

# **Die organische Bodensubstanz als amorphe Matrix**

**- Alterung, Quellung und Benetzung im Wechselspiel mit Wasser -**

**Dr. rer. nat.**

**Gabriele Ellen Schaumann**

## **Habilitationsschrift**

zur Erlangung der Lehrbefugnis für die Fächer Umweltchemie und Bodenchemie

an der Fakultät III

- Prozesswissenschaften -

der Technischen Universität Berlin

## **Gutachter:**

Prof. Dr. Martin Jekel

Prof. Dr. Walter R. Fischer (Hannover)

Prof. Dr- Ruben Kretschmar (Zürich)

Eröffnung des Verfahrens: 21. September 2005

Tag des wissenschaftlichen Aussprache: 15. Februar 2006

Verleihung der Lehrbefähigung: 15. Februar 2006

Ausstellung der Urkunde:

Aushändigung der Urkunde:

**Berlin, 2006**

**D 83**

**Liste der in der eingereichten Habilitationsschrift abgedruckten  
Publikationen mit Links zu den elektronischen Dokumenten soweit  
vorhanden**

**A Matriceigenschaften der organischen Bodensubstanz**

1. *Schaumann, G. E. (2005):* Soil organic matter beyond molecular structure. 1. Macromolecular and supramolecular characteristics. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169, in press, DOI: 10.1002/jpln.200521785.
2. *Schaumann, G. E. (2005):* Soil organic matter beyond molecular structure. 2. Amorphous nature and physical aging. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169, in press, DOI: 10.1002/jpln.200521791.
3. *Schaumann, G. E. und O. Antelmann (2000):* Thermal characteristics of soil organic matter measured by DSC: A hint on a glass transition. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163(2), 179-181.
4. *Schaumann, G. E. und E. J. LeBoeuf (2005):* Glass transitions in peat - their relevance and the impact of water. *Environmental Science and Technology* 39(3), 800-806, DOI: 10.1021/es0490931.
5. *Schaumann, G. E. (2005):* Matrix relaxation and change of water state during hydration of peat. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265 (1-3), 163-170; DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.02.040.
6. *Hurraß, J. und G. E. Schaumann (2005):* Is Glassiness a common characteristic of soil organic matter? *Environmental Science and Technology* 39 (24), 9534-9540; DOI: 10.1021/es051588i.
7. *Schaumann, G. E.; E. J. LeBoeuf; R. C. DeLapp und J. Hurrass (2005):* Thermomechanical Analysis of air-dried whole soil samples. *Thermochemica Acta* 436 (1-2), 83-89; DOI: 10.1016/j.tca.2005.07.009.

**B Quellung und Benetzung in Bodenproben**

8. *Hurraß, J. und G. E. Schaumann (2005):* Properties of soil organic matter and aqueous extracts of actually water repellent and wettable soils. *Geoderma*, in press, DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.05.012.
9. *Schaumann, G. E.; J. Hurraß; M. Müller und W. Rotard (2004):* Swelling of organic matter in soil and peat samples: insights from proton relaxation, water absorption and PAH extraction. In: *E. A. Ghabbour and G. Davies: Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials*. Taylor and Francis, Inc., New York, 101-117.
10. *Schaumann, G. E.; E. Holey; J. Hurraß und W. Rotard (2005):* H-NMR Relaxometry to monitor wetting and swelling kinetics in high organic matter soils. *Plant and Soil* 275, 1-20, DOI: 10.1007/s11104-005-1708-7.
11. *Jäger, F.; E. Grohmann und G. E. Schaumann (2005):* Do swelling and microbial activity affect pore size distribution in humous soil samples? *Plant and Soil* 280,1-2, 209-222, in press: DOI: 10.1007/s11104-005-3035-4.

# Die organische Bodensubstanz als amorphe Matrix

## Alterung, Quellung und Benetzung im Wechselspiel mit Wasser

### Inhaltsübersicht

1	Zusammenfassung .....	1
2	Einleitung .....	2
	2.1 Organische Bodensubstanz und Molekülstruktur: Vielfalt oder Einheit? .....	2
	2.2 Glasübergangsverhalten, Strukturrelaxation und Alterung in amorphen Stoffen .....	6
	2.2.1 Glasübergang und Strukturrelaxation .....	6
	2.2.2 Thermoanalytische Methoden .....	8
	2.2.3 Modell zur physikalischen Alterung .....	10
	2.2.4 Verhaltensmerkmale amorpher Stoffe .....	15
	2.3 Polymeranalogie zur Erklärung von Sorptionsanomalien .....	18
	2.4 Quellung und Benetzung der organischen Bodensubstanz .....	20
	2.4.1 Einfluss der Feuchtebedingungen .....	20
	2.4.2 Benetzung und Oberflächeneigenschaften der organischen Bodensubstanz .....	22
	2.4.3 Quellung und Wasseraufnahme .....	24
	2.4.4 Protonen NMR Relaxometrie zur Untersuchung des Wassers in befeuchteten Bodenproben .....	26
	2.5 Offene Fragen .....	28
3	Zielstellung und Hypothesen .....	31
4	Experimenteller Teil .....	32
	4.1 Experimentelle Konzeption .....	32
	4.1.1 Amorphe Natur der organischen Bodensubstanz .....	32
	4.1.2 Quellungsverhalten in der organischen Bodensubstanz .....	34
	4.2 Proben und Probenvorbereitung .....	36
5	Ergebnisse und Diskussion .....	39
	5.1 Amorphe Natur der organischen Bodensubstanz .....	39
	5.1.1 Glasübergangsverhalten in der organischen Bodensubstanz? .....	39
	5.1.2 Modellvorstellung zum Wasser- und Zeiteinfluss auf die organische Bodensubstanz .....	45
	5.1.3 Sind die Prozesse repräsentativ für humose Bodenproben? .....	52
	5.2 Quellung und Benetzung der organischen Bodensubstanz .....	54
	5.2.1 Veränderlichkeit von Oberflächeneigenschaften der organischen Bodensubstanz .....	54
	5.2.2 Quellung .....	56
6	Schlussfolgerungen .....	58
7	Ausblick .....	61
8	Danke! .....	62
9	Literatur .....	64

Anhang: Links zu den Publikationen der Habilitationsschrift sowie Schriftenverzeichnis



## 1 Zusammenfassung

Boden ist unter Feldbedingungen einer Dynamik von Temperatur und Feuchte ausgesetzt. Dadurch werden Quellungs- und Schrumpfungsprozesse sowie Veränderungen in den Oberflächeneigenschaften der organischen Bodensubstanz induziert, die nur in den seltensten Fällen vollständig reversibel sind. Von diesen Veränderungen werden direkte Auswirkungen auf das Sorptions- und Transportverhalten organischer Schadstoffe erwartet. Trotz dieser Bedeutung sind die zugrunde liegenden Prozesse bis heute noch weitgehend unverstanden.

Ziel dieser Arbeit war es, die organische Bodensubstanz, basierend auf der Modellvorstellung als amorphe Matrix, von einem neuen Blickwinkel zu beschreiben. Mit Hilfe der in der Bodenchemie noch wenig bekannten Methoden der  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxometrie und Differential Scanning Kalorimetrie wurden ihre Wasserbindung und Matrixeigenschaften charakterisiert. Im Zentrum stand die Charakterisierung des Glasübergangsverhaltens und der physikalischen Alterung sowie deren Beeinflussung durch Wasser, Feuchtebedingungen und Temperatur.

Die organische Bodensubstanz zeigt sowohl typisches als auch irreversibles Glasübergangsverhalten, wobei Wasser in antagonistischer Weise als kurzfristig wirkender Weichmacher und langfristig wirkender Hartmacher fungiert. Die zugrunde liegenden Strukturrelaxationsprozesse äußern sich in einer langsamen physikochemischen Alterung der organischen Matrix über einen Zeitraum von mindestens sechs Monaten. Änderungen in den Feuchtebedingungen führen zu einer Beschleunigung und teilweisen Umkehrung der Alterung. Hystereseeffekte als typisches Merkmal amorpher Stoffe wurden bei Matrixeigenschaften und bei Wasseraufnahme und -abgabe beobachtet. Quellungsprozesse führen zu einer Veränderung der Poreneigenschaften, Porengrößen und Wasserbindung. Die Matrixalterung könnte auch für die zeitliche Variabilität der Benetzungseigenschaften von Bodenproben verantwortlich sein, und mikrobiell gebildete extrazelluläre Substanzen stellen einen weiteren wichtigen Einflussfaktor dar.

Die Ergebnisse zeigen die Bedeutung der Matrixalterung für Sorption und Stofftransport in bodenkundlich relevanten Zeiträumen. Das Verständnis der Matrixalterung kann zu einem tieferen Verständnis der Alterung sorbierter Schadstoffe führen. In der weiteren Forschung sollen deshalb Zusammenhänge zwischen Struktur, Mikrobiologie, Alterung und Schadstoffbindung untersucht werden.

## 2 Einleitung

### 2.1 Organische Bodensubstanz und Molekülstruktur: Vielfalt oder Einheit?

Unter Feldbedingungen ist Boden einer ständigen Dynamik in Temperatur und Feuchte ausgesetzt. Neben der biologischen Aktivität sind davon ökologische Funktionen des Bodens wie Transport und Speicherung von Wasser, Nährstoffen und Schadstoffen betroffen. Die organische Bodensubstanz spielt eine zentrale Rolle für diese ökologischen Funktionen. Bedingt durch die Feuchtedynamik ist zu erwarten, dass auch ihre Matrix- und Sorbenseigenschaften aufgrund von Quellungs-, Schrumpfungs- und Alterungsprozessen zeitlich variabel sind. Trotz dieser großen Bedeutung sind diese Prozesse und ihre Auswirkung auf das ökologische Verhalten der organischen Bodensubstanz nur sehr wenig bekannt. Dies liegt wesentlich an der extrem hohen stofflichen Heterogenität der organischen Bodensubstanz, die strukturelle und physikochemische Untersuchungen und deren Interpretation erschwert.

Unter der organischen Bodensubstanz versteht man in der Regel diejenigen Bodenbestandteile, die belebten Ursprungs sind, aber nicht mehr in Lebewesen eingebunden sind. Lebende Pflanzenwurzeln und Bodenorganismen stellen etwa 15 % der organischen Substanz; der Rest setzt sich aus abgestorbenen und umgewandelten Resten von Pflanzen- und Tiergeweben, Ausscheidungen und Tierlosung und deren Abbauprodukten sowie aus neu synthetisierten Stoffen zusammen. Die organischen Ausgangsstoffe werden nur zum Teil vollständig mineralisiert; ein Großteil wird abgebaut, umgebaut und beim Aufbau neuer Substanzen verwendet. Im Laufe der Humifizierung werden Pflanzenbiopolymere enzymatisch depolymerisiert und oxidiert. Lignin wird im wesentlichen oxidativ abgebaut, während Cellulose und andere Polysaccharide hydrolytisch gespalten werden (*Wershaw, 1999; Piccolo, 2001*). Die Repolymerisationshypothese (*Stevenson, 1994*) wird heute dagegen als weniger bedeutend für die Humusentstehung angesehen (*Haider, 1999*). Eine Neubildung von Polymeren kann jedoch auf andererseits auch nicht ausgeschlossen werden.

Hauptbestandteile bzw. Bausteine der organischen Bodensubstanz sind mehr oder weniger veränderte aliphatische Polymerketten, Polysaccharide (z.B. Cellulose), Lignin und Ligninabbauprodukte, Fette, Proteine, Pektine und Cutine (*Scheffer und Schachtschabel, 1992; Wershaw, 1999*). Letztere bestehen im wesentlichen aus

Hydroxy- und Epoxy- C<sub>16</sub> und C<sub>18</sub>-Fettsäuren. In den letzten Jahren wurden große Fortschritte im Verständnis zum Aufbau und der Zusammensetzung der organischen Bodensubstanz erzielt, die vor allem dem Einsatz moderner spektroskopischer Methoden, insbesondere der Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR), zu verdanken sind (Koegel-Knabner, 1992; Koegel-Knabner, 1997; Koegel-Knabner und Knicker, 2001). Heute wird sowohl die Flüssig-NMR (<sup>13</sup>C) als auch die Festkörper-NMR (insbesondere <sup>13</sup>C CPMAS) fast schon standardmäßig eingesetzt, um die Zusammensetzung der organischen Bodensubstanzen hinsichtlich ihrer funktionellen Bestandteile (Aromaten, Aliphaten, O-Alkylgruppen, Carboxylgruppen sowie phenolische und aliphatische Hydroxylgruppen) zu untersuchen. Mehrdimensionale NMR Methoden erweitern die Möglichkeiten der eindimensionalen NMR um die Möglichkeiten, die Verknüpfung unterschiedlicher Gruppen untereinander stärker zu beleuchten, Wechselwirkungen zwischen strukturellen Einheiten zu verstehen, oder die Mobilität von Gruppen zu bestimmen. Solange jedoch Gemische untersucht werden, ist die Auswertung dieser Spektren nur begrenzt möglich und sinnvoll, und die Interpretation der Spektren gestaltet sich insbesondere aufgrund der Überlagerungen und der Linienbreiten äußerst schwierig.

Vom analytischen Standpunkt aus müssen Stoffgemische zunächst in ihre Einzelbestandteile aufgetrennt werden, bevor sie einer Identifikation und Quantifizierung zugänglich sind, was bei der organischen Bodensubstanz schwierig ist. Es gibt Schätzungen, dass in einem Kilogramm Humus ein Großteil der Moleküle möglicherweise nur einmal vorkommt (Scheffer und Schachtschabel, 1992).

Die Heterogenität der organischen Bodensubstanz stellt somit einen Störfaktor dar, der die strukturelle Aufklärung erschwert oder sogar verhindert. In Analogie zur chemischen Analytik wurden deshalb Fraktionierungsmethoden mit dem Ziel entwickelt, die organische Substanz in mehrere, in sich weniger heterogene, Gruppen aufzuteilen. Die bekannteste Fraktionierung ist die Huminstofffraktionierung (Kononova, 1966), in welcher die Bestandteile entsprechend ihrer Säure- und Basenlöslichkeit in drei Gruppen aufgeteilt werden: Fulvosäuren sind säure- und basenlöslich, während Huminsäuren nur in alkalischen Medien löslich sind. Humine sind weder säure- noch basenlöslich. Chemische Reaktionen (z.B. Hydrolyse, Oxidation) können bei den meisten Fraktionierungsmethoden nicht ausgeschlossen werden. Die Fraktionierung zerstört außerdem die Originalmatrix der organischen Bodensubstanz und reißt Be-

standteile aus ihrem Originalzusammenhang, so dass die Heterogenität auf Kosten des Informationsgehaltes reduziert wird.

Vielfalt ist ein Qualitätsmerkmal in ökologischen / biologischen Systemen. Je höher Artenvielfalt und Artenreichtum sind, desto gesünder ist ein Ökosystem. Die organische Bodensubstanz ist ein Bestandteil / Kompartiment von Ökosystemen. Sollte die molekulare Vielfalt nicht auch ein Qualitätskriterium der organischen Bodensubstanz darstellen? Sie ermöglicht der organischen Bodensubstanz eine Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten auf unterschiedlichste Umweltbedingungen und Veränderungen, um ihre Funktionen im Boden und im Ökosystem optimal auszuüben. Die Stärke der chemischen Analytik liegt darin, Hauptbestandteile und wiederholende Einheiten (z.B. Elemente, funktionelle Gruppen, Struktureinheiten) zu charakterisieren. Die chemische Analytik kann diese extreme Vielfalt noch nicht erfassen, da sie im wesentlichen auf diejenigen Bestandteile abzielt, welche in hinreichend großen Mengen vertreten sind. Diesem Problem kann mit den aktuellen Methoden kaum begegnet werden. Es ist eine besondere Herausforderung für die zukünftige Forschung, Methoden und Denkweisen zu entwickeln, die auf dem vermeintlichen Störfaktor Vielfalt aufbauen.

Lange Zeit wurde angenommen, dass die organische Bodensubstanz im wesentlichen aus Makromolekülen besteht, da die pflanzlichen und tierischen Ausgangsmaterialien weitgehend Biopolymere mit Molmassen von 100 000 Da und mehr darstellen (*Haider*, 1999). Huminstoffe wurden als hochpolymeres Material mit Molmassen bis zu 100 000 bis 300 000 Da angesehen (*Kononova*, 1966; *Stevenson*, 1994). Die experimentell bestimmte Molmasse hängt jedoch stark von der eingesetzten Methode ab: *Flaig* und *Beutelspacher* ermittelten Molmassen von 30 000-50 000 Da für Huminsäuren und 10 000 Da für Fulvosäuren (*Flaig und Beutelspacher*, 1968), während mit Hilfe von Größenausschlusschromatographie von Huminsäuren in Gegenwart organischer Säuren Molmassen von wenigen Tausend Dalton festgestellt wurden (*Piccolo*, 2001). Auf diesen Beobachtungen bauen die Modelle von *Piccolo* und von *Wershaw* auf, in denen Huminsäuren als molekulare Aggregate verstanden werden, die selbst aus relativ kleinen Molekülen bestehen. Der Zusammenhalt erfolgt durch hydrophobe Wechselwirkungen (*Wershaw*, 1986; *Piccolo*, 2001) und/oder Kationenbrücken (*Simpson et al.*, 2002). Die Annahme relativ geringer Molmassen widerspricht der makromolekularen Vorstellung der organische Bodensubstanz. Auf dieser Vorstellung bauen jedoch Sorptionsmodelle für organische Schadstoffe auf,

mit welchen es möglich geworden ist, Phänomene wie nichtlineare Sorption und Sorptionshysterese zu verstehen, beschreiben und vorherzusagen. Die Modellannahmen sind jedoch nur scheinbar gegensätzlich, da weder die wesentlichen Annahmen des supramolekularen Modells von Piccolo (*Wershaw, 1986; Piccolo, 2001*) nur für kleine Moleküle angewandt werden können, noch die Sorptionsmodelle nur auf Polymersysteme beschränkt sind (*Schaumann, 2006a; Schaumann, 2006b*).

Aus der auf molekularer Ebene vielfältigen organischen Bodensubstanz erwachsen dennoch gerichtete ökologische Funktionen, wie Filter- und Pufferfunktionen und Nährstoff- und Wasserspeicherung. Verantwortlich für diese gerichteten Funktionen sind zum einen strukturelle Gemeinsamkeiten der Bestandteile, wie z.B. Elementarzusammensetzung, funktionelle Gruppen oder wiederholende Struktureinheiten. Zum anderen können die gerichteten Funktionen aus einer der Molekülstruktur übergeordneten - supramolekularen - Organisationsebene hervorgehen. Unter der supramolekularen Struktur fasst man diejenigen Strukturen zusammen, die sich aus der räumlichen Anordnung individueller Moleküle ergibt. Die Anordnung kann durch koordinative Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und hydrophobe Wechselwirkungen aufrechterhalten werden. Sowohl die Art der intermolekularen Wechselwirkungen als auch ihr Ordnungsgrad bestimmen wesentlich die makroskopischen Eigenschaften des betrachteten supramolekularen Systems.

Supramolekulare Strukturen bilden sich sowohl in definierten Stoffgemischen als auch in komplizierten heterogenen Gemischen aus. Als Beispiele für Stoffe, deren Funktion durch supramolekulare Strukturen geprägt sind, können genannt werden: DNA, Proteine, Enzyme und viele andere Biomoleküle, deren Wirksamkeit von der räumlichen Anordnung der Moleküle gesteuert wird, Komplexe, Flüssigkristalle, Mizellen und molekulare Aggregate sowie Biopolymere und synthetische Polymere. Ordnungsgrad und Beweglichkeit von Molekülbereichen bestimmen Materialeigenschaften wie Sprödigkeit, Weichheit, Flexibilität, thermische Verformbarkeit, Quellbarkeit, Sorptionsverhalten und Sorptionskapazität. Eine wichtige Einteilungsmöglichkeit bieten die Art der intermolekularen Wechselwirkungen und insbesondere der Ordnungsgrad. Man unterscheidet zwischen amorphen und kristallinen Phasen. Kristalline Phasen sind Gleichgewichtssysteme, während sich amorphe Phasen prinzipiell nicht im Gleichgewicht (= kristalliner Zustand) befinden, aber eine gewisse Tendenz haben, sich einer Gleichgewichtsstruktur zu nähern. Diesen Vorgang nennt

man physikalische Alterung oder Strukturrelaxation (*Struik, 1978; Cortés und Montserrat, 1998*). Je nachdem, ob die Strukturrelaxation schnell oder langsam erfolgt, spricht man von glasartigen Phasen (extrem langsame Strukturrelaxation) oder gummiartigen Phasen (Strukturrelaxation ist schnell im betrachteten Zeitfenster). Kristalline Phasen zeichnen sich durch einen hohen Ordnungsgrad aus und unterliegen keiner Strukturrelaxation (*Struik, 1978; Cortés und Montserrat, 1998*).

Die Betrachtung der organischen Bodensubstanz als Material, welches durch supramolekulare Strukturen geprägt ist, ermöglicht eine Vereinigung der scheinbar gegensätzlicher Ansichten zur ihrem Aufbau; insbesondere könnte die aktuelle Diskussion über ihre Makromolekularität durch eine übergreifenden supramolekulare Betrachtungsweise an Bedeutung verlieren, da die Molekülgrößenverteilung in diesem Fall zweitrangig für die Matrixeigenschaften erscheint, während die intermolekulare Anordnung und Wechselwirkungen und die Flexibilität der supramolekularen Struktur zentrale Bedeutung gewinnen.

Die vorliegende Arbeit basiert auf der Arbeitshypothese, dass sich in der organischen Bodensubstanz auf einem höheren Organisationsniveau einheitliche Eigenschaften und Verhaltensweisen entfalten; dadurch kann sich unser Verständnis der Sorptions-, Oberflächen- und Matrixeigenschaften der organischen Bodensubstanz vertiefen. Besonderes Augenmerk wird auf kinetische Aspekte und die physikochemischen Prozesse Quellung, Schrumpfung und Strukturrelaxation gelegt. Da diese Prozesse innig mit den Eigenschaften und Verhaltensweisen amorpher Substanzen verbunden sind, wird im folgenden Kapitel ein Überblick über wichtige Eigenschaften amorpher Materialien gegeben.

## **2.2 Glasübergangsverhalten, Strukturrelaxation und Alterung in amorphen Stoffen**

### **2.2.1 Glasübergang und Strukturrelaxation**

Aus der Amorphie der organischen Bodensubstanz ergeben sich automatisch einige physikochemische Eigenschaften, die denen von künstlichen / synthetischen amorphen Materialien ähneln. Da diese Eigenschaften in der Umwelt- und Bodenchemie bis heute weitgehend unbekannt sind, soll in diesem Kapitel ein Überblick über einige Aspekte amorpher Verhaltens gegeben werden. Die Erkenntnisse kommen weitgehend aus der Polymer- und Festkörperchemie, können jedoch im Prinzip - unabhängig von der tatsächlichen Molmassenverteilung - auf die organische Bo-

densubstanz übertragen werden. Detaillierte Ausführungen sind in den Reviews (*Schaumann, 2006a; Schaumann, 2006b*) und in einschlägigen Lehrbüchern der makromolekularen Chemie zu finden (z.B. *Young und Lovell, 1991; Höhne et al., 1996; Lechner et al., 1996; Elias, 1997*).

Erhöht man kontinuierlich die Temperatur eines glasartigen amorphen Polymers, verändert dieser im Bereich der Glasübergangstemperatur seine physikalischen und speziell seine rheologischen Eigenschaften. Das Polymer wird gummiartig, flexibel, elastisch oder beginnt zu fließen.

Vom molekularen Standpunkt aus gewinnen Strukturelemente (z.B. Polymerseitenketten) an der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) plötzlich an Beweglichkeit und Flexibilität. Aufgrund der Zunahme an Beweglichkeit und Freiheitsgraden beobachtet man an der Glasübergangstemperatur einen sprunghaften Anstieg der Wärmekapazität und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.  $T_g$  ist materialabhängig und wird sowohl von der chemischen Struktur als auch von der thermischen Vorgeschichte beeinflusst. Die Änderung der Wärmekapazität,  $\Delta C$ , und die Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten,  $\Delta\alpha$ , sind ein Maß für die Intensität des Glasüberganges. (*Young und Lovell, 1991*)

Während Phasenübergänge erster Ordnung mit einer sprunghaften Änderung der Enthalpie und des Volumens verbunden sind, kann der Glasübergang vom thermodynamischen Standpunkt aus formal mit einem Phasenübergang zweiter Ordnung verglichen werden, da sich die Ableitungen der Enthalpie ( $\partial H / \partial T = C$ ) und des Volumens ( $\frac{1}{V} \partial V / \partial T = \alpha$ ) hier sprunghaft ändern. Die thermodynamische Analogie besteht jedoch nur formal, da der Glasübergang im wesentlichen durch Relaxationsprozesse, also kinetisch bestimmt wird (*Young und Lovell, 1991*):

Im Gegensatz zu kristallinen Phasen, die kein Glasübergangsverhalten aufweisen, befinden sich amorphe Phasen grundsätzlich nicht im Gleichgewicht und tendieren zu jedem Zeitpunkt dazu, sich ihrer Gleichgewichtsstruktur (kristallin) zu nähern. Diesen Vorgang nennt man physikalische Alterung oder Strukturrelaxation (*Struik, 1978*). Glasartige Phasen zeichnen sich durch eine extrem langsame Alterung aus. Ihre Relaxationszeiten liegen im Bereich von Tagen bis Jahre. Weder Glasübergangsverhalten noch Strukturrelaxation sind auf Polymere oder Makromoleküle beschränkt, sondern gelten für alle amorphen Substanzen (*Struik, 1978*).

In Anlehnung an die Definition der *American Society for Testing and Materials* (ASTM) bezeichnet der Begriff Glasübergang „die reversible Änderung in amorphen Materialien oder in amorphen Teilregionen eines teilkristallinen Materials von (oder zu) einem viskosen, gummiartigen Zustand zu (oder von) einem harten und relativ spröden Zustand“ (übersetzt aus Seyler, 1994). Damit werden nur solche Übergänge vom glasartigen in den gummiartigen Zustand als Glasübergang bezeichnet, die auf reinen physikalischen Strukturrelaxationsprozessen beruhen. Sind irreversible chemische oder physikochemische Vorgänge beteiligt, spricht man im strengen Sinne nicht mehr von Glasübergang, auch wenn Stoffe von einem harten in einen weichen Zustand übergehen und umgekehrt. In solchen Fällen könnte man allgemeiner von Vitrifikation oder Devitrifikation sprechen; jedoch sind derzeit für solche Übergänge noch keine allgemeinen Begriffe definiert worden. Vitrifikation bezeichnet den Übergang eines Stoffes vom weichen, gummiartigen Zustand in einen festen, amorphen (glasartigen) Zustand (z.B. Aronhime und Gillham, 1984).

Die Relaxationszeiten sind stark temperaturabhängig. Charakteristisch ist ihre starke Abnahme um mehrere Größenordnungen (von Jahren zu Minuten/Sekunden) im Bereich der Glasübergangstemperatur (Struik, 1978; Cortés und Montserrat, 1998). Die kinetischen Parameter der Strukturrelaxation (z.B. Relaxationszeit oder Aktivierungsenergie) bestimmen die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit und damit auch den Verlauf des Glasüberganges (Moynihan et al., 1974; Moynihan et al., 1996). Auf diese Weise sind die Parameter des Glasüberganges direkt mit den Parametern der Strukturrelaxation verknüpft, so dass aus dem gemessenen Glasübergangsverhalten auf die Strukturrelaxation bzw. physikalische Alterung bei Umgebungstemperatur zurückgeschlossen werden kann. Damit ermöglicht die Untersuchung des Glasübergangsverhaltens Aussagen über die Alterungskinetik amorpher Substanzen.

### **2.2.2 Thermoanalytische Methoden**

Zentrale Methode zur Untersuchung des Glasübergangsverhaltens ist die Thermoanalyse. Dabei werden Änderungen ausgewählter thermophysikalischer Größen beobachtet, während die Probe mit Hilfe eines voreingestellten Temperaturprogramms definiert erhitzt oder abgekühlt wird. Die drei wichtigsten Verfahren sind

- *Differential Scanning Kalorimetrie (DSC)*: Mit Hilfe der DSC wird die Leistung gemessen, welche erforderlich ist, um eine Probe mit einer definierten Heizra-

te aufzuheizen. Damit stellt die DSC eine der universellsten thermoanalytischen Methoden dar, da praktisch alle Umwandlungen mit Energieänderungen versehen sind. Der Wärmestrom ist proportional zur Wärmekapazität der Probe und zur Heizrate. Untersucht werden können pulvrige Proben, wobei die Mengen für Glasübergangsuntersuchungen sehr klein gewählt werden sollten (wenige mg), um Störeffekte durch verzögerte Wärmeleitung zu minimieren. Am Glasübergang beobachtet man eine Stufe im Thermogramm, die mit dem enthalpischen Überschusspeak überlagert ist (vgl. Abb. 1). Die Stufenhöhe ist ein Maß für die Änderung der Wärmekapazität ( $\Delta C$ ), und die Position der Stufe gibt die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) an. Zur Auswertung werden eine Reihe von Methoden eingesetzt, auf die hier aus Platzgründen im Einzelnen nicht eingegangen wird.

- *Thermomechanische Analyse (TMA)*: Die TMA misst die Deformation oder Dimensionsänderungen (Länge, Volumen) einer Probe unter einer statischen oder dynamischen Last. Messgröße ist in der Regel eine Längenänderung (z.B. Länge, Höhe). Am Glasübergang beobachtet man je nach Untersuchungsvariante eine verstärkte Ausdehnung oder eine beginnende Kompression. Die Glasübergangstemperatur kann durch die Positionierung des Abknicken der Dimension-Temperatur-Kurve ermittelt werden. Bei der TMA können Festkörper und pulvrige Proben – in unterschiedlichen Anwendungen - untersucht werden. Damit kommt auch die TMA prinzipiell für die Untersuchung von Bodenproben in Frage.
- *Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)*: Bei der DMA werden mechanische Eigenschaften (Verformbarkeit, Elastizität, ...) unter dynamischer Last oder unter Zugbeanspruchung als Funktion der Temperatur gemessen. Diese Untersuchungsmethode ist nur für Festkörper, nicht aber für pulvrige Proben geeignet, kommt daher für Bodenproben nicht in Frage.

Obwohl die DSC weniger empfindlich auf Glasübergänge reagiert als die TMA, ist sie universeller einsetzbar und oft eindeutiger interpretierbar. Während bei der DSC thermisch inaktive Bestandteile (z.B. Sandkörner im Boden) das Messsignal nur gering beeinflussen, nehmen sie bei der TMA direkten Einfluss auf das Gesamtvolumen und die Kompressibilität der Probe. Ein Methodenvergleich zeigte, dass die TMA für die Detektion, aber nicht für die Lokalisierung oder Quantifizierung von Übergängen in Bodenproben geeignet ist (Schaumann et al., 2005b).

### 2.2.3 Modell zur physikalischen Alterung

Das im folgenden beschriebene Modell zur physikalischen Alterung wurde von Tool, Narayanaswamy und Moynihan (*Tool*, 1946; *Narayanaswamy*, 1971; *Moynihan et al.*, 1996) entwickelt. Es wird hier von der energetischen Seite her beschrieben, indem die Enthalpie und die Wärmekapazität einer amorphen Substanz betrachtet werden. Der Formalismus und die Schlussfolgerungen gelten jedoch auch für zahlreiche andere Stoffeigenschaften, wie z.B. Volumen, Brechungsindex, der Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit oder der Scherviskosität und deren erste Ableitungen nach der Temperatur (*Moynihan et al.*, 1974).

Die Enthalpie einer glasbildenden Substanz reagiert in zweierlei Weise auf eine plötzliche Temperaturveränderung von  $T_1$  auf  $T_2$  mit  $\Delta T = T_2 - T_1$ : (i) Eine schnelle Enthalpieänderung nur aufgrund veränderter Schwingungsfreiheitsgrade ( $\Delta H = C_{pg} \Delta T$ ), und (ii) eine langsame, kinetisch kontrollierte Strukturrelaxation, bei welcher sich die Enthalpie der neuen Gleichgewichtsenthalpie  $H_{e2}$  nähert (siehe *Moynihan et al.*, 1996):

$$\begin{aligned} H(t) &= H_{e2} + (H_1 + C_{pg} \Delta T - H_{e2}) \Phi(t) \\ &= H_{e2} + (H_1 + C_{pg} \Delta T - H_{e2}) \sum_i g_i \exp\left(-\int_0^t dt' / \tau_i\right) \end{aligned} \quad (1)$$

Dabei ist  $H(t)$  die aktuelle Enthalpie des Systems als Funktion der Zeit,  $H_1$  die Enthalpie direkt vor der Temperaturerhöhung,  $H_{e2}$  die Gleichgewichtsenthalpie bei der Temperatur  $T_2$  und  $C_{pg}$  der Anteil der Wärmekapazität der Probe, der nur von Schwingungsfreiheitsgraden bestimmt wird (also ohne den Anteil der Strukturrelaxation).  $C_{pg}$  entspricht damit der Wärmekapazität der glasartigen Probe weit unterhalb der Glasübergangstemperatur, wo die Strukturrelaxation nur noch extrem langsam abläuft (*Moynihan et al.*, 1996). Man setzt bei diesem Modell voraus, dass  $C_{pg}$  und  $C_{pl}$  temperaturunabhängig sind, i.e. dass die Enthalpie linear mit der Temperatur zunimmt.  $\tau$  kennzeichnet die Relaxationszeit des Alterungsvorganges. Die Relaxationsfunktion ist „nichtexponentiell“ (*Moynihan et al.*, 1996), da sie in der Regel auf einer Verteilung mehrerer Relaxationszeiten  $\tau_i$  mit zugehörigen Gewichtungsfaktoren  $g_i$  basiert ( $\sum_i g_i = 1$ ).

Ein häufiger verwendeter Ausdruck zur Berücksichtigung der Verteilung der Relaxationszeiten ist die gestreckte Exponentialfunktion (*Cortés und Montserrat, 1998*), die auch numerisch einfacher fassbar ist:

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (2)$$

$\beta$  ist der Nichtexponentialitätsparameter mit  $0 \leq \beta \leq 1$  (nonexponentiality parameter; *Cortés und Montserrat, 1998*). Bei  $\beta = 1$  relaxieren alle Strukturelemente mit einer einzigen Relaxationszeit, während sich die individuellen Relaxationszeiten bei sinkendem  $\beta$  über einen zunehmenden Bereich erstrecken (*Cortés und Montserrat, 1998*).

Jede Relaxationszeit lässt sich als Produkt eines strukturabhängigen Faktors  $\tau_0$  und einem von der Aktivierungsenergie der Alterung ( $E_a$ ) beeinflussten temperaturabhängigen Faktor angeben (Tool-Narayanaswamy-Gleichung; *Tool, 1946; Narayanaswamy, 1971; Moynihan et al., 1996*). Da die Alterung ihrerseits von der Temperatur abhängt, ergibt sich für die einzelnen Relaxationszeiten eine Beziehung der Form:

$$\ln \tau_i = \ln \tau_{i0} + \frac{x E_a}{RT} + \frac{(1-x) E_a}{RT_f} \quad (3)$$

Hier stellt  $x$  den sogenannten Nichtlinearitätsfaktor dar, der angibt, zu welchem Anteil die Alterung von der Temperatur bestimmt wird ( $0 \leq x \leq 1$ ), und  $T_f$  gibt die Temperatur an, bei der die Enthalpie der aktuellen Struktur der Gleichgewichtsenthalpie entspräche. Im Gleichgewicht entspricht  $T_f$  der aktuellen Temperatur  $T$ . Je stärker sich  $T_f$  und  $T$  unterscheiden, desto weiter ist die aktuelle Struktur vom Gleichgewichtszustand entfernt. (*Moynihan et al., 1996*).

Die Gleichgewichtsenthalpie, also die Enthalpie, die das System nach unendlich langer Relaxationsdauer erreicht, errechnet sich gemäß

$$\begin{aligned} H_e &= H^0 + \int C_{pl} dT \\ &\approx H^0 + C_{pl} T \end{aligned} \quad (4)$$

$H^0$  ist die Enthalpie der Probe am absoluten Nullpunkt und kann gleich Null gesetzt werden.  $C_{pl}$  entspricht der Wärmekapazität der Probe, wenn die Strukturrelaxation hinreichend schnell erfolgt, also der Wärmekapazität weit oberhalb der Glasübergangstemperatur. Mit Hilfe der genannten Gleichungen lässt sich ein numerisches Modell entwickeln, welches das Verhalten der Probe für beliebigen thermische Vor-

geschichten beschreibt und abbildet. Damit kann beispielsweise der Verlauf der Wärmekapazität und des Wärmestromes bei der DSC-Messung simuliert werden, oder die Veränderungen der Enthalpie während eines isothermen Alterungsprozesses bei beliebigen Temperaturen. Umgekehrt lassen sich durch gezielte DSC-Messungen mit verschiedenen thermischen Vorgeschichten mit Hilfe dieses Modells die Parameter der Strukturrelaxation ermitteln und Alterungsprozesse bei beliebigen Temperaturen vorausberechnen. (s. z.B. *Cortés und Montserrat*, 1998)

Abb. 1 zeigt den modellierten Verlauf von Enthalpie ( $H$ ), Wärmekapazität ( $C_P$ ) und Relaxationszeit ( $\tau$ ) als Funktion der Temperatur für aufeinanderfolgendes Abkühlen und Aufheizen (Variante A) und für Abkühlen, Temperieren (Annealing) bei einer Temperatur unterhalb  $T_g$  zur Veranschaulichung der Alterung und erneutes Aufheizen (Variante B). Der Verlauf der Wärmekapazität entspricht qualitativ der Form des Thermogrammes, das man für dieses Szenario mit der DSC messen würde.

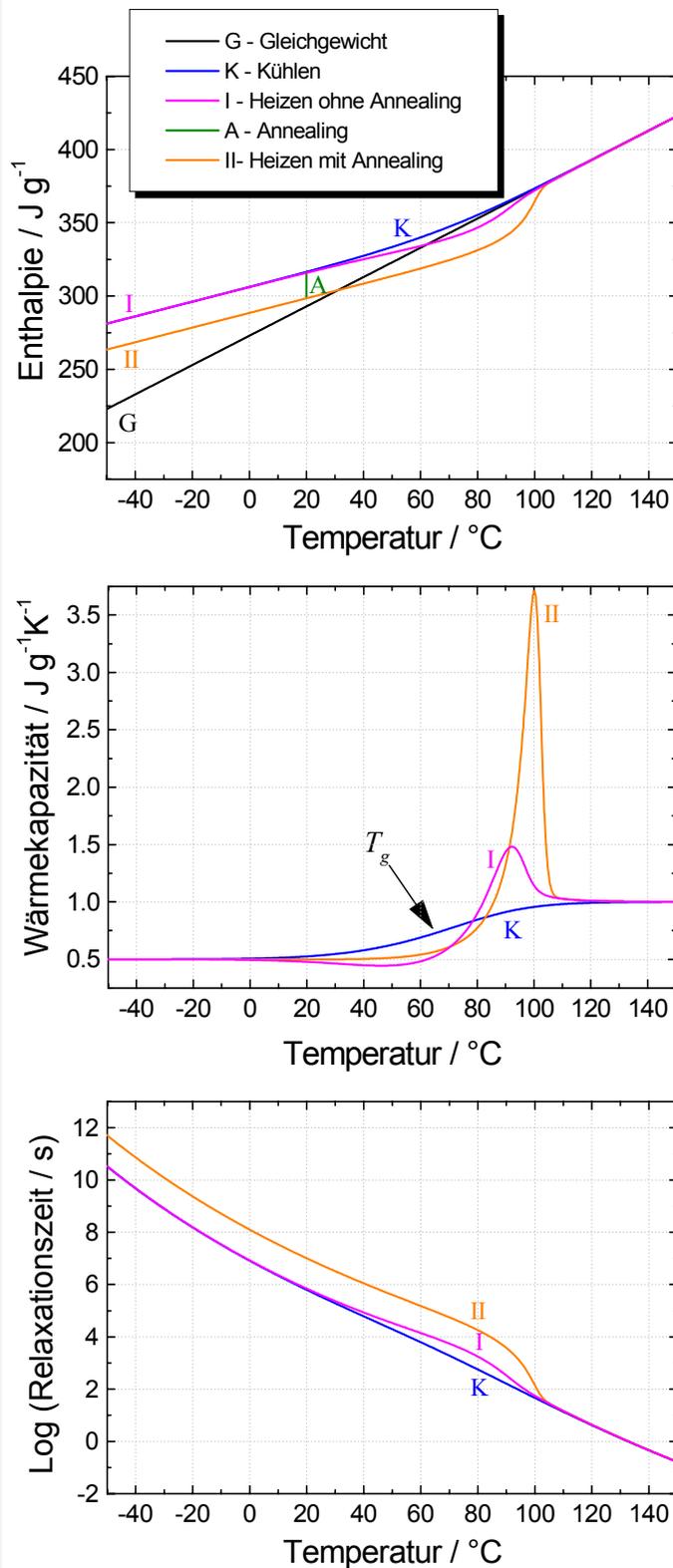
Die Abbildung spiegelt die typischen Charakteristika eines idealen Glasüberganges wider:

- Oberhalb der Glasübergangstemperatur entspricht die Systementhalpie der Gleichgewichtsenthalpie, und die Enthalpie-Temperaturkurve besitzt die Steigung  $C_{pl}$ .
- Beim Abkühlen unterhalb  $T_g$  friert die Struktur ein; die Strukturrelaxation ist stark verlangsamt. Das macht sich in einem Abknicken der Enthalpiekurve bei ca. 60 °C bemerkbar. Unterhalb 60 °C besitzt die Kurve die Steigung  $C_{pg}$ . Im DSC-Thermogramm (bzw. im Verlauf der Wärmekapazität) macht sich der Übergang von gummiartig zu glasartig durch eine reine Stufe bemerkbar.
- Beim Aufheizen ist die Stufe am Glasübergang mit dem enthalpischen Überschusspeak ("Relaxationspeak", "Annealingpeak") überlagert. Je länger die Alterungsdauer, desto größer und schärfer wird der Peak, und desto weiter verschiebt er sich zu höheren Temperaturen. Bei idealen Glasübergängen beobachtet man also beim Aufheizen eine Stufe mit überlagertem Überschusspeak.
- Temperierung oberhalb  $T_g$  "löscht" die thermische Vorgeschichte der Probe, so dass mehrere aufeinanderfolgende Kühl- und Heizzyklen vergleichbare Thermogramme zeigen, wenn bis über  $T_g$  geheizt wird.

- Temperierung unterhalb  $T_g$  ("Annealing") ermöglicht die Alterung der Probe und verändert damit kontinuierlich den Probenzustand. Das macht sich in einem darauf folgenden Heizzyklus durch die Verstärkung und Verschiebung des Annealingpeaks bemerkbar.

Zur Untersuchung des Einflusses der Struktur- und Messparameter auf den zu erwarteten Glasübergang wurde das Modell mit verschiedenen Parameterkombinationen getestet. Untersucht wurde hierbei der Einfluss der Parameter auf Position und Breite des Glasüberganges sowie auf die Höhe des Überschusspeaks. Die Einflüsse stimmen mit experimentellen Beobachtungen aus der Literatur für Gläser und Polymere (z.B. *Moynihan et al.*, 1996; *Cortés und Montserrat*, 1998) überein und lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- *Erhöhung der Heizrate* verschiebt den Glasübergang zu höheren Temperaturen.
- *Reduktion von  $\tau_0$*  verschiebt den Übergang zu kleineren Temperaturen
- *Erhöhung von  $E_a$*  verschiebt den Übergang zu höheren Temperaturen; der Übergang wird schmaler.
- *Reduktion des Linearitätsfaktors  $x$*  reduziert den Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit. Dementsprechend wird der Glasübergang für  $x \rightarrow 0$  zu unendlich hohen Temperaturen verschoben, und der Peak wird schärfer und höher. Die Alterung wirkt sich je nach  $x$  unterschiedlich auf die Wanderung des Peaks aus:
  - Bei Linearitätsfaktoren um Eins verschiebt sich der Überschusspeak mit zunehmender Alterungsdauer zu kleineren Temperaturen
  - Bei kleineren Linearitätsfaktoren verschiebt sich der Überschusspeak mit zunehmender Alterungsdauer zu höheren Temperaturen (getestet für die in Abb. 1 gezeigten Parameter). Dies ist bei den meisten in der Literatur getesteten Polymeren der Fall (z.B. *Cortés und Montserrat*, 1998)
- *Reduktion des Nichtexponentialitätsparameters  $\beta$*  verbreitert die Verteilung der Relaxationszeiten. Dabei wird der Übergang zu niedrigeren Temperaturen verschoben, und der Überschusspeak wird breiter. D.h., je breiter die Relaxationszeitverteilung, also je heterogener die Probe, desto weniger ausgeprägt ist der Überschusspeak. Die Peakhöhe ist bei  $\beta = 0.5$  maximal.

**Abb. 1**

Demonstration des Modells zur physikalischen Alterung nach (Tool, 1946; Narayanaswamy, 1971; Moynihan et al., 1996)

Errechneter Verlauf der Enthalpie, der Wärmekapazität und der Relaxationszeit als Funktion der Temperatur für folgende thermischen Behandlungen:

**Variante A**

- Starttemperatur 150 °C
- K - Abkühlen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf -60 °C
- I - Erhitzen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf 150 °C

**Variante B**

- Starttemperatur 150 °C
- K - Abkühlen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf 20 °C
- A - Temperieren ("Annealing"): 1000 min bei 20 °C
- K - Abkühlen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf -60 °C (nicht gezeigt)
- II - Erhitzen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf 150 °C

**Verwendete Modellparameter:**

$C_{pl}$	1.00 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$C_{pg}$	0.50 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\tau_0$	4.87E-20 s
$E_a$	150.0 KJ mol <sup>-1</sup>
$x$	0.56
$\beta$	0.7

Numerisches Zeitintervall 1 s

### 2.2.4 Verhaltensmerkmale amorpher Stoffe

Aufgrund von Temperaturschwankungen oder der Einwirkung kleiner Moleküle verändern sich die Relaxationszeiten und damit der glasartige Charakter. Veränderungen in den Matrixeigenschaften finden auch statt, wenn kein vollständiger Glasübergang erfolgt. Die Matrixeigenschaften können wie folgt beeinflusst werden:

- *Temperatureffekt*: Beschleunigung der Strukturrelaxation durch Temperaturerhöhung, glasartiger Charakter unterhalb  $T_g$ , Glasübergang um  $T_g$ , gummiartiger Charakter oberhalb  $T_g$ .
- *Weichmachereffekt*: Kleine organische Moleküle oder auch Wasser können amorphe Matrices aufquellen. Dabei vergrößert sich das freie Volumen, die Flexibilität der Struktureinheiten nimmt zu und die Matrix wird weicher. Der Weichmachereffekt tritt insbesondere beim Fehlen spezifischer Wechselwirkungen auf. Wegen der Zunahme des freien Volumens handelt es sich hier vor allem um einen entropischen Effekt. In der Regel wirkt Wasser in polaren organischen Polymeren als Weichmacher (*Lechner et al.*, 1996).
- *Hartmachereffekt*: Sind spezifische Wechselwirkungen zwischen den betrachteten kleinen Molekülen/Ionen und der amorphen Matrix möglich, so können einzelne Struktureinheiten miteinander quervernetzt werden. Notwendige Bedingung für eine Quervernetzung ist, dass die kleinen Moleküle/Ionen mehr als eine Bindung aufbauen können (z.B. Wasserstoffbrückenbindung). Dies ist z.B. bei mehrwertigen Kationen der Fall (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , ...), aber auch ein einzelnes Wassermolekül kann mehrere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und kann deshalb unter Umständen ebenfalls als Hartmacher fungieren (*Illinger*, 1977), obwohl der Weichmachereffekt die Regel darstellt.
- *Hysterese und Konditionierungseffekt*: Wird ein glasartiges Material zunächst durch eine weichmachende Komponente aufgequollen, erhöht sich das Volumen und das Material wird weicher. Durch schnellen Entzug der weichmachenden Komponente (z.B. Abdampfen) erstarrt das Material wieder, wobei die Lücken, die der Weichmacher erzeugt und hinterlassen hat, nicht unbedingt wieder rechtzeitig vollständig geschlossen werden können. Das Material ist deshalb nun voluminöser und kann größere Sorptivmengen aufnehmen (Konditionierungseffekt). Daraus folgt beispielsweise, dass jede Veränderung im Wassergehalt polarer Polymere Spuren in der Matrixstruktur hinterlässt.

Die Veränderungen sind nur bedingt reversibel (Hysterese). (*Young und Lovell*, 1991)

- **Alterungseffekt:** Aufgrund der Strukturrelaxation tendieren amorphe Materialien zu ihrem Gleichgewichtszustand, in der Regel also zu einer kristallinen Struktur. Die kristalline Struktur kann insbesondere bei großen Polymeren, quervernetzten Materialien oder bei starker Heterogenität des Materials unerreichbar bleiben. Die Strukturrelaxation ist deshalb oft ein selbst-inhibierender Prozess, der mit zunehmender Alterungsdauer immer langsamer abläuft (*Moynihan et al.*, 1974). Des Weiteren verhindern oft entropische Effekte die Einstellung eines kristallinen Zustandes: Bei Mischungen müsste eine Entmischung stattfinden, die entropisch gesehen jedoch sehr ungünstig ist. Aufgrund dieser und weiterer kinetischer Effekte steigt die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Alterungsdauer an. Ein weiterer Effekt der Alterung ist das Auftreten von sogenannten enthalpischen Überschusspeaks. (*Moynihan et al.*, 1974; *Moynihan et al.*, 1996; *Cortés und Montserrat*, 1998).

Das Auftreten von Glasübergängen in Materialien ist ein Indiz für ihren amorphen Charakter. Wenn sich die organische Bodensubstanz wie ein typisches amorphes Material verhält, sollte sie demnach Glasübergangsverhalten aufweisen, welches den in diesem Abschnitt und in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Charakteristika folgt. D.h. er macht sich beim Aufheizen in Form einer Stufe mit überlagertem Überschusspeak bemerkbar und beim Abkühlen in Form einer reinen Stufe. Der Übergang muss umkehrbar sein, d.h. in aufeinander folgenden Zyklen wiederkehren. Bei Lagerung unterhalb  $T_g$  sind Alterungs- und Hystereseeffekte zu erwarten. Wenn sich Wasser wie ein Weichmacher verhält, sollte sich die Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Wassergehalt zu niedrigeren Temperaturen verschieben.

Glasübergangsverhalten ist typisch für viele synthetische Polymere. Aber auch Biopolymere, Huminstoffe und ausgewählte Bodenproben zeigen Glasübergangsverhalten gemäß den weiter oben formulierten Kriterien. Tab. 1 gibt einen Literaturüberblick über Glasübergangstemperaturen von natürlichen und synthetischen Polymeren, Huminstoffen und anderen natürlichen organischen Materialien. In der Regel wirkt Wasser in diesen Polymeren als Weichmacher (s. Tabelle und einschlägige Lehrbücher), aber es wurde auch der umgekehrte Effekt ("Antiplasticizing effect") beobachtet (*Illinger*, 1977; *Chang et al.*, 2000; *Telis und Sobral*, 2001; *Moraru et al.*, 2002; *Telis und Sobral*, 2002). Die hartmachende Wirkung von Wasser tritt häufig bei

geringen Wassergehalten auf und wird mit der Ausbildung von Wasserbrücken zwischen Strukturelementen erklärt (Illinger, 1977).

**Tab. 1: Literaturdaten zu Glasübergangstemperaturen von Bodenproben, NOM (Natural Organic Matter), synthetischen und natürlichen Polymeren**

Stoff	Glasübergangstemperatur <sup>a</sup>
PVP (Polyvinylpyrrolidon)	56.6 °C ( $\theta = 15.1 \%$ ) <sup>5</sup>
PMMA (Polymethylmethacrylat)	111.9 °C <sup>5</sup>
PIMA (Polyisobutylmethacrylat)	55 °C <sup>1</sup> 50 °C <sup>1</sup> (nass <sup>b</sup> )
Cellulose und Hemicellulose	220-230 °C (trocken) <sup>3,6</sup> -45 °C (nass <sup>b</sup> ) <sup>3</sup>
Hemicellulose	220 °C <sup>6</sup>
Lignin	69-70 °C (organosolv) <sup>7</sup> 205 °C <sup>6</sup> (nativ)
Thiolignin	174 °C <sup>6</sup>
Stärke	nativ: 120-130 °C ( $\theta = 8 \%$ ) ... 20- 30 °C ( $\theta = 20 \%$ ) <sup>11</sup> vorgekocht: 80- 90 °C ( $\theta = 13 \%$ )... 20- 30 °C ( $\theta = 20 \%$ ) <sup>11</sup>
Fließgepresste Stärke	104.9 °C ( $\theta = 12.2 \%$ ) <sup>5</sup>
Amylopektin	102.9 °C ( $\theta = 10.9 \%$ ) <sup>5</sup>
Phytoglycogen	96.5 °C ( $\theta = 10.6 \%$ ) <sup>5</sup>
Dextran	72.5 °C ( $\theta = 10.8 \%$ ) <sup>5</sup>
Galaktane (substituierte Polysaccharide, z.B. Agar, Carrageenan...)	bis zu 150 °C ( $\theta = 5-15 \%$ ) <sup>4</sup> sinkt bis 0 °C bei 40 % Wasser <sup>4</sup>
Aldrich Huminsäure	57-62 <sup>1,7</sup> 43 <sup>1</sup> (nass <sup>b</sup> )
SHA (Soil Humic Acid), IHSS)	54 ± 2 °C <sup>9</sup>
Suwanee River Fulvosäure (IHSS)	97 °C <sup>8</sup> 41 ± 5 °C <sup>9</sup> 36 °C (TMA) <sup>8</sup>
Nordic Aquatic Huminsäure (IHSS)	52 ± 4 °C <sup>9</sup>
Nordic Aquatic Fulvosäure (IHSS)	-21 ± 5 °C <sup>9</sup>
Pahokee peat Huminsäure (IHSS)	43-62 °C <sup>8,c</sup> 53 ± 4 °C <sup>9</sup> 62 °C (TMA) <sup>8</sup>
Pahokee Peat Fulvosäure (IHSS)	46 ± 4 °C <sup>9</sup>
Pahokee Peat (IHSS)	52 °C <sup>10</sup>
B8 soil	55 °C <sup>10</sup>
Elliot Loam	64 °C <sup>10</sup>
Leonardit Huminsäure (IHSS)	70-73 °C <sup>7</sup> 75 ± 3 °C <sup>9</sup>
Gascoyne Leonardit	70 °C <sup>10</sup>
Verschiedene Kohlen	307-359 <sup>2</sup> ; Pyridin reduziert $T_g$ auf bis zu 122 °C <sup>2</sup>

**Referenzen:** <sup>1</sup>LeBoeuf und Weber Jr, 1997 <sup>2</sup>Lucht et al., 1987 <sup>3</sup>Akim, 1978 <sup>4</sup>Motoki, 1998 <sup>5</sup>Borde et al., 2002 <sup>6</sup>Salmen et al., 1984 <sup>7</sup>LeBoeuf und Weber Jr, 2000a <sup>8</sup>Young und LeBoeuf, 2000 <sup>9</sup>DeLapp et al., 2004 <sup>10</sup>DeLapp und LeBoeuf, 2004 <sup>11</sup>Zeleznač und Hosenej, 1987

**Bemerkungen:** <sup>a</sup>Übergangstemperatur der wasserfreien Substanz, bestimmt mit DSC, wenn nicht anders angegeben <sup>b</sup>Nach Equilibrierung mit Wasser (7 Tage) <sup>c</sup> Nur mit temperaturmodulierter DSC

### 2.3 Polymeranalogie zur Erklärung von Sorptionsanomalien

Die Polymeranalogie bzw. Amorphie der organischen Bodensubstanz wurde Ende der neunziger Jahre als Modellbasis für die Sorption hydrophober organischer Stoffe vorgeschlagen. Das Modell sollte insbesondere Abweichungen von der Sorptionslinearität, Hystereseeffekte, und die beobachtete extrem langsame Desorption beschreiben und erklären (*LeBoeuf und Weber Jr, 1997; Xing und Pignatello, 1997; LeBoeuf und Weber Jr, 2000a*). Dabei wurden zwei Modellbezeichnungen eingeführt: Das "Distributed Reactivity Model" (DRM; *LeBoeuf und Weber Jr, 1997*) und das "Dual Mode Model" (DMM; *Xing und Pignatello, 1997*). Obwohl beide Bezeichnungen parallel von den jeweiligen Gruppen weiter verwendet werden, setzt sich zur Zeit die Bezeichnung "Dual Mode Model" eher durch. Sie wird deshalb auch hier verwendet.

Die feste organische Bodensubstanz besteht in diesem Modell aus glasartigen und gummiartigen Regionen. Beide Regionen sind durch ihre fehlende Fernordnung ausgezeichnet, sind also amorph und damit nichtkristallin. Die glasartigen Regionen enthalten eine Vielzahl an Fehlstellen, Löchern und Mikroporen, die aufgrund der hohen Matrixstarrheit und damit verbundenen hohen Relaxationszeiten quasi eingefroren sind. Die Löcher werden als Sorptionsplätze für organische Stoffe angesehen. Wenn ein organisches Molekül einmal in ein solches Loch (physikalisch) eingeschlossen ist, kann es nicht mehr so leicht freigesetzt werden. Der Transport eines Moleküls in glasartigen Bereichen kann nur von Loch zu Loch erfolgen und ist dementsprechend langsam und stark diffusionskontrolliert. Die Sorptionskapazität der glasartigen Bereiche ist durch die Anzahl verfügbarer Löcher begrenzt. Aus diesen Gründen werden die glasartigen Bereiche für Sorptionskonkurrenz, Hystereseeffekte, langsame Desorption und nichtlineare Sorption verantwortlich gemacht. Als Sorptionsmodell wird der Langmuir-Typ vorgeschlagen. (*Xing und Pignatello, 1997*)

Im Gegensatz dazu besitzen gummiartige Regionen aufgrund der kurzen Relaxationszeiten nur kurzlebige Fehlstellen, Löcher und Mikroporen. Dies erlaubt eine verhältnismäßig schnelle Diffusion von Fremdstoffen. Die Sorption organischer Stoffe in solchen Regionen wird gemäß dem beschriebenen Modell als Verteilungsprozess beschrieben. Sorption und Desorption erfolgen deutlich schneller und werden in erster Näherung durch lineare Isothermen beschrieben. (*Xing und Pignatello, 1997*)

Das Dual Mode Sorptionsmodell besteht aus einem linearen Term (Sorptions in gummiartigen Bereichen) und einer Summe von  $n$  Langmuir-Termen (Sorptions in glasartigen Bereichen mit  $n$  verschiedenen Lochtypen):

$$q = K_p C + \sum_{i=1}^n \frac{q_i^0 b_i C}{1 + b_i C} \quad (5)$$

Dabei ist  $K_p$  der Verteilungskoeffizient für die gummiartigen Bereiche;  $b_i$  die Affinitätskonstante und  $q_i^0$  die maximale Sorptionskapazität für den Lochtyp  $i$ .  $C$  entspricht der Sorptivkonzentration in der flüssigen Phase und  $q$  der Beladung des Sorbens (Xing *et al.*, 1996). Die meisten Sorptionsvorgänge können alternativ auch mit Hilfe des Freundlichmodells beschrieben werden, in diesem Fall stellt der Freundlichexponent ein quantitatives Maß für die Sorptionslinearität dar (Xing und Pignatello, 1997). In der erweiterten Fassung ("Extended Dual Mode Model", EDMM) werden weitere Polymereigenschaften berücksichtigt, insbesondere die Fähigkeiten der Sorptive, Matrixeigenschaften zu beeinflussen (Weichmachereffekt). Daraus ergeben sich neben der Nichtlinearität Phänomene wie Sorptions- Desorptionshysterese, Konditionierungseffekte sowie eine Sorptionsisotherme mit exponentiell ansteigendem Ast bei hohen Beladungen (Xia und Pignatello, 2001). Eine detaillierte Zusammenfassung des Dual Mode Models (DMM) und des erweiterten Dual Mode Models (EDMM) findet sich in (Schaumann, 2006a).

Zahlreiche Sorptionsexperimente und spektroskopische Untersuchungen unterstützen die Polymeranalogie für extrahierte Huminstoffe und Bodenproben; ein Überblick hierzu findet sich in (Schaumann, 2006a; Schaumann, 2006b). Dennoch ist der Zusammenhang zwischen Sorptionsmechanismus und Polymereigenschaften noch nicht eindeutig bewiesen: Das Langmuirmodell gilt auch für klassische spezifische Sorptionsprozesse. Die meisten durchgeführten Sorptionsuntersuchungen wurden mit Pyren, Phenanthren und Naphthalin durchgeführt. In diesen Studien zeigte sich gleichzeitig ein deutlicher Zusammenhang zwischen Nichtlinearität und Aromatizität. Daraus schlossen die Autoren, dass der glasartige Charakter der Stoffe mit steigender Aromatizität zunimmt (z.B. Xing und Chen, 1999; LeBoeuf und Weber Jr, 2000b; Xing, 2001). Es ist aber nicht von der Hand zu weisen, dass auch die Anzahl spezifischer Sorptionsplätze für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Aromatizität des Sorbens zunehmen muss. Auch das hätte eine Verstärkung der Nichtlinearität zur Folge (siehe Schaumann, 2006a). Für die Polymeranalogie

sprechen hingegen die beobachteten Konditionierungs- und Hystereseeffekte (Xia und Pignatello, 2001; Lu und Pignatello, 2002).

## **2.4 Quellung und Benetzung der organischen Bodensubstanz**

### **2.4.1 Einfluss der Feuchtebedingungen**

Boden ist unter Feldbedingungen einem dynamischen Wechsel von Temperatur- und Feuchtebedingungen ausgesetzt. Sowohl die organische als auch die mineralische Bodenmatrix unterliegen deshalb einer ständigen Wasseraufnahme und -abgabe. Mit dem veränderlichen Wassergehalt sind Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften der organischen Substanz humoser Bodenschichten verbunden. Davon sind unter anderem Eigenschaften der organischen Bodensubstanz als Sorbens für organische Stoffe und damit auch Stofftransportparameter betroffen. Neben den oben beschriebenen makromolekularen Eigenschaften und der Quellung spielen Oberflächeneneigenschaften wie die Hydrophobie eine wichtige Rolle.

Neben biologischen Effekten sind Auswirkungen der Feuchte auf ökologisch-chemisch relevante Parameter bereits seit längerem bekannt und beziehen sich auf Schadstoffbindung, Transportparameter und DOM-Freisetzung. In Tab. 2 ist eine Auswahl zusammengestellt. Nur wenige mechanistische Erklärungsvorschläge zur Erklärung des Wassereinflusses sind derzeit bekannt. Zur Erklärung des Feuchteinflusses auf die Sorption von organischen Stoffen an die organische Bodensubstanz wurde von Borisover und Graber (2002) ein Modell vorgeschlagen, in welchem Verknüpfungen zwischen funktionellen Gruppen durch die Hydratation aufgelöst werden können, so dass zusätzliche Sorptionsplätze erschlossen werden können. Der Einfluss der Bodenfeuchte auf die Verteilung flüchtiger organischer Stoffe konnte von Unger und Mitarbeitern mit Hilfe eines Gleichgewichtsverteilungsmodelles beschrieben werden (Unger *et al.*, 1996). Feuchtebedingte Veränderungen wurden innerhalb von zwei bis drei Wochen nach einer Befeuchtung beobachtet, also in bodenkundlich relevanten Zeiträumen.

In letzter Zeit wird der Feuchteinfluss zunehmend als eigenständiger Einflussfaktor für die physikochemischen Eigenschaften der organischen Bodensubstanz ernst genommen. Auch wenn es viele verschiedene Erklärungsmodelle gibt, herrscht Einigkeit darüber, dass das ungewöhnliche Verhalten besonders durch die feste organische Bodensubstanz hervorgerufen wird. Auch mikrobielle Prozesse können eine große Rolle spielen.

*Tab. 2 Auswahl an Zitaten, die von einem Einfluss der Feuchtebedingungen auf bodenkundlich relevante Parameter berichten*

Feuchteeinfluss auf die Sorptionskinetik von Chlortoluron an humoses Bodenmaterial	<i>Streck et al., 1995; Altfelder et al., 1999; Streck und Richter, 1999</i>
Wassergehalt sowie Feuchte- und Austrocknungszyklen beeinflussen Sorption, Extrahierbarkeit und biologische Abbaubarkeit verschiedener Pestizide	<i>White et al., 1997; White et al., 1998; García-Valcárcel und Tadeo, 1999; Roy et al., 2000</i>
Wassergehalt sowie Quellungsdauer beeinflusst die Extrahierbarkeit von PAK aus Bodenmaterial über einen Quellungszeitraum von mindestens drei Wochen. Der Einfluss ist für verschiedene Bodenproben unterschiedlich	<i>Schaumann et al., 2004</i>
Die Freisetzung von DOM und organischen Schadstoffen ist abhängig vom Feuchtezustand und der Geschichte der Bodenproben. Einfluss der Befeuchtungsintervalle.	<i>Gödde et al., 1996; Marschner, 1997</i>
Die Trocknungsmethode beeinflusst die Extrahierbarkeit von Kationen	<i>Haynes und Swift, 1991</i>
Die Hydrophobie der organischen Substanz wird von der Vorgeschichte des Feuchtezustandes beeinflusst.	<i>Valat et al., 1991; Wallis und Horne, 1992; Bachmann et al., 2001</i>
Trocknungsmethode und Quellungsdauer nach Wiederbefeuchtung beeinflussen kolloidale Eigenschaften in der Bodenlösung	<i>Schaumann et al., 2002, Schaumann und Hurraß 2002</i>
Trocknungsmethode und Quellungsdauer beeinflussen die Protonenrelaxation und damit wahrscheinlich die Porengrößenzusammensetzung in der Bodenprobe	<i>Schaumann und Hurraß, 2002a; Schaumann und Hurraß, 2002b; Schaumann und Hurraß, 2003</i>
Die Eigenschaften des Bodenmaterials verändern sich langsam, d.h. innerhalb eines Zeitraumes von 2 bis 3 Wochen nach der Befeuchtung.	<i>z.B. Boesten, 1986; Altfelder et al., 1999; Schaumann und Hurraß, 2000; Schaumann et al., 2004</i>

Als Erklärung der Schadstoffalterung und zur Erklärung des Feuchteinflusses werden oft unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten in der Mikro- oder Nanoporenstruktur der organischen Substanz herangezogen (z.B. *White et al., 1997; White et al., 1998*). Die Porosität der organischen Substanz, die über die Sorption und Mobilität von Schadstoffen in Böden entscheidet, wurde bisher jedoch nur an trockenen Substanzen gemessen. Die gefunden Poren decken einen weiten Größenbereich ab. Mit unterschiedlichsten Methoden wurden Poren im Bereich von Mikrometern (*Chen und Schnitzer, 1989*), Nanometern (z.B. *Mastral et al., 2002*) oder im Subnanometerbereich (*de Jonge et al., 2000*) gefunden. Fraglich ist jedoch, ob die Ergebnisse Schlüsse auf feuchte (gequollene) organische Substanz zulassen, und inwiefern die Porengrößen der gequollenen organischen Substanz zeitlich konstant bleiben.

Die Wechselwirkungen der organischen Bodensubstanz mit Wasser sind weitgehend unbekannt. Sie lassen sich in Prozesse an der Oberfläche und Prozesse im Inneren der organischen Substanz unterteilen. Der eigentlichen Wasseraufnahme geht der Kontakt des Wassers mit der Oberfläche der organischen Bodensubstanz voraus.

Benetzung und Wasseraufnahme (z.B. durch Quellung) müssen also als zwei getrennte Teilschritte betrachtet werden. Ist die Oberfläche hydrophil, so erfolgt die Benetzung schnell, während bei hydrophoben Oberflächen eine langsame oder gar keine Benetzung erfolgen kann. Dementsprechend kann kein Wasser aufgenommen werden, wenn eine hydrophobe Oberfläche als Barriere beteiligt ist. Die Prozesse der Benetzung und der Wasseraufnahme (Flüssigkeit und Dampfform) werden in den nächsten Abschnitten separat betrachtet.

#### **2.4.2 Benetzung und Oberflächeneigenschaften der organischen Bodensubstanz**

Hydrophobie in Böden ist ein Phänomen, welches weit verbreitet ist und sich nicht nur auf schadstoffkontaminierte Böden oder auf die ariden Klimazonen beschränkt (*Ritsema und Dekker, 2003*). Die Hydrophobie, ihre räumliche Variabilität und zeitliche Dynamik sind dominante Faktoren für den Stofftransport. Hydrophobie in Böden führt zur Ausbildung präferentieller Fließwege (*Dekker und Ritsema, 1995*), Oberflächenabfluss und Erosion (*Buczko et al., 2002*). Fließwege können über mehrere Austrocknungs-Wiederbefeuchtungszyklen hinweg konstant bleiben (z.B. *Ritsema et al., 1998*).

Nur selten findet man bei Bodenproben stabile Hydrophobie (*Carrillo et al., 2000*). Die Benetzung der meisten Bodenproben verändert sich in der Regel ab dem ersten Kontakt mit Wasser (*Dekker et al., 1998*). In dieser Arbeit wird der Begriff Benetzungsprozess verwendet, um die Summe aller Vorgänge zu kennzeichnen, welche vom ersten Kontakt von Wasser mit der Bodenprobe bis zur vollständigen Benetzung ablaufen. Die Persistenz der Hydrophobie wird in der Regel über den WDPT-Test (Water drop penetration time) bestimmt (*Dekker und Ritsema, 1994*). Ein weit verbreitetes Maß zur Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Oberflächen ist der Kontaktwinkel, der mit Hilfe der kapillaren Aufstiegsmethode (Washburn,  $\gamma < 90^\circ$ ) oder mit Hilfe einer modifizierten Wilhelmy-Plattenmethode ( $\gamma > 90^\circ$ ) bestimmt werden kann (s. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Auch optische Methoden werden eingesetzt, um den Kontaktwinkel zu bestimmen, eignen sich aber bei pulverförmigen Proben nur für Kontaktwinkel über  $90^\circ$  (*Bachmann et al., 2000a; Bachmann et al., 2000b*).

Bodeneigenschaften hydrophober und benetzbarer Proben unterscheiden sich oft nur wenig (*Dekker und Ritsema, 1996*), vor allem wenn sie in enger Nachbarschaft angetroffen werden. Die Ursachen für das Auftreten und die Veränderlichkeit der

Hydrophobie von Bodenproben und ihrer Veränderung werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Im folgenden soll eine kurze Zusammenstellung gegeben werden. Ein ausführlicher Überblick findet sich in Hapka (2004)

- *Qualität der organischen Substanz*: Zersetzungsgrad (Bachmann, 1996), sowie Bodentyp und Standortbedingungen (Stenstrom, 1989).
- *Chemische Ursachen*
  - Aliphatische Gruppen (Capriel et al., 1995; McKissock et al., 2003)
  - Wachse (Ma'shum und Farmer, 1985; McKenna et al., 2002). Wachse sind in hydrophoben und benetzbaren Bodenproben enthalten; die Hydrophobie kann sich entfalten, wenn sich die Wachse an mineralische Oberflächen von Sand und Feinkörnern anlagern (Morley et al., 2003).
  - Hydrophobe Fremdstoffe: Öl (Todoruk et al., 2003b), Kohlefragmente (Miyamoto et al., 1977).
  - Amphiphile Moleküle (Roy und McGill, 2000).
  - pH-Einfluss: Es ist zu erwarten, dass sich die Hydrophobie mit abnehmendem pH verstärkt, da durch die Protonierung der funktionellen Gruppen die Oberflächenladung abnimmt. Untersuchungen zum pH-Einfluss sind bislang selten, und die Ergebnisse sind widersprüchlich (s. Stenstrom, 1989; Karnok et al., 1993; Wallis et al., 1993; Roy und McGill, 1998).
- *Biologische Ursachen*
  - Vegetation (Barrett und Slaymaker, 1989; Dekker und Jungerius, 1990).
  - Mikroorganismen (Hallett und Young, 1999; Hallett et al., 2001; Hallett et al., 2002)
- *Wassergehalt und thermische Geschichte*:

Der Wassergehalt, Trocknungsmethode und Temperatur sind die am meisten untersuchten Einflussgrößen der Hydrophobie. Fluktuationen im Wassergehalt bestimmen vorübergehende Hydrophobieseigenschaften der Bodenproben (de Jonge et al., 1999; Doerr et al., 2000). Starke Benetzungshemmungen wurden besonders unterhalb des so genannten kritischen Wassergehaltes beobachtet, der sich jedoch zwischen verschiedenen Proben stark unterschied (z.B. Doerr und Thomas, 2000; Dekker et al., 2001). Die Hydrophobie ist an einigen Standorten auch von der Trocknungstemperatur abhängig (z.B. Dekker et al., 1998). Trocknungszyklen können Hystereseffekte der Hydrophobie verursachen

(*Ritsema und Dekker, 1994; DiCarlo et al., 1999*). Eigene Erfahrungen zeigen außerdem, dass auch die Trocknungsgeschwindigkeit Einfluss auf die Hydrophobie nimmt (*Bayer, 2004*).

Erklärungsmodelle für mögliche Ursachen der Veränderlichkeit der Oberflächeneigenschaften, der Hystereseeffekte und des Einflusses der Trocknungstemperatur liegen bisher noch kaum vor. Als verantwortliche Mechanismen kommen wassergehaltsbedingte Konformationsänderungen und strukturelle Veränderungen der organischen Substanz in Frage (z.B. *de Jonge et al., 1999; Todoruk et al., 2003a*). Zu letzteren gehören beispielsweise chemische Wasserabspaltung oder Decarboxylierung bei Austrocknung bzw. Hydrolysereaktionen bei Wiederbefeuchtung/Benetzung.

Konformations- oder strukturelle Veränderungen in der organischen Substanz aufgrund von Wassergehaltsfluktuationen sind prinzipiell zu erwarten und unter Feldbedingungen von hoher Relevanz. Deshalb ist eine Unterscheidung zwischen beiden Typen erforderlich. Das Niveau, auf dem sich die Änderungen der Hydrophobie abspielen und ihr Ausmaß ist für jede Bodenprobe unterschiedlich, so dass davon ausgegangen werden muss, dass zusätzlich zu diesen Veränderungen weitere Ursachen in Betracht kommen.

Auf Basis der in dieser Arbeit hypothetisierten Amorphie der organischen Bodensubstanz könnte die Veränderlichkeit der Oberflächeneigenschaften durch physikalische und physikochemische Strukturrelaxationsprozesse hervorgerufen werden, die denen in der festen Phase vergleichbar sind.

### **2.4.3 Quellung und Wasseraufnahme**

Die organische Bodensubstanz kann das drei- bis fünffache ihres Eigengewichtes an Wasser aufnehmen (*Scheffer und Schachtschabel, 1992*). Viele ihrer Eigenschaften sind typisch für Gelstrukturen (s. *Ziechmann, 1988; Scheffer und Schachtschabel, 1992*). Unter Quellung wird allgemein die Aufnahme einer Flüssigkeit (hier: Wasser) durch eine feste Substanz verstanden, welche mit einer Volumenzunahme der festen Phase verbunden ist. In quellenden Tonmineralen wird Wasser bzw. hydratisierte Kationen in die Zwischenschichten eingelagert, so dass die einzelnen Tonpartikel an Volumen zunehmen. Im Gegensatz dazu bilden sich bei der Quellung organischer Substanzen in der Regel große dreidimensionale makromolekulare Netzwerke aus, in dem die Moleküle je nach Struktur beispielsweise durch Wasserstoffbrücken, chemische Bindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen miteinander quervernetzt

sind. Die Zwischenräume bilden ein Mikro- und Nanoporensystem. Derart aufgebaute organische Gele können zu über 99 % aus Wasser bestehen. In Gelen eingeschlossenes Wasser verhält sich wie freies Wasser, obwohl es mechanisch immobilisiert ist. (Voyutsky, 1978)

Auch in der organischen Bodensubstanz könnte sich durch Quellung und Gelbildung ein Mikro- und Nanoporensystem ausbilden. Die Eigenschaften dieses Systems würden sich deutlich von denen der trockenen organischen Substanz unterscheiden, und das innere Porensystem und die innigliche Durchdringung von Wasser und organischer Bodensubstanz würden Einfluss auf die Sorbenseigenschaften der organischen Substanz nehmen. Zusätzlich wäre eine Verkleinerung der die organischen Partikel umgebenden gröberen Poren zu erwarten. Obwohl allgemein davon ausgegangen wird, dass die organische Bodensubstanz bei der Wasseraufnahme quillt, gibt es nur sehr wenige Untersuchungen zum Verlauf und Mechanismus dieser Quellung sowie zum Bindungszustand von Wasser in der organischen Bodensubstanz.

Die hohe Empfindlichkeit der Sorbenseigenschaften auf den Wassergehalt ist eine typische Eigenschaften hydrophiler organischer Polymere (Coyle *et al.*, 1996). Dazu gehört die Nichtlinearität der Wassersorption (McBrierty *et al.*, 1999). In gequollenen organischen Polymeren werden verschiedene Formen von Wasser unterschieden. Phänomenologisch lassen sie sich in gefrierbares und nicht gefrierbares Wasser einteilen. Während freies gefrierbares Wasser einen Gefrier- bzw. Schmelzpunkt um 0 °C aufweist, liegt die Schmelztemperatur des gebundenen gefrierbaren Wassers in der Regel unter 0 °C (Ping *et al.*, 2001). Wasser kann ungefrierbar sein, wenn es durch spezifische Wechselwirkungen an polare funktionelle Gruppen gebunden ist (McBrierty *et al.*, 1999), wenn es in glasartige Phasen eingeschlossen ist (Ping *et al.*, 2001) oder wenn es selbst glasartig ist (McBrierty *et al.*, 1999). Gelöste Stoffe können den Gefrierpunkt erniedrigen. Untersuchungen an Torfproben haben gezeigt, dass sich Torf wie ein hydrophiles organisches Polymer verhält, wenn man das Gefrier- und Schmelzverhalten, die Wasserbeweglichkeit und die Trocknungskinetik betrachtet (McBrierty *et al.*, 1996). Mit der <sup>1</sup>H-NMR konnten weitere Mobilitätsformen im gefrierbaren Wasser unterschieden werden (McBrierty *et al.*, 1999).

Neben den genannten Untersuchungen von McBrierty und Mitarbeitern (McBrierty *et al.*, 1996; McBrierty *et al.*, 1999) sind praktisch keine Untersuchungen bekannt, welche die physikochemischen Eigenschaften von Torf oder Bodenproben in Wechselwirkung mit Wasser charakterisieren. Unbekannt ist beispielsweise das Verhalten der

Wasserbindung im Laufe der hypothetisierten Quellung, die Veränderung der Matrixeigenschaften, die hartmachende oder weichmachende Wirkung von Wasser bei hohen Wassergehalten und der Zusammenhang zwischen physikalischer oder physikochemischer Strukturrelaxation und der Wasseraufnahme.

Neben der Differential Scanning Kalorimetrie, mit welcher das Gefrier- und Schmelzverhalten des Wassers in den Bodenproben untersucht werden kann, ist die  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxometrie eine geeignete Methode zur Untersuchung der Wasserbeweglichkeit. Sie wird in unserer Arbeitsgruppe zur Untersuchung der Quellung und Benetzung von Bodenproben eingesetzt. Prinzipien und Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode sind im nächsten Abschnitt zusammengefasst.

#### **2.4.4 Protonen NMR Relaxometrie zur Untersuchung des Wassers in befeuchteten Bodenproben**

Die  $^1\text{H}$  NMR-Relaxation wird seit wenigen Jahren von einer wachsenden Zahl von Arbeitsgruppen für Bodenuntersuchungen und in ökologischen Systemen eingesetzt, mit jeweils unterschiedlichen Zielstellungen. Hierbei kommt die traditionelle  $^1\text{H}$  NMR-Relaxation zum Einsatz und in verstärktem Maße bildgebende Verfahren wie Magnetic Resonance Imaging (MRI) und Pulsed Field Gradient (PFG) zum Einsatz (s. Tab. 3).

In keiner der Untersuchungen, außer den eigenen, steht die Quellung der organischen Bodensubstanz im Vordergrund. Bei Belliveau (2000) findet sich jedoch ein erster Hinweis auf eine mögliche Gelbildung oder Mikroporenstruktur in der organischen Bodensubstanz als Nebeneffekt. Dieser wurde durch unsere eigenen Voruntersuchungen bestätigt und systematisch charakterisiert. Tab. 3 zeigt das Potential der  $^1\text{H}$  NMR-Relaxation und ihrer bildgebenden Verfahren, die in näherer Zukunft noch stark an Bedeutung gewinnen werden. Außerdem wird deutlich, dass die Methode sehr gut für die Quellungsmessung eingesetzt werden kann.

Bei der  $^1\text{H}$ -NMR Relaxation werden Protonenspins im Magnetfeld mit Hilfe bestimmter Pulsfolgen um  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  aus ihrer Gleichgewichtslage gelenkt, und deren Relaxation in die Gleichgewichtslage beobachtet. Man unterscheidet die longitudinale Relaxation (Spin-Gitter-Relaxation) und die transversale Relaxation (Spin-Spin-Relaxation). Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie interessieren in diesem Verfahren die konkreten Frequenzen weniger als die Relaxationszeiten. Man misst die Relaxation der Spins der Wasserprotonen in feuchten oder nassen Proben. Für eine

detaillierte Beschreibung der Grundlagen der Relaxationsmechanismen und der Pulsfolgen sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen, z.B. Abragam (Abragam, 1983).

**Tab. 3: Einsatzgebiete der  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxometrie für Boden und poröse Substrate**

Publikation	Inhalt der Untersuchung
As und Lens, 2001	Bildgebende Verfahren zum Studium langsamer und schneller Transportprozesse in Biosystemen
Sauerbrey et al., 1999	Einsatz der $^1\text{H}$ NMR-Relaxation zur Ermittlung des Zersetzungsgrades von Torfen. Annahme des Vorhandenseins zweier diskreter Relaxationszeiten, deren Intensitätsverteilung Aufschluss über den Zersetzungsgrad gibt.
Stallmach et al., 2002	Bestimmung der Oberflächenstruktur und der fraktalen Geometrie von künstlichen Porensystemen (Sande mit definierten Korngrößenbereichen). Einsatz von $^1\text{H}$ NMR-Relaxation.
Amin et al., 1997	Beobachtung der Infiltration von Wasser in eine Bodenprobe mit Hilfe bildgebender Verfahren (MRI).
Shirov und Legchenko, 1991 Krüger, 2001 Stoffregen et al., 1999	Zusammenhang zwischen Korngrößenzusammensetzung und Relaxationszeitverteilung in künstlichen Systemen und Bodenproben. Kalibration der Relaxationszeiten auf Korngrößenfraktionen
Belliveau et al., 2000; Langford et al., 2002	Aufnahme von Pestiziden aus Wasser in einen luftgetrockneten Boden. Einsatz bildgebender Verfahren (MRI) und $^1\text{H}$ NMR-Relaxation. Erster Hinweis auf eine Veränderung der Relaxationszeiten im Verlauf von einigen Tagen sowie Hinweis auf die Aufnahmekinetik der Pestizide.
Manalo et al., 2003; Todoruk et al., 2003a; Todoruk et al., 2003b	Untersuchungen zur Wasserverteilung in hydrophoben Bodenproben
Schaumann und Hurraß, 2001; Schaumann und Hurraß, 2003; Schaumann et al., 2004	Voruntersuchungen zum Einsatz der $^1\text{H}$ NMR-Relaxation zur Beschreibung der Quellung und Benetzung der organischen Bodensubstanz in humosen Bodenproben

Der zeitliche Verlauf der magnetischen Relaxation ist in der Regel ein Vorgang erster Ordnung und kann demnach durch eine Zeitkonstante (Relaxationszeit) charakterisiert werden. Eine Reihe verschiedener Mechanismen führen zur Relaxation der Kernspins im magnetischen Feld; die wesentlichen sind in (Schaumann et al., 2004; Schaumann et al., 2005a; Jaeger et al., 2006) zusammengefasst. Der Verlauf der Gesamtmagnetisierung spiegelt die Summe aller individuellen Protonenrelaxationen wider. Sind die Zustände der Wassermoleküle nicht diskret verteilt, benötigt man Relaxationszeit-Verteilungen zur Beschreibung.

Für diese Arbeit zentral ist der Zusammenhang zwischen Porengröße und effektiver (beobachteter) Relaxationszeit der Wasserprotonen: In porösen Systemen wird die Relaxationszeit von der Porengröße, der Oberflächenrelaxivität  $\rho$  (Hinedi et al., 1997)

und der Relaxationszeit der Protonen in der Bulkphase bestimmt. Dabei wächst bei konstanter Oberflächenrelaxivität die Relaxationszeit mit zunehmender Porengröße. Wasser in der Bulkphase besitzt eine Relaxationszeit von etwa 2-3 Sekunden, während die Relaxationszeiten in den von uns betrachteten porösen Systemen bis in den unteren Millisekundenbereich absinken können (siehe Überblick in *Schaumann et al.*, 2005a).

Der Zusammenhang zwischen Korngrößenverteilung und Relaxationszeiten wurde in natürlichen und künstlichen Systemen untersucht (z.B. *Hinedi et al.*, 1997 und in *Schaumann et al.*, 2005a zitierte Literatur). In Bodenproben ist eine absolute Zuordnung von Relaxationszeiten zu Porengrößen noch nicht möglich, da derzeit weder konkrete Zahlenwerte für Oberflächenrelaxivitäten der im Boden vorhandenen Stoffe (insbesondere der organischen Substanz) bekannt sind, noch der Einfluss paramagnetischer Stoffe und anderer Relaxationsmechanismen quantitativ abgeschätzt werden kann (*Schaumann et al.*, 2005a). Systematische Untersuchungen zur Interpretation der Relaxationszeiten in Bodenmaterial und zur Verbindung zwischen Porengrößenverteilung und Relaxationszeitverteilung erfolgen zur Zeit in einem DFG-Forschungsprojekt (SCHA 849/5-1).

Wenn man jedoch die zeitliche Veränderung der Relaxationszeitverteilung im Laufe der Wasseraufnahme oder Quellung beobachtet, können Schlüsse auf die Entwicklung von Porengrößen gezogen werden, so dass eine relative Bestimmung von Porengrößenveränderungen durch Quellungsprozesse möglich wird. Dabei werden für Quellungsprozesse folgende Effekte erwartet: Das Wasser im Inneren der organischen Substanz gewinnt im Laufe der Quellung aufgrund der zunehmenden Wassereinlagerung an Mobilität, so dass die Relaxationszeit zunimmt. Weitere Effekte sind von einer möglichen Veränderung des Protonenaustausches und einer Freisetzung paramagnetischer Ionen zu erwarten. Da bei der Quellung die einzelnen organischen Partikel anschwellen, wird der interpartikuläre Porenraum kleiner, so dass die Relaxationszeiten der Wassermoleküle im interpartikulären Porenraum mit fortschreitender Quellung abnehmen. (*Schaumann et al.*, 2005a; *Jaeger et al.*, 2006)

## **2.5 Offene Fragen**

Die Übersicht in Tab. 1 zeigt, dass inzwischen auch in einer Reihe von Huminstoffen und in zwei organischen Bodenproben Glasübergänge gefunden und untersucht wurden. Dies kann als ein Hinweis auf die amorphe Natur der Stoffe gedeutet wer-

den. Die beobachteten Glasübergänge in Huminstoffen implizieren jedoch nicht automatisch Glasübergangsverhalten in der organischen Bodensubstanz, da Veränderungen in der makromolekularen Struktur bei der Extraktion und Isolierung der Huminstoffe zu erwarten sind. Auf keinen Fall kann aus dem Glasübergangsverhalten der Huminstoffe auf das Glasübergangsverhalten der organischen Bodensubstanz geschlossen werden, da dieses empfindlich von der makromolekularen Struktur und der Probengeschichte beeinflusst wird.

Außerdem wurden in der Literatur bislang nur in sehr wenigen Bodenproben Glasübergänge gefunden, bzw. es wird berichtet, dass keine Glasübergänge gefunden wurden (*Xing und Pignatello, 1997; Cornelissen et al., 2000*). Letzteres wurde damit erklärt, dass sich das gemessene Glasübergangsverhalten aus einem Kontinuum an Glasübergängen mit unterschiedlicher Übergangstemperatur zusammensetzt, so dass keine Stufe zu beobachten ist (*LeBoeuf und Weber Jr, 1997; Xing und Pignatello, 1997*). Wenn ein gewisses Kontinuum an Glasübergangstemperaturen für den Wegfall des Glasüberganges verantwortlich wäre, müsste man jedoch dennoch starke Alterungseffekte und damit verbundene Überschusspeaks beobachten können, die von Alterungstemperatur und Alterungsdauer abhängen.

Untersuchungen zur physikalischen Alterung von Bodenproben wurden außerhalb unserer Arbeitsgruppe noch nicht durchgeführt. Sie sind jedoch erforderlich, um das Glasübergangsverhalten der Bodenproben zu verstehen, und um einzuschätzen, inwiefern es ein typisches und ökologisch relevantes Merkmal der organischen Bodensubstanz darstellt. Die Amorphie der organischen Bodensubstanz lässt jedenfalls erwarten, dass physikalische Alterungsprozesse unter Feldbedingungen einen kontinuierlichen Wandel der Matrixeigenschaften der organischen Bodensubstanz induzieren, der von der Dynamik von Feuchte und Temperatur geprägt wird. Das Quellungsverhalten der organischen Bodensubstanz, seine Kinetik und die Auswirkungen auf die Sorbenseigenschaften der organischen Substanz sind weitgehend unerforscht, genauso wie die zeitliche Veränderung der Oberflächeneigenschaften in Bodenproben noch nicht verstanden wird. Beide Prozesse können in direkten Zusammenhang zu den amorphen Eigenschaften der organischen Bodensubstanz gebracht werden. Dementsprechend besteht allgemein großer Forschungsbedarf zur Benetzung, Quellung, Alterung und zum Glasübergangsverhalten in Bodenproben.

Viele Beobachtungen sprechen für die Annahme der Polymeranalogie und ihrer Relevanz für Sorptionsprozesse, aber Zusammenhänge zwischen Polymerstruktur und

molekularer Struktur konnten noch nicht eindeutig geklärt werden. Es bleibt insbesondere zu unterscheiden, inwieweit die Aromatizität den glasartigen Charakter beeinflusst und inwieweit sie die Anzahl spezifischer Sorptionsplätze erhöht. Diese Fragen können nicht allein durch die Aufnahme von Sorptionsisothermen überprüft werden, und auch die spektroskopische Untersuchung der Sorbentien reicht nicht aus, um zwischen beiden Mechanismen zu unterscheiden. Hierfür ist die systematische Untersuchung des Bindungszustandes des Sorptivs im Sorbens in Zusammenhang mit strukturellen Gegebenheiten von Sorptiv und Sorbens erforderlich. Vielversprechend für diese Fragestellung ist die Festkörper-NMR Spektroskopie unter Anwendung mehrdimensionaler polymerchemischer NMR-Methoden (*Schmidt-Rohr*, 1996).

Es ergeben sich folgende offene Fragen

1. Kann in der organischen Bodensubstanz Glasübergangsverhalten nachgewiesen werden, und wenn ja, wie wird es von Temperatur, Wassergehalt und Probengeschichte beeinflusst?
2. Wie und wie schnell verändern sich die Eigenschaften der organischen Bodensubstanz mit dem Feuchtezustand? Welche Prozesse sind bei der Wasseraufnahme und Wasserabgabe der organischen Bodensubstanz beteiligt und wie ist das Wasser in der organischen Bodensubstanz gebunden? Sind die Veränderungen reversibel?
3. Welche Rolle spielt die physikalische Alterung für die Matriceigenschaften der organischen Bodensubstanz? Wie beeinflussen Temperatur, Wasser und andere Fremdstoffe sowie die im Feld zu erwartende Dynamik die Alterung und damit die Matriceigenschaften der organischen Bodensubstanz?
4. Die Prozesse im Inneren der organischen Matrix spiegeln sich auch in ihren Oberflächeneigenschaften wider; insbesondere wird erwartet, dass die Wechselwirkungen mit Wasser von den Oberflächeneigenschaften mitgeprägt sind. Inwiefern sind physikalische Alterungsprozesse auch für Veränderung der Oberflächeneigenschaften (z.B. Benetzbarkeit) der organischen Bodensubstanz verantwortlich?
5. Welche Bedeutung hat das amorphe Verhalten der organischen Bodensubstanz für den Mechanismus, die Kinetik und die Reversibilität der Sorption organischer Substanzen?

### 3 Zielstellung und Hypothesen

Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war es, im Hinblick auf die offenen Fragen 1 bis 4 polymer- und physikochemische Ansätze auf die als amorph angenommene organische Bodensubstanz zu übertragen, deren Bedeutung im Boden und im Feld sowie den Einfluss von Feuchte und Temperatur auf die Matrixeigenschaften der organischen Bodensubstanz abzuschätzen.

Im Zentrum der Arbeiten stand der Nachweis und die Charakterisierung des Glasübergangsverhaltens und der physikalischen Alterung in der organischen Bodensubstanz und des Einflusses von Wasser, Feuchtebedingungen und Temperatur auf diese Prozesse. Es wurden Wechselwirkungen zwischen Wasser und organischer Bodensubstanz untersucht und die Wasserbindung in der organischen Bodensubstanz charakterisiert. Im folgenden sind die zentralen Hypothesen, aufgeteilt in zwei Gruppen, aufgeführt.

- (A) Die organische Bodensubstanz besitzt wesentliche Eigenschaften hydrophiler amorpher organischer Materialien.
- In Analogie zu synthetischen organischen Polymeren treten in der organischen Bodensubstanz Glasübergänge und physikalische Alterungsprozesse auf.
  - Wasser wirkt in der organischen Bodensubstanz als Weichmacher. D.h. mit zunehmendem Wassergehalt reduziert sich die Glasübergangstemperatur und beschleunigt sich die Strukturrelaxation.
  - Die äußeren Feuchtebedingungen beeinflussen die Matrix der organischen Bodensubstanz und bestimmen Richtung und Geschwindigkeit der physikalischen Alterung.
  - Die häufig beobachtete langsame Veränderung der Benetzbarkeit von Bodenproben ist eine Folge von Strukturrelaxationsprozessen. Diese Annahme impliziert eine Benetzbarkeitshysterese, i.e. die Benetzbarkeit ist eine Funktion von Wassergehalt und Probengeschichte.

- (B) Die Wasseraufnahme der organischen Bodensubstanz führt zur langsamen Quellung.
- Wasser wird in der organischen Bodensubstanz durch Quellung aufgenommen, d.h. es ist im wesentlichen frei, d.h. nicht gebunden.
  - Die Wasseraufnahme bewirkt, dass intrapartikuläre Poren größer und interpartikuläre Poren kleiner werden.
  - Die Quellungskinetik verläuft im vergleichbaren Zeitrahmen wie die Strukturrelaxation.

## **4 Experimenteller Teil**

### **4.1 Experimentelle Konzeption**

Entsprechend der Hypothesen gliedert sich die Arbeit in zwei Teile. Im ersten Teil ist der Fokus auf die Matrix der organischen Bodensubstanz und ihre Beeinflussung durch die (thermische) Probengeschichte und durch Wasser gerichtet, während im zweiten Teil das Wasser und die Beeinflussung seines Bindungszustandes durch die organische Bodensubstanz im Zentrum steht. Auf diese Art werden die Wechselwirkungen zwischen der organischen Bodensubstanz und Wasser von zwei Perspektiven betrachtet, deren Kombination einen umfassenderen Einblick in die amorphe Natur der organischen Bodensubstanz ermöglicht.

#### **4.1.1 Amorphe Natur der organischen Bodensubstanz**

Zentrale Methode dieses Abschnittes ist die Differential Scanning Kalorimetrie, die es erlaubt, mit Hilfe definierter Temperaturprogramme den Verlauf der Wärmekapazität von Proben als Funktion der Temperatur abzubilden (vgl. Abb. 1).

Erste Bedingung für amorphes Verhalten ist die Nachweisbarkeit von Glasübergangsverhalten in der organischen Substanz (Abschnitte 2.2.2 und 2.2.4). Sie wurden zunächst anhand einer Torfprobe durch die Applikation verschiedener thermischer Vorgeschichten systematisch in prozessorientierten Untersuchungen überprüft (*Schaumann, 2005; Schaumann und LeBoeuf, 2005*). Die Gültigkeit der wesentlichen Prinzipien wurden an insgesamt 102 Bodenproben unterschiedlicher Standorte, Klimazonen und Bewirtschaftung überprüft, mit dem Ziel, einzuschätzen, inwiefern das

in den prozessorientierten Untersuchungen gefundene Verhalten repräsentativ für eine größere Probenmenge ist (*Hurrass und Schaumann, 2005*). Ein erster Zusammenhang zwischen Strukturrelaxation und der zeitlich veränderlichen Benetzbarkeit von Bodenproben wurde durch Untersuchung von insgesamt 30 Proben aus den anthropogen beeinflussten Standorten Buch und Tiergarten (siehe Tab. 4) hergestellt (*Hurraß und Schaumann, 2006*).

#### **Überprüfung auf Glasübergangsverhalten (*Schaumann und LeBoeuf, 2005*; *Schaumann et al., 2005b*).**

- Überprüfung auf (i) Vorhandensein einer Stufe im DSC Thermogramm im Aufheizzyklus, ggf. überlagert von einem endothermen Überschusspeak (Abb. 1) und (ii) einer sprunghaften Zunahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im TMA Thermogramm
- Überprüfung auf Beobachtbarkeit des Überganges im Kühlzyklus sowie in mehreren direkt aufeinander folgenden Kühl- und Heizzyklen
- Einfluss der Temperierung oberhalb der Übergangstemperatur des hypothetisierten Glasüberganges im offenen und im geschlossenen System zur Auslöschung der thermischen Vorgeschichte auf den beobachteten Übergang.
- Untersuchung der Heizratenabhängigkeit der Übergangstemperatur des hypothetisierten Glasüberganges

#### **Überprüfung von Strukturrelaxationsprozessen (*Schaumann, 2005*; *Schaumann und LeBoeuf, 2005*).**

- Lagerung der Proben für unterschiedliche Zeiten in DSC-Tiegeln zwischen zwei Heizzyklen und deren Einfluss auf den beobachteten Übergang.
- Unterschiedlich lange isotherme Lagerung der Probe unter definierten Feuchtebedingungen und deren Einfluss auf den beobachteten Übergang.
- Untersuchung des zeitlichen Verlaufes des Glasübergangsverhaltens (insbesondere  $T_g$ ) nach plötzlicher Veränderung der Luftfeuchte

#### **Weichmacherfunktion von Wasser (*Schaumann, 2005*; *Schaumann und LeBoeuf, 2005*)**

- Messung der Übergänge im offenen und im geschlossenen Tiegel zur Untersuchung des Einflusses von Wasser auf den Übergang

- Messung von luft-, ofen- und vakuumgetrockneter Proben
- Untersuchung der Wasseraufnahme der Proben durch die Atmosphäre bei verschiedenen relativen Luftfeuchten.
- Untersuchung luftgetrockneter, ofengetrockneter und vakuumgetrockneter Proben
- Erstellung eines  $T_g - \theta$  - Diagramms aller Probenvarianten zur Überprüfung der Weichmacherfunktion von Wasser

**Repräsentativität der beobachteten Prozesse (*Schaumann und Antelmann, 2000; Hurrass und Schaumann, 2005; Schaumann et al., 2005b*)**

- Überprüfung der wichtigsten Prinzipien, insbesondere Einfluss der thermischen Vorgeschichte, anhand von 102 humosen Proben verschiedener Standorte
- Vergleich mit Ergebnissen der thermomechanischen Analyse (TMA)
- Einschätzung des Einflusses von Quantität und Qualität der organischen Substanz, Standort, Nutzung und Lage im Profil.

**Zusammenhang zwischen Strukturelaxation und Benetzbarkeit (*Hurraß und Schaumann, 2006*)**

- Eingrenzung des Einflusses des Wassergehaltes auf die aktuelle Benetzbarkeit (Überprüfung des Konzepts des kritischen Wassergehaltes)
- Ausschluss des Einflusses der strukturellen Zusammensetzung und anderer struktureller Eigenschaften der organischen Bodensubstanz als Einflussfaktor auf die aktuelle Benetzbarkeit
- Untersuchung von Austrocknungs- und Wiederbefeuchtungszyklen und deren Einfluss auf die Benetzbarkeit und der Reversibilität der Benetzbarkeitseigenschaften

**4.1.2 Quellungsverhalten in der organischen Bodensubstanz**

Zentrale Methode dieses Abschnittes ist die  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxometrie (siehe Abschnitt 2.4.4), welche unter bestimmten Voraussetzungen die Verteilung von Wasser in der feuchten, quellenden Bodenprobe auf verschiedene Porentypen abbilden kann. Anhand von humosen Waldbodenproben, Proben aus dem Berliner Tiergarten und Torfpöben wurde die zeitliche Entwicklung der Relaxationszeitverteilung nach Befeuchtung auf einen definierten Wassergehalt untersucht. Als Vergleichsproben wur-

den nicht quellbare mineralische Proben sowie Grieß als organische quellbare Referenz eingesetzt. Ergänzt wurden die NMR Messungen durch Untersuchungen der feuchten Probe mittels DSC, um das Gefrier- und Schmelzverhalten des Wassers in der feuchten Probe zu charakterisieren.

**Überprüfung der Wasserbindung in der feuchten, quellenden Bodenprobe (DSC: Hurraß und Schaumann, 2005; NMR: Schaumann et al., 2004; Schaumann et al., 2005a)**

- DSC: Gefrier- und Schmelzverhalten des Wassers in der feuchten Bodenprobe mit Hilfe der DSC. Gebundenes Wasser nimmt nicht am Gefriervorgang teil. (Schaumann, 2005; Jaeger et al., 2006)
- DSC: Ergebnisse aus den Glasübergangsuntersuchungen zur Weichmacherfunktion von Wasser (Schaumann, 2005; Schaumann und LeBoeuf, 2005)
- NMR: Protonenrelaxationszeitverteilung in befeuchteten Bodenproben und Anteil des im Hinblick auf die NMR mobilen Wassers. Stark gebundenes Wasser relaxiert so schnell, dass es mit dem verwendeten Gerät nicht mehr erfasst werden kann.

**Überprüfung der Veränderung der Porengrößenverteilung im Laufe der Quellung (Schaumann et al., 2004; Schaumann et al., 2005a; Jaeger et al., 2006)**

- Untersuchung der Relaxationszeitverteilung als Funktion der Quellungsdauer bei hydrophoben und benetzbaren Bodenproben. Bei hydrophoben Bodenproben wird eine Umverteilung des Wassers zwischen verschiedenen Porentypen erwartet, während bei quellbaren benetzbaren Proben eine Veränderung der Porengrößenverteilung erwartet wird.
- Vergleich mit quellbaren Referenzproben (mineralische und organische Vergleichsproben)
- Ausschluss anderer möglicher Vorgänge (Einfluss paramagnetischer Ionen, mikrobiologische Einflüsse, Veränderung der Oberflächeneigenschaften)

**Quellungskinetik (Schaumann et al., 2004; Schaumann et al., 2005a)**

- Charakterisierung der zeitlichen Veränderung (Wasserumverteilung, Porenveränderung)

- Ermittlung von Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante sowie Vergleich mit den Parametern der Strukturrelaxation.

#### 4.2 Proben und Probenvorbereitung

Da die Matrixeigenschaften der organischen Bodensubstanz wesentlich von der aktuellen Anordnung aller Moleküle und damit von der Probengeschichte beeinflusst werden, ist es erforderlich, vollständige Bodenproben zur Untersuchung zu verwenden. Jede Auftrennungsart ist mit nur schwer kalkulierbaren irreversiblen Veränderungen in der organischen Matrix verbunden. Neben einer Vielzahl bekannter Einflüsse (irreversible chemische Reaktionen wie Decarboxylierung, Oxidation, Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen), die sowohl bei der Probentrocknung als auch bei Huminstofffraktionierung zu erwarten sind, wurden in unserer Arbeitsgruppe Einflüsse verschiedener Probenvorbereitungs- und Aufbewahrungsmethoden auf die folgenden Parameter beobachtet, auf die in dieser Schrift nicht vollständig eingegangen werden kann:

- Porengrößenverteilung in der Bodenprobe (*Schaumann und Hurraß, 2001; Schaumann und Hurraß, 2002a; Schaumann und Hurraß, 2002b; Hobley, 2003; Schaumann und Hurraß, 2003; Jaeger et al., 2006*)
- Freisetzungskinetik von DOM (dissolved organic matter) (*Schaumann et al., 2000; Schaumann, 2001; Hobley, 2004*)
- Extrahierbarkeit und Eigenschaften von DOM (*Schaumann et al., 2002; Hobley, 2003*)
- Wasserbindung und Benetzbarkeit (*Hurraß und Schaumann, 2003; Bayer und Schaumann, 2004; Hurraß und Schaumann, 2004; Bayer et al., 2005*)
- Extrahierbarkeit von Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (*Berger et al., 2001; Schaumann et al., 2004*)
- Glasübergangsverhalten (z.B. *Schaumann, 2005; Schaumann und Le-Boeuf, 2005*)

Aus diesen Gründen wurden die Bodenproben in den hier vorgestellten Arbeiten nach der Probenahme möglichst schonend behandelt, und soweit nicht explizit für konkrete Untersuchungen erforderlich, im feldfrischen Zustand eingesetzt oder bei Raumtemperatur luftgetrocknet und unter definierten Feuchtebedingungen (76 % RH

bzw. 31 % RH) bis zur Messung aufbewahrt. Gefriertrocknung zeigte extreme Effekte auf die Porengrößenverteilung und wurde deshalb ausgeschlossen.

In den Bodenproben werden immer die Effekte aller Komponenten erfasst, also auch diejenigen organischer und mineralischer Komponenten. Zunächst wurden deshalb Proben mit hohem organischen Gehalt (Torf, organische Auflagen) untersucht. Der stärkste Beitrag der mineralischen Komponenten zum thermischen Verhalten und zur Wasseraufnahme und Quellung wird von der Tonfraktion erwartet. Sand- und Schluffpartikel wurden in erster Näherung als chemisch und thermisch inert eingestuft. Deshalb wurden mineralische Bodenproben zunächst mit geringem Tonanteil ausgewählt. Um den Einfluss der organischen von der mineralischen Fraktion zu trennen, wurden die Bodenproben verschiedenen, mehr oder weniger schonenden, Oxidationsmethoden zur Entfernung der organischen Substanz ausgesetzt ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und dann erneut untersucht. Durch diese Vorgehensweise lässt sich überprüfen, ob die organische Bodensubstanz (ausschließlich oder in Wechselwirkung mit der mineralischen Matrix, insbesondere Tonminerale) an den gemessenen Prozessen und Übergängen beteiligt ist oder nicht.

Tab. 4 gibt einen Überblick über die untersuchten Bodenproben. Die prozessorientierten Untersuchungen zum Glasübergangsverhalten (*Schaumann, 2005; Schaumann und LeBoeuf, 2005*) erfolgten im wesentlichen an der Torfprobe. Die prozessorientierten Untersuchungen zur Quellung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxometrie (*Schaumann et al., 2004; Schaumann et al., 2005a; Jaeger et al., 2006*) wurden an Proben aus Rhinluch und Chorin durchgeführt. Zur Fragestellung, inwiefern die Eigenschaften der organischen Bodensubstanz die Benetzbarkeit der Bodenproben bestimmen (*Hurraß und Schaumann, 2006*), wurden insgesamt 15 Probenpaare aus Buch und Tiergarten eingesetzt. Für die Screening-Untersuchungen zur Fragestellung, inwiefern Glasübergangsverhalten eine allgemeine Eigenschaft von Bodenproben repräsentiert (*Hurrass und Schaumann, 2005; Schaumann et al., 2005b*), wurde das gesamte Probenspektrum verwendet.

Tab. 4 Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Bodenproben<sup>0</sup>

Standort	Bodentyp	Textur	Horizont / Tiefe	OM Gehalt [%]		
landwirtschaftlich genutztes Niedermoor 60 km nordwestlich von Berlin	Rhinluch	Torf	100-110 cm	55.0		
	Flossenbürg	Podsol	sandiger Lehm	O <sub>f</sub>	74.0	
O <sub>h</sub>				37.1		
A <sub>h</sub>				14.3		
B <sub>h</sub>				14.6		
Fichtenwälder in Bayern und Baden-Württemberg <sup>1</sup>	Rothenkirchen	Cambisol	Ton	O <sub>f</sub>	92.4	
				O <sub>h</sub>	79.7	
				A <sub>h</sub>	71.2	
	Sonthofen	Cambisol	Ton	O <sub>fh</sub>	86.4	
				A <sub>h</sub>	10.4	
	Ochsenhausen	Luvisol	Lehm	L	73.9	
O <sub>h</sub>				42.3		
Buchenwald im Biosphärenreservat Schorfheide - Chorin, 75 km nordöstlich von Berlin <sup>2,3</sup>	Chorin	Cambisol	Sand	O <sub>f</sub>	37.8	
				A <sub>h1</sub>	10.4	
				A <sub>h2</sub> , (B <sub>v</sub> )A <sub>h</sub>	3.8	
				B <sub>v</sub> (A <sub>h</sub> )	3.0	
				B <sub>v</sub>	2.3	
					1.1	
9 Standorte verschiedener Klimazonen in Sibirien <sup>4</sup>	Südliche Taiga	4 Luvisole	Lehm	O	50 - 67	
				A <sub>h</sub>	7 - 25	
	Waldsteppe	3 Chernozeme	Lehm	A <sub>h</sub>	10 - 17	
					Berg-Waldsteppe	1 Luvisol
	Steppe	4 Chernozeme	Lehm	A <sub>h</sub>	7 - 15	
gedüngte und ungedüngte Varianten des Dauerversuchs in Halle and Bad Lauchstädt, Sachsen-Anhalt <sup>5,6,7</sup>	Halle	Phaeozem	Schluff	A <sub>p</sub> 0-30 cm	1.9 <sup>a</sup> 2.9 <sup>b</sup>	
	Bad Lauchstädt	Chernozem	schluffiger Lehm	A <sub>p</sub> 0-20 cm	27.4 <sup>a</sup> 41.0 <sup>b</sup>	
Stadtpark in Berlin <sup>3,8</sup>	Tiergarten	heterogener anthropogener Boden	Sand	0-10 cm	4 - 23	
Ehemaliges Rieselfeld, stillgelegt 1985 <sup>8,9</sup>	Buch	heterogener anthropogener Boden	Sand	0-10 cm	3 - 32	

**Referenzen:** <sup>0</sup>Hurrass und Schaumann, 2005 <sup>1</sup>Kölling, 2000 <sup>2</sup>Ellerbrock et al., 2005 <sup>3</sup>Schaumann et al., 2005a <sup>4</sup>Siewert, 2001 <sup>5</sup>Merbach et al., 2000 <sup>6</sup>Leinweber et al., 1992 <sup>7</sup>Thiele-Bruhn et al., 2004 <sup>8</sup>Hurraß und Schaumann, 2006 <sup>9</sup>Täumer et al., 2005

**Bemerkungen:** <sup>a</sup>ungedüngt <sup>b</sup>gedüngt

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Amorphe Natur der organischen Bodensubstanz

#### 5.1.1 Glasübergangsverhalten in der organischen Bodensubstanz?

##### *Form der Thermogramme und Reaktion auf die thermische Geschichte*

Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen zeigten überraschenderweise zwei Typen von Übergangsverhalten in der Torfprobe (*Schaumann und LeBoeuf, 2005*):

**Übergangstyp I** wurde nur in thermisch vorbehandelten, praktisch wasserfreien Proben beobachtet und liegt im Bereich der Raumtemperatur (15-40 °C). Unter thermischer Vorbehandlung wird hier eine dreißigminütige Temperierung bei 105 - 120 °C verstanden. Der Übergang zeigt die typischen Charakteristika klassischen Glasübergangsverhaltens und taucht auch in direkt aufeinander folgenden Kühl- und Heizzyklen auf. Die thermische Geschichte (z.B. Abkühlgeschwindigkeit nach der Temperierung) beeinflusst die exakte Position dieses Überganges. Er verschwindet, bzw. wandelt sich in Typ II um, wenn die Probe einige Zeit (Stunden bis Tage) im Exsikkator über Silicagel bzw. Calciumchlorid gelagert wird. Es konnte nicht überprüft werden, ob die Übergänge auch verschwinden, wenn die Probe in einer vollständig wasserfreien Atmosphäre gelagert wird. (*Schaumann und LeBoeuf, 2005*)

Die Übergänge des Typs I sind sehr schwach ausgeprägt und nur in einem Teil der untersuchten Bodenproben zu finden (*Hurraß und Schaumann, 2005*). Die in der Arbeitsgruppe von E. J. LeBoeuf gefundenen Glasübergänge in Huminstoffen und Bodenproben (*LeBoeuf und Weber Jr, 1997; LeBoeuf und Weber Jr, 2000a; Young und LeBoeuf, 2000; DeLapp und LeBoeuf, 2004; DeLapp et al., 2004*) sind alle vom Typ I. Zwar wurden in der Arbeitsgruppe von LeBoeuf auch Gasübergänge in feuchten Materialien detektiert, jedoch (i) nur in künstlichen Materialien und der synthetischen Aldrich-Huminsäure, und (ii) ohne thermische Vorbehandlung. Die Reversibilität der Übergänge in den feuchten Proben wurde nicht untersucht, so dass nicht abschließend geklärt werden kann, ob die Übergänge nach Wasserzugabe auch dem Typ I entsprechen.

Vom ökologischen Standpunkt aus betrachtet, ist die Bedeutung des Übergangstyps I für die organische Bodensubstanz zweitrangig, solange er nur in der wasserfreien Matrix auftritt. Deshalb ist aus unserer Sicht die gefundene Korrelation zwischen Glasübergang und Sorptionsmechanismus (*LeBoeuf und Weber Jr, 2000b*) für natür-

liche Bodenproben noch nicht aussagekräftig. Er wird deshalb, und wegen der schwachen Detektierbarkeit, in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

**Übergangstyp II** wurde im Gegensatz zum Typ I nur in wasserhaltigen Proben und nur in absolut gasdichten Tiegeln beobachtet. Er äußert sich in einer Stufe mit Überlagerung eines schwachen enthalpischen Überschusspeaks, also wie ein Glasübergang. Entgegen der weiter oben formulierten Erwartungen für Glasübergänge ist er jedoch nur ohne thermische Vorbehandlung beobachtbar. Jede thermische Vorbehandlung löscht den Übergang aus. Im Kühlzyklus findet man keine Stufe, und der Übergang ist auch in einem zweiten Heizzyklus, der sich unmittelbar an den ersten anschließt, nicht mehr nachweisbar. Überraschenderweise taucht er jedoch nach einigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wieder auf. (*Schaumann und LeBoeuf, 2005*)

Demnach handelt es sich bei dem beobachteten Übergang um einen nur sehr langsam reversierenden Vorgang. Man kann streng genommen also nicht von einem Glasübergang sprechen (*Seyler, 1994*). Zur Frage, inwiefern sich mechanische Probeneigenschaften beim Übergang verändern, wurden einige Proben mit Hilfe der Thermomechanischen Analyse untersucht (*Schaumann et al., 2005b*). Die TMA-Thermogramme zeigen für organische Bodenproben, die als Pressling untersucht wurden, einen plötzlichen Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an der Übergangstemperatur. Dies entspricht dem für Glasübergänge erwarteten thermischen Verhalten, zeigt jedoch auch hier wieder die mangelnde Reversibilität, da der Übergang im zweiten Lauf gegenüber dem ersten Lauf deutlich schwächer ausgeprägt ist. In den Messungen, die an ungepressten körnigen Bodenproben durchgeführt wurden, zeigt sich eine zunehmende Probenkompression im Bereich der Übergangstemperatur, die auf eine Erweichung einiger Bodenpartikel hinweist (*Schaumann et al., 2005b*). Eine Volumenreduktion aufgrund von Wasserverlust kann als alternative Erklärung der Probenkompression ausgeschlossen werden, da die Kompression nur in den körnigen Bodenproben, nicht aber in den Presslingen beobachtet wird.

Der mit TMA beobachtete Übergang ist im Vergleich zu den mit der DSC im geschlossenen Tiegel beobachteten Übergängen verhältnismäßig breit. Seine Nachweisbarkeit im offenen System deutet darauf hin, dass auch in der DSC im offenen System eine Devitrifikation stattfindet, jedoch nicht als Stufe bei einer definierten Temperatur sondern als kontinuierlicher Übergang.

Die beobachtete Erweichung spricht dafür, dass sich bei dem betrachteten Übergangstyp II die Matrixstarrheit ändert. Die beobachtete Irreversibilität zeigt an, dass sich an der Übergangstemperatur irreversible bzw. nur langsam reversierende Prozesse abspielen, die jedoch ähnlich wie die Strukturrelaxation zur Erweichung des Materials führen. Man könnte dementsprechend also von einer langsam reversierenden Devitrifikation sprechen. Die Übergangstemperatur wurde in unseren ersten Arbeiten (*Schaumann und Antelmann, 2000; Schaumann, 2005; Schaumann und Le-Boeuf, 2005*) mit  $T_g$  bezeichnet. Um den Unterschied zum klassischen Glasübergangsverhalten zu verdeutlichen, wurde in den neueren Arbeiten (*Hurrass und Schaumann, 2005; Schaumann et al., 2005b; Schaumann, 2006a; Schaumann, 2006b*) und in diesem Text für diese Übergänge die Bezeichnung  $T_g^*$  gewählt.

### *Heizrateneinfluss*

Wäre der Übergangstyp II ein klassischer Glasübergang, so wäre die Höhe von  $T_g$  ein Maß für die Matrixstarrheit, bzw. für die Kinetik des Strukturrelaxationsprozesses ( $T_g$  wächst mit zunehmender Aktivierungsenergie und zunehmendem  $\tau_0$  (siehe Abschnitt 2.2.2)).  $T_g^*$  in dem hier betrachteten Übergang könnte auf zwei Arten interpretiert werden:

- Der Übergang wird zumindest in eine Richtung thermodynamisch kontrolliert und stellt einen Übergang zwischen zwei Strukturtypen dar, die sich energetisch unterscheiden. Analog zu einer klassischen Phasenübergangstemperatur wäre  $T_g^*$  dann ein Maß für die energetische Stabilität der Struktur: Je höher  $T_g^*$ , desto stärker die intermolekularen Wechselwirkungen. In diesem Falle ist  $T_g^*$  wie z.B. eine klassische Schmelztemperatur heizratenunabhängig.
- Der Übergang wird in beide Richtungen kinetisch kontrolliert. Am Übergang ist ein langsamer Prozess beteiligt, dessen Kinetik temperaturabhängig ist. Der Prozessmechanismus muss einen physikochemischen oder chemischen Elementarschritt beinhalten, dessen Geschwindigkeit extrem stark richtungsabhängig ist. Die Höhe von  $T_g^*$  ist in diesem Fall eine Funktion der Kinetik der Hinreaktion (i.e. Vorgang, der beim Erhitzen stattfindet) und würde von der Geschwindigkeitskonstante und der Aktivierungsenergie bestimmt.  $T_g^*$  kann in diesem Fall als Maß für das Fehlen von Flexibilität in der Struktur angesehen werden, i.e. je starrer die Struktur, desto höher  $T_g^*$ . Es kann demnach in vergleichbarer Weise interpretiert werden wie die klassische Glasübergangstemperatur. Im Falle von kinetischer

Kontrolle steigt  $T_g^*$  mit zunehmender Heizrate (*Kissinger*, 1957; *Moynihan et al.*, 1996).

Zur Überprüfung der kinetischen Kontrolle wurden DSC Thermogramme bei verschiedenen Heizraten (5-20 K min<sup>-1</sup>) aufgenommen. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit von  $T_g^*$  von der Heizrate ( $Q$ ) repräsentativ für drei Bodenproben in der Arrheniusauftragung (unveröffentlicht). In allen Fällen ist ein deutlicher Anstieg der Übergangstemperatur mit der Heizrate zu verzeichnen, so dass der Vorgang kinetisch kontrolliert sein muss. Die Aktivierungsenergie lässt sich ohne Kenntnis des Mechanismus grob durch Auftragung von  $\ln\left(\frac{Q}{T_g^{*2}}\right)$  gegen  $\frac{1}{T_g^*}$  (*Kissinger*, 1956) oder von  $\ln(Q)$  gegen  $\frac{1}{T_g^*}$  (*Moynihan et al.*, 1974) abschätzen, wobei sich in beiden Varianten

die Aktivierungsenergie direkt aus der Steigung ( $m$ ) und der allgemeinen Gaskonstante ( $R$ ) berechnen lässt ( $E_a = -m R$ ). Unabhängig von der Auswertevariante ergeben sich Aktivierungsenergien zwischen 100 und 130 kJ mol<sup>-1</sup> (unveröffentlicht) und damit deutlich unter den für Polymere gefundenen Werten (*Moynihan et al.*, 1974). Damit kann  $T_g^*$  für eine bestimmte Probe bei einer bestimmten Heizrate - wie oben erläutert - in Analogie zu klassischen Glasübergängen als Maß für die kinetische Stabilität der Struktur verwendet werden. D.h. je starrer die Struktur, desto höher ist  $T_g^*$ . Erniedrigt ein Zusatzstoff  $T_g^*$ , zeigt dies eine weichmachende Wirkung dieses Stoffes an, während eine Erhöhung von  $T_g^*$  durch eine hartmachende Wirkung zu erklären ist.

### *Wassereinfluss*

Der Einfluss des Wassers kommt in mehreren Aspekten zum Tragen, die im folgenden diskutiert werden. Der Übergang vom Typ II wird nur im geschlossenen Tiegel als Stufenübergang beobachtet. In offenen Systemen ist kein Stufenübergang beobachtbar. Dass auch im offenen System ein (eher kontinuierlicher) Erweichungsprozess stattfindet, geht in erster Linie aus den TMA Messungen hervor. Während Wasser aus offenen Systemen kontinuierlich verdampfen kann, bleibt es in geschlossenen Tiegeln im System. Daraus lässt sich direkt schließen, dass Wasserentzug auf die Matrixeigenschaften der organischen Substanz wirkt. Da die Übergangstemperaturen  $T_g^*$  (TMA) unter  $T_g^*$  (DSC) liegen, kann angenommen werden, dass die Struktur durch Wasserentzug destabilisiert wird.

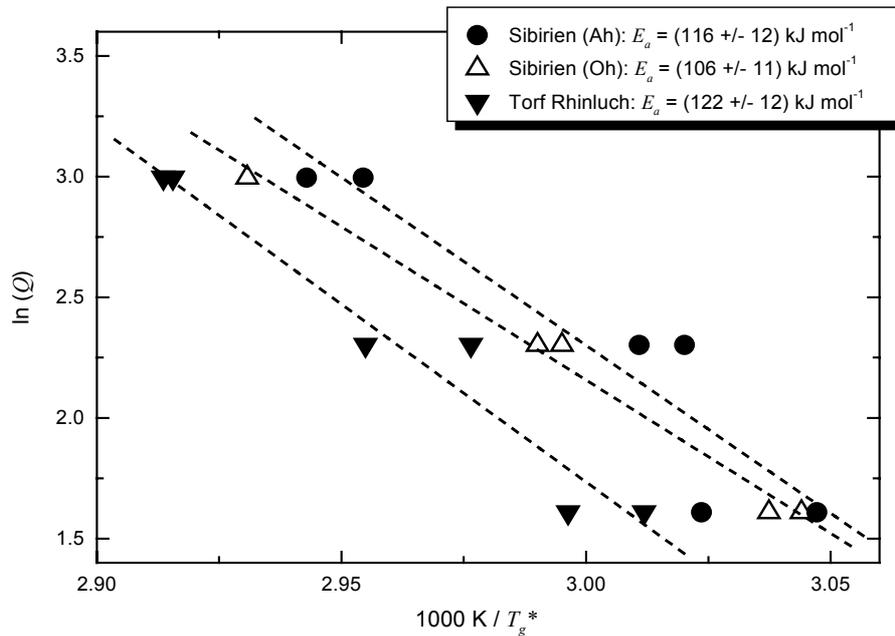


Abb. 2 Abhängigkeit der Übergangstemperatur  $T_g^*$  von der Heizrate  $Q$  für ausgewählte Proben.

Befeuchtungsexperimente aus der Atmosphäre (Schaumann, 2005; Schaumann und LeBoeuf, 2005) zeigten für Wassergehalte bis mindestens 60 % das Übergangsverhalten des Typs II. Nach 10-20 Tagen Befeuchtungsdauer zeigen  $T_g^*$  einen unerwarteten Zusammenhang mit dem Wassergehalt (Fig. 6 in Schaumann, 2005). Bei 12 % Wassergehalt ist  $T_g^*$  maximal und sinkt mit abnehmendem Wassergehalt stark ab: Trotz des deutlich höheren Wassergehaltes in der luftgetrockneten Probe ( $\theta = 12\%$ ) liegt der Übergang mit  $T_g^* = (65 \pm 1)^\circ\text{C}$  signifikant um 18 bis 19  $^\circ\text{C}$  über dem der ofen- und vakuumgetrockneten Proben ( $47 \pm 1^\circ\text{C}$  bzw.  $46 \pm 1^\circ\text{C}$  bei  $\theta = 2\%$ ). Wasserentfernung führt also zu einer deutlichen Erniedrigung von  $T_g^*$  und damit überraschender Weise zu einer Zunahme der Flexibilität der Struktur. Diese Beobachtung spricht eindeutig gegen die Annahme, dass Wasser für Wassergehalte zwischen 2 und 12 % als Weichmacher in der organischen Bodensubstanz wirkt, und eine hartmachende Wirkung kann nicht ausgeschlossen werden. (Schaumann und LeBoeuf, 2005)

Ausgehend vom Wassergehalt 12 %, erfolgt mit zunehmendem Wassergehalt ebenfalls zunächst eine Abnahme; oberhalb von 22 % jedoch nimmt  $T_g^*$  mit steigendem Wassergehalt wieder zu. Dieses Verhalten zeigt je nach Wassergehalt hartma-

chende und weichmachende Funktionen des Wassers in der organischen Bodensubstanz an. Wasser muss also auf mindestens zwei Arten mit entgegengesetzter Wirkung in die Matriceigenschaften eingreifen.

### *Zeitliche Veränderungen*

In der Regel nehmen die Übergangstemperaturen des Typs II mit zunehmender Lagerungsdauer kontinuierlich um bis zu 10 - 30 °C zu (Schaumann, 2005). Die Kinetik dieses Prozesses wird zur Zeit untersucht. Die Zunahme kann sich über einen Bereich von mindestens 6 Monaten erstrecken und wird generell für alle gelagerten Bodenproben beobachtet (unveröffentlicht). Diese Beobachtungen deuten auf Prozesse ähnlich einer Strukturrelaxation in der organischen Substanz hin, auch wenn zusätzlich chemische oder physikochemische Prozesse beteiligt sind.

Im Laufe der Wasseraufnahme luftgetrockneter Proben und im Laufe der Wasserabgabe von Proben mit Wassergehalten über 22 % zeigt sich überraschenderweise ein vergleichbares zeitliches Verhalten. In beiden Fällen sinkt  $T_g^*$  nach Veränderung der äußeren Bedingungen innerhalb von max. 1-2 Tage auf 50 - 55 °C ab, um danach wieder kontinuierlich im Bereich von Tagen und Wochen langsam anzusteigen. Nur in einem Fall wurde bei Befeuchtung eine langsame Abnahme von  $T_g^*$  mit der Zeit beobachtet (Schaumann und LeBoeuf, 2005). Die Wassergehalte lagen in diesem Experiment zwischen 12 % und 22 %, also in dem einzigen Bereich der  $T_g^*$  -  $\theta$  Relation, in welcher  $T_g^*$  mit dem Wassergehalt sinkt (Fig. 6 in Schaumann, 2005). Eine Veränderung der Feuchtebedingungen reduziert also  $T_g^*$  innerhalb von ein bis zwei Tagen, während Lagerung unter konstanten Feuchtebedingungen eine langsame Erhöhung von  $T_g^*$  zur Folge hat. Zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten ist die Kenntnis des Mechanismus beider Prozesse erforderlich.

Besäße Wasser eine eindeutige Weichmacher- oder Hartmacherfunktion, so wäre bei Austrocknung und Befeuchtung entgegengesetztes zeitliches Verhalten von  $T_g^*$  zu erwarten. Wasser muss also sowohl weich- als auch hartmachende Funktionen ausüben, und  $T_g^*$  wird neben dem aktuellen Wassergehalt auch entscheidend von der Zeit bestimmt. (Schaumann, 2005) Die derzeitigen Daten zeigen einen Prozess erster Ordnung mit Zeitkonstanten von bis zu 5-7 Tagen für hohe Wassergehalte und einigen Wochen für niedrigere Wassergehalte für die zeitliche Veränderung von  $T_g^*$  (unveröffentlicht); diese Ergebnisse werden derzeit anhand weiterer Untersuchungen mit Hilfe einer Modellierung untersucht (siehe Abschnitt 5.1.2)

### 5.1.2 Modellvorstellung zum Wasser- und Zeiteinfluss auf die organische Bodensubstanz

*Wasserbrückenfunktion (Hydrogen Bond Based Crosslinking Model, HBCL; Schaumann und LeBoeuf, 2005)*

Das thermische und zeitliche Verhalten der Torfproben zeigen in verschiedenartiger Weise Abweichungen von dem für reine physikalische Prozesse definierten klassischen Glasübergangsverhalten. Dennoch sind die Prozesse mit Veränderungen in der Matrixstarrheit verknüpft und im wesentlichen kinetisch gesteuert. Obwohl es sich beim Übergangstyp II um keinen Glasübergang im strengen Sinne handelt, zeigt er dennoch einen Übergang von einer glasartigen in eine gummiartige Matrix an. Die Starrheit der Struktur wird – im Gegensatz zu klassischen Glasübergängen – von einem nur langsam reversierenden physikochemischen oder chemischen Prozess gesteuert. Wasser spielt eine zentrale Rolle bei den Strukturübergängen und zeigt sowohl hartmachende als auch weichmachende Wirkung.

Die weichmachende Wirkung von Wasser kann im klassischen Sinne verstanden werden, indem sich Wasser als quellendes Lösungsmittel in die amorphe Matrix einlagert. Aufgrund der Volumenzunahme entfernen sich die Struktureinheiten voneinander, und die Beweglichkeit wird erhöht. Wasser wirkt quasi als Schmiermittel zwischen den Seitenketten (*Lechner et al.*, 1996).

Die hartmachende Wirkung von Wasser wird in mehreren Publikationen erwähnt und diskutiert (z.B. *Jackson und Caldwell*, 1966; *Illinger*, 1977; *Guo*, 1993). Sie wird mit der Ausbildung von Wasserbrücken zwischen einzelnen (flexiblen) Struktureinheiten oder Seitenketten erklärt, durch die sich die Beweglichkeit in den betroffenen Bereichen reduziert (*Illinger*, 1977). Der hartmachende Effekt dieser Brücken verschwindet beim Aufheizen, sobald die verknüpften Polymerketten genug thermische Energie besitzen, um die Wechselwirkung zwischen Polymer und Wasser zu überwinden (*Guo*, 1993).

Dieser Mechanismus kann alle beschriebenen Verhaltensweisen der Torfprobe unter verschiedenen Messbedingungen und thermischen Geschichten erklären (*Schaumann*, 2005; *Schaumann und LeBoeuf*, 2005; *Schaumann*, 2006b). Die wichtigsten Prinzipien dieser Modellvorstellung sind in Abb. 3 skizziert.

Bild A in Abb. 3 stellt den Zustand der luftgetrockneten, gelagerten Probe dar. Wasser fungiert als Brücke zwischen mehreren funktionellen Gruppen. Theoretisch kann

Wasser bis zu vier Wasserstoffbrücken ausbilden; davon zwei als Donor und zwei als Akzeptor. Eine Überbrückung von vier Bereichen dürfte unwahrscheinlich sein, während zwei oder drei Segmente miteinander überbrückt sein können. Durch die Brücke wird die Beweglichkeit der betroffenen Bereiche reduziert, und die Matrix erscheint bei Raumtemperatur gasartig. Beim Aufheizen verschwindet der Brückeneffekt (Guo, 1993), die hartmachende Wirkung lässt nach, und die Matrix wird weich (Bild B). Die Wassermoleküle werden beweglich und verlassen die Sorptionsplätze. Die Rückgewinnung der hartmachenden Wirkung (Bild B zu Bild A) erfordert die Diffusion der Wassermoleküle zurück an Stellen, an denen eine Quervernetzung möglich ist, i.e. wo sich mehrere hydrophile funktionelle Gruppen in ausreichender Nähe zueinander befinden. Diese Diffusion ist langsam; deshalb bildet sich der glasartige Charakter nur langsam wieder aus, und in einem sofort anschließenden zweiten Heizlauf kann noch kein Übergang beobachtet werden. Erst nach einiger Zeit haben sich wieder genügend Quervernetzungen ausgebildet, so dass dann wieder ein Übergang gemessen werden kann. Wird das Wasser entfernt, so besitzt die Probe ein hohes freies Volumen, und die Seitenketten bleiben beweglich, so dass auch bei schnellem Abschrecken der getrockneten Probe (B→D→C in Abb. 3) unter Umständen auch kein Glasübergang beobachtet werden kann. (Schaumann, 2005; Schaumann und LeBoeuf, 2005)

Dies erklärt auch, warum direkt nach Vakuumtrocknung (A→C) kein Übergang gemessen werden kann, da der reine Wasserentzug eine eher weiche flexible Matrix hinterlässt. Eine hinreichende Temperierung der Probe kann zu einer Reduktion der Mobilität führen. In der so erhaltenen Matrix können dann schwache klassische Glasübergänge (Typ I) beobachtet werden (E↔F). Der gleiche Alterungseffekt kann auch langsamer bei Raumtemperatur erfolgen (C→E), was erklären könnte, warum bei einer vakuumgetrockneten Probe nach längerer Lagerung ein Übergang zu beobachten ist. Da es bislang jedoch nicht möglich war, eine längere Lagerung unter völlig wasserfreien Bedingungen zu erreichen, ist diese Annahme als hypothetisch zu betrachten. (Schaumann, 2005; Schaumann und LeBoeuf, 2005)

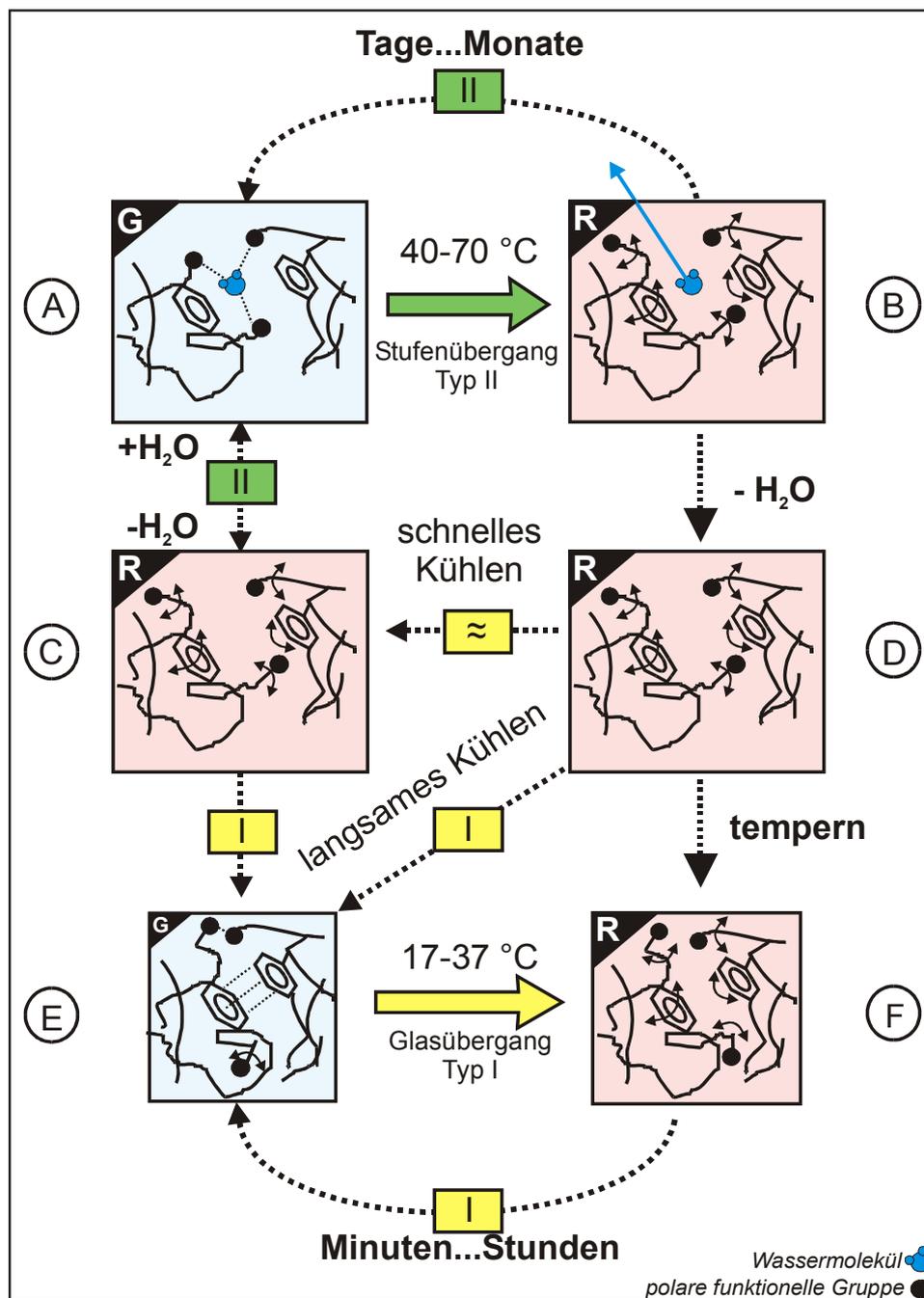


Abb. 3: Modellvorstellung zur Erklärung der Matrixeigenschaften der organischen Bodensubstanz, der Brückenfunktion des Wassers im Zusammenhang mit dem atypischen Glasübergangsverhalten (modifiziert aus Schaumann, 2006b). Hypothesierte glasartige und gummiartige Strukturen mit „G“ und blau bzw. mit „R“ und rot gekennzeichnet. Die gelben Pfeile und Markierungen mit der römischen Ziffer I kennzeichnen klassische Übergänge und physikalische Alterungsprozesse, während die grünen Pfeile und Kennzeichnungen (mit der römischen Ziffer II) Vorgänge markieren, die mit dem nicht klassischen Typ II verbunden sind. Diese sind in diesem Modell mit der Ausbildung oder dem Aufbrechen der Wasserbrücken verbunden. Generell kennzeichnen die durchgezogenen Pfeile die Übergänge, die im Thermogramm als Stufe sichtbar werden. Alle anderen Übergänge sind gestrichelt markiert.

Die Modellvorstellung ist mit der in der Literatur vorgeschlagenen Wasserbrückenbildung zur Erklärung der Hartmacherfunktion von Wasser (*Illinger, 1977; Guo, 1993*) im Einklang. Die Modellvorstellung schließt nicht aus, dass die Wasserbrücken auch aus mehreren Wassermolekülen bestehen. Für eine weitere Bestätigung der Vorstellung für für Bodenproben müssen die postulierten Veränderungen der Matrixstarrheit aller einzelnen Prozesse mechanisch oder spektroskopisch geprüft werden. Hierfür sind weiterführende thermoanalytische Methoden geeignet. Insbesondere können eine Reihe von Zusatzinformationen über den Übergang aus der temperaturmodulierten DSC (z.B. *Van Assche et al., 1997; Claudy und Vignon, 2000; Hutchinson und Montserrat, 2001; Weyer et al., 2001*) gewonnen werden. Spektroskopische Methoden, insbesondere mehrdimensionale Festkörper NMR-Methoden (*Schmidt-Rohr, 1996*), können Aufschluss über die Konformation und Beweglichkeit bestimmter Strukturelemente geben, und die  $^1\text{H}$  Festkörper NMR (z.B. *Gruenberg et al., 2004*) kann eingesetzt zur Charakterisierung der Wasserbindung und Mobilität in der organischen Substanz eingesetzt werden.

#### *Diskussion einer Modellmodifikation zur Strukturrelaxation*

Das Verhalten des Übergangstyp kann nicht direkt mit dem klassischen Moynihan-Modell (Abschnitt 2.2.2) beschrieben werden, da dieses Modell eine Reversibilität der Strukturrelaxation voraussetzt. Das bestehende Moynihan-Modell wurde deshalb um die Wasserbrückenbildung und die nur langsame Umkehrbarkeit der Prozesse integriert. Das Prinzip dieses Modells soll hier zur Diskussion gestellt werden. Die Modellierung basiert auf folgenden Annahmen und Hypothesen:

1. Die Quervernetzung der organischen Substanz durch Wassermoleküle ist verantwortlich für den glasartigen Charakter der organischen Bodensubstanz. Der Quervernetzungsgrad  $\xi$  entspricht der Anzahl der Wassermoleküle pro Gramm Probe, welche im betrachteten Zustand eine Quervernetzung ausbilden. Der maximale Quervernetzungsgrad ( $\xi_{max}$ ) entspricht demnach dem Wassergehalt  $\theta$ .  $\xi_e$  ist der Quervernetzungsgrad im Gleichgewicht und eine Funktion der Temperatur, die in erster Näherung über eine Boltzmannverteilung abgeschätzt werden soll:

$$\xi_e(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (6)$$

Dabei ist  $A$  ein präexponentieller Faktor,  $\Delta E$  entspricht dem Energiegewinn bei der Ausbildung der Quervernetzung (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur.

- Die Wärmekapazität der Probe ist eine Funktion des aktuellen Quervernetzungsgrades. In erster Näherung soll ein linearer Zusammenhang zwischen  $C_p$  und  $\xi$  angenommen werden:

$$C_p(\xi) = C_{pl} - DC_p \xi \quad (7)$$

Dabei ist  $C_{pl}$  die Wärmekapazität der Probe ohne Quervernetzungen.  $C_p(\xi)$  wird mit zunehmendem Vernetzungsgrad um den Beitrag  $\Delta C_p$  pro Mol Vernetzungen reduziert.

- Bei konstanter Quervernetzung nimmt die Enthalpie der Probe linear mit der Temperatur zu:

$$H = \Delta E(\Theta - \zeta) + C_p(\xi) T \quad (8)$$

Dabei bezeichnet der erste Term die Enthalpie am absoluten Nullpunkt. Sie wird für  $\zeta = \Theta$  zu Null. Setzt man für  $\zeta$  die Gleichgewichtsvernetzung ( $\xi_e$ ) ein, so erhält man die Gleichgewichtsenthalpie als eindeutige Funktion der Temperatur.

- Die Kinetik der Vorgänge erfolgt in Analogie zum Strukturrelaxationsmodell, mit den folgenden Unterschieden: Die Zeitkonstanten für die Hinreaktion (Aufbrechen der Quervernetzungen) und Rückreaktion (diffusionskontrollierte Ausbildung von Quervernetzungen) sind unterschiedlich; die Rückreaktion ( $\tau_{0RÜCK}$ ;  $E_{aRÜCK}$ ) ist aufgrund der zusätzlichen Diffusionskontrolle deutlich langsamer als die Hinreaktion ( $\tau_{0HIN}$ ;  $E_{aHIN}$ ). Die anderen Prinzipien sind wie beim Moynihan-Modell.

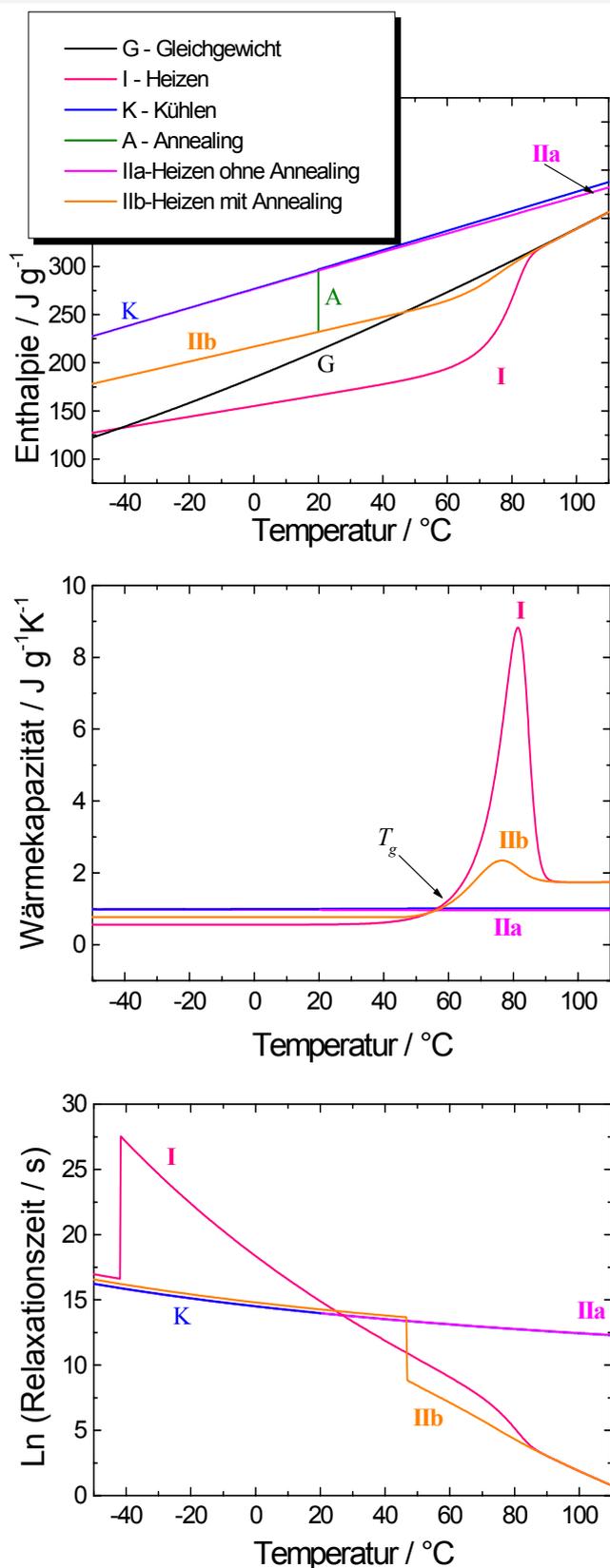
Abb. 4 zeigt das Ergebnis einer exemplarischen Modellierung der thermischen Geschichte wie sie auf luftgetrocknete Proben angewandt wurden. Variante A entspricht der direkten Aufeinanderfolge zweier Heizzyklen, und Variante B entspricht einer einmaligen Messung der Probe, stehen lassen bei  $20^\circ\text{C}$  für 2000 min (Annealing; 1.4 Tage) und erneutem Messen der Probe.

Im ersten Heizzyklus (I) zeigt die Wärmekapazität eine Stufe mit überlagertem Überschusspeak, und damit den für Glasübergänge typischen Kurvenverlauf. In einem Heizzyklus, der sich direkt dem ersten anschließt (IIa), ist kein Übergang zu beobachten, während nach Lagerung wieder deutlich ein Übergang zu beobachten ist (IIb). Der Übergang wird mit zunehmender Lagerungszeit deutlicher, was sich im we-

sentlichen in einer Zunahme des Überschusspeaks bemerkbar macht. Damit kann das modifizierte Moynihanmodell die prinzipiellen Verhaltensweisen der beobachteten Übergänge abbilden.

Das Modell hat im derzeitigen Stadium qualitativen Charakter. Obwohl die Absolutwerte der verwendeten Parameter in einem größeren Bereich variierbar sind, und deshalb derzeit aufgrund der Datenlage noch nicht auf die Proben übertragen werden können, sollen hier kurz die wichtigsten Beobachtungen zusammengefasst werden: Die Aktivierungsenergie der Hinreaktion ( $130 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) wurde aus der Heizratenabhängigkeit (Abb. 2) übernommen. Für die Rückreaktion sind niedrigere Aktivierungsenergien, gekoppelt mit höherer  $\tau_0$  als für die Hinreaktion, erforderlich. Die Verwendung hoher Aktivierungsenergien führte zu physikalisch sinnlosen Ergebnissen bzw. bildete das beobachtete Verhalten der Probe (insbesondere Verlust des Überganges im zweiten Zyklus (IIa)) nicht ab. Die gefundene Aktivierungsenergie ( $21 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ist typisch für diffusionskontrollierte Prozesse, liegt aber am unteren Ende bzw. unter den Aktivierungsenergien für eine Diffusionskontrolle in synthetischen Polymeren (*ten Hulscher und Cornelissen, 1996*).  $\Delta E$  liegt mit  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  etwa im Bereich der Energien für Wasserstoffbrückenbindungen. Die Sprünge in den Relaxationszeiten (z.B. bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  und bei  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zeigen den Richtungswechsel der Reaktion an und verdeutlichen den Unterschied zum klassischen Moynihan-Modell. Die sprunghafte Veränderung (als Hypothese angewandt) erscheint jedoch physikalisch nicht sinnvoll; in einer Weiterentwicklung sollen deshalb Mechanismen gesucht werden, die einen kontinuierlichen Übergang abbilden können.

Das modifizierte Modell zur Strukturrelaxation, welches auf Ausbildung und Aufbrechen von Quervernetzungen als strukturverändernder Prozess basiert, kann das Verhalten der luftgetrockneten Bodenproben also in einer Reihe von thermischen Vorgeschichten prinzipiell abbilden. Nach Überprüfung der in dieses Modell gesteckten Hypothesen und der konkreten Parameter kann es dazu verwendet werden, bei Raumtemperatur ablaufende (physikalische oder physikochemische) Alterungsprozesse mit den DSC-Kurven in Zusammenhang zu bringen. Auf längere Sicht kann dieses Modell dazu dienen, die Alterung der organischen Substanz unter variierenden Feldbedingungen zu modellieren. Hierfür sind Untersuchungen des Zeit- und Wassereinflusses auf das Übergangsverhalten erforderlich.

**Abb. 4**

Demonstration des modifizierten Relaxationsmodells für folgende thermischen Geschichten:

**Variante A**

- Starttemperatur -60 °C
- (I) Erstes Hochheizen: Erhitzen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf 150 °C
- Abkühlen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf -60 °C
- (IIa) Heizen Erhitzen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf 150 °C

**Variante B**

- Starttemperatur -60 °C
- (I) Erstes Hochheizen: Erhitzen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf 150 °C
- Abkühlen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf 20 °C
- Temperieren ("Annealing"): 2000 min bei 20 °C
- Abkühlen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf -60 °C
- (IIb) Heizen nach Annealing Erhitzen mit 5 K min<sup>-1</sup> auf 150 °C

**Verwendete Modellparameter:**

$C_{pl}$	2.5 Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$C_{pg}$	0.30 Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\tau_{0HIN}$	4.0 E-18 s	$\tau_{0RÜCK}$	3.8 E+02 s
$E_{aHIN}$	130 kJ mol <sup>-1</sup>	$E_{aRÜCK}$	21 kJ mol <sup>-1</sup>
$x$	0.56	$\beta$	0.8
$\Theta$	12 %	$\zeta_0$	10.5 %
$\Delta E$	4 kJ mol <sup>-1</sup>	$dC_p$	333 Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

Numerisches Zeitintervall 1 s

### 5.1.3 Sind die Prozesse repräsentativ für humose Bodenproben?

Die prozessorientierten Untersuchungen an der Torfprobe zeigen, dass die Matrix amorphe Charakteristika aufweist und aufgrund physikochemischer Prozesse zwischen glasartigen und gummiartigen Zuständen wechseln kann. Diese Prozesse können durch Veränderungen in den Feuchte- und Temperaturbedingungen ausgelöst werden. Es ist also davon auszugehen, dass unter Feldbedingungen die organische Substanz einem dynamischen Wechsel ihrer physikalischen Matrixeigenschaften unterliegt. Die Flexibilität der Struktur bestimmt wesentlich die kinetische Reaktivität und kann die Verfügbarkeit von Nährstoffen und Schadstoffen kinetisch kontrollieren.

Zur Überprüfung, ob und inwiefern diese Strukturveränderungen in einem größeren Probenpool auftreten, wurden humose Proben verschiedener Standorttypen auf ihr thermisches Verhalten untersucht. In einem großen Teil der Proben wurden Übergänge des Typs II gefunden, und in einem kleineren Teil Übergänge des Typs I.

Übergangstyp I war in der Regel sehr schwach ausgeprägt und lag – trotz der hohen Empfindlichkeit der eingesetzten DSC – nahe an der Nachweisgrenze (*Hurraß und Schaumann, 2005*). Ein Fehlen des Überganges im Thermogramm lässt deshalb nicht darauf schließen, dass kein Übergang stattfindet. Die Übergangstemperaturen des Typs I lagen in der Regel unter denen des Typs II. Aufgrund der schwachen Detektierbarkeit wurden diese Übergänge nicht weiter verfolgt.

Die Übergangstemperaturen  $T_g^*$  des Typs II lagen in einem verhältnismäßig engen Bereich zwischen 50 und 70 °C (*Hurrass und Schaumann, 2005*); mit TMA wurden nahe bei oder unter  $T_g^*$  (DSC) Übergänge festgestellt, die auf eine Erweichung der Proben schließen lassen (*Schaumann et al., 2005b*). Die Detektierbarkeit des Überganges stieg in der Regel mit wachsendem Gehalt an organischer Substanz an, was zum Teil auf einer höheren Übergangsintensität und zum Teil auf der Ausprägung des enthalpischen Überschusspeaks beruht. Es wurde eine schwache Korrelation zwischen dem Gehalt an organischer Substanz und der Übergangsintensität ( $\Delta C$ ) gefunden, die darauf hindeutet, dass die organische Substanz an dem Übergangsprozess beteiligt ist. Die schwache Korrelation zeigt, dass der Gehalt der organischen Substanz nicht alleine ausschlaggebend für die Übergangsintensität ist. Dennoch muss sie am Übergangsprozess beteiligt sein – entweder isoliert oder in Assoziation mit der mineralischen Phase, da bei vollständiger Entfernung der organischen Substanz mit unterschiedlichen Oxidationsmethoden prinzipiell ein Verlust des Über-

gangsverhaltensbeobachtet wurde, während bei nur teilweiser Entfernung der Übergang detektierbar blieb. (Hurrass und Schaumann, 2005)

Schwer bzw. nicht detektierbar waren die Übergänge insbesondere in den untersuchten landwirtschaftlich genutzten Böden. Weiterhin wurden in Proben der urbanen Standorte (Berliner Tiergarten, und ehemalige Rieselfelder Berlin-Buch) nur für hohe C-Gehalte Übergänge gefunden. Dies lässt darauf schließen, dass die Bodennutzung möglicherweise in die Matrixeigenschaften der organischen Bodensubstanz eingreift und die Ausbildung glasartiger Bereiche durch Wasserbrücken erschwert oder ganz unterdrückt. Die Anzahl hydrophiler funktioneller Gruppen in der organischen Substanz könnte die Intensität und Relevanz der Übergänge bestimmen; schwache Übergänge würden dann bedeuten, dass die organische Substanz wenige hydrophile funktionelle Gruppen besitzt. (Hurrass und Schaumann, 2005)

Spezifische Einflüsse der partikulären und der mineralisch assoziierten organischen Substanz auf das Übergangsverhalten konnten nicht nachgewiesen werden. Auch zeigte sich kein Zusammenhang mit der thermisch resistenten Fraktion der organischen Substanz (bestimmt mit Thermogravimetrie für Temperaturen über 375 °C). Dagegen deutet sich ein leichter Trend in der Übergangstemperatur  $T_g^*$  mit zunehmender Tiefe innerhalb des Profils an. In den untersuchten Fichtenstandorten nahm  $T_g^*$  im Profil mit zunehmender Tiefe leicht zu. Dieser Trend ist jedoch nur schwach signifikant und muss an weiteren Profilen überprüft werden. Für den untersuchten Buchenstandort konnte ein solcher Trend nicht bestätigt werden. (Hurrass und Schaumann, 2005)

Der verhältnismäßig enge Bereich der Übergangstemperaturen deutet auf einen übergreifenden Prozess hin, der die Matrixstarrheit und die Übergänge kontrolliert. Da die Charakteristika der Übergänge denen des Typs II vergleichbar sind, könnte auch bei den Bodenproben in Analogie zu Abb. 3 die Ausbildung von Wasserbrücken zu einem hartmachenden Effekt führen. Der enge Übergangstemperaturbereich für das große Spektrum an Bodenproben unterstützt diese Annahme. Wie bei der Torfprobe wurden auch bei allen Bodenproben Alterungseffekte beobachtet, die sich in einem kontinuierlichen Anstieg der Übergangstemperatur mit der Lagerungsdauer widerspiegeln.

## 5.2 Quellung und Benetzung der organischen Bodensubstanz

### 5.2.1 Veränderlichkeit von Oberflächeneigenschaften der organischen Bodensubstanz

Auf den Standorten der DFG-Forschergruppe INTERURBAN wird über längere Zeitspannen im Jahr eine hohe kleinräumige Variabilität in der Bodenbenetzbarkeit auf der Zentimeter-Skala beobachtet, die nicht mit der Variabilität der Textur zu erklären ist und nur zum Teil durch den Gehalt an organischer Bodensubstanz und dem aktuellen Wassergehalt (*Täumer et al.*, 2005).

Untersuchung von insgesamt 15 eng benachbarten Probenpaaren zeigten ähnliche FTIR-Spektren, vergleichbare Morphologie, und nicht signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung wässriger Bodenextrakte. Unterschiede zwischen den Extrakten hydrophober und benetzbarer Bodenproben wurden hingegen für die Oberflächenspannung in beiden Standorten für den vom pH im Tiergarten gefunden. Mit dem pH - Unterschied verbunden zeigten sich auch schwache Unterschiede in den UV/VIS Spektren und in den Ergebnissen der Größenausschlusschromatographie. (*Hurraß und Schaumann*, 2006)

Die Unterschiede im pH und in der Oberflächenspannung deuten auf aktuell noch ungeklärte Mechanismen hin und zeigen eine prinzipielle Beteiligung amphiphiler Substanzen und - im Tiergarten - amphoterer Substanzen. Es konnte bis jetzt nicht eindeutig geklärt werden, ob die gefundenen Unterschiede Ursache oder Wirkung der Benetzbarkeitsunterschiede sind. Insbesondere die pH-Unterschiede könnten sich auch durch die Düngung des Tiergartenstandortes erklären lassen, welche den pH nur an den benetzbaren Stellen anheben kann (*Hurraß und Schaumann*, 2006). Weiterführende Laboruntersuchungen haben jedoch inzwischen bestätigt, dass die Benetzbarkeit der Bodenproben aus dem Tiergarten durch Veränderung des pH beeinflusst werden kann, während sie in den Proben aus Buch unabhängig vom eingestellten pH bleibt (*Bayer*, 2004; *Bayer et al.*, 2005).

Unabhängig von den gefundenen physikochemischen Unterschieden ist die Benetzbarkeit im Feld und im Labor zeitlich variabel. Durch die Lagerung der Proben bei unterschiedlichen Bedingungen (Kühlschrank, getrocknet bei 35 °C oder Raumtemperatur, verschiedene relative Feuchten) reduzierte sich zwar die Hydrophobie nur bei den hydrophoben Proben; aber in den seltensten Fällen jedoch wurden sie durch die Probenlagerung benetzbar. Die anfangs benetzbaren Proben zeigten keine oder

nur eine geringe Erhöhung der Benetzbarkeit. In den meisten Fällen blieben die anfänglichen Benetzbarkeitsunterschiede qualitativ bestehen. In Austrocknungs-Wiederbefeuchtungszyklen zeigte sich eine ausgeprägte Hysterese der Benetzbarkeit. Die hydrophoben und benetzbaren Proben verhielten sich qualitativ vergleichbar, aber auf unterschiedlichem Niveau. Gleichzeitig wurden bei dieser Untersuchung auch Unterschiede zwischen den Proben der beiden Standorte deutlich (*Bayer, 2004; Hurraß und Schaumann, 2006*).

Die Hystereseerscheinungen lassen sich unter anderem mit der Modellvorstellung der Strukturrelaxation erklären. An der Strukturrelaxation könnten konformationelle Umorientierungen und Diffusionsprozesse in der Nähe der Oberfläche beteiligt sein. Nach dem aktuellen Kenntnisstand sind jedoch auch andere Mechanismen denkbar, wie z.B. chemische Reaktionen wie Esterhydrolyse bzw. Veresterung (*Todoruk et al., 2003a*), oder die Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften durch die Dicke des Wasserfilmes auf der Probenoberfläche (*Bayer, 2004; Goebel et al., 2004; Bayer et al., 2005*).

Das unterschiedliche Verhalten der Benetzbarkeit im Laufe der Trocknung bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen deutet auf eine Kombination langsamer konformationeller Umwandlungen und Wasserfilmdicke hin (*Bayer, 2004; Bayer et al., 2005*). Messungen mit  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxometrie zeigten, dass bei Proben, die eine Wassertropfeneindringzeit von ca. 10 Stunden aufweisen, der Benetzungsprozess nach 1-2 Wochen noch nicht vollständig abgeschlossen war (*Schaumann et al., 2005a*). Im Verlauf des Benetzungsprozesses erfolgt eine Umverteilung des Wassers von anfänglich groben Poren in immer feinere Poren, was auf eine allmähliche Abnahme der Hydrophobie der Porenwände zurückzuführen ist (*Todoruk et al., 2003a; Schaumann et al., 2005a*).

Die Veränderung der Benetzbarkeit erfolgt oft in Zeiträumen, in welchen auch mikrobielle Einflüsse (Wasseraufnahme oder Austrocknung von bakteriellen Biofilmen oder Pilzwachstum) nicht ausgeschlossen werden können. Die Ergebnisse einer derzeit laufenden Diplomarbeit in Zusammenarbeit mit dem FG Umweltmikrobiologie zeigen einen Einfluss bakterieller Biofilme auf die Benetzbarkeit von Bodenproben (*Kirchner et al., 2005*). Die mechanistischen Ursachen für die Veränderlichkeit der Benetzbarkeit und die Hystereseerscheinungen werden derzeit in einem DFG Forschungsprojekt erforscht (SCHA 849/4). Dabei ist das Ziel, die Benetzungskinetik (Kontaktwinkel und  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxometrie) und die Kinetik der Entwicklung des Kontaktwinkels unter

verschiedenen Lagerungsbedingungen an Proben aus Buch und Tiergarten zu ermitteln (*Diehl und Schaumann, 2005*).

### 5.2.2 Quellung

Die Relaxationszeitverteilungen der befeuchteten Boden- und Torfproben zeigen je nach Probe bi- oder trimodale Verteilungen an (*Schaumann et al., 2004; Schaumann et al., 2005a*). Würde die Relaxationszeitverteilung alleine die Porengrößenverteilung widerspiegeln, wäre eine monomodale Verteilung zu erwarten (*Scheffer und Schachtschabel, 1992*). Die bi- und trimodalen Verteilungen weisen auf ein Nebeneinander verschiedener Relaxationsmechanismen in der feuchten Probe. Eine Reihe von Interpretationsmöglichkeiten wird in *Schaumann et al. (2005a)* und *Jaeger et al. (2006)* diskutiert. Eine Unterscheidung zwischen Porenwänden mit und ohne paramagnetischen Einfluss oder zwischen anorganischen und organischen Porenwänden ist denkbar (*Schaumann et al., 2005a; Jaeger et al., 2006*). Mögliche Interpretationen der Relaxationszeitspektren werden derzeit in einem Forschungsprojekt (SCHA 849/5) untersucht. Dabei ist das Ziel, eine Zuordnung zu verschiedenen Oberflächentypen und Relaxationsmechanismen herzustellen. Für die aktuelle Interpretation wird deshalb von verschiedenen Porentypen gesprochen, ohne weiter auf die Identität der Poren einzugehen. Bei konstanter Oberflächenrelaxivität nimmt die Relaxationszeit mit der Porengröße zu (z.B. *Hinedi et al., 1997; Schaumann et al., 2005a*).

Aufgrund der mangelnden Empfindlichkeit der Messmethode war es nicht möglich, das Wasser mit Relaxationszeiten um 1 ms und kleiner verlässlich auszuwerten. In diesem Bereich würde gebundenes Wasser, Wasser in sehr feinen Poren und intrapartikuläres Porenwasser erwartet. Dieser Bereich wird deshalb aus der Sicht der NMR nicht intensiver diskutiert.

Im Laufe des Kontaktes zwischen Bodenprobe und Wasser erfolgte eine kontinuierliche Veränderung der Relaxationszeiten. Hydrophobe und benetzbare Proben unterschieden sich im grundsätzlichen Zeitverhalten der Relaxationszeitverteilung. Bei den anfänglich hydrophoben Proben wurde lediglich eine Umverteilung des Wassers zwischen zeitlich nicht signifikant veränderlichen Porentypen beobachtet (*Schaumann et al., 2005a*). Im Gegensatz dazu verschoben sich die Peaks in der Relaxationszeitverteilung kontinuierlich zu immer kleineren Relaxationszeiten, ohne das sich dabei die Wassermenge in einem Porentyp änderte (*Schaumann et al., 2004; Schaumann et al., 2005a; Jaeger et al., 2006*).

Vier Porentypen konnten aufgrund ihres unterschiedlichen Zeitverhaltens in den bisherigen Studien identifiziert werden:

- (a) Inerte Poren, bei denen sich weder die Relaxationszeit noch der Wassergehalt im Laufe des Kontaktes mit Wasser ändert (*Schaumann et al.*, 2004; *Schaumann et al.*, 2005a). Dieser Porentyp wurde in allen bislang untersuchten Bodenproben beobachtet und weist kleine Relaxationszeiten im Bereich um 1 ms auf. Er kann mit dem aktuell verwendeten Gerät nicht zuverlässig quantitativ ausgewertet werden, so dass nicht abschließend geklärt werden kann, wie stark sich die Relaxationszeiten dieses Typs ändern (*Schaumann et al.*, 2005a).
- (b) Poren, bei denen sich die Relaxationszeit im Laufe des Wasserkontaktes verringert (*Schaumann et al.*, 2004; *Schaumann et al.*, 2005a; *Jaeger et al.*, 2006). Diese Poren verändern entweder ihre Oberflächeneigenschaften oder verringern ihre Größe im Laufe des Wasserkontaktes. Dieser Typ wurde in den Torfproben und in den Waldbodenproben beobachtet. Beides kann ein Effekt der Quellung der organischen Substanz sein, bei welcher sich die organischen Partikel ausdehnen und so den interpartikulären Porenraum und die Porenwände beeinflussen (*Schaumann et al.*, 2005a).
- (c) Poren, die hauptsächlich Wasserumverteilung anzeigen, jedoch die Relaxationszeit im Laufe des Kontaktes nicht signifikant verändern (*Schaumann et al.*, 2005a). Diese Poren sind insbesondere in hydrophoben Bodenproben zu finden. Die Umverteilung des Wassers zwischen diesen Poren wird von der Benetzungskinetik bestimmt.
- (d) Poren, die insbesondere bei erhöhter mikrobieller Aktivität gebildet werden (*Jaeger et al.*, 2006). Diese Porentypen wurden nach künstlicher Erhöhung der Mikroorganismenaktivität durch Zugabe von Zellobiose beobachtet und könnten auf die vermehrte Bildung von extrazellulären polymeren Substanzen aufgrund des erhöhten Substratangebotes zurückgeführt werden (*Jaeger et al.*, 2006).

Sowohl die Peakwanderung der Poren des Typs (b) als auch die Wasserumverteilung zwischen den Poren des Typs (c) können mit Kinetiken erster Ordnung beschrieben werden und zeigen Zeitkonstanten von 2 bis 10 Tagen an. Diese langsame Reaktion unterstreicht die ökologische Bedeutung, da auch Tage nach einem Niederschlagsereignis noch mit Veränderungen im Porenraum zu rechnen ist.

Ergänzend zu den NMR-UNTersuchungen wurde mit Hilfe der Differential Scanning Kalorimetrie wurde das Gefrier- und Schmelzverhalten des Wassers in Torfproben untersucht. Bei Wassergehalten unter 22 % wurde in der Torfprobe kein gefrierbares Wasser beobachtet, was darauf schließen lässt, dass dieses Wasser gebunden oder in einer glasartigen Matrix eingeschlossen vorliegt (*Schaumann, 2005*). Der endotherme Schmelzpeak, der in den DSC Thermogrammen bei Wassergehalten über 22 % zu beobachten ist, ist strukturiert und zeigt einen schnellen, scharfen Schmelzvorgang um  $-2\text{ °C}$  bis  $0\text{ °C}$  und einen langsamen, kinetisch kontrollierten und breiten Schmelzvorgang an, der bei kleiner Kontaktzeit (Tage) unter  $-2\text{ °C}$  liegt, aber mit zunehmender Kontaktzeit zu Temperaturen bis deutlich über  $0\text{ °C}$  wandert (*Schaumann, 2005*). Damit kann des gefrierbare Wasser in einen Anteil Bulkwasser und einen Anteil gebundenes gefrierbares Wasser unterteilt werden, und die Zunahme der kinetischen Kontrolle mit zunehmender Kontaktzeit deutet auf einen kontinuierlichen Einbau in eine quellende Matrix hin. (*Schaumann, 2005*)

## 6 Schlussfolgerungen

Die organische Bodensubstanz zeigt in den Bodenproben eine Vielzahl an Charakteristika, die mit denen amorpher Substanzen oder hydrophiler synthetischer Polymere vergleichbar sind. Die Untersuchungen wurden im wesentlichen an ganzen Bodenproben durchgeführt, es konnte jedoch gezeigt werden, dass die organische Substanz entweder isoliert oder in Assoziation mit der mineralischen Phase für die hier beschriebenen Verhaltensweisen verantwortlich ist.

Zu den wichtigsten dieser Verhaltensweisen gehören das reversible Glasübergangsverhalten der wasserfreien Matrix und die nur langsam reversierenden Umwandlungen zwischen glasartigen und gummiartigen Zuständen in der wasserhaltigen Matrix. Weiterhin sind die nur langsame Quellungsprozesse mit zeitlichen Veränderungen der Wasserbindung und Hystereseeffekte in der Wasseraufnahme und -abgabe und in den Matrix- und Oberflächeneigenschaften zu nennen, zusätzlich zu Alterungsprozessen, die zur Veränderungen in der Matrix, an der Oberflächen und in der Wasserbindung führen.

Die genannten Prozesse finden sich in einer größeren Probenzahl wieder. Die Untersuchungen zeigen, dass die Bodeneigenschaften und die Qualität der organischen Bodensubstanz eine entscheidende Rolle für die konkrete Ausprägung der Prozesse haben. Die derzeitigen Ergebnisse liefern die Basis für gezielte Folgeuntersuchun-

gen, die den Einfluss von struktureller Zusammensetzung, Position im Profil, Qualität der organischen Substanz, Bodenentwicklung, anthropogenen Einflüssen und Klima auf die Relaxations- und Alterungseigenschaften untersuchen sollen. Aus den bisher ermittelten Ergebnissen leiten sich jedoch bereits eine Reihe von Konsequenzen mit ökologischer Bedeutung ab, die im folgenden zusammengefasst werden.

Die **Alterung** der organischen Bodensubstanz führt zu einer kontinuierlichen Veränderung ihrer Matrixeigenschaften über längere Zeiträume. Triebkraft für diese Veränderungen ist die zeitliche Dynamik von Feuchte und Temperatur im Feld. Aufgrund des derzeitigen Kenntnisstandes verändern sich mit der Alterung die Sorbenseigenschaften, und ein Zusammenhang mit der Alterung von Schadstoffen und der Bildung von gebundenen Rückständen im Boden muss erwartet werden. Die Überprüfung des (bis jetzt) hypothetischen Zusammenhanges erfordert die Erforschung des Alterungsmechanismus, seiner Kinetik und seiner Beeinflussung durch äußere Bedingungen in Kombination mit der Sorptions- und Alterungskinetik der Sorbentien und mit deren Bindungszuständen in der organischen Matrix.

Wasser spielt eine differenzierte Rolle in der organischen Bodensubstanz. Es ist verantwortlich für die physikochemische Alterung der organischen Substanz und fungiert in antagonistischer Weise als kurzfristiger Weichmacher und langfristiger Hartmacher. Die Hartmacherfunktion beruht nach dem derzeitigen Kenntnisstand auf der Ausbildung von Wasserbrücken zwischen individuellen Struktureinheiten der organischen Bodensubstanz.

**Klimaeinfluss.** Die Matrixeigenschaften werden stark von der Veränderlichkeit der Feuchtebedingungen und von der thermischen Geschichte geprägt. Die Dynamik von Temperatur und Feuchte ist kennzeichnend für die Bedingungen im Feld. Damit beeinflusst das Mikroklima die Matrixeigenschaften der organischen Substanz, und nach dem derzeitigen Kenntnisstand auch ihre Sorbenseigenschaften, in entscheidender Weise. Sie kann als Triebkraft der Veränderungen angesehen werden.

**Transporteigenschaften.** Der Kontakt zwischen Wasser und der organischen Bodensubstanz verändert Benetzbarkeit, Oberflächen- und Matrixeigenschaften der Bodenprobe und der organischen Bodensubstanz. Quellungs- und Benetzungsprozesse können langsam sein und sich auf einen Zeitraum von Tagen bis Wochen erstrecken. Diese Prozesse beeinflussen die Porenwandeigenschaften und die Porosität der feuchten Bodenproben und verändern so direkt das Transportregime im Boden auch Tage nach Niederschlagsereignissen.

**Mikroorganismen** sind mitverantwortlich für die Produktion quellender und Oberflächen beeinflussender Ausgangsmaterialien für die organische Bodensubstanz. Die Bildung extrazellulärer polymerer Substanzen könnte aufgrund ihres Gelcharakters und ihrer Kittwirkung in direktem Zusammenhang mit der Veränderung der Porosität und der interpartikulären Poren stehen, wie erste NMR Untersuchungen gezeigt haben. Die Erhöhung ihrer hydrophoben Eigenschaften bei Austrocknung und die unterschiedliche Hydrophobie der EPS verschiedener Bakterienkulturen zeigen die Bedeutung bakteriell gebildeter Biofilme für Oberflächeneigenschaften im Boden.

In dieser Arbeit wurden neue Untersuchungsansätze angewandt, die es erlauben, die organische Bodensubstanz als strukturell und morphologisch vielfältiges Material zu betrachten und zu beschreiben. Die Vielfalt der chemischen Strukturen und die Breite der Molmassenverteilung stellen hier keinen Störfaktor dar, sondern bilden die Grundlage für die Amorphie der organischen Substanz und prägen deren Eigenschaften.

Der Einsatz der bislang in der Bodenchemie selten verwendeten Differential Scanning Kalorimetrie und der  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxometrie hat sich als sehr hilfreich für die Charakterisierung der Matriceigenschaften und der Wasserbindung erwiesen. Die Methoden ergänzen sich in sinnvoller Weise und beleuchten physikochemische Eigenschaften aus unterschiedlichen, voneinander unabhängigen Blickwinkeln. Beide Methoden stellen empfindliche und flexible Instrumente zur Charakterisierung physikalischer und physikochemischer Prozesse dar. Die Qualität dieser Methoden basiert auf ihrer hohen Flexibilität, welche die Untersuchung und Identifikation einer Vielzahl unterschiedlicher Prozesse ermöglicht und nicht notwendigerweise auf eine einheitliche Probenzusammensetzung angewiesen ist.

Für die konkrete Überprüfung von spezifischen Hypothesen zu Einzelprozessen erscheint es sinnvoll, diese Methoden durch zusätzliche, spezifische Methoden zu ergänzen. Hierfür kommt insbesondere die mehrdimensionale Festkörper NMR Spektroskopie in Frage, da sie aufgrund ihrer hohen Flexibilität und vielfältigen Möglichkeiten die Universalität mit einer hohen Spezifität verbindet. Die vielfältigen Methoden der NMR erlauben eine Untersuchung der molekularen Mobilität individueller Struktureinheiten sowie Informationen über den Bindungszustand oder die Mobilität sorbierter Fremdstoffe, wenn diese in ausreichender Menge vorhanden sind.

## 7 Ausblick

Die in dieser Arbeit identifizierten grundlegenden Prozesse zeigen die prinzipielle Bedeutung der physikochemischen Alterung der organischen Bodensubstanz und geben Anhaltspunkte zu ihrer ökologischen Bedeutung und ihrer Beeinflussung durch äußere Bedingungen. Aufgrund der Neuheit der Ansätze eröffnet die Basis der in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen ein weites und spannendes Forschungsfeld im Wechselspiel organische Substanz - Wasser - Schadstoffsorption - Zeit und lässt Platz für eine Vielfalt offener Fragestellungen. Im folgenden sind einige Fragestellungen ausgewählt, die in Folgeprojekten bearbeitet werden sollen:

- Zusammenhang zwischen den Matrixeigenschaften und struktureller Zusammensetzung. Inwiefern bestimmen strukturelle Charakteristika Matrixstarrheit sowie Kinetik und Mechanismus der Alterung? Welchen Einfluss hat die Molmassenverteilung auf Matrixstarrheit und Alterung?
- Überprüfung des postulierten Wasserbrückenmodells mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR Festkörper Spektroskopie
- Mechanismen und Kinetik der Matrixalterung
- Einfluss der Matrixalterung auf Schadstoffsorption, Schadstoffalterung und die Bildung gebundener Rückstände
- Einfluss mikrobiell gebildeter extrazellulärer polymerer Substanzen auf Oberflächen- Matrix- und Quellungseigenschaften der organischen Bodensubstanz
- Strukturrelaxation als Mechanismus für die Veränderlichkeit der Benetzbarkeit der organischen Substanz im Wechselspiel mit der Ausbildung dünner Wasserfilme

Grundlage für die prozessorientierten Untersuchungen der geplanten Arbeiten sind die bereits eingesetzten Methoden, ergänzt durch spezifische spektroskopische Methoden der Festkörper NMR wie sie in der Polymerchemie eingesetzt werden. Neben detaillierten physikochemischen, analytischen und organischen Methoden wird insbesondere eine enge Zusammenarbeit mit der Mikrobiologie angestrebt, wo in gemeinsamen Projekten spezielle physikochemische Untersuchungen mit modernen mikrobiologischen Methoden und Fragestellungen kombiniert werden, um die Rolle der bakteriell gebildeten EPS zu erforschen.

## 8 Danke!

Die hier vorgestellten Arbeiten entstanden in den Jahren 1999 bis 2005 am Fachgebiet Umweltchemie der Technischen Universität Berlin.

Herr Prof. Dr. Wolfgang Rotard eröffnete mir die Möglichkeit, als Wissenschaftliche Assistentin an seinem Fachgebiet tätig zu sein, und gab mir Freiheit in nicht selbstverständlichem Ausmaß, um ein eigenes, in der Umweltchemie und in der Bodenchemie neues, Themengebiet aufzubauen. Er stellte außerdem Labor und Büroräume für die wachsende Arbeitsgruppe Boden zur Verfügung. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Mein Dank gehört auch Prof. Dr. Walter Fischer und Prof. Dr. Martin Kaupenjohann für die hilfreichen, konstruktiven und aufbauenden Diskussionen zu entscheidenden Zeitpunkten, die mir immer Vertrauen und Motivation gebracht haben. Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Gerhard H. Findenegg für die anregenden und hilfreichen Diskussionen und seine Bereitschaft, mir als Mentor seit Anfang 2004 mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

Ganz besonders gehört mein Dank allen ehemaligen und noch aktiven Mitgliedern der Arbeitsgruppe Boden für die hilfreichen und interessanten Diskussionen und das sehr angenehme und anregende Gruppenklima. Jeannette Regnery und Katharina Knobel haben in geduldiger und mühevoller Kleinarbeit unzählige DSC-Messungen durchgeführt und das Labor als Technische Assistentinnen betreut. Den fleißigen studentischen Hilfskräften Janet Babatz, Eleanor Hopley, Fabian Jäger, Julia Bayer, Jennifer Frank, Mehtap Özaslan und Niels vielen Dank für die unersetzliche Hilfe.

Im Rahmen von Diplom- und Studienarbeiten haben Claudia Neubert, Karsten Kallweit, Ulrike Rath, Susanne Berger, Karsten Sieg, Jan Weber, Eleanor Hopley, Franziska Klauke, Stephan Rosenkranz, Annett Hapka, Julia Bayer, Jennifer Frank, Elisa Dunkelberg, Nicole Rudolph und Dörte Kirchner mit Engagement Beiträge geleistet. Für diese unschätzbare Unterstützung möchte mich herzlich bedanken.

Julia Hurraß, Dörte Diehl und Fabian Jäger haben im Rahmen ihrer Promotionsarbeit wesentlich zu dieser Arbeit mit beigetragen. Vielen herzlichen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen, das Engagement, die Denkanstöße und die Initiative!

Viel Unterstützung habe ich stets in selbstverständlicher Weise von Frau Herta Klein-Leuendorff im Sekretariat und Frau Karin Kördel in allen organisatorischen Laborangelegenheiten erfahren. Für diese wertvolle Hilfe hinter den Kulissen möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei folgenden Kooperationspartnern innerhalb und außerhalb der TU Berlin für ihre Zusammenarbeit und zahlreiche Diskussionen bedanken: Dr. Friederike Lang (FG Bodenkunde TU Berlin), Prof. Dr. Ugur Yaramanci (FG Geophysik TU Berlin), Dr. Martin Müller (FG Geophysik TU Berlin), Prof. Dr. Ulrich Szewzyk (FG Umweltmikrobiologie, TU Berlin), Dr. Elisabeth Grohmann (FG Umweltmikrobiologie, TU Berlin), Dr. Jörg Bachmann (Bodenkunde, Hannover), Dr. Horst Gerke und Dr. Ruth Ellerbrock (ZALF Müncheberg), Dr. Eugene J. LeBoeuf (Vanderbilt University, Nashville, USA), Ellen R. Graber (Volcani Center, Bet Dagan, Israel) und allen noch nicht genannten Mitgliedern der DFG-Forscherguppe INTERURBAN. Besonders dankbar bin ich Herrn Prof. Dr. Gerd Wessolek für seine Initiative, mich in die Forschergruppe INTERURBAN zu integrieren und für seine Organisation der Forschergruppe als ihr Sprecher.

Die Arbeit wurde und wird finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen dreier Forschungsprojekte gefördert. Ohne diese substanzielle Unterstützung wäre weder der Aufbau der Arbeitsgruppe Boden noch die Forschungsarbeiten denkbar gewesen. Der Dank für finanzielle Unterstützung geht aber auch an die Technische Universität Berlin.

An dieser Stelle möchte ich auch Frau Dorothea Jansen für die Initiative und Organisation des hochschulübergreifenden Mentoringprogrammes *ProFiL. Professionalisierung für Frauen in Forschung und Lehre* und für die zahlreichen Impulse, die mich im letzten Jahr entscheidend weiter gebracht haben, danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei meiner Familie für die Geduld, Unterstützung, Aufnahme, Liebe, Energie und Rücksichtnahme sowie den Rückhalt während der letzten Jahre danken.

## 9 Literatur

Die mit \*\*\* gekennzeichneten Arbeiten sind im Anhang abgedruckt

- Abragam, A. (1983):* Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, Oxford.
- Akim, E. L. (1978):* Cellulose - Bellwether or Old Hat. *Chemtech* 8(11), 676-682.
- Altfelder, S.; T. Streck und J. Richter (1999):* Effect of Air-Drying on Sorption Kinetics of the Herbicide Chlortoluron in Soil. *J. Environ. Qual.* 28, 1154-1161.
- Amin, M. H. G.; R. J. Chorley; K. S. Richards; L. D. Hall; T. A. Carpenter; M. Cislerova und T. Vogel (1997):* Study of infiltration into a heterogeneous soil using magnetic resonance imaging. *Hydrol. Process.* 11(5), 471-483.
- Aronhime, M. T. und J. K. Gillham (1984):* Transformation of liquid to amorphous solid: the time to vitrify for styrene polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 29(6), 2017-20.
- As, H. V. und P. Lens (2001):* Use of  $^1\text{H}$  NMR to study transport processes in porous biosystems. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 26(1-2), 43-52.
- Bachmann, J. (1996):* Benetzbarkeit im Zusammenhang mit dem Humifizierungsgrad der organischen Substanz und ihr Einfluss auf Infiltration und Wasserretentionskurven. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Landentwicklung* 37(5), 190-196.
- Bachmann, J.; A. Ellies und K. H. Hartge (2000a):* Development and application of a new sessile drop contact angle method to assess soil water repellency. *J. Hydrol.* 231-232, 66-75.
- Bachmann, J.; R. Horton; T. Ren und R. R. van der Ploeg (2001):* Comparison of the thermal properties of four wettable and four water-repellent soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65(6), 1675-1679.
- Bachmann, J.; R. Horton; R. R. Van der Ploeg und S. Woche (2000b):* Modified sessile drop method for assessing initial soil-water contact angle of sandy soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64(2), 564-567.
- Barrett, G. und O. Slaymaker (1989):* Identification, characterization, and hydrological implications of water repellency in mountain soils. *Catena* 16(4-5), 477-489.
- Bayer, J. (2004):* Physikalische, chemische und biologische Einflussfaktoren für die Hydrophobizität auf urbanen Standorten (Physical, chemical and biological factors of influence for water repellency on urban sites). *Environmental Chemistry*. Berlin, University of Technology.
- Bayer, J.; J. Hurraß und G. E. Schaumann (2005):* Influence of pH and drying conditions on the wettability of soil samples. *Geophysical Research Abstracts* 7(SSS8 Soil water repellency: origin, environmental controls and hydrological impacts), EGU05-A-00416; SSS8-1FR5P-0147.
- Bayer, J. und G. E. Schaumann (2004):* The influence of pH and drying conditions on the wettability of soil samples. *Crossing Borders-Molecular Mechanisms and Ecosystem processes*. Proceedings of the 2nd Joint Annual meeting 2004. Aachen, Germany, Institut für Umweltforschung. p. 223.
- Belliveau, S. M.; T. L. Henselwood und C. H. Langford (2000):* Soil Wetting Processes Studied by Magnetic Resonance Imaging: Correlated Study of Contaminant Uptake. *Environ. Sci. Technol.* 34(12), 2439-2445.
- Berger, S.; K. Sieg; J. Weber; G. E. Schaumann; W. Rotard; B. Kocher und G. Wessolek (2001):* Extrahierbarkeit von PAK in Abhängigkeit von Wassergehalt und Befeuchtungsdauer (Extractibility of PAH as influenced by the water content and the hydration time). *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 96(1), 151-152.
- Boesten, J. J. T. I. (1986):* Behavior of herbicides in soil: Simulation and experimental assessment. Wageningen, Netherlands, University of Wageningen.
- Borde, B.; H. Bizot; G. Vigier und A. Buleon (2002):* Calorimetric analysis of the structural relaxation in partially hydrated amorphous polysaccharides. I. Glass transition and fragility. *Carbohydr. Polym.* 48, 83-96.
- Borisover, M. und E. R. Graber (2002):* Simplified Link Solvation Model (LSM) for Sorption in Natural Organic Matter. *Langmuir* 18(12), 4775-4782.
- Buczko, U.; O. Bens; H. Fischer und R. F. Hüttl (2002):* Water repellency in sandy luvisols under different forest transformation stages in northeast Germany. *Geoderma* 109(1-2), 1-18.
- Capriel, P.; T. Beck; H. Borchert; J. Gronholz und G. Zachmann (1995):* Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.* 27(11), 1453-1458.
- Carrillo, M. L. K.; J. Letey und S. R. Yates (2000):* Unstable water flow in a layered soil: I. Effects of a stable water-repellent layer. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64(2), 450-455.
- Chang, Y. P.; P. B. Cheah und C. C. Seow (2000):* Plasticizing-anti-plasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch

- films in the glassy state. *Journal of Food Science* 65(3), 445-451.
- Chen, Y. und M. Schnitzer (1989)*: Sizes and shapes of humic substances by electron microscopy. Humic substances. II: in search of structure. Wiley and Sons, Chichester, II, 622-638.
- Claudy, P. und J. M. Vignon (2000)*: Temperature modulated DSC theoretical interpretation. *J. Thermal Anal.* 60(2), 333-343.
- Cornelissen, G.; K. A. Hassell; P. C. M. v. Noort; R. Kraaij; P. J. v. Ekeren; C. Dijkema; P. A. d. Jager und H. A. J. Govers (2000)*: Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: relations with sorbent and sorbate characteristics. *Environ. Poll.* 108, 69-80.
- Cortés, P. und S. Montserrat (1998)*: Physical aging studies of amorphous linear polyesters. Part II. Dependence of structural relaxation parameters on the chemical structure. *J. Polymer Sci. Part B* 36(1), 113-126.
- Coyle, F. M.; S. J. Martin und V. J. McBrierty (1996)*: Dynamics of water molecules in polymers. *J. Mol. Liq.* 69, 95-116.
- de Jonge, H.; L. W. de Jonge und M. C. Mittelmeijer-Hazeleger (2000)*: The microporous structure of organic and mineral soil materials. *Soil Sci.* 165, 99-108.
- de Jonge, L. W.; O. H. Jacobsen und P. Moldrup (1999)*: Soil Water Repellency: Effects of Water Content, Temperature, and Particle Size. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63(3), 437-442.
- Dekker, L. W.; S. H. Doerr; K. Oostindie; A. K. Ziogas und C. J. Ritsema (2001)*: Water repellency and critical soil water content in a dune sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65(6), 1667-1674.
- Dekker, L. W. und P. D. Jungerius (1990)*: Water repellency in the dunes with special reference to the Netherlands. In: *T. W. Bakker: Dunes of the European coasts.* Catena-Verlag, Cremlingen-Destedt, 18, 173-183.
- Dekker, L. W. und C. J. Ritsema (1994)*: How water moves in a water repellent sandy soil. *Water Resour. Res.* 30(9), 2507-2531.
- Dekker, L. W. und C. J. Ritsema (1995)*: Fingerlike wetting patterns in two water-repellent loam soils. *J. Environ. Qual.* 24(2), 324-33.
- Dekker, L. W. und C. J. Ritsema (1996)*: Preferential flow paths in a water repellent clay soil with grass cover. *Water Resour. Res.* 32(5), 1239-1249.
- Dekker, L. W.; C. J. Ritsema; K. Oostindie und O. H. Boersma (1998)*: Effect of drying temperature on the severity of soil water repellency. *Soil Sci.* 163(10), 780-796.
- DeLapp, R. C. und E. J. LeBoeuf (2004)*: Thermal analysis of whole soils and sediment. *J. Environ. Qual.* 33(1), 330-337.
- DeLapp, R. C.; E. J. LeBoeuf und K. D. Bell (2004)*: Thermodynamic properties of several soil- and sediment-derived natural organic materials. *Chemosphere* 54(4), 527-539.
- DiCarlo, D. A.; T. W. J. Bauters; C. J. G. Darnault; T. S. Steenhuis und J. Y. Parlange (1999)*: Lateral expansion of preferential flow paths in sands. *Water Resour. Res.* 35(2), 427-434.
- Diehl, D. und G. E. Schaumann (2005)*: Wetting kinetics determined from contact angle measurement. *Geophysical Research Abstracts* 7(SSS8 Soil water repellency: origin, environmental controls and hydrological impacts), EGU05-A-00414; SSS8-1FR5P-0160.
- Doerr, S. H.; S. H. Shakesby und R. P. D. Walsh (2000)*: Soil water repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. *Earth Sci. Rev.* 51(1-4), 33-65.
- Doerr, S. H. und A. D. Thomas (2000)*: The role of soil moisture in controlling water repellency: new evidence from forest soils in Portugal. *J. Hydrol.* 231-232(Special issue: "Water Repellency in soils"), 134-147.
- Elias, H.-G. (1997)*: An Introduction to Polymer Science. VCH, Weinheim.
- Ellerbrock, R. H.; H. H. Gerke; J. Bachmann und M. O. Goebel (2005)*: Composition of organic matter fractions for explaining wettability of three forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69(1), 57-66.
- Flaig, W. und H. Beuelpacher (1968)*: Investigation of humic acids with the ultracentrifuge. *Isotopes and Radiation in soil Organic Matter Studies.* IAEA, Vienna, 23-30.
- García-Valcárcel, A. I. und J. L. Tadeo (1999)*: Influence of Soil Moisture on Sorption and Degradation of Hexazinone and Simazine in Soil. *J. Agr. Food Chem.* 47(9), 3895-3900.
- Gödde, M.; M. B. David; M. J. Christ; M. Kaupenjohann und G. Vance (1996)*: Carbon Mobilization from the Forest Floor under red spruce in the northeastern U.S.A. *Soil Biol. Biochem.* 28(9), 1181-1189.
- Goebel, M.-O.; J. Bachmann; S. K. Woche; W. R. Fischer und R. Horton (2004)*: Water potential and aggregate size effects on contact angle and surface energy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68(2), 383-393.
- Gruenberg, B.; T. Emmeler; E. Gedat; I. Shenderovich; G. H. Findenegg; H.-H. Limbach und G. Buntkowsky (2004)*: Hydrogen bonding of water confined in mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 studied by <sup>1</sup>H solid-state NMR. *Chem. Eur. J.* 10(22), 5689-5696.

- Guo, J. H. (1993): Effects of plasticizers on water permeation and mechanical properties of cellulose acetate: antiplasticization in slightly plasticized polymer film. *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 19(13), 1541-1545.
- Haider, K. (1999): Von der toten organischen Substanz zum Humus. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 162(4), 363-371.
- Hallett, P. D.; J. Douglas; K. Ritz; R. E. Wheatley und I. M. Young (2002): Plant root and microbially derived soil water repellency. Dundee, Scottish Crop Research Institute, 148-151.
- Hallett, P. D.; D. C. Gordon und A. G. Bengough (2001): Plant influence on rhizosphere hydraulic properties: direct measurements using a miniaturized infiltrometer. *New Phytologist* 157(3), 597 - 603.
- Hallett, P. D. und I. M. Young (1999): Changes to water repellence of soil aggregates caused by substrate-induced microbial activity. *Eur. J. Soil Sci.* 50(1), 35-40.
- Hapka, A. (2004): Literaturstudie zu den Einflussfaktoren für die Hydrophobie in Böden. *Environmental Chemistry*. Berlin, TU Berlin.
- Haynes, R. J. und R. S. Swift (1991): Concentration of extractible Cu, Zn, Fe and Mn in a group of soils as influenced by air- and oven-drying and rewetting. *Geoderma* 49, 319-333.
- Hinedi, Z. R.; A. C. Chang und M. A. Anderson (1997): Quantification of microporosity by nuclear resonance relaxation of water imbibed in porous media. *Water Resour. Res.* 31(12), 2687-2704.
- Hobley, E. (2003): Bedeutung der Austrocknung und Wiederbefeuchtung für die Wasseraufnahme von Bodenproben und die Eigenschaften wasserextrahierbarer Substanzen. *Environmental Chemistry*. Berlin, University of Technology.
- Hobley, E. (2004): Freisetzungskinetik organischer Substanzen aus hydrophoben und benetzbaren Proben urbaner Standorte. *Environmental Chemistry*. Berlin, TU Berlin.
- Höhne, G. W. H.; W. Hemminger und H.-J. Flammersheim (1996): *Differential Scanning Calorimetry. An Introduction for Practitioners*. Springer, Berlin.
- Hurraß, J. und G. E. Schaumann (2003): Phasenumwandlungen von Wasser unter veränderlichen Feuchtebedingungen. *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 101, 31-32.
- Hurraß, J. und G. E. Schaumann (2004): Water repellency in Soils - a Consequence of SOM properties? Eurosoil 2004. Freiburg, Germany, Inst. of Soil Science and Forest Nutrition, University of Freiburg. p. 127.
- \*\*\*Hurrass, J. und G. E. Schaumann (2005): Is glassiness a common characteristic of soil organic matter? *Environ. Sci. Technol.* 39(24), 9534-9540.
- \*\*\*Hurraß, J. und G. E. Schaumann (2006): Properties of soil organic matter and aqueous extracts of actually water repellent and wettable soil samples. *Geoderma*, in press, DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.05.012.
- Hutchinson, J. M. und S. Montserrat (2001): The application of temperature-modulated DSC to the glass transition region. II. Effect of a distribution of relaxation times. *Thermochim. Acta* 377(1-2), 63-84.
- Illinger, J. L. (1977): Interaction of water with hydrophilic polyether polyurethanes: DSC studies of the effects of polyether variations. *Polym. Sci. Technol.* 10(Polym. Alloys: Blends, Blocks, Grafts, and Interpenetrating Networks), 313-325.
- Jackson, W. J., Jr. und J. R. Caldwell (1966): Characteristics and properties of antiplasticizable polymers. Papers presented at [the] Meeting - American Chemical Society, Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry. 26, p. 170-179.
- \*\*\*Jaeger, F.; E. Grohmann und G. E. Schaumann (2006): <sup>1</sup>H NMR Relaxometry in natural humous soil samples: Insights in microbial effects on relaxation time distributions. *Plant Soil* 280(1-2), 209-222, in press: DOI: 10.1007/s11104-005-3035-4.
- Karnok, K. A.; E. J. Rowland und K. H. Tan (1993): High pH treatments and the alleviation of soil hydrophobicity on golf greens. *Agronomy Journal* 85(5), 983-986.
- Kirchner, D.; B. Braun; W. Rotard; U. Szewzyk; E. Grohmann und G. E. Schaumann (2005): Influence of biofilms on the hydrophobicity of urban soils. *Geophysical Research Abstracts* 7(SSS8 Soil water repellency: origin, environmental controls and hydrological impacts), EGU05-A-03060; SSS8-1FR5P-0149.
- Kissinger, H. E. (1956): Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. Research Natl. Bur. Standards* 57, 217-21.
- Kissinger, H. E. (1957): Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 29, 1702-6.
- Koegel-Knabner, I. (1992): Forest soil organic matter: structure and formation. *Bayreuther Bodenkundl. Ber.* 24, 1-103.
- Koegel-Knabner, I. (1997): <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter research. *Geoderma* 80, 243-270.
- Koegel-Knabner, I. und H. Knicker (2001): Characterisation of native and non-native organic matter in soils by means of <sup>13</sup>C CPMAS NMR spectroscopy. In: R. S. Swift

- and K. M. Spark: Understanding & managing organic matter in soils, sediments waters. International Humic Substances Society, Adelaide, Australia, 141-148.
- Kölling, C. (2000):* Luftverunreinigungen und Auswirkungen in den Wälder Bayerns. Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF)
- Kononova, M. M. (1966):* Soil Organic matter: Its Nature, its role in soil formation and in soil fertility. Pergamon Press Oxford u.a., Oxford.
- Krüger, U. (2001):* Untersuchungen mit der nuklearmagnetischen Resonanz (NMR) an Gesteinsproben und synthetischen Materialien (NMR investigations with rock and synthetic materials). Inst. of Applied Geosciences, Sect. Applied Geophysics. Berlin, TU Berlin, 66.
- Langford, C. H.; T. Todoruk; M. Litvina und A. Kantzas (2002):* Wetting cycles of air-dried and "hydrophobic" soils studied by NMR relaxometry - the role of humic substances. 11th Conference of the International Humic Substance Society. Boston, MA (USA)p. 434-436.
- LeBoeuf, E. J. und W. J. Weber Jr (1997):* A distributed reactivity Model for sorption by Soils and Sediments. 8. Sorbent Organic Domains: Discovery of a Humic Acid Glass Transition and an Argument for a Polymer-Based Model. Environ. Sci. Technol. 31(6), 1697-1702.
- LeBoeuf, E. J. und W. J. Weber Jr (2000a):* Macromolecular Characteristics of Natural Organic Matter. 1. Insights from Glass Transition and Enthalpic Relaxation Behavior. Environ. Sci. Technol. 34(17), 3623-3631.
- LeBoeuf, E. J. und W. J. Weber Jr (2000b):* Macromolecular Characteristics of Natural Organic Matter. 2. Sorption and Desorption Behavior. Environ. Sci. Technol. 34(17), 3632-3640.
- Lechner, M. D.; K. Gehrke und E. H. Nordmeier (1996):* Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker. Birkhäuser Verlag, Basel.
- Leinweber, P.; H. R. Schulten und C. Horte (1992):* Differential thermal analysis, thermogravimetry and pyrolysis-field ionization mass spectrometry of soil organic matter in particle-size fractions and bulk soil samples. Thermochem. Acta 194, 175-187.
- Lu, Y. und J. J. Pignatello (2002):* Demonstration of the "Conditioning Effect" in Soil Organic Matter in Support of a Pore Deformation Mechanism for Sorption Hysteresis. Environ. Sci. Technol. 36(21), 4553-4561.
- Lucht, L. M.; J. M. Larson und N. A. Peppas (1987):* Macromolecular Structure of Coals. 9. Molecular Structure and Glass Transition Temperature. Energy Fuels 1, 56-58.
- Ma'shum, M. und V. C. Farmer (1985):* Origin and assessment of water repellency of a sandy South Australian Soil. Aust. J. Soil Res. 23, 623-626.
- Manalo, F. P.; A. Kantzas und C. H. Langford (2003):* Soil Wettability As Determined from Using Low-Field Nuclear Magnetic Resonance. Environ. Sci. Technol. 37(12), 2701-2706.
- Marschner, B. (1997):* Chemische und biologische Einflußfaktoren der PAK- und PCB-Mobilisierung im Boden. Bodenökol. Bodeng. 25, 190 S.
- Mastral, A. M.; T. Garcia; R. Murillo; M. S. Callen; J. M. Lopez und M. V. Navarro (2002):* Moisture Effects on the Phenanthrene Adsorption Capacity by Carbonaceous Materials. Energy Fuels 16(1), 205-210.
- McBrierty, V. J.; S. J. Martin und F. E. Karasz (1999):* Understanding hydrated polymers: the perspective of NMR. J. Mol. Liq. 80(2,3), 179-205.
- McBrierty, V. J.; G. E. Wardell; C. M. Keely; E. P. O'Neill und M. Prasad (1996):* The characterization of water in peat. Soil Sci. Soc. Am. J. 60(4), 991-1000.
- McKenna, F.; K. A. El-Tarabily; S. Petrie; C. Chen und B. Dell (2002):* Application of actinomycetes to soil to ameliorate water repellency. Lett Appl Microbiol 35(2), 107-112.
- McKissock, I.; R. J. Gilkes und W. van Bronswijk (2003):* The relationship of soil water repellency to aliphatic C and kaolin measured using DRIFT. Aust. J. Soil Res. 41(2), 851-265.
- Merbach, W.; J. Garz; W. Schliephake; H. Stumpe und L. Schmidt (2000):* The long-term fertilization experiments in Halle (Saale), Germany - introduction and survey. J. Plant Nutr. Soil Sci. 163(6), 629-638.
- Miyamoto, S.; A. Bristol und W. L. Gould (1977):* Wettability of coalmine spoils in north-western New Mexico. Soil Sci. 123(4), 258-263.
- Moraru, C. I.; T. C. Lee; M. V. Karwe und J. L. Kokini (2002):* Plasticizing and antiplasticizing effects of water and polyols on a meat-starch extruded matrix. Journal of Food Science 67(9), 3396-3401.
- Morley, C. P.; S. H. Doerr; P. Douglas; C. T. Llewellyn und K. A. Mainwaring (2003):* Water repellency of sandy soils: The role of hydrophobic organic compounds
- Motoki, M. (1998):* Glass Transition Properties as a Function of Water Content for Various Low-Moisture Galactans. J. Agr. Food Chem. 46(9), 3528-3534.
- Moynihan, C. T.; J. Easteal; J. Wilder und J. Tucker (1974):* Dependence of the Glass

- Transition Temperature on heating and Cooling Rate. *J. Phys. Chem.* 78, 2673-2677.
- Moynihan, C. T.; S. K. Lee; M. Tatsumisago und T. Minami (1996)*: Estimation of activation energies for structural relaxation and viscous flow from DTA and DSC experiments. *Thermochim. Acta* 280/281(Vitrification, Transformation and Crystallization of Glasses), 153-162.
- Narayanaswamy, O. S. (1971)*: A model of structural relaxation in glass. *Journal of the American Ceramic Society* 54, 491-498.
- Piccolo, A. (2001)*: The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 166, 810-832.
- Ping, Z. H.; Q. T. Nguyen; S. M. Chen; J. Q. Zhou und Y. D. Ding (2001)*: States of water in different hydrophilic polymers - DSC and FTIR studies. *Polymer* 42(20), 8461-8467.
- Ritsema, C. J. und L. W. Dekker (1994)*: Soil moisture and dry bulk density patterns in bare dune sands. *J. Hydrol.* 154(1-4), 107-131.
- Ritsema, C. J. und L. W. Dekker, Eds. (2003)*: *Soil Water Repellency: Occurrence, Consequences and Amelioration* 1. Elsevier, Amsterdam [u.a.]. 352pp
- Ritsema, C. J.; L. W. Dekker; J. L. Nieber und S. Steenhuis Tammo (1998)*: Modeling and field evidence of finger formation and finger recurrence in a water repellent sandy soil. *Water Resour. Res.* 34(4), 555-567.
- Roy, C.; P. Gaillardon und F. Montfort (2000)*: The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties. *Pest Manag. Sci.* 56(9), 795-803.
- Roy, J. L. und W. B. McGill (1998)*: Characterization of disaggregated nonwetable surface soils found at old crude oil spill sites. *Can. J. Soil Sci.* 78, 331-344.
- Roy, J. L. und W. B. McGill (2000)*: Flexible Conformation in organic matter coatings: An hypothesis about soil water repellency. *Can. J. Soil Sci.* 80, 143-152.
- Salmen, L.; E. Back und J. Alwarsdotter (1984)*: Effects of non-aqueous plasticizers on the thermal softening of paper. *Journal of wood chemistry and technology* 4(3), 347-365.
- Sauerbrey, R.; J. Sobottka; R. Kalähne und M. Amin (1999)*: Die niedrigauflösende kernmagnetische Protonenresonanz (<sup>1</sup>H-LR-NMR), eine Meßtechnik zur Bestimmung des Wasserstatus und der Bodenentwicklung von Niedermoortorfböden (The low resolution nuclear proton resonance (<sup>1</sup>H-LR-NMR), a method to determine the state of water and the pedogenesis of peat soils). *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 91(1), 238-241.
- Schaumann, G. E. (2001)*: Kinetic Studies on the Dissolution of Soil Organic Matter. In: R. S. Swift and K. M. Spark: Understanding & managing organic matter in soils, sediments waters. International Humic Substances Society, Adelaide, Australia, 83-89.
- \*\*\*Schaumann, G. E. (2005)*: Matrix relaxation and change of water state during hydration of peat. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265(1-3), 163-170.
- \*\*\*Schaumann, G. E. (2006a)*: Soil organic matter beyond molecular structure. 1. Macromolecular and supramolecular characteristics. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169(2), in press, DOI: 10.1002/jpln.200521785.
- \*\*\*Schaumann, G. E. (2006b)*: Soil organic matter beyond molecular structure. 2. Amorphous nature and physical aging. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169(2), in press, DOI: 10.1002/jpln.200521791.
- \*\*\*Schaumann, G. E. und O. Antelmann (2000)*: Thermal characteristics of soil organic matter measured by DSC: A hint on a glass transition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163(2), 179-181.
- Schaumann, G. E.; E. Hobley; J. Hurraß und W. Rotard (2002)*: Colloidal properties of DOM: Changes due to drying and remoistening Cycles? *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 99, 203-204.
- \*\*\*Schaumann, G. E.; E. Hobley; J. Hurraß und W. Rotard (2005a)*: H-NMR Relaxometry to monitor wetting and swelling kinetics in high organic matter soils. *Plant Soil* 275(1-2), 1-20.
- Schaumann, G. E. und J. Hurraß (2000)*: Water uptake and swelling behaviour of soil organic matter (SOM). *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 92, 25-28.
- Schaumann, G. E. und J. Hurraß (2001)*: <sup>1</sup>H-NMR-Relaxation zur Untersuchung des Quellungsstatus der organischen Bodensubstanz? (<sup>1</sup>H-NMR-Relaxation: a method to investigate the state of swelling of soil organic matter?). *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 96(1), 277-278.
- Schaumann, G. E. und J. Hurraß (2002a)*: Changes of porosity and soil physical chemistry due to drying and re-wetting cycles. *Dynamik physikalischer Bodeneigenschaften und die Auswirkung auf Wasserbewegung und Stofftransport.* Hannover, Universität Hannover. p. 35.
- Schaumann, G. E. und J. Hurraß (2002b)*: Phasenumwandlungen von Wasser unter veränderlichen Feuchtebedingungen. *Dynamik physikalischer Bodeneigenschaften und die Auswirkung auf Wasserbewegung und Stofftransport.* Hannover, Universität Hannover. p. 27.
- Schaumann, G. E. und J. Hurraß (2003)*: Changes of porosity and soil physical chemistry due to drying and re-wetting cycles. *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 101, 39-40.

- \*\*\**Schaumann, G. E.; J. Hurraß; M. Müller und W. Rotard (2004)*: Swelling of organic matter in soil and peat samples: insights from proton relaxation, water absorption and PAH extraction. In: *E. A. Ghabbour and G. Davies: Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials*. Taylor and Francis, Inc., New York, 101-117.
- \*\*\**Schaumann, G. E. und E. J. LeBoeuf (2005)*: Glass transitions in peat - their relevance and the impact of water. *Environ. Sci. Technol.* 39(3), 800-806.
- \*\*\**Schaumann, G. E.; E. J. LeBoeuf; R. C. DeLapp und J. Hurraß (2005b)*: Thermo-mechanical Analysis of air-dried whole soil samples. *Thermochim. Acta* 436(1-2), 83-89.
- Schaumann, G. E.; C. Siewert und B. Marschner (2000)*: Kinetics of the release of dissolved organic matter (DOM) from air-dried and pre-moistened soil material. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163(1), 1-5.
- Scheffer, F. und P. Schachtschabel (1992)*: Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Schmidt-Rohr, K. (1996)*: Multidimensional Solid-State NMR and Polymers. Academic Press, New York.
- Seyler, R. J., Ed. (1994)*: Assignment of the Glass Transition 1249. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. 310
- Shirov, M. und A. Legchenko (1991)*: A new direct non-invasive groundwater detection technology for Australia. *Exploration Geophysics* 22, 333-338.
- Siewert, C. (2001)*: Investigation of the Thermal and Biological Stability of Soil Organic Matter. Shaker, Aachen, Germany.
- Simpson, A. J.; W. L. Kingery; M. H. B. Hayes; M. Spraul; E. Humpfer; P. Dvortsak; R. Kerssebaum; M. Godejohann und M. Hofmann (2002)*: Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften* 89(2), 84-88.
- Stallmach, F.; C. Vogt; J. Kärger; K. Helbig und F. Jacobs (2002)*: Fractal Geometry of Surface Areas of Sand Grains Probed by Pulsed Field Gradient NMR. *Physical Review Letters* 88(10), 105505/1-4.
- Stenstrom, T. A. (1989)*: Bacterial hydrophobicity, an overall parameter for the measurement of adhesion potential to soil particles. *Appl. Environ. Microbiol.* 55(1), 142-147.
- Stevenson, F. J. (1994)*: Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reactions. Wiley, New York.
- Stoffregen, H.; W. Debschütz; G. Wessolek und U. Yaramanci (1999)*: NMR-Messungen an Bodenmaterialien bei unterschiedlichen pF-Stufen. *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 91(1), 266-269.
- Streck, T.; N. N. Poletika; W. A. Jury und W. F. Farmer (1995)*: Description of simazine transport with rate-limited, two-stage, linear and nonlinear sorption. *Water Resour. Res.* 31, 811-822.
- Streck, T. und J. Richter (1999)*: Field-Scale Study of Chlortoluron Movement in a Sandy Soil over Winter: II. Modeling. *J. Environ. Qual.* 28(6), 1824-1831.
- Struik, L. C. E. (1978)*: Physical aging in amorphous polymers and other materials. Elsevier, Amsterdam.
- Täumer, K.; H. Stoffregen und G. Wessolek (2005)*: Determination of repellency distribution using soil organic matter and water content. *Geoderma* 125(1-2), 107-115.
- Telis, V. R. N. und P. J. A. Sobral (2001)*: Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie* 34(4), 199-205.
- Telis, V. R. N. und P. J. A. Sobral (2002)*: Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato. *Food. Res. Int.* 35(5), 435-443.
- ten Hulscher, T. E. M. und G. Cornelissen (1996)*: Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants-a review. *Chemosphere* 32(4), 609-26.
- Thiele-Bruhn, S.; T. Seibicke; H. R. Schulten und P. Leinweber (2004)*: Sorption of Sulfonamide Pharmaceutical Antibiotics on Whole Soils and Particle-Size Fractions. *J. Environ. Qual.* 33, 1331-1342.
- Todoruk, T. R.; C. H. Langford und A. Kantzas (2003a)*: Pore-Scale Redistribution of Water during Wetting of Air-Dried Soils As Studied by Low-Field NMR Relaxometry. *Environ. Sci. Technol.* 37(12), 2707-2713.
- Todoruk, T. R.; M. Litvina; A. Kantzas und C. H. Langford (2003b)*: Low-Field NMR Relaxometry: A Study of Interactions of Water with Water-Repellent Soils. *Environ. Sci. Technol.* 37(12), 2878-2882.
- Tool, A. Q. (1946)*: Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *Journal of the American Ceramic Society* 29, 240-253.
- Unger, D. R.; T. T. Lam; C. E. Schaefer und D. S. Kosson (1996)*: Predicting the Effect of Moisture on Vapor-Phase Sorption of Volatile Organic Compounds to Soils. *Environ. Sci. Technol.* 30(4), 1081-1091.
- Valat, B.; C. Jouany und L. M. Rivière (1991)*: Characterization of the wetting properties of air-dried peats and composts. *Soil Sci.* 152, 100-107.
- Van Assche, G.; A. Van Hemelrijck; H. Rahier und B. Van Mele (1997)*: Modulated

- temperature differential scanning calorimetry: cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems. *Thermochim. Acta* 304/305, 317-334.
- Wallis, M. G. und D. J. Horne (1992)*: Soil water repellency. *Adv. Soil Sc.* 20, 91-146.
- Wallis, M. G.; D. J. Horne und A. S. Palmer (1993)*: Water-repellency in a New Zealand development sequence of yellow-brown sands. *Aust. J. Soil Res.* 31(5), 641-654.
- Wershaw, R. L. (1986)*: A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *J. Contam. Hydrol.* 1, 29-45.
- Wershaw, R. L. (1999)*: Molecular aggregation of humic substances. *Soil Sci.* 164(11), 803-813.
- Weyer, S.; M. Merzlyakov und C. Schick (2001)*: Application of an extended Tool-Narayanaswamy-Moynihan model. Part 1. Description of vitrification and complex heat capacity measured by temperature-modulated DSC. *Thermochim. Acta* 377(1-2), 85-96.
- White, J. C.; J. W. Kelsey; P. B. Hatzinger und M. Alexander (1997)*: Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 2040-2045.
- White, J. C.; A. Quinones-Rivera und M. Alexander (1998)*: Effect of wetting and drying on the bioavailability of organic compounds sequestered in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 17(12), 2378-2382.
- Xia, G. und J. J. Pignatello (2001)*: Detailed Sorption Isotherms of Polar and Apolar Compounds in a High-Organic Soil. *Environ. Sci. Technol.* 35(1), 84-94.
- Xing, B. (2001)*: Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environ. Poll.* 111(2), 303-309.
- Xing, B. und Z. Chen (1999)*: Spectroscopic evidence for condensed domains in soil organic matter. *Soil Sci.* 164(1), 40-47.
- Xing, B.; J. Pignatello und B. Gigliotti (1996)*: Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2432-2440.
- Xing, B. und J. J. Pignatello (1997)*: Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 31(3), 792-799.
- Young, K. D. und E. J. LeBoeuf (2000)*: Glass Transition Behavior in a Peat Humic Acid and an Aquatic Fulvic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 34(21), 4549-4553.
- Young, R. J. und P. A. Lovell (1991)*: An Introduction to Polymers. Chapman & Hall, London.
- ZeleznaK, K. J. und R. C. HoseneY (1987)*: The glass transition in starch. *Cereal Chemistry.* 64, 121-124.
- Ziechmann, W. (1988)*: Evolution of structural Models from Consideration of Physical and Chemical Properties. In: *F. H. Frimmel and R. F. Christman: Humic Substances and their Role in the Environment.* John Wiley & Sons, Chichester, 113-132.

## **Schriftenverzeichnis Gabriele E. Schaumann Stand 15. Februar 2006**

(\*\*: begutachtet)

- \*\**Schaumann, G. E. and E. J. LeBoeuf (2005):* Glass transitions in peat - their relevance and the impact of water. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 800-806, DOI: 10.1021/es0490931
- \*\**Schaumann, G. E. (2005):* Matrix relaxation and change of water state during hydration of peat. *Colloids Surfaces A*, 265, 163-170.  
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.02.040
- \*\**Schaumann, G. E.; E. J. LeBoeuf; R. C. DeLapp und J. Hurrass (2005):* Thermomechanical Analysis of air-dried whole soil samples, *Thermochimica Acta* 436, 83-89. DOI: 10.1016/j.tca.2005.07.009.
- \*\**Schaumann, G. E. (2005):* Soil organic matter beyond molecular structure. 1. Macromolecular and supramolecular characteristics. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, , 169, in press, DOI: 10.1002/jpln.200521785.
- \*\**Schaumann, G. E. (2005):* Soil organic matter beyond molecular structure. 2. Amorphous nature and physical aging. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* , in press, DOI: 10.1002/jpln.200521791
- \*\**Jäger, F. and G. E. Schaumann (2006):* Do swelling and microbial activity affect pore size distribution in humous soil samples? *Plant Soil* 280,1-2, 209-222, DOI: 10.1007/s11104-005-3035-4
- \*\**Schaumann, G. E.; E. Hogley; J. Hurraß and W. Rotard (2005):* H-NMR Relaxometry to monitor wetting and swelling kinetics in high organic matter soils. *Plant Soil* 275, 1-20, DOI: 10.1007/s11104-005-1708-7.
- \*\**Hurraß, J. and G. E. Schaumann (2006):* Properties of soil organic matter and aqueous extracts of actually water repellent and wettable soil samples. *Geoderma*, in press, DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.05.012
- \*\**Hurraß, J. und G. E. Schaumann (2005):* Is Glassiness a common characteristic of soil organic matter? *Environ. Sci. Technol.* 39 (24), 9534-9540. DOI: 10.1021/es051588i

- \*\*Schaumann, G. E.; J. Hurrass; M. Müller and W. Rotard (2004) (invited chapter):**  
Swelling of organic matter in soil and peat samples: insights from proton relaxation, water absorption and PAH extraction, in E. A. Ghabbour and G. Davies: Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials. Taylor and Francis, Inc., New York, 101-117.
- Hurraß, J. and G. E. Schaumann (2003):** Wasseraufnahme von hydrophoben und benetzbaren Bodenproben. *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 102(1), 185-186.
- Schaumann, G. E. and J. Hurraß (2003):** Changes of porosity and soil physical chemistry due to drying and re-wetting cycles. *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 101, 39-40.
- Schaumann, G. E. and E. J. LeBoeuf (2003):** Glass Transitions in a Peat Soil: Influence of Water. *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 102(1), 231-232.
- Hurraß, J. and G. E. Schaumann (2003):** Phasenumwandlungen von Wasser unter veränderlichen Feuchtebedingungen. *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 101, 31-32.
- Schaumann, G. E.; J. Hurrass; S. Berger; K. Sieg; J. Weber; H. Stoffregen; M. Mueller and W. Rotard (2002):** Swelling of soil organic matter in humic soil samples: methods and relevance. 11th Conference of the International Humic Substance Society. 437-439. Boston, MA (USA)
- Siewert, C. and G. E. Schaumann (2002):** Evolution und erdgeschichtliche Genese von Bodenbildungsprozessen. *Natur- und Kulturlandschaft* 5, 76-81.
- Schaumann, G. E.; E. Hogley; J. Hurraß and W. Rotard (2002):** Colloidal properties of DOM: Changes due to drying and remoistening Cycles? *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 99, 203-204.
- \*\*Schaumann, G. E. (2001):** Kinetic Studies on the Dissolution of Soil Organic Matter. In: R. S. Swift and K. M. Spark: Understanding & managing organic matter in soils, sediments waters. International Humic Substances Society, Adelaide, Australia, 83-89.

- Berger, S.; K. Sieg; J. Weber; G. E. Schaumann; W. Rotard; B. Kocher and G. Wessolek (2001):* Extrahierbarkeit von PAK in Abhängigkeit von Wassergehalt und Befeuchtungsdauer (Extractibility of PAH as influenced by the water content and the hydration time). *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 96(1), 151-152.
- Schaumann, G. E. and J. Hurraß (2001):*  $^1\text{H-NMR}$ -Relaxation zur Untersuchung des Quellungszustandes der organischen Bodensubstanz? ( $^1\text{H-NMR}$ -Relaxation: a method to investigate the state of swelling of soil organic matter?). *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 96(1), 277-278.
- \*\*Schaumann, G. E. (2000):** Effect of  $\text{CaCl}_2$  on the kinetics of the release of dissolved organic matter (DOM). *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163(5), 523-529.
- \*\*Schaumann, G. E. and O. Antelmann (2000):** Thermal characteristics of soil organic matter measured by DSC: A hint on a glass transition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163(2), 179-181.
- \*\*Schaumann, G. E.; C. Siewert and B. Marschner (2000):** Kinetics of the release of dissolved organic matter (DOM) from air-dried and pre-moistened soil material. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163(1), 1-5.
- Schaumann, G. E. and J. Hurraß (2000):* Water uptake and swelling behaviour of soil organic matter (SOM). *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 92, 25-28.
- Schaumann, G. E. (1999):* Makromolekulare Eigenschaften der organischen Bodensubstanz mittels kinetischer Untersuchungsmethodik und Differential Scanning Kalorimetrie. *Mitteilgn. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 91(1), 478-481.
- \*\*Schaumann, G. E. (1998):** Kinetic Studies on the Dissolution of Soil Organic Matter. In: *Understanding & managing organic matter in soils, sediments waters*, 83-89. International Humic Substances Society.
- Schaumann, G. E. (1998):* Kinetische Untersuchungen an Bodenmaterial am Beispiel der Freisetzung von organischen Substanzen und Ionen (Kinetics Investigations on Soil Material, exemplarily shown for the release of organic compounds and ions). *Bodenökol. Bodeng.* 31, 1-214. (Dissertation)

## Proceedings

- Schaumann, G. E.; J. Hurraß; J. Bayer; D. Diehl und E. Hobley (2005):* Wetting kinetics and water repellency in urban soils. Geophysical Research Abstracts. Vienna, Austria. 7, EGU05-A-00156; SSS8-1FR3O-005.
- Bayer, J.; J. Hurraß und G. E. Schaumann (2005):* Influence of pH and drying conditions on the wettability of soil samples. Geophysical Research Abstracts 7(SSS8 Soil water repellency: origin, environmental controls and hydrological impacts), EGU05-A-00416; SSS8-1FR5P-0147.
- Diehl, D. und G. E. Schaumann (2005):* Wetting kinetics determined from contact angle measurement. Geophysical Research Abstracts 7(SSS8 Soil water repellency: origin, environmental controls and hydrological impacts), EGU05-A-00414; SSS8-1FR5P-0160.
- Jäger, F.; E. Grohmann und G. E. Schaumann (2005):* Do swelling and microbial activity affect pore size distribution in humous soil samples? Geophysical Research Abstracts 7(SSS9: Quantification of soil structure and soil porosity changes caused by natural and anthropogenic affects), EGU05-A-02313; SSS9-1MO3P-0262.
- Kirchner, D.; B. Braun; W. Rotard; U. Szewzyk; E. Grohmann und G. E. Schaumann (2005):* Influence of biofilms on the hydrophobicity of urban soils. Geophysical Research Abstracts 7(SSS8 Soil water repellency: origin, environmental controls and hydrological impacts), EGU05-A-03060; SSS8-1FR5P-0149.
- Schaumann, G. E.; E. LeBoeuf, J. und J. Hurraß (2004):* Interactions of water with wettable and hydrophobic soil surfaces: Types and effects of hydration. Interfaces against Pollution 2004. Jülich, Germany.
- Schaumann, G. E. (2004):* The influence of water on physicochemical properties of soil organic matter. Crossing Borders- Molecular Mechanisms and Ecosystem processes. Proceedings of the 2nd Joint Annual meeting of SETAC and GdCH, 2004. Aachen, Germany, Institut für Umweltforschung. p. 121.
- Schaumann, G. E. (2004):* Hydration of Soil Organic Matter and Its Ecological Relevance. Eurosoil 2004. Freiburg, Germany, Inst. of Soil Science and Forest Nutrition, University of Freiburg. p. 185.

- Schaumann, G. E. (2004):* Differential Scanning Kalorimetrie (DSC) und Protonenrelaxation (H-NMR Relaxation) zur Charakterisierung physikochemischer Prozesse im Boden. Methodenworkshop Bodenbiologie - Bodenchemie - Bodenökologie. Witzenhausen, Germany, GfÖ and Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft. p. 9.
- Rosenkranz, S. und G. E. Schaumann (2004):* The influence of water content on the glass transition temperature in a peat soil. Crossing Borders- Molecular Mechanisms and Ecosystem processes. Proceedings of the 2nd Joint Annual meeting 2004. Aachen, Germany, Institut für Umweltforschung. p. 235.
- Hurraß, J. und G. E. Schaumann (2004):* Water repellency in Soils - a Consequence of SOM properties? Eurosoil 2004. Freiburg, Germany, Inst. of Soil Science and Forest Nutrition, University of Freiburg. p. 127.
- Bayer, J. und G. E. Schaumann (2004):* The influence of pH and drying conditions on the wettability of soil samples. Crossing Borders- Molecular Mechanisms and Ecosystem processes. Proceedings of the 2nd Joint Annual meeting 2004. Aachen, Germany, Institut für Umweltforschung. p. 223.
- Schaumann, G. E.; M. Müller; E. Hobbey; J. Hurraß und W. Rotard (2003):* Are environmental processes affected by wetting and swelling kinetics of soil organic matter? Kinetics of soil physico-chemical processes: the key to the environmental availability of pollutants and nutrients? Berlin, Germany, Dept. Soil Science, Berlin University of Technology + German Soil Science Society. p. 18.
- Schaumann, G. E.; J. Hurraß; H. Stoffregen; M. Müller; W. Rotard und E. Hobbey (2003):* The kinetics of swelling of soil organic matter affect the pore size distribution in humic soil layers. Kinetics of soil physico-chemical processes: the key to the environmental availability of pollutants and nutrients? Berlin, Germany, Dept. Soil Science, Berlin University of Technology + German Soil Science Society. p. 28.
- Hurraß, J.; G. E. Schaumann und E. Hobbey (2003):* The kinetics of water uptake of hydrophobic and wettable soils. Kinetics of soil physico-chemical processes: the key to the environmental availability of pollutants and nutrients? Berlin, Germany, Dept. Soil Science, Berlin University of Technology + German Soil Science Society. p. 24.

- Schaumann, G. E.; E. J. LeBoeuf; B. Braun; U. Szewzyk und W. Rotard (2003):*  
Glass Transitions in Soil Samples and Biofilms? Water and Organic Matter in  
Soils: Dynamics and Processes. Berlin, DFG, INTERURBAN. p. 84.
- Schaumann, G. E.; J. Hurraß; H. Stoffregen; M. Müller und W. Rotard (2003):*  
Swelling of soil organic matter and pore size distribution in Ah samples. Water  
and Organic Matter in Soils: Dynamics and Processes. Berlin, DFG,  
INTERURBAN. p. 97.
- Schaumann, G. E.; J. Hurraß; E. Hobley und W. Rotard (2003):* Soil organic matter  
properties - the influence of the water status of soil samples. Water and  
Organic Matter in Soils: Dynamics and Processes. Berlin, DFG,  
INTERURBAN. p. 18.
- Hurraß, J.; G. E. Schaumann; E. Hobley und W. Rotard (2003):* Effects of soil  
moisture conditions on selected physico-chemical properties of soil extracts.  
Water and Organic Matter in Soils: Dynamics and Processes. Berlin, DFG,  
INTERURBAN. p. 74.
- Hurraß, J.; G. E. Schaumann und E. Hobley (2003):* The kinetics of water uptake of  
hydrophobic and wettable soils. Water and Organic Matter in Soils: Dynamics  
and Processes. Berlin, DFG, INTERURBAN. p. 95.
- Hurraß, J. und G. E. Schaumann (2003):* Phase transitions of water in soil subjected  
to varying moisture conditions. Water and Organic Matter in Soils: Dynamics  
and Processes. Berlin, DFG, INTERURBAN. p. 96.
- Schaumann, G. E. und J. Hurraß (2002):* Changes of porosity and soil physical  
chemistry due to drying and re-wetting cycles. Dynamik physikalischer  
Bodeneigenschaften und die Auswirkung auf Wasserbewegung und  
Stofftransport. Hannover, Universität Hannover. p. 35.
- Schaumann, G. E. und J. Hurraß (2002):* Phasenumwandlungen von Wasser unter  
veränderlichen Feuchtebedingungen. Dynamik physikalischer  
Bodeneigenschaften und die Auswirkung auf Wasserbewegung und  
Stofftransport. Hannover, Universität Hannover. p. 27.
- Schaumann, G. E.; E. Hobley und J. Hurraß (2002):* Changes of colloidal properties  
of extracted DOM due to drying and re-wetting cycles. Mineral Surface and  
Colloid Chemistry in Soil and Aquatic Environments. Karlsruhe, Germany,  
ETH Zürich, Forschungszentrum Karlsruhe. p. 28.

- Schaumann, G. E. und J. Hurraß (2000):* Water uptake and swelling behaviour of soil organic matter (SOM). Surface and Colloid Chemistry in THE Soil and Aquatic Environments. Zürich, Switzerland, ETH Zürich. p. 32.
- Schaumann, G. E.; J. Hurraß; S. Berger; K. Sieg; J. Weber; H. Stoffregen; M. Mueller und W. Rotard (2002):* Swelling of soil organic matter in humic soil samples: methods and relevance. 11th Conference of the International Humic Substance Society. Boston, MA (USA)p. 437-439.
- Schaumann, G. E.; J. Hurrass; H. Stoffregen, M. Müller and W. Rotard:* Swelling of soil organic matter and pore size distribution in humic soil layers. Geophysical Research Abstracts 4, 27<sup>th</sup> General Assembly of the European Geophysical Society, Nice, France (Apr 2002).
- Schaumann, G. E.:* Kinetic Studies on the Dissolution of Soil Organic Matter. Proceedings of the 9th International Meeting of the International Humic Substances Society, Adelaide, Australia (Sep 1998)