. Die Anreicherung im Bt-Horizont wird auf die Verlagerung zurückgeführt. Für den Löss des C-Horizontes ist eine Verbraunung bzw. Oxidation des Eisens auszuschließen. Nicht zuletzt die hellbraune Farbgebung unterstreicht dies. Das Vorkommen an  $Fe_o$  im Boden nimmt mit der Profiltiefe ab. Der Aktivitätsgrad der Eisenoxide, d.h. das Verhältnis von  $Fe_o/Fe_d$ , liegt im Oberboden etwa bei 0,37 und sinkt unterhalb der Pflugsohle mit zunehmender Tiefe auf 0,12. Für die  $Al_o$ - und  $Mn$ -Gehalte lassen sich keine deutlichen Unterschiede und Gradienten erkennen.  $Al_d$  steigt im Bt-Horizont jedoch wie  $Fe_d$  auf ein absolutes Maximum an. Im C-Horizont erreichen alle Gehalte ihr absolutes Minimum.

*C/N-Verhältnis* (Abbildung 73): Das C/N-Verhältnis als Maß für die mikrobielle Umsetzbarkeit des Humus' liegt im Oberboden bei 9. Der  $N_t$ -Gehalt wurde mit ca. 0,11 % bestimmt. Ein C/N-Verhältnis  $<10$  wird nach AG Boden [1996] als sehr hoch eingestuft. Der Ap-Horizont weist somit eine sehr gute Humusqualität auf. Zwischen der ersten und zweiten Versuchsvariante bestehen deutliche Unterschiede im gesamten Profilverlauf. Im Winter ist durch Umsetzungsprozesse des Sommers ein N-Pool vorhanden, aus dem N durch perkolierendes Wasser verlagert wurde. Dadurch liegt das C/N-Verhältnis des Unterbodens in der zweiten Versuchsperiode geringfügig höher als in der Sommervariante.

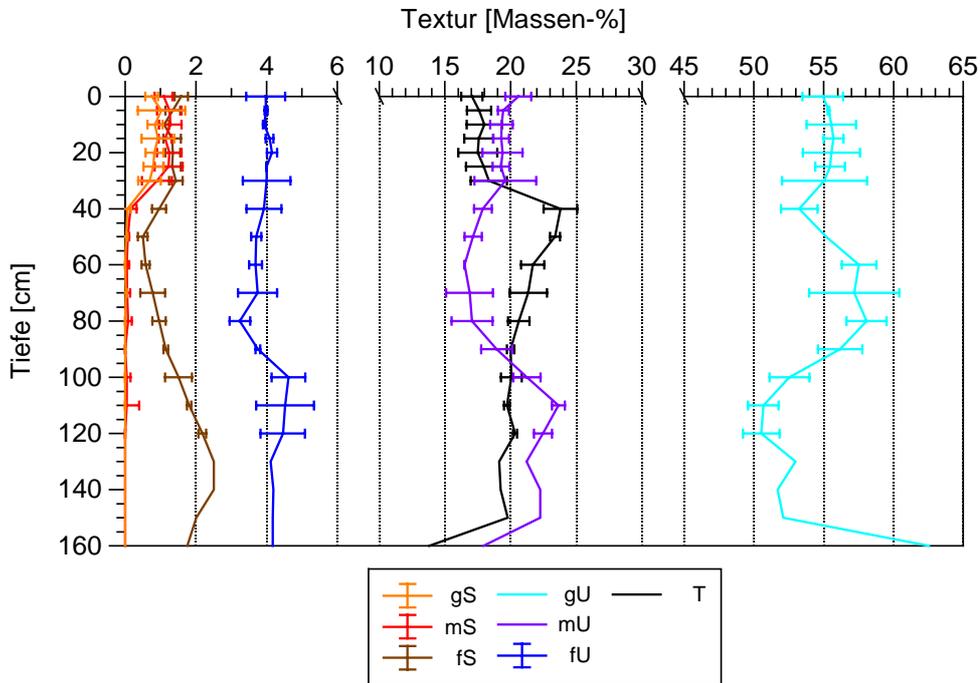


**Abbildung 73:** Tiefenprofile für das C/N-Verhältnis von sämtlichen Plots (links) und aufgeteilt nach beiden Versuchsvarianten (mittig und rechts).

*Korngrößenverteilung* (Abbildung 74): Die mittlere Hauptbodenart im gesamten Profil bildet mit ca. 80 % die Schlufffraktion. Für den Ap- und C-Horizont wurden Maxima mit ca. 85 % bestimmt. Die Tongehalte im Profil ändern sich von 17 % im Pflughorizont auf ca. 23 % im Bt-Horizont. Damit wird deutlich, dass der Ap-Horizont tonverarmt (lessiviert) und der darunter liegende tonangereichert ist. Der ursprüngliche Al-Horizont ist durch die Pflugtätigkeit in einen Ap-Horizont überprägt worden. Der Tongehalt von <15 % im C-Horizont ist in der fehlenden Tonmineralneubildung im unverwitterten Löss zu sehen. Insgesamt wird für alle Plots die Textur als relativ homogen eingestuft (Abbildung 74). Deutliche Streuungen in der Korngrößenverteilung sind nur für die Schlufffraktion festzustellen. Da das Sedimentationsverfahren eine sphärische Kornform voraussetzt und die berechneten Sedimentationszeiten sich daran orientieren, können aber methodische Abweichungen in der Streuung zum Ausdruck gekommen sein. Ein Beispiel für Kornformen war mit Abbildung 38, S. 72 gegeben.

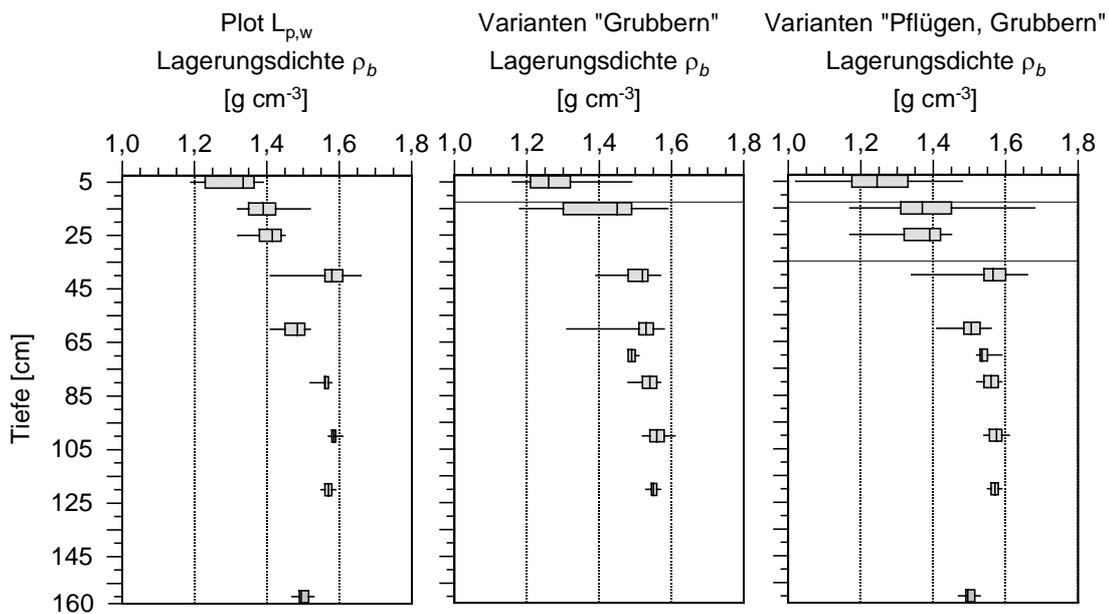
Die Bestimmung der Mineralogie ergab, dass in den Ap-, Bt- und Bv1-Horizonten mit fast 90 % der Quarz das dominierende Mineral der Schlufffraktion ist. Daneben treten Feldspäte auf, zusätzlich auch Illit und Kaolinit im Bt-Horizont. Die Sandfraktion besteht ebenfalls zum überwiegenden Teil aus Quarz. In der Tonfraktion ist Illit das wichtigste Tonmineral. Der Anteil sinkt von 70 % im Ap-Horizont über 60 % auf 54 % im Bv1. Gleichzeitig nehmen Chlorit/Vermikulit von 9 % über 15 % auf 16 % zu. Kaolinit ist mit 12 % im Ap-, 10 % im Bt- und 17 % im Bv1-Horizont vertreten. Die Smektit-Wechselagerungsminerale (quellfähige Dreischicht-Tonminerale und quellfäh-

ige Wechsellagerungsminerale – besonders Illit-Smektit) wurden zu 9 % im Ap-, 15 % im Bt- und 13 % im Bv-Horizont nachgewiesen.



**Abbildung 74: Tiefenprofil der Korngrößenverteilung für die acht Plots einschließlich der Standardabweichung.**

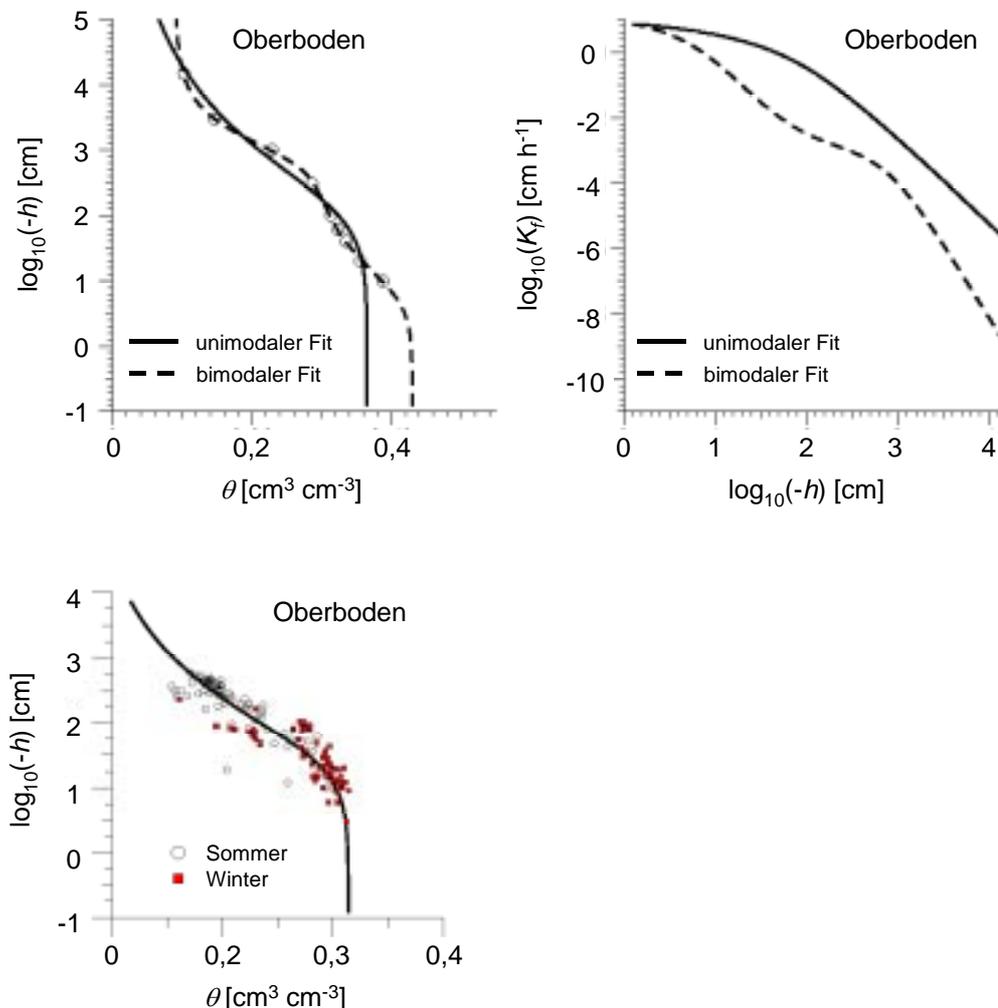
*Lagerungsdichte* (Abbildung 75): In der Lagerungsdichte  $\rho_b$  kommen die Textur, Struktur und z.T. die Anteile an organischer und mineralischer Substanz zum Ausdruck. Sie spiegelt demnach als Summenparameter die räumliche Struktur - wie in Abbildung 38, S. 72, auf kleinstskaliger Anordnung sichtbar – auf höherer Skala quantitativ wider. Je Plotvariante und Tiefe sind 32 Stechzylinderproben einbezogen worden, d.h. 8 je Tiefe. Die  $\sigma$  für den Oberboden sind deutlich größer als für den ungestörten Unterboden. Im Boden liegen im Bereich der Pflugsohle und 100 cm Tiefe zwei Maxima vor. Bis zu einer Tiefe von etwa 10 cm beträgt der Median von  $\rho_b$  für alle Plots ca.  $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ . Das absolute Minimum wird mit 1,02 für die obersten 10 cm bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Bearbeitungstiefen werden bei der Variante „Grubbern“ unterhalb von 15 cm geringfügig höhere  $\rho_b$  gemessen als bei der Variante „Pflügen und Grubbern“ (1,45 und 1,37). Die minimalen und maximalen  $\rho_b$  sind weitgehend gleich. Unterhalb des Bt-Horizontes sind die Messwerte durch eine enge Verteilung gekennzeichnet. Offensichtlich nimmt die Streuung für  $\rho_b$  vom bearbeiteten, aggregierten Ap-Horizont über den stark aggregierten Bt- bis zum Bv- bzw. C-Horizont deutlich ab. Die Verteilung der Messwerte zeigt, dass im ungestörten Unterboden eine repräsentative Beprobung schon mit weniger Proben möglich wäre.



**Abbildung 75:** Tiefenprofile für die Lagerungsdichte  $\rho_b$  von Plot  $L_{p,w}$  (links), von den vier Plots der Frühjahrs/ Sommervariante (Mitte) und der Herbst/Wintervariante (rechts). Die Bearbeitungstiefen sind mit horizontalen Linien angedeutet.

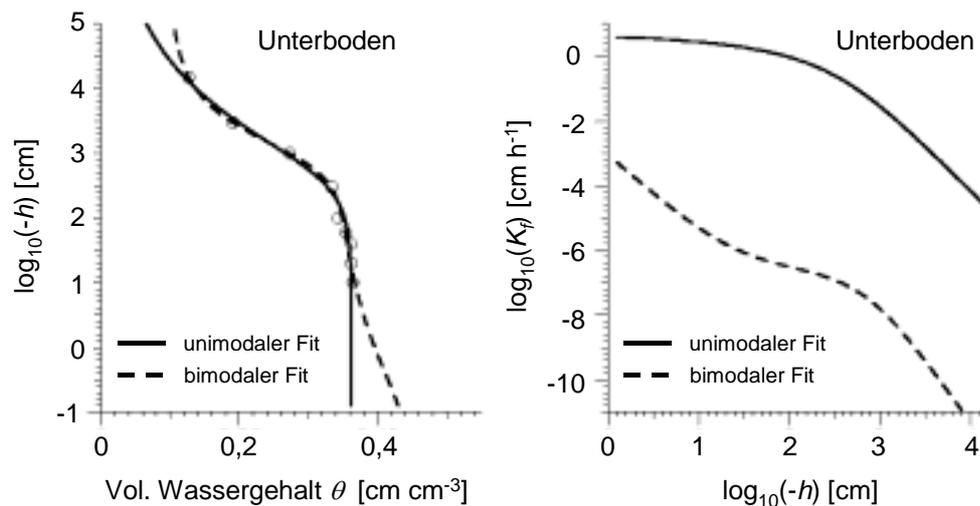
*Hydraulische Eigenschaften* [vgl. SCHMIDT-EISENLOHR 2001]: Für die gemessenen pF-WG-Kurven wurde mit der van Genuchten-Gleichung eine unimodale Parameteranpassung mit dem nichtlinearen, analytischen Programm RETC (REtention Curve) simuliert (Abbildung 76, Abbildung 77). Die Anpassung wurde an neun gemessenen Druckstufen durchgeführt. Das bestimmte Gesamtporenvolumen (GPV) erfasste aus methodischen Gründen auch Poren, die trotz der Aufsättigung luftgefüllt blieben. Daraus resultiert eine tatsächliche Sättigung von maximal 90-95 % des GPV. Die GPV waren aus diesem Grunde nicht für die Kurvenanpassung verwendet worden. Das zusätzlich verwendete Programm SHYPFIT (Soil Hydraulic Properties Fitting [DURNER 1993]) erlaubt eine bimodale Kurvenanpassung. Sämtliche gesättigte und residuale Wassergehalt ( $\theta_s$ ,  $\theta_r$ ) wurden angepasst. Mit dem Programm HYDRUS-1D wurde gleiches für den Verlauf der Matrixpotentiale aus der Verdunstungsmethode umgesetzt. Die uni- und bimodale Kurvenanpassung mit RETC/SHYPFIT führt zu einem voneinander abweichenden  $\theta_s$  im Ober- sowie Unterboden. Wurde zusätzlich die unimodale Kurvenanpassung von den Felddaten berücksichtigt (Abbildung 76, unten), so zeigt sich, dass  $\theta_s$  bei der bimodalen Anpassung mit  $0,43 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  um  $0,1$  höher liegt als bei der unimodalen. Im Oberboden liegt  $\theta_s$  im Mittel  $0,412 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  mit einer Standardabweichung von  $\sigma^2 = 0,00062$  und  $\theta_r$  bei  $0,07 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ .  $\theta_r$  verringert sich geringfügig mit der Tiefe. Im Unterboden beträgt das mittlere  $\theta_s$   $0,37 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ . Die Messwerte schwanken jedoch stark um den Mittelwert. Im Bv2-Horizont steigt  $\theta_s$  geringfügig an. Die unimodale Kurvenanpassung führte zu einem geringeren  $\theta_s$  als der bimodale Ansatz mit SHYPFIT.

Die mittleren pF-Daten des Oberbodens verdeutlichen einen bimodalen Charakter (Abbildung 76, oben). Die bimodale Kurvenanpassung mit SHYPPFIT passt sich deutlich besser an die Datenpunkte an als die unimodale mit RETC. Die pF-Kurve zeigt eine deutliche Differenzierung zwischen Bodenmatrix und Grobporen auf. Für den Bereich der Bodenmatrix wird eine gleichmäßige Abnahme der Sättigung und für die Makroporen eine schnelle (der Boden dräniert rasch) berechnet. In der Wasserretentionskurve kommen die Struktur (dominant bei hohen  $\theta$ ) und Textur (dominant bei geringen  $\theta$ ) zum Ausdruck. Die Strukturunterschiede werden zwar auch bei niedrigen ( $-h$ ) erfasst, vor allem aber durch die gesättigte Wasserleitfähigkeit (s.u.). Das unterschiedliche Dränverhalten wird mit der hydraulischen Leitfähigkeitsfunktion beschrieben (Abbildung 76, oben rechts). Die Felddaten des Oberbodens sind trotz sichtbarer Aggregatstruktur unimodal angepasst worden (Abbildung 76, unten). Diese kontinuierlich gemessenen ( $-h$ ) und  $\theta$  von beiden Varianten über die 90 d verhalten sich weitgehend konsistent zueinander.



**Abbildung 76: Uni-/bimodale pF-Kurven (links) und hydraulische Leitfähigkeitsfunktion (rechts) für den Oberboden. Unten ist die angepasste Wasserspannungskurve für die im Feld gemessenen täglichen Wassergehalte (TDR) und Wasserspannungen (Tensiometer) dargestellt.**

Im Unterboden erscheinen der unimodal angepasste Kurvenverlauf und die entsprechende hydraulische Leitfähigkeitsfunktion geeigneter als der bimodale (Abbildung 77). Doch ist zu beachten, dass möglicherweise die biogenen Makroporen bereits vor dem ersten Messpunkt (10 cm WS) entleert waren. Ganz erhebliche Differenzen werden in der Leitfähigkeitsfunktion sichtbar; die bimodale Kurve fällt schneller ab als die unimodale.

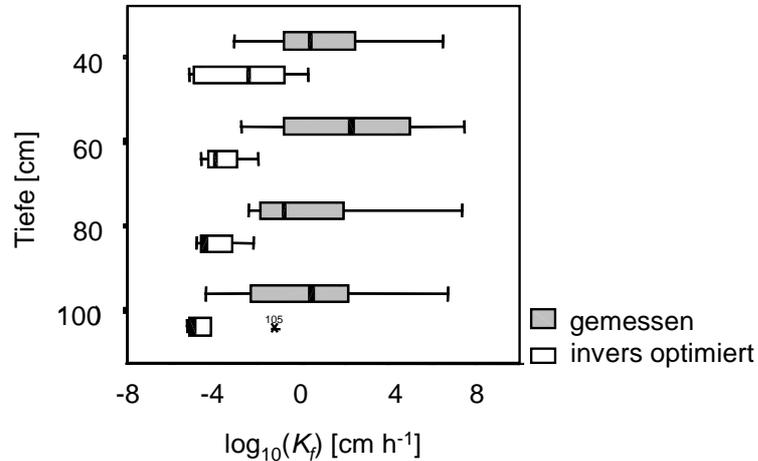


**Abbildung 77: Uni-/bimodale pF-Kurve (links) und hydraulische Leitfähigkeitsfunktion (rechts) für den Unterboden. Obwohl die Daten die bimodale Kurvenanpassung nicht zulassen, ist dieser zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Oberboden dargestellt [vgl. SCHMIDT-EISENLOHR 2001].**

Die Streuung der  $\theta_s$  für die oberen 25 cm des Bodens zeigt einen Zusammenhang mit der Pflugtätigkeit bis 30 cm und Grubbern bis 15 cm Tiefe. Im oberen Ap-Horizont liegt ein höheres Porenvolumen (höheres  $\theta_s$ ) vor, welches aber durch den Witterungseinfluss reduziert wurde. Im unteren Teil des Ap-Horizontes ist der Anteil an Grobporen geringer (höherer Anteil dichter Aggregate, Klumpen-/ Bröckelgefüge) und dadurch das Porenvolumen bzw.  $\theta_s$  kleiner.

Die hydraulischen Leitfähigkeiten für beide Messmethoden – pF-Kurve und Verdunstungsmethode - weichen deutlich voneinander ab (Abbildung 78). Die im Rahmen der pF-Methode gemessenen  $K_f$ -Werte sind größer und von höherer Variabilität als die mit HYDRUS-1D simulierten. Dies ist auf die aggregierte Bodenstruktur mit Makroporen zurückzuführen. Bei der Kurvenanpassung werden diese bimodalen Bodenstrukturen nicht berücksichtigt, sondern der Boden wird als unimodale Bodenmatrix angesehen. Somit spiegeln die zwei  $K_f$ -Werte einerseits die Leitfähigkeit im gesamten bimodalen Porenbereich ( $K_f$ ) und andererseits im Matrixbereich ( $K_f^*$ ) wider. Die  $K_f^*$  nehmen ab 60 cm Tiefe ab und bewegen sich zwischen 0,005 bis 1,274 cm h<sup>-1</sup>. Die berechneten Mediane von <1,0 cm h<sup>-1</sup> für den Unterboden liegen in der

Größenordnung, die für  $K_f^*$  vorhergesagt wird. Zwischen den  $K_f$ - und  $K_f^*$ -Werten liegt auf drei ausgewählten Plots ein Faktor 500 für den Bt- und >5000 für den Bv-Horizont (Tabelle 19).



**Abbildung 78:** Logarithmierte gemessene und invers optimierte hydraulische Leitfähigkeit  $K_f$  für vier Probenahmetiefen (40, 60, 80, 100 cm). Die gemessenen  $K_f$  resultieren aus der pF-Methode, die gefitteten aus der Verdunstungsmethode [SCHMIDT-EISENLOHR 2001].

*Gewichtungsfaktor  $w$  sowie die Van Genuchten-Parameter  $\alpha$  und  $n$ :* Die ermittelten Parameter  $w$ ,  $\alpha$  und  $n$  sind für den Ober- und Unterboden verschieden. Im Oberboden liegt der Gewichtungsfaktor  $w$  im Mittel zwischen 0,525 (5 cm Tiefe) und 0,630 (15 cm Tiefe). Die Parameter  $\alpha$  und  $n$  liegen für die Makroporen im Mittel bei 1,098 cm<sup>-1</sup> bzw. 0,307 und für die Mikroporen bei 0,00093 cm<sup>-1</sup> bzw. 0,277. Der Lufttrittswert  $\alpha^{-1}$  ist im Makroporenbereich näher an der Sättigung. Mit Verringerung von  $\alpha$  verschiebt sich die Wasserspannungskurve in Richtung negativerer Saugspannungswerte, so dass die pF-Kurve steiler ansteigt. Im Bt-Horizont beträgt  $\alpha = 0,00526$  cm<sup>-1</sup>, sinkt auf 0,00295 im Bv1 ab und steigt dann ab 120 cm wieder auf 0,00403 an. Für  $n$  ist ein gegenläufiges Verhalten zu beobachten. Darin spiegelt sich der Einfluss der Bodenhorizontierung wider. Werden z.B. die Plots  $L_{g,0}/L_{g,s}$  und  $L_{p,0}$  herausgegriffen, streuen die  $\alpha$  mit einem Variationskoeffizient CV von 83 % im Bt- und 33 % im Bv-Horizont sehr stark, die  $\theta_s$  und  $n$  jedoch nur wenig (Tabelle 19).

**Tabelle 19: Arithmetische Mittelwerte  $\mu$  und Variationskoeffizienten CV für die hydraulischen Eigenschaften der Bt- und Bv-Horizonte in drei Plots. Die Ergebnisse aus Bv1 und Bv2 werden als Bv zusammengefasst [vgl. Schmidt-Eisenlohr 2001].**

Parameter	Horizont		$L_{g,0}$ (N=31)	$L_{g,s}$ (N=31)	$L_{p,0}$ (N=42)	gesamt (N=104)
$\theta_s$ [cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> ]	Bt	$\mu$	0,371	0,359	0,375	0,369
		CV	3,58	2,04	3,79	3,73
	Bv	$\mu$	0,363	0,376	0,368	0,369
		CV	2,74	1,76	2,59	2,74
$\alpha$ [cm <sup>-1</sup> ]	Bt	$\mu$	0,0061	0,0025	0,0065	0,0053
		CV	74,27	15,66	76,91	83,04
	Bv	$\mu$	0,0025	0,0036	0,0029	0,0030
		CV	30,32	19,79	38,32	33,18
$n$	Bt	$\mu$	1,247	1,263	1,233	1,246
		CV	3,50	2,38	5,69	4,36
	Bv	$\mu$	1,321	1,276	1,285	1,293
		CV	3,99	1,32	4,98	4,08
$K_f$ [cm h <sup>-1</sup> ]	Bt	$\mu$	284,856	17,522	60,457	109,237
		CV	176,85	228,16	216,56	270,41
	Bv	$\mu$	140,834	3,255	48,865	69,385
		CV	287,11	267,80	384,20	379,80
$K_f^*$ [cm h <sup>-1</sup> ]	Bt	$\mu$	0,239	-	0,174	0,200
		CV	166,036	-	238,98	197,50
	Bv	$\mu$	0,002	-	0,008	0,005
		CV	41,75	-	185,02	218,45

## Appendix D – Ergänzungen zur Stoffverlagerung

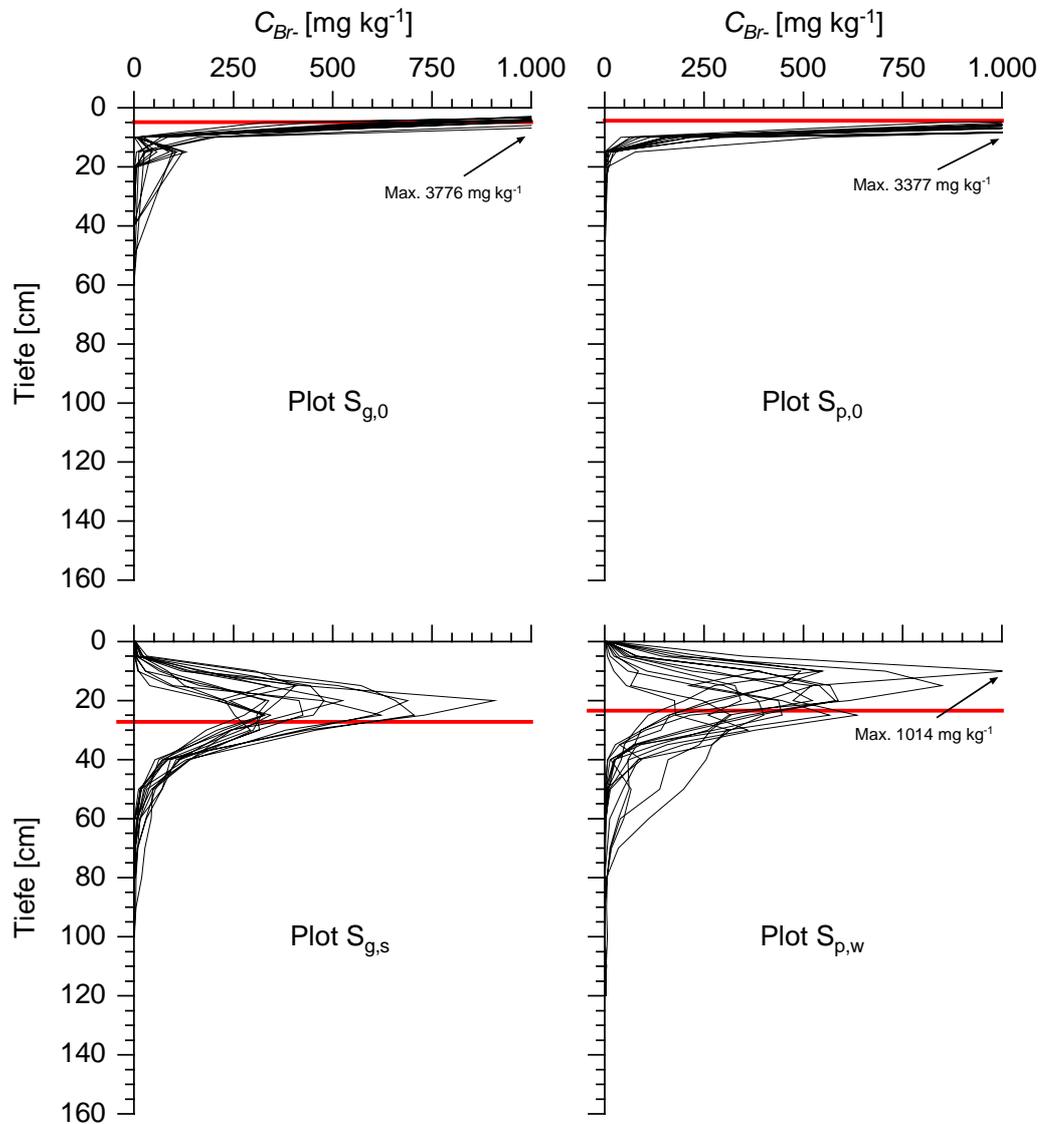
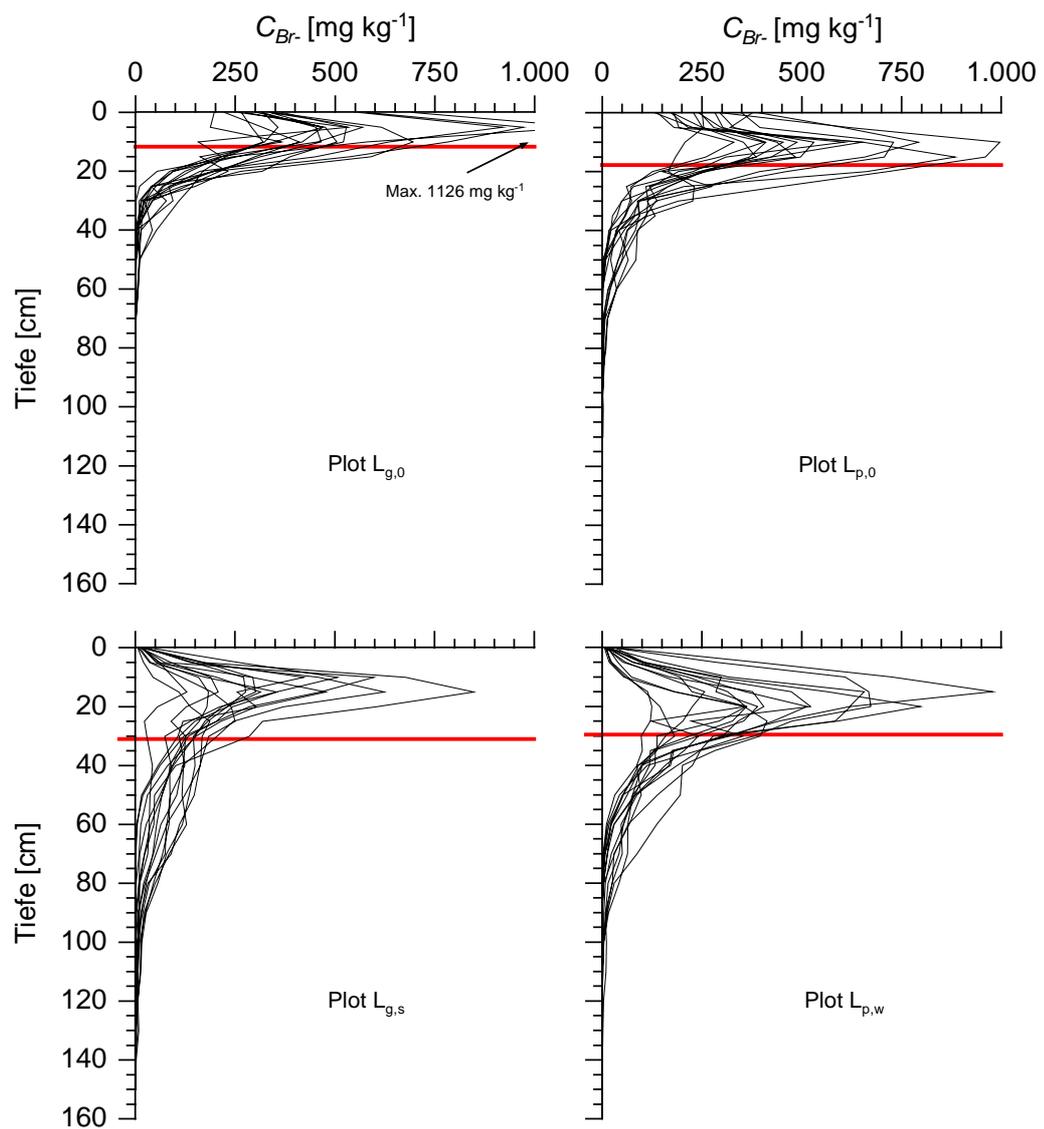
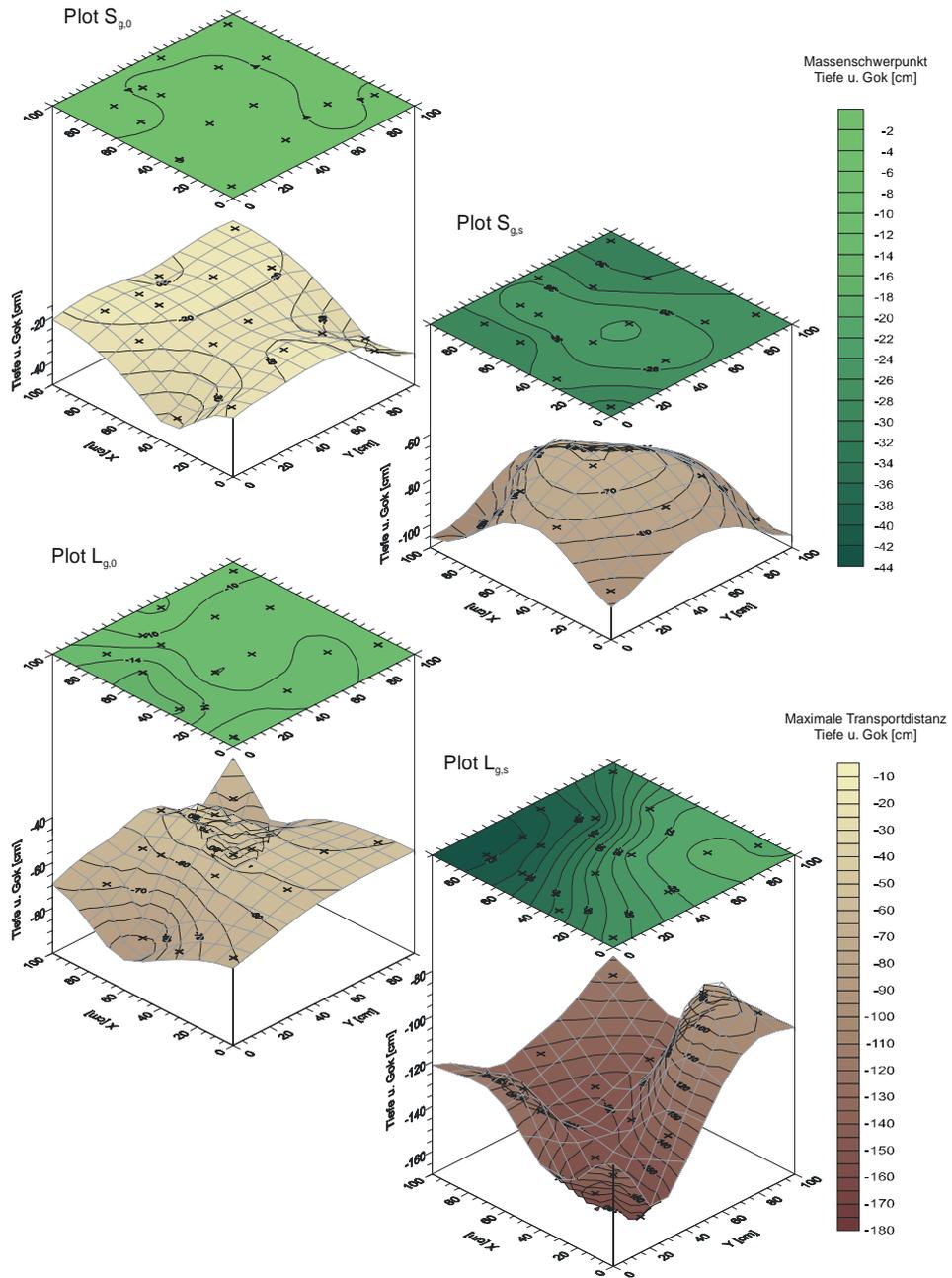


Abbildung 79: Konzentrationsprofile von 15  $C_{Br^-}$ -Probenahmesäulen der Plots  $S_{g,0}/S_{g,s}/S_{p,0}/S_{p,w}$  nach 10 mm Beregnung. Die durchgezogenen Linien (rot) geben die mittleren Massenschwerpunkte an.



**Abbildung 80: Konzentrationsprofile von 15  $C_{Br^-}$ -Säulen der Plots  $L_{g,0}/L_{g,s}/L_{p,0}/L_{p,w}$  nach 40 mm Beregnung. Die durchgezogenen Linien (rot) geben die mittleren Massenschwerpunkte an.**



**Abbildung 81: Linear interpolierte Massenschwerpunkte  $\mu_M$  (jeweils oben) und maximale Transportdistanzen  $z_{max}$  in jeweils 15  $C_{Br}$ -Probenahmesäulen für die Plots  $S_{g,0}/S_{g,s}$  mit 10 mm und  $L_{g,0}/L_{g,s}$  mit 40 mm Berechnungsmenge. Die dargestellten Größen sind gleich skaliert, so dass einheitliche Legenden angelegt wurden.**

# Appendix E – Digitale Bildanalyse der horizontalen Bodenausschnitte

