

**Entwicklung und Anwendung der Selbst-Integrierenden
Akkumulatoren: Eine Methode zur Erfassung der
Sickerfrachten umweltrelevanter Stoffe**

**Development and Applications of the Self-Integrating
Accumulators: A Method to quantify the Leaching Losses
of Environmentally Relevant Substances**

von Diplom-Geoökologe
Wolf-Anno Bischoff
aus Stuttgart

von der Fakultät VI – Planen Bauen Umwelt
der technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Franz
Gutachter: Prof. Dr. M. Kaupenjohann
Gutachter: Prof. Dr. B.-M. Wilke

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.11.2007

Berlin 2007
D83

Inhaltsverzeichnis / Content

1	Scope and Summary of Results	1
1.1	Introduction	1
1.1.1	Need for methods to determine leaching losses	1
1.1.2	Problems of common methods for the determination of leaching losses	2
1.2	Objectives	7
1.3	Method development and validation	8
1.3.1	Preliminary soil column experiment	9
1.3.2	Validation with field experiments.....	10
1.3.3	Method extension for the use with organic chemicals.....	11
1.4	SIA method applications	13
1.4.1	Nitrate leaching and implications for solute transport heterogeneity	13
1.4.2	Risk assessment: Application of sewage sludge containing tin organics on agricultural fields	14
1.5	Leaching risk estimate of pathogens from sewage sludge.....	15
2	Quantification of Nitrate Leaching in Soils using an Adsorber Method	22
2.1	Introduction	23
2.2	Materials and Methods.....	24
2.2.1	Self Integrating Accumulators (SIA)	25
2.2.2	Experiment I: Chloride tracer mass balance under field conditions	27
2.2.2.1	Soils and site description	28
2.2.2.2	Experimental.....	29
2.2.2.3	Calculations	30
2.2.2.4	Statistics	30
2.2.3	Experiments II a), II b) and II c): Sampling of preferential flow paths.....	32

2.2.3.1	Experiment II a): Brilliant Blue tracer experiment for the identification of preferential flow paths	32
2.2.3.2	Experiment II b): Mass flux experiment with the sorbing solute tributyltin ...	32
2.2.3.3	Experiment II c): Mass fluxes of nitrate during a dry vegetation period.....	34
2.2.4	Experiment III: Nitrate losses under different land uses	35
2.3	Results and Discussion.....	36
2.3.1	Experiment I: Tracer Recovery	36
2.3.2	Experiments II a, b ,c: Qualitative evidence for sampling of preferential flow	39
2.3.2.1	Experiment II a): Brilliant Blue tracer experiment for the identification of preferential flow paths	40
2.3.2.2	Experiment II b): Mass flux experiment with the sorbing solute tributyltin ...	42
2.3.2.3	Experiment II c): Mass fluxes of nitrate during a dry vegetation period.....	43
2.3.3	Experiment III: Plausibility comparison of different land uses	45
2.4	Conclusions	46
3	Stoffeintrag ins Grundwasser – Feldmethodenvergleich unter Berücksichtigung von preferential flow.....	51
3.1	Einleitung	52
3.2	Stand der Forschung	53
3.3	Messprinzip und potenzielle Fehlerquellen der Selbst-Integrierenden Akkumulatoren (SIA)	55
3.4	Validierung.....	57
3.4.1	Tracerversuch Beckum	57
3.4.2	Tracerversuch auf verschiedenen Waldstandorten.....	59
3.4.3	Tracerversuch Moor.....	60
3.4.4	Farbtracerversuche.....	62
3.5	Anwendungsbeispiele.....	63

3.5.1	Nährstoffbilanzierung landwirtschaftlicher Flächen in Nordvietnam.....	63
3.5.2	Grundwassergefährdung durch Nitrat im Mainbecken	64
3.5.3	Weitere Anwendungsgebiete der Methode	66
3.6	Zusammenfassende Diskussion	66
3.7	Schlussfolgerungen	69
4	Applications of the SIA-Method: Variability of Mass Fluxes under Field Conditions and Summary of Nitrate Losses under different Land Uses	73
4.1	Introduction	73
4.2	Materials and Methods.....	75
4.2.1	General	75
4.2.2	Sites.....	76
4.2.3	Measurements	77
4.2.4	Nitrate – general flux transfer function	77
4.2.5	Test for (Log)Normal Distribution.....	78
4.2.6	Statistical design	78
4.3	Results and Discussion.....	80
4.3.1	Nitrate losses under different land uses.....	80
4.3.2	Nitrate as a tracer for water fluxes	81
4.3.2.1	Water flux variability represented by nitrate data: Mathematical derivation and discussion	81
4.3.2.2	Variability calculation results and discussion	84
4.3.2.3	Influence of the sample scale	88
4.4	Summarizing remarks and conclusions	88

5	Passivsammler als neue Methode zur in situ Bestimmung von Pestizidversickerung.....	92
5.1	Einleitung	93
5.2	Material und Methoden	95
5.2.1	Messsystem.....	95
5.2.2	Batch-Versuche	97
5.2.3	Abbauversuche.....	97
5.2.4	Versuche mit dem Passivsammler.....	97
5.2.5	Säulenversuche.....	98
5.2.6	Probenaufbereitung und Messung.....	99
5.3	Ergebnisse.....	99
5.3.1	Batch-Versuche	99
5.3.2	Abbauversuche.....	101
5.3.3	Versuche mit dem Passivsammler.....	102
5.3.4	Säulenversuche	103
5.4	Diskussion	104
6	Transport stark sorbierender Stoffgruppen am Beispiel der Zinnorganika.....	108
6.1	Einführung	108
6.2	Material und Methoden	111
6.2.1	Standorte	111
6.2.2	Böden	112
6.2.3	Stoffe	113
6.2.4	Pflanzen.....	114
6.2.5	Anlage Feldversuch	114
6.2.6	Probennahme Boden und Pflanze	116

6.2.7	Probennahme Sickerwasser	117
6.3	Ergebnisse	119
6.3.1	Böden	119
6.3.2	Pflanzen	120
6.3.3	Sickerwasser	124
6.4	Diskussion und Bewertung	125
7	Gefährdungsabschätzung für den Transport von pathogenen Keimen aus Klärschlamm in das Grundwasser	132
7.1	Problematik und Ziel	132
7.1.1	Mögliche Kontamination des Grundwassers durch Klärschlamm- ausbringung in der Landwirtschaft	132
7.1.2	Ziel	132
7.2	Stand der Kenntnis: Vorkommen von pathogenen Keimen in Klärschlämmen	132
7.2.1	Einleitung	132
7.2.2	Bakterien	134
7.2.3	Viren	136
7.2.4	Parasiten	139
7.2.5	Hefen und Pilze	140
7.2.6	Verlagerbarkeit von Keimen aus der Darmflora im Boden	140
7.3	Material und Methoden	143
7.3.1	Säulenversuche	143
7.3.2	Feldversuche	145
7.4	Ergebnisse	146
7.4.1	Säulenversuch	146
7.4.2	Feldversuch	148

7.5	Diskussion	149
7.6	Bewertung.....	151
7.7	Ausblick	153
8	Synthesis and Perspectives	159
8.1	Method Development of the Self-Integrating accumulators (SIA)	159
8.2	Applications	160
8.3	Perspectives	163
9	SUMMARY	165
10	ZUSAMMENFASSUNG.....	168

Abbildungsverzeichnis

List of Figures

- Fig. 2 1: Installation and functional principle of the Self Integrating Accumulator (SIA): The SIA is located below the undisturbed soil and surrounded by material with the same hydraulic properties. Solutes are extracted out of the water by (specific) sorption, while water passes through.26
- Fig. 2 2: Results of an exact combinatorial analysis. Relation between SIA method precision and number of replications. At least 10 replicates are needed to achieve 20 % accuracy with a probability of > 90 %.38
- Fig. 2 3: Soil Profile (Bern) after a Brilliant Blue dye tracer experiment. Black and dark grey show presence of dye. Squares show the closed entrances of the side tunnels under the undisturbed soil in 15, 30 and 60 cm depth, where the SIA are installed.40
- Fig. 2 4: SIA in 60 cm depth after a Brilliant Blue dye tracer experiment (Muenster), partly excavated. Left: Black and white conceptual picture. Right: Color Picture. Black and dark grey (left) or blue (right) show presence of dye. Shaded area (up and right) is not yet excavated. Black quarter circle is the casing of the SIA and separates outside and inside.41
- Fig. 2 5: Daily precipitation during a field experiment for the leaching of nitrate on nine farm fields with two fertilizer treatments. Marked rainstorm events at the end of July.43
- Fig. 2 6: N-Leaching (60 cm below surface) under dry conditions. Higher N-losses in a small number of SIA may be explained by the sampling of preferential flow. (Total N = 180)44
- Fig. 2 7: Average N-Losses by leaching under different land uses. Data from 7 sites (5 crop fields; 1 long term fallow; 1 forest) and 3 years of continuous measurement (Summer: N=219; Winter: N=191).45

Abb. 3 1: Natrium- (links) und Chlorid- (rechts) Tiefenprofile der Vorräte über den SIA ein Jahr nach Tracerapplikation (Versuchsstandort Beckum).	58
Abb. 3 2: Chlorid-Tiefenprofil der Vorräte über den SIA ein Jahr nach Tracerapplikation (Mittelwerte und Standardabweichungen aus vier Wiederholungen; Versuchsstandort Niedermoor Gütersloh).....	60
Abb. 3 3: Zusammenfassung der Chlorid-Tracerversuche von Kaupenjohann in Beckum (unveröffentlicht), (Lang and Kaupenjohann 2004) auf vier Waldstandorten in Baden-Württemberg und Siemens (unveröffentlicht) in einem Niedermoor bei Gütersloh.....	62
Abb. 3 4: Flächenausträge von Nitrat in den Versuchsgliedern (Mittelwerte aus zehn Wiederholungen mit Standardabweichung; Versuchsstandort Mainterrasse).....	65
Fig. 4 1: Situation of the regions with at least three independent fields	76
Fig. 4 2: Nitrate-N losses [kg*ha ⁻¹] under different land uses and their variability. Error bars = Std. Dev.. Total N = 3048.....	80
Fig. 4 3: Variation of nitrate fluxes within and between the 7 German regions.....	85
Fig. 4 4: Summary about the heterogeneity of water fluxes at different scales. Heterogeneity expressed as coefficient of variation (CV [%]). Error Bars = Standard Deviation	86
Abb. 5 1: Passivsammler (Skizze)	
Fig. 5 1: Passive Sampler (sketch)	96
Abb. 5 2: Sorptionskapazität der getesteten Adsorbermaterialien gegenüber PSM. Konzentrationen 3 und 5 µg l ⁻¹ , je 4 Wdh.; Mittelwerte berechnet relativ zur Kontrolle (%)	
Fig. 5 2: Sorption results of different sorbers with respect to four pesticides. Results from two concentrations (3 und 5 µg l ⁻¹) with four replicates; Means of recovery calculated relative to control (%)	100

Abb. 5 3: Vergleich der Wiederfindung von vier Pestiziden zwischen Florisil und C18 nach 30 tägiger Inkubationszeit (in % zur Kontrolle); Mittelwerte und Standardabweichungen aus 4 Wiederholungen	
Fig. 5 3: Comparison of recoveries of four pesticides after 30 days of incubation between C18 and Florisil (in % of control); Means and standard deviations of 4 replicates	101
Abb. 5 4: Wiederfindung im Passivsammler nach Perkolation von 33 mm Lösung mit 25 mg/l je PSM innerhalb einer halben Stunde (schneller Fluß); Mittelwerte und Standardabweichungen aus 6 Wiederholungen	
Fig. 5 4: Recoveries within the passive sampler after percolation of 33 mm solution containing 25 mg/l per pesticide within 30 min (fast flow); Means and standard deviations of 6 replicates.....	102
Abb. 5 5: Wasserbilanz von Passivsammlern und Böden bei 7 Bodensäulen äulen mit unregelmäßiger Perkolation (mal trockener, mal feuchter) nach 2,5 Monaten	
Fig. 5 5: Water balance of passive sampler outflow and soil outflow from 7 soil columns under a changing percolation regime (alternating drier and wetter conditions) after 2,5 months.....	103
Abb. 6 1: Anlage der Versuchsfelder	115
Abb. 6 2: Schematische Zeichnung zum Einbau von SIA	117
Abb. 6 3: Ansicht des Standorts Forchheim zum Ende des Versuchs	120
Abb. 6 4: Ansicht des Standorts Oberndorf zum Ende des Versuchs	121
Abb. 6 5: Hakenwuchs der Karotten bei schwerem Boden (Standort Oberndorf)	121
Abb. 6 6: Tomatenpflanze, die aus einem nicht abgetöteten Samen nach Ausbringung des Klärschlammes gekeimt ist (Standort Forchheim).....	124
Abb. 6 7: Schematische Vorstellung von bevorzugtem Transport auf Standorten mit geringer Leitfähigkeit gegenüber solchen mit hoher Leitfähigkeit (Konzentrationseffekt).....	129
Abb. 7 1: Ergebnisse der Sickerwasserproben (Angaben in %).....	146

Abb. 7 2: Vergleich der Fallzahlen positiv getesteter Keime im Sickerwasser zwischen Oberböden (oben) und Unterböden (unten).....	147
Abb. 7 3: Horizontalschnitte in 15 cm (links) und 70 cm (rechts) nach einmaliger Beregnung mit 30 mm Brilliant Blue/Kaliumbromid-Tracer-Lösung	148
Abb. 7 4: Tiefenprofil eines konservativen Tracers im Feldversuch	149

Tabellenverzeichnis

List of Tables

Table 2 1:	Selected soil properties of the tracer experiment sites	28
Table 2 2:	Selected soil properties of the tributyltin experimental sites	33
Table 4 1:	Summary table of heterogeneity expressed as the normalized coefficient of variation (CV [%]) and its corresponding standard deviations (Std.Dev.) with respect to scale (rows) and season (columns).....	84
Tabelle 6 1:	Bodenkenndaten Parabraunerde; Standort Oberndorf	112
Tabelle 6 2:	Bodenkenndaten Braunerde, Standort Forchheim	113
Tabelle 6 3:	Anfangsgehalt von OT und MKW im Klärschlamm Nr. 19 (Angaben in mg/kg TS).....	113
Tabelle 6 4:	Zeitplan.....	116
Tabelle 6 5:	Gehalte von MKW und OT in Karotten und Karottenkraut vom Standort Oberndorf	122
Tabelle 6 6:	Massenspektroskopische Analyse des Karottenkrauts vom Standort Oberndorf / Identifizierte Substanzen.....	123
Tabelle 6 7:	Mittelwerte des Austrags von MKW und OT mit dem Sickerwasser (80 cm Tiefe)	125
Tabelle 6 8:	Prozentualer Austrag von MKW und OT mit dem Sickerwasser (80 cm Tiefe) bezogen auf die mit Klärschlamm (KS) applizierte Menge	126
Tabelle 7 1:	Übersicht über Pathogene, die aus Fäkalien in den Klärschlamm gelangen können (Umweltbundesamt 1995)	133
Tabelle 7 2:	Tenazitätsfaktoren im Boden (nach Gerba et al., 1975; Gerba and Bitton, 1984; Sorber and Moore, 1987; Krannich, 1990)	142
Tabelle 7 3:	Standort und Kennwerte des Bodenprofils	158

1 Scope and Summary of Results

1.1 Introduction

1.1.1 Need for methods to determine leaching losses

The diffuse loss of nutrients and contaminants like nitrate, pesticides or tin organics from agricultural fields is not only an economic problem for farmers, but is one major cause for the non point contamination and eutrophication of groundwater (Lake, Lovett et al. 2003), rivers, lakes, coastal regions and the ocean (Bouwman, Van Drecht et al. 2005). The need to react to diffuse pollution is also recognized by the European Commission in a strategy paper on the development of a soil protection strategy (2002), the development of a soil framework directive proposal (2006) and the integration of environmental issues in the common agricultural policy (CAP) (2003).

In the same context, the EU Water Framework Directive (2000) recognises “the need for action to avoid long-term deterioration of freshwater quality” and calls for the determination of significant contaminations through anthropogenic diffuse sources.

These problems are currently addressed by economic and ecological projects on a larger scale (Rinaudo, 2003; Thresholds (Integrated Project), started 2005). In Germany, for example, close to 50 % of the nitrate input into surface water is by influx of groundwater previously loaded under agricultural fields (Umweltbundesamt 2002). Nitrate is also the greatest problem for the German drinking water quality (Umweltbundesamt 2002) and of major concern in the USA (Nolan, Ruddy et al. 1998).

The effectiveness of management practices, which are introduced to reduce the groundwater pollution by diffuse pollutants, must be controlled. It is therefore

desirable to monitor diffuse leaching losses on a field scale under practical farming and natural boundary conditions (Bischoff, Siemens et al. 1999). Unfortunately, the soil – groundwater path is not easy to monitor. Therefore, quantitative information on leaching losses of nutrients and diffuse pollutants to groundwater up to now is only available at great costs and with several limitations to the applied methods (Bischoff, Siemens et al. 1999; Bischoff and Kaupenjohann 2007).

Efforts are currently made to set standards for the measurement of solutes in the soil water and to introduce a good practice guide for different methods (Pütz, Deurer et al. 2007; DIN_V_19715 in prep.).

1.1.2 Problems of common methods for the determination of leaching losses

Field methods to monitor leaching are tile drains (Elliott, Cessna et al. 1998; Kladvko, Grochulska et al. 1999; Pampolino, Urushiyama et al. 2000; Kladvko, Frankenberger et al. 2004), lysimeters (Bergström 1990; Jemison and Fox 1992; Jene 1998; Pampolino, Urushiyama et al. 2000), suction plates (Dressel 2002; Siemens 2003; Kosugi and Katsuyama 2004), suction cups (Kung 1990; Grossmann and Udluft 1991; Selker, LeClerq et al. 1992; Elliott, Cessna et al. 1998; Pampolino, Urushiyama et al. 2000), wick samplers (Brandi-Dohrn, Dick et al. 1996; Brandi-Dohrn, Dick et al. 1996) and soil coring (Pampolino, Urushiyama et al. 2000; Wang, Magesan et al. 2004). Many subtypes exist and their limitations are also discussed in a review (Litaor 1988).

The work and cost problem is mainly related to the repeated sampling and analysis necessities. For lysimeters high investment and maintenance costs add to the limited application, which is mainly on experimental stations. The scientific limitations are mostly due to the heterogeneity of solute transport in the field and the transfer of soil

or water concentrations into mass fluxes. This is also related to the problems of measuring local water fluxes in an open system.

Tile drain field experiments are a good reference for average leaching losses (Elliott, Cessna et al. 1998) but are limited to soils with water logging, where tiles often exist, or experimental fields, where drains can be installed for scientific purposes. Moreover, drains do not collect the total drainflow of a field. Their collection efficiency depends on soil properties and drain spacing (Kladivko, Grochulska et al. 1999; Kladivko, Frankenberger et al. 2004). Therefore, the total solute loss per area is unknown, unless drainage concentrations are coupled to local water balance models or groundwater recharge data with the same time resolution.

Monolith lysimeters are an excellent mean to get full mass balances, but are very expensive and therefore limited to exemplary studies. Also, undisturbed large soil monoliths should be preferred over refilled soil columns, but are not easily sampled (Bergström 1990). Pan lysimeters are more readily installed in the field. Zero tension pan lysimeters collect only free drainage water, however. They disturb the native flow regime and are inherently unsuitable for the measurement of mass fluxes under natural conditions. The collection efficiency has been stated to be in the range of 45 % - 58 % (Jemison and Fox 1992). A large plate with suction cups in a grid pattern, which sampled defined areas was installed by (Jene 1998) and yielded recoveries of 48 % of a bromide tracer compared to 77 % in a monolith lysimeter.

In two 2-day irrigation experiments (Siemens 2003) found that small tension controlled suction plates yielded good chloride tracer recoveries (mean: 118 %; standard deviation: 70 %) in a sandy soil at two different tensions and irrigation regimes. In contrast, wick samplers gave satisfactory results only at flow conditions close to saturation, because they apply suction only up to -50 – -60 hPa. Dressel

(2002) got an overestimation of 30 – 40 % by using tension controlled suction plates in a bromide mass balance tracer experiment.

The most common field method to date is the use of suction cups in combination with some kind of water balance, e.g. modelled water fluxes from tensiometer and TDR measurements. Suction cups sample the soil solution by applying a continuous or intermittent, fixed or variable suction to the soil. They may not be able to capture water from preferential flow pathways, which contains relevant concentrations e.g. of pollutants for groundwater recharge (Kung 1990; Selker, LeClerq et al. 1992). Problems to sample representatively may arise from non-continuous sampling, a small cross sectional area of the cup and sampling from an ill defined soil volume and other factors (Litaor 1988; Li, Skogley et al. 1993).

In a comparison study, the suitability of suction cups, pan lysimeters, tile drains and resin capsules to describe nitrate movement was tested (Pampolino, Urushiyama et al. 2000). Suction cups showed higher nitrate concentrations in the top soil and too low concentrations in the subsoil compared to the pan lysimeters and the tile drains. This is in agreement with the theoretical consideration that suction cups do not sample the fast flow, which in the top soil will have lower nitrate concentrations than the matrix water. In contrast, in the subsoil tile drains sample higher nitrate concentrations from the preferential pathways. For the subsoil it could be concluded that on this site preferential flow is also an important transport mechanism for nitrate.

Grossmann and Udluft (1991) criticise that the sampled water inside the suction cups poorly represents the actual soil solution. Elliott, Cessna et al. (1998) use the concentration difference of the herbicide clopyralid in tile drains and suction cups as a measure for preferential flow. They also state that suction cups are not able to sample fast flows and that fast flow accounted for 40 % of the water transport. Also,

suction cups may suffer from artefacts due to temperature effects and bypass flow along the tube (Buchter, Hinz et al. 1999).

Changes of the concentrations of solutes in soil core samples over time are often used to follow the dissipation of chemicals. The main problem is that many processes may contribute to an observed decrease in concentration. In the case of pesticides, leaching, microbial degradation, volatilisation and immobilisation may induce an observed loss of pesticides between two sampling dates. For nitrate, leaching, chemical changes to several other N-compounds, microbial and plant uptake have to be considered. Soil cores therefore have to be used in combination with other methods to yield information on leaching losses. Pampolino, Urushiyama et al. (2000) advise not to use destructive sampling for the determination of the transport of mobile solutes such as nitrate, because the amount at only one point of time is known and repeated sampling in the same spot is impossible. Another problem is due to the space distribution of preferential flow patterns in unstructured soils (Wang, Wu *et al.* 2003). The 'wavelengths' of fingering due to fluid instability may be large compared to the sampling area of the soil cores.

Skogley (1992) developed a method, in which ion exchange resin is packed tightly into plastic nets with small grid spacing. This allows for diffusive movement of exchangeable ions to the resin, which acts as a total sink. This method also captures a part of the convection. The two processes cannot be separated, so that the amount of leached N or plant available diffusive N cannot be calculated.

Yang and Skogley (1992) reported that the movement of nutrients to a resin capsule was diffusion-controlled, sensitive to solution concentration and soil dependent.

A comparison of resin capsules with suction cups in a soil column Bromide tracer experiment showed that suction cups could not react to fast spontaneous movement

of Bromide under intermittent unsaturated flow conditions, whereas resin capsules showed these mass flow peaks, when exchanged daily (Li, Skogley et al. 1993).

In a comparison study (Pampolino, Urushiyama et al. 2000) resin capsules showed a fairly good correlation with the tile drains and could be used as a relative, but not absolute measure for nitrate losses.

To sum up, preferential flow and spatial variability influence solute flux, which causes further methodic bias for all the above methods (Beven and German 1982; Jury and Flühler 1992; Williams, Dowd et al. 2003). Many authors show that major quantities of soil water passes by the soil matrix and drains fast to the subsoil through macropores (Bouma and Dekker 1978; Brusseau and Rao 1990; Dekker and Ritsema 1995). Although these ideas are widely accepted they are not well considered in the setup of field experiments. Many field methods can not account for either of the phenomena.

Fast water transport through macropores ($> 0.1 - 0.2$ mm) (Scotter 1978) does not only occur in structured soils, but also in macroscopically homogeneous soils. Several authors (Hill and Parlange 1972; Selker, LeClerq et al. 1992; Selker, Parlange et al. 1992; Hart and Lowery 1996) described typical infiltration patterns in homogeneous sandy soils called 'fingering'. Instability of the wetting front was attributed to differences in soil density, hydrophobicity of surfaces and the water conductivity of the soil (Stagnitti, Parlange et al. 1995).

In contrast, Wang, Wu *et al.* (2003) attributed fingering in unstructured soils to fluid instability at the wetting front by redistribution *after* the end of rainfall or irrigation.

A review (Knoblauch 1996) concluded that shallow soil depth and high precipitation are the main factors increasing the contribution of preferential flow to transport of chemicals. But also groundwater in great depth can be contaminated by only a few

preferential flow paths (Gießl 1998). Preferential flow paths do not only present a fundamental problem to transport modelling but also for the monitoring and detection of chemical transport in the field (Gölz-Huwe, Simon et al. 1989).

Overall, it can be concluded that there is a limited range of methods to quantify mass transport under field conditions all bearing their limitations, which are available until now. None of them can measure quantitatively mass fluxes per area directly. Such a method would be desirable for many applied studies including risk assessment, success monitoring after introduction of new agricultural management techniques and others.

Therefore, this work is concerned with developing and using a method to measure the absolute leaching losses on a [mass area⁻¹ time⁻¹] basis, which closes the mass balance for the soil - groundwater path and closes a gap of field methods in soil science.

1.2 Objectives

The first objective of this work was to develop and test an accumulative self-integrating method to detect and quantify solute transport and leaching in the soil for a wide range of solutes under field conditions. The possible advantage would be a low effort method, which does not interfere with the surface activities. It could be used with high replication numbers to allow for intensive statistical evaluation.

The second objective was to apply the method in field studies with varying target chemicals and scientific objectives:

1. Quantification of nitrate leaching losses under different land uses
2. Quantification of scale factors for soil water flux heterogeneity under field conditions from the profile to the region

3. Importance of preferential flow for sorbing and non-sorbing solutes
4. Risk assessment for the application of sewage sludge containing tin organic compounds on agricultural fields

The third objective was to extend the assessment of leaching risks of sewage sludge to pathogens in soils. So far, no satisfactory sorbent for the integrative collection of pathogens in the soil has been found. Therefore, a worst case combined method of field dye tracer and soil column experiments was used instead.

1.3 Method development and validation

I wanted to develop and test a method with the following characteristics:

The measurement devices should not need regular sampling during the installation. Therefore, the target substances have to be collected on appropriate adsorber materials and the water must not be sampled or stored but rather stripped off the target substance during the passage through the measurement devices. The sampled amount of target substance should be representative for its mass flux at the studied soil depth. This requires a more or less undisturbed water flow at the soil – device interface. It also requires undisturbed soil conditions above the area of measurement, because altered soil materials would lead to altered secondary structures with consequent changes in hydraulic properties.

The validation of the so called Self-Integrating Accumulator (SIA) method had to concentrate on experiments, which are close to natural conditions.

First, the SIA method has to be representative for the transport through a certain soil volume or cross sectional area at a certain soil depth. Therefore, the water balance should be similar within the SIA and in the soil. It is also important to know, whether preferential flow paths are sampled as well. So the main problem is a practical

solution to the highly various and water content dependent water conductivity function of different soils.

Second, the target substances should accumulate fully and be protected from chemical or biological alteration within the accumulators. For cations and anions appropriate resins already existed. Therefore, only the breakthrough behaviour of target substances like pesticides and tin organics had to be tested for promising adsorber materials to be used within the SIA. Also, I tested the degradation of the sorbed target substances.

The SIA method was then applied to several field studies to assess groundwater leaching risks of different target substances.

Its wide application for nitrates can be used to gather information on spatial variability of solute transport depending on soil, management and regional differences.

1.3.1 Preliminary soil column experiment

In a preliminary experiment I tested a first guess for the installation of Self Integrating Accumulators (SIA) in different soils and its impact on the water flux balance.

Several methods and techniques have been applied so far to quantify diffuse leaching losses under agricultural fields each of them bearing its limitations. The SIA method is proposed to overcome some of these limitations.

In a preliminary experiment (Bischoff and Kaupenjohann 1998) I tested the water flux amounts inside and outside the SIA. For this, I used seven undisturbed soil columns of 30 cm length and 25 cm diameter with different soil types. The SIA (10 cm diameter) were installed in the centre. The installation method used in these experiments was to press the SIA from below into the undisturbed soil. Different irrigation intensities were applied over a three month period. Soil water drainage and

SIA drainage were collected separately. A comparison showed that with this type of installation SIA drainage overestimated soil drainage 2 - 10 times. I concluded that I. the type of installation had to be changed and II. the boundary effects of the soil column experiment (Schwartz, McInnes et al. 1999) may influence the scientific value of the results for a validation experiment and decided to validate under field conditions.

1.3.2 Validation with field experiments

In a second approach the suitability to measure solute transport correctly and the ability to collect preferential flow paths had to be shown under field conditions (Bischoff, Siemens et al. 1999; Bischoff and Kaupenjohann 2007).

In a next step (Bischoff and Kaupenjohann 2007) I changed the installation procedure. Instead of pressing the SIA into the undisturbed soil, I surrounded them from all sides with sand and silt quartz of the same hydraulic conductivity during the installation. Thus, I minimized the pressure on the above undisturbed soil and drained the excess water along the outsides of the SIA, leading only the inner cylinder of the flow field through the SIA. To test the suitability of this design I did three kinds of experiments:

I. With a chloride mass balance experiment on six agricultural fields with five replicates I determined the correctness of the method and the variation between replicates.

II. To examine the capability to intercept preferential flow paths I used three qualitative approaches: IIa. A dye tracer experiment to mark the flow paths in the soil and around the SIA. IIb. An experiment with a strongly sorbing solute (tributyltin), which presumably is transported only preferentially. IIc. Nitrate leaching during a very dry summer, where matric flow is very unlikely.

III. In a plausibility experiment I measured the mean nitrate losses under different land uses: forest, long term fallow and agriculture. These are compared with published results.

The results from I. (mass balance) show that with 30 replicates 92 % of the validation value from the mass balance were recovered. The variation is such that ten replicates would estimate the true mean within an error of 20 %. From II. it could qualitatively be shown that SIA intercept and sample from preferential flow paths. In the dye tracer experiment (IIa.) it could be seen that dye colouring preferential flow paths continued its trace into the SIA. A strongly sorbing solute (IIb.) was found in 90 cm depth in the SIA, where it could most probably be transported only by preferential flow. Also nitrate (IIc.) was detected in a small percentage of SIA during a period, where leaching could only occur due to preferential flow after a few rainstorm events in a generally very dry period. From III. (plausibility), mean values for N-losses were 7, 5, 21 [kg ha⁻¹] for forest, long term fallow and agriculture respectively.

I concluded that the Self Integrating Accumulator (SIA) method is valid to measure leaching losses of nitrate and chloride on a mass per area basis in our experiments and is a promising method also for preferentially transported solutes. These results are supported by several smaller tracer and field experiments in an earlier stage (Bischoff, Siemens et al. 1999).

1.3.3 Method extension for the use with organic chemicals

In a third approach the method was extended to organic pollutants. Several pesticides with a wide range of Octanol-Water distribution coefficients (K_{ow}) were tested.

Because the hydraulic problem could be solved for ions and the water fluxes are represented adequately, then the method could be extended to organic chemicals as

well, if effective adsorbers exist. Our objective was to identify adsorbers for organics that sorb effectively and protect the target substances from degradation under flux conditions.

In a screening (Bischoff and Kaupenjohann 1998) seven adsorbers were tested for the pesticides isoproturon, terbutylazin, metolachlor and pendimethalin, which represent a large range of hydrophobicity from $K_{ow} \sim 150$ to $> 10\,000$. The experiment had three steps: I. Recovery from simple batch experiments at two concentrations. II. With the successful adsorbers: Recovery after 30 days incubation time in a suspension inoculated with fresh soil material and microorganisms at 294 K. III. With the most promising adsorber: Breakthrough experiment with fast flow simulation (30 mm in 30 min.) on a filled SIA column with the adsorber – sand / silt mixture ratio of the nitrate SIA.

The octadecyl phase and the Mg, Al-silicate showed the highest recoveries (50 – 100 %) for the four pesticides. Both performed well in the incubation experiment with recoveries of 60 – 70 % for the Mg, Al silicate and 70 – 90 % for the octadecyl phase, but for the octadecyl phase I had a marked loss in adsorber material, which I attributed to biodegradation of the adsorber. In the breakthrough experiment 70 – 80 % of the pesticides were recovered from the SIA and the breakthrough water did not contain detectable quantities of any pesticide.

I concluded that the Mg, Al silicate is an appropriate adsorber for a wide range of organic substances from different chemical groups.

1.4 SIA method applications

1.4.1 Nitrate leaching and implications for solute transport heterogeneity

In a fourth approach the method was applied to several field studies as a monitoring device for nitrate fluxes from agricultural fields. Conclusions can be drawn from the results on field heterogeneity and spatial variation, which may be valuable for our understanding of natural variability (Bischoff and Schwarz 2006).

The spatial and short term variability of N_{\min} -results is well known (Schweigert and Zimmermann 2003), but the N_{\min} method only gives the residual concentration at one point in time and space. Our objective was to identify land use, scale and seasonal differences in *mass fluxes* integrated over time.

The downward nitrate mass flux at a depth of 60 cm (horticulture) or 90 cm (agriculture) was measured on 50 fields with ten replicates per field for several seasons (ca.: vegetation period April – September, drainage period October – March). Overall, more than 1000 replications were used for the data analysis. The variability was expressed either as mean and standard deviation (SD) or as the normalized coefficient of variation (CV) to facilitate inter-field and inter-seasonal comparisons of the variation.

At the field scale and within one season mass fluxes were highly variable from point to point and varied with two to three orders of magnitude. Losses during the vegetation period (mean: 13 kg N*ha⁻¹) were about 25 % of the losses during the main drainage period (mean: 51 kg N*ha⁻¹).

Under forest, approx. 10 kg N*ha⁻¹ were lost, under agriculture 35 kg N*ha⁻¹ and under horticulture 140 kg N*ha⁻¹.

The variability increased from a mean CV of 100 % at the 10 cm-scale to > 200 % between regions with a SD for the CV between 30 – 100 %, also increasing with scale.

I conclude that losses during the vegetation period could not be neglected in an overall mass balance. Different land uses were reflected by different means of nitrate losses. Even time integrated mass fluxes are highly variable at short distance. Variability increases with distance. This should affect the design of all field experiments concerned with leaching losses, where many measurement replications are required.

1.4.2 Risk assessment: Application of sewage sludge containing tin organics on agricultural fields

In a fifth approach our experience with pesticides was further extended to tin organics (mono-, di-, tributyltin) to be used in a field study on the environmental fate of these substances after the application of sewage sludge to agricultural fields (Hartmann, Bischoff et al. 2004). Little information is available on the environmental behaviour of this substance class. From the chemical structure it can be deduced that hydrophobic and ionic bonding are possible and the tin organics are highly sorptive.

I conducted preliminary incubation and breakthrough experiments similar to those for the pesticides with the SIA and could not detect any tin organics in the leachate. Therefore, the adsorbers were appropriate. After that SIA were installed from four pits with three replicates (= twelve per plot) on two sites with two plots (with and without sewage sludge application). Site 1 is a sandy Eutric Cambisol (FAO) in the Rhine valley near Karlsruhe. Site 2 is a loamy Luvisol derived from loess near Tübingen. The fields were ploughed and then the sewage sludge was applied to two plots at $5 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ dry mass. All fields were then grubbed and harrowed. Afterwards carrots

were sown. 3 months later the carrots were harvested, depth profiles of the soil were sampled and the SIA recovered from the soil. From these samples, plant transfer, soil residues and fluxes of tin organics could be determined.

Tributyltin was not detectable in soil and plant samples, but about 1 % of the applied mass was recovered in the SIA as the integrated flux amount at both treated plot sites. I assume that the tributyltin concentration was diluted below the detection limit by grubbing and harrowing in the soil samples, whereas the accumulated flux had a lower detection limit and was in the order of magnitude known for common pesticides (Flury 1996).

It could be concluded that organic contaminants from sewage sludge could be measured on their leaching passage and that sewage sludge application on agricultural fields may pose a risk to groundwater even for strongly sorbing solutes.

1.5 Leaching risk estimate of pathogens from sewage sludge.

Sewage sludge often contains pathogens, which have to be considered for a comprehensive risk assessment. However, adequate adsorbers to measure the leaching of microorganisms are currently not available. Therefore, I considered alternative possibilities to assess the risk of microorganism leaching to groundwater experimentally.

The discussion about the use of sewage sludge on agricultural fields is controversial (BMVEL and BMU 2002; VDLUFA and ATV-DVWK 2003). Sewage sludge does not only effect the soil – groundwater path by chemical contaminants, but also by pathogens.

The objective was to assess the risk of pathogen leaching from sewage sludge to groundwater in a catchment with 0.6 – 1 m loess deposits overlying karstic calcareous rock (Muschelkalk).

The working assumptions were

1. If the pathogens reach the calcareous rock, there will be no more effective barrier against them reaching the groundwater.
2. The microorganisms are 'big' and tend to sorb strongly to the soil solid phase compared to the chemical transport considered before.

From 1. I can deduce that I only had to consider the transport in the loess layer. From 2. I can deduce that transport through macropores or preferential flow is the most probable mechanism.

Therefore, I split the problem in two experiments. In a dye tracer experiment in the field I tested whether continuous macroporous transport system exists, which facilitates the bypass flow of the pathogens. In this experiment, 30 mm of a brilliant blue dye tracer solution was applied to the field once. Then, the horizontal and vertical cross sections down to 1 m were analysed for the tracer with an optical software from high resolution photographs.

In an undisturbed soil column leaching test with four indicator groups (*Escherichia coli*, Coliformae, *Enterococcus faecalis* spec., *Bacillus subtilis*) I tested whether the indicator organisms survive the passage through the soil. For this, sewage sludge enriched with these organisms was applied to three top soil (0 - 30 cm) and three subsoil (30 – 60 cm) columns with a diameter of 20 cm and irrigated for six weeks with varying intensity. The leachate was collected and given to specific nutrition media to detect survival of the indicator organisms.

The tracer test showed that even after one application tracer could be found in 1 m depth. The column experiments showed that in 44 % of the samples at least one indicator organism survived.

It could be concluded that in this case sewage sludge posed a pathogenic risk to the groundwater, because the microorganisms survive the transport and an effective bypass flow structure is existent in the soil.

After this experience, the combination of a soil structural field method and a soil biological laboratory experiment seems a valuable tool for the risk assessment of pathogen leaching.

Literature

- (2000). Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. 2000/60/EC: 72.
- (2006). Directive establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC (Proposal). **2006/0086(COD)**: 30.
- Bergström, L. (1990). "Use of lysimeters to estimate leaching of pesticides in agricultural soils." Environmental Pollution **67**: 325-347.
- Beven, K. and P. German (1982). "Macropores and water flow in soils." Water Resources Research **18**: 1311-1325.
- Bischoff, W.-A. and M. Kaupenjohann (1998). "Passivsammler als neue Methode zur in situ Bestimmung von Pestizidversickerung." Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz Sonderheft XVI: 779-786.
- Bischoff, W.-A. and M. Kaupenjohann (2007). "Quantification of Diffuse Leaching Losses of Nitrate under Agricultural Fields using the Self Integrating Accumulator (SIA) Method." J. Environ. Qual. **submitted**.
- Bischoff, W.-A. and A. Schwarz (2006). "Zeitliche und räumliche Heterogenität von Messungen des Stoffflusses am Beispiel Nitrat und ihre Bedeutung für den vorsorgenden Grundwasserschutz." Forum der Geoökologie **3/06**: 29-33.
- Bischoff, W.-A., J. Siemens, et al. (1999). "Solute leaching into groundwater - A comparison of field methods considering preferential flow." Wasser & Boden **51**(12): 37-42.
- BMVEL and BMU (2002). Gute Qualität und sichere Erträge - Wie sichern wir die langfristige Nutzbarkeit unserer landwirtschaftlichen Böden? - Vorschlag zur Begrenzung des Eintrags von Schadstoffen bei der Düngung landwirtschaftlicher Nutzflächen. Berlin, Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft.
- Bouma, J. and L. W. Dekker (1978). "A case study on infiltration into dry clay soil. I. Morphological Observations." Geoderma **46**: 3-11.
- Bouwman, A. F., G. Van Drecht, et al. (2005). "Exploring changes in river nitrogen export to the world's oceans." Global Biogeochemical Cycles **19**: 1-14.
- Brandi-Dohrn, F. M., R. P. Dick, et al. (1996). "Field evaluation of passive capillary samplers." Soil Sci. Soc. Am. J. **60**: 1705-1713.
- Brandi-Dohrn, F. M., R. P. Dick, et al. (1996). "Suction cup sampler bias in leaching characterization of an undisturbed field soil." Water Resources Research **32, No. 5**: 1173-1182.
- Brusseau, M. L. and P. S. C. Rao (1990). "Modeling solute transport in structured soils: A review." Geoderma **46**: 169-192.

- Buchter, B., C. Hinz, et al. (1999). "Evaluation of temperature and bypass flow sensitivity of tensiometers in a field soil." Geoderma **87**: 281-291.
- Dekker, L. W. and C. J. Ritsema (1995). "Fingerlike wetting patterns in two water repellent loam soils." J. Environ. Qual. **24**(2): 324-333.
- DIN_V_19715 (in prep.). "Probenahme von Bodenwasser zur Bestimmung der Inhaltsstoffe und Abschätzung von Sickerfrachten." DIN-Norm.
- Dressel, J. (2002). Transport von Ethidimuron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde - Experimente und Modellierung. Institute for Chemistry and Dynamics of the Geosphere. Jülich, University of Bonn.
- Elliott, J. A., A. J. Cessna, et al. (1998). "Soil processes and chemical transport: Leaching and preferential flow of clopyralid under irrigation: Field observations and simulation modeling." J. Environ. Qual. **27**: 124-131.
- European_Commission (2002). Towards a thematic strategy for soil protection. Brüssel, European Commission: 35.
- European_Commission, D.-G. f. A. (2003). Agriculture and the environment, European Commission, Directorate-General for Agriculture.
- Flury, M. (1996). "Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils - A review." J. Environ. Qual. **25**: 25-45.
- Gießl, H. (1998). Über das Vorkommen ausgewählter Pflanzenschutzmittel in Wasser unter besonderer Berücksichtigung des Grundwassers. Institut für Phytomedizin. Stuttgart, Hohenheim: 153.
- Gölz-Huwe, H., W. Simon, et al. (1989). "Zum jahreszeitlichen Nitratgehalt und zur Nitratauswaschung von landwirtschaftlich genutzten Böden in Baden-Württemberg." Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde **152**: 273-280.
- Grossmann, J. and P. Udluft (1991). "The extraction of soil water by the suction cup method: A review." J. Soil Sci. **42**: 83-93.
- Hart, G. L. and B. Lowery (1996). "Partitioned flow domains of three Wisconsin soils." Soil Sci. Soc. Am. J. **60**: 1686-1696.
- Hartmann, E., W.-A. Bischoff, et al. (2004). Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. Berlin, Umweltbundesamt (Environmental Protection Agency of Germany): 225.
- Hill, D. E. and J.-Y. Parlange (1972). "Wetting front instability in layered soils." Soil Sci. Soc. Am. J. **36**: 697-702.
- Jemison, J. M. and R. H. Fox (1992). "Estimation of zero tension pan lysimeter collection efficiency." Soil Science **154**: 85-94.

Jene, B. (1998). Transport of Bromide and Benazolin in Lysimeters and a field plot with grid suction bases in a sandy soil. Institute of Soil Science. Stuttgart, Hohenheim.

Jury, W. A. and H. Flüher (1992). "Transport of chemicals through the soil: Mechanisms, models and field applications." Advances in Agronomy **47**: 141-202.

Kladivko, E. J., J. R. Frankenberger, et al. (2004). "Nitrate leaching to subsurface drains as affected by drain spacing and changes in crop production system." Journal of Environmental Quality **33**(5): 1803-1813.

Kladivko, E. J., J. Grochulska, et al. (1999). "Pesticide and nitrate transport into subsurface tile drains of different spacings." J. Environ. Qual. **28**: 997-1004.

Knoblauch, S. (1996). "Wasser- und Stofftransport über präferentielle Fließbahnen in Böden - eine Literaturübersicht." Wasserwirtschaft **86**: 598-602.

Kosugi, K. and M. Katsuyama (2004). "Controlled-suction period lysimeter for measuring vertical water flux and convective chemical fluxes." Soil Science Society of America Journal **68**(2): 371-382.

Kung, K.-J. S. (1990). "Preferential Flow in a sandy vadose zone: 1. Field Observation." Geoderma **46**: 51-58.

Lake, I. R., A. A. Lovett, et al. (2003). "Evaluating factors influencing groundwater vulnerability to nitrate pollution: developing the potential of GIS." Journal of Environmental Management **68**(3): 315-328.

Li, Z. M., E. O. Skogley, et al. (1993). "Resin adsorption for describing bromide transport in soil under continuous or intermittent unsaturated water flow." J. Environ. Qual. **22**: 715-722.

Litaor, M. I. (1988). "Review of soil solution samplers." Water Resources Research **24**, NO. 5: 727-733.

Nolan, B. T., B. C. Ruddy, et al. (1998). "A national look at nitrate contamination of groundwater." Issue of Water Conditioning and purification **39**(12): 76-79.

Pampolino, M. F., T. Urushiyama, et al. (2000). "Detection of nitrate leaching through bypass flow using pan lysimeter, suction cup, and resin capsule." Soil Science and Plant Nutrition **46** (3): 703-711.

Pütz, T., M. Deurer, et al. (2007). In situ - Erfassung von Bodenlösung, DWA: 38.

Schwartz, R. C., K. J. McInnes, et al. (1999). "Boundary effects on solute transport in finite soil columns." Water Resources Research **35**(3): 671-681.

Schweigert, P. and P. Zimmermann (2003). "The N-min content of the soil as an agricultural environmental indicator of water pollution with nitrate." Berichte Über Landwirtschaft **81**(2): 192-207.

Scotter, D. R. (1978). "Preferential solute movement through larger soil voids I. Some computations using simple theory." Australian Journal of Soil Research **16**: 257-267.

Selker, J., P. LeClerq, et al. (1992). "Fingered Flow in two Dimensions: 1. Measurement of matric potential." Water Resources Research **28**: 2513-2521.

Selker, J., J.-Y. Parlange, et al. (1992). "Fingered flow in two dimensions II. Predicted finger moisture profile." Water Resources Research **28**: 2523-2528.

Siemens, J. (2003). Controls of carbon, nitrogen, and phosphorus fluxes in vadose zone and groundwater of protected watersheds in Münster (Germany). Fakultät VII - Architektur, Umwelt, Gesellschaft-. Berlin, Technische Universität Berlin: 104.

Skogley, E. O. (1992). "The universal bioavailability environment/soiltest: Unibest." Communications in Soil Science and Plant Analysis **23**: 2225-2246.

Stagnitti, F., J.-Y. Parlange, et al. (1995). "Transport of moisture and solutes in the unsaturated zone by preferential flow." Environmental Hydrology: 193-224.

Umweltbundesamt (2002). "Umweltdaten Deutschland 2002." 43, 48, 52.

VDLUFA and ATV-DVWK (2003). Gütesicherung zur landbaulichen Verwertung von Klärschlämmen. Hennef, DWA.

Wang, H. L., G. N. Magesan, et al. (2004). "An overview of the environmental effects of land application of farm effluents." New Zealand Journal of Agricultural Research **47**(4): 389-403.

Wang, Z., L. Wu, et al. (2003). "A field study of unstable preferential flow during soil water redistribution." Water Resources Research **39**(4): 1075-1089.

Williams, A. G., J. F. Dowd, et al. (2003). "Preferential flow variability in a well-structured soil." Soil Science Society of America Journal **67**(4): 1272-1281.

Yang, J. E. and E. O. Skogley (1992). "Diffusion kinetics of multinutrient accumulation by mixed-bed ion-exchange resins." Soil Sci. Soc. Am. J. **56**: 408-414.

2 Quantification of Nitrate Leaching in Soils using an Adsorber Method

Abstract

Several methods and techniques have been applied so far to quantify diffuse leaching losses under agricultural fields each of them bearing its limitations. The Self Integrating Accumulator (SIA) method is proposed to overcome some of these limitations. Basically SIA is an infinite-sink based method which integrates the solute fluxes over time of installation in the soil. To test the suitability of the SIA I followed three different approaches: I. With a chloride mass balance experiment on 6 agricultural fields with 5 replicates I determined accuracy and precision of the method. II. To examine the capability to intercept preferential flow paths I used 3 qualitative approaches: IIa. A dye tracer experiment to mark the flow paths in the soil and around the SIA. IIb. An experiment with a strongly sorbing solute (tributyltin), which presumably is transported only preferentially. IIc. Nitrate leaching during a very dry summer, where matric flow is very unlikely. III. In a plausibility experiment I measured the mean nitrate losses under different land uses: forest, long term fallow and agriculture. These were compared with published results. With 30 replicates 92 % of the validation value from the mass balance were recovered (Exp. I). The variation is such that 10 replicates would estimate the true mean within an error of less than 20 %. From II. it could be shown that SIA intercept and sample from preferential flow paths. Mean values for N-losses were 7, 5, 21 kg ha⁻¹ for forest, fallow and agriculture respectively (Exp. III). I conclude that the Self Integrating Accumulator (SIA) Method is valid to measure leaching losses of nitrate on a mass per area basis in our experiments and is a promising method also for preferentially transported solutes.

2.1 Introduction

The loss of nutrients like nitrate and phosphate is not only an economic problem for farmers, but it also causes eutrophication of rivers, lakes and coastal regions. In Germany, close to 50 % of the nitrate input into surface water is due to influx of groundwater previously loaded under agricultural fields. Nitrate is still the greatest problem for German drinking water quality (Umweltbundesamt 2002) and of major concern in many other countries, e.g. the USA (Nolan, Ruddy et al. 1998). Besides, diffuse contamination by agriculture has been recognised as a major problem in the European Community and is tackled on a legislative level (2000; 2006).

It is therefore desirable to monitor leaching losses on a field scale under practical farming and natural boundary conditions to estimate the effectiveness of management practices, which are introduced to reduce the groundwater pollution by diffuse pollutants. However, quantitative information on leaching losses of nitrate and other diffuse pollutants to groundwater is only available at great costs and with several limitations to the applied methods so far. This has been shown for tile drains (Elliott, Cessna et al. 1998; Kladvko, Grochulska et al. 1999; Pampolino, Urushiyama et al. 2000; Kladvko, Frankenberger et al. 2004), lysimeters (Jemison and Fox 1992; Jene 1998; Pampolino, Urushiyama et al. 2000), suction plates (Dressel 2002; Siemens 2003; Kosugi and Katsuyama 2004), suction cups (Kung 1990; Grossmann and Udluft 1991; Selker, LeClerq et al. 1992; Elliott, Cessna et al. 1998; Netto 1999; Pampolino, Urushiyama et al. 2000) and soil coring (Netto 1999; Pampolino, Urushiyama et al. 2000).

The work and cost problem is mainly related to the repeated sampling and analysis necessities. For lysimeters high investment and maintenance costs add to the limited

applicability. The technical limitations are mostly due to the heterogeneity of solute transport in the field and the transfer of soil solution concentrations into mass fluxes.

Infinite-sink methods seem appropriate to avoid frequent sampling. Skogley (1992) developed a method, in which ion exchange resin is packed tightly into plastic nets with small grid spacing. This allows for diffusive movement of exchangeable ions to the resin, which acts as an infinite sink. This method also captures a part of the solute transported through convection. The two processes can not be separated, however, so that the amount of leached N or plant available diffusive N can not be calculated. Still, in comparison to suction cups the ion-exchange method was more appropriate to detect fast spontaneous movement of bromide under intermittent unsaturated flow conditions (Yang and Skogley 1992; Li, Skogley et al. 1993).

I took up the idea of ion-exchange resin to capture solutes, but wanted a method to measure the absolute leaching losses on a [mass area⁻¹ time⁻¹] basis, which closes the mass balance for the soil - groundwater path. Therefore, it was necessary to differentiate between convective and diffusive transport to the resins. In addition, the water and solute flux had to be representative for a defined cross sectional area of the soil under a range of relevant environmental conditions.

The objectives of this paper are (i) to present the method developed which I call SIA (Self Integrating Accumulator) and (ii) to demonstrate potentials and limitation of the method. For the latter objective I tested the following hypothesis: (I) The method collects the flux of conservative ionic solutes quantitatively. (II) The method collects solutes transported mainly through preferential flow. (III) The method yields reasonable solute-flux data under field conditions.

2.2 Materials and Methods

In order to test the hypothesis I conducted the following experiments:

I estimated accuracy and precision of the method with a chloride mass balance experiment on 6 agricultural fields with 5 replicates.

To examine the capability to intercept preferential flow paths I used 3 qualitative approaches: IIa. A dye tracer experiment to mark the flow paths in the soil and around the SIA. IIb. An experiment with a strongly sorbing solute (tributyltin), which presumably is transported only preferentially. IIc. Nitrate leaching during a very dry summer, where matric flow is very unlikely.

I measured the mean nitrate losses under different land uses: forest, long term fallow and agriculture.

2.2.1 Self Integrating Accumulators (SIA)

The Self Integrating Accumulators (SIA) consist of a cylinder (10 cm height; 10 cm diameter) with a fine net on the bottom side filled with a mixture of quartz sand, quartz silt and an anion-exchange resin (Figure 2-1; right side) or a hydrophobic adsorbent for tributyltin. All materials were provided by TerrAquat, Stuttgart. The mixture develops its own suction under drying soil conditions, so that leaching in unsaturated soils is also intercepted.

The soil water containing the target solutes enters the open top of the SIA, passes through and flows out at the lower end. During the passage the solute is sorbed to the adsorber and immobilised. In this way, all transported target substances are accumulated inside the SIA. Therefore, the SIA yields an integrated total value of the leached amount for a defined cross sectional area of the soil during the measurement period. This would allow for a projection to larger areas, if the measured values are representative for the same cross sectional area of the soil as of the SIA. This is to be tested in experiment I.

It should be stressed that I do not measure residual concentrations or masses in the soil, but only *solutes transported by convection* through the cross section of the top of the SIA and that I *do not* intend to *get information on how much water carried the solutes* that are captured.

The SIA are installed such that the soil on top of them is undisturbed (Figure 2-1, left side). Hence the pore system, which is crucial for solute transport under natural conditions, is preserved.

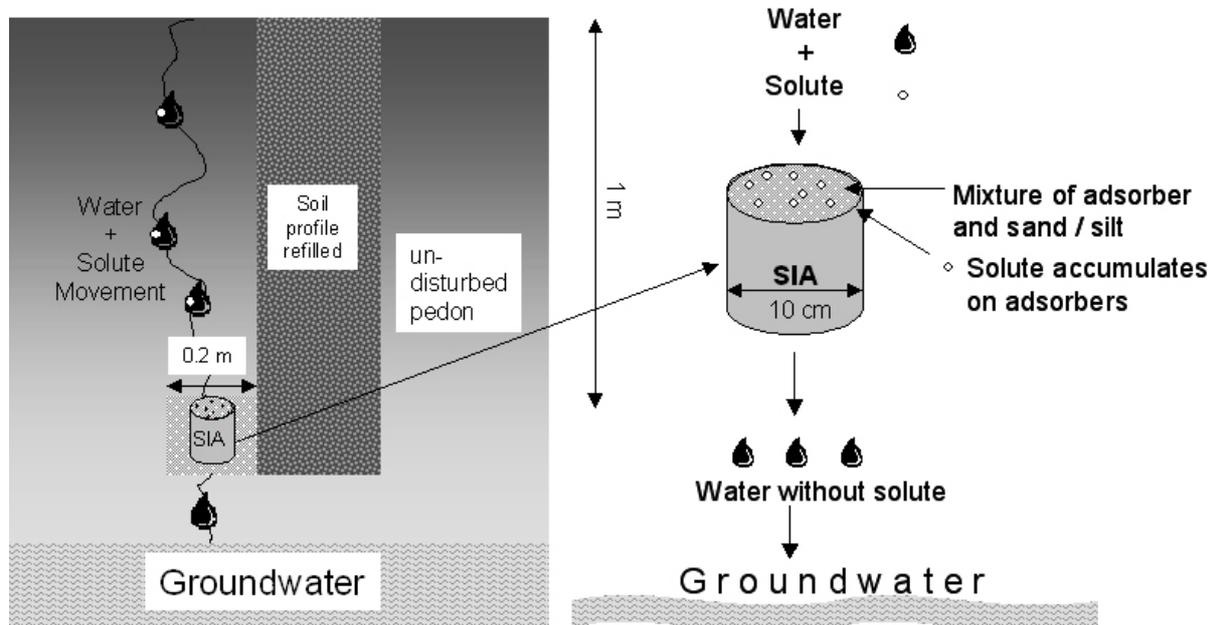


Figure 2-1: Installation and functional principle of the Self Integrating Accumulator (SIA): The SIA is located below the undisturbed soil and surrounded by material with the same hydraulic properties. Solutes are extracted out of the water by (specific) sorption, while water passes through.

To that end soil profiles are dug to 20 cm below the envisaged installation depth. From the wall of the profile side tunnels are dug under the undisturbed soil, in which the SIA is installed afterwards. The side tunnel and the profile are closed after installation. Thus, after installation soil management like ploughing, sowing,

harvesting etc. can be done without limitation, because no continuous sampling of solution is necessary. The installation under an undisturbed soil led to the idea that the mass flux by preferential flow (like in earthworm holes, fissures) may also be sampled successfully, because these structures simply end on the SIA-surface. A qualitative answer shall be given by the experiments II a,b,c.

The installation time of the SIA may typically be 6 months or a vegetation period. After this, the SIA are recovered and the resin-substrate mixture within the cylinders is then split into 3 fractions, the upper 5 cm, middle 1 cm and bottom 4 cm. The upper and middle layer fractions are analysed (see experimental sections) separately. The bottom fraction normally is discarded. Only the upper 5 cm are used for the interpretation of mass flow from above. The middle fraction is used as a control whether the exchange capacity of the top layer was sufficient and no target substance travelled deeper than 5 cm from the top. The lowest layer is discarded, because its use is as a barrier for a mixture of possible upward fluxes like diffusion or capillary rise, which should not be mingled with the downward flow.

2.2.2 Experiment I: Chloride tracer mass balance under field conditions

The tracer application took place in October 1999 on six fields owned by local farmers and previously used for vegetable cultivation. Some of the fields were already tilled; on others the plant residues from the previous crop were still visible. None of the fields contained vegetation during the measuring period. Therefore, chloride uptake by plants can be excluded.

At these six field sites between 20 and 250 km apart in SW-Germany with varying soil management and soil properties I installed 5 SIA per site and applied the chloride tracer. The idea was – given the limited resources – an experiment on several sites with fewer replicates would be more meaningful than the same experiment on only

one site with more replications. Statistically, if we include more heterogeneity (different fields) and still get a sensible tracer recovery, we have more information on the validity of the method than with limited heterogeneity (one field).

2.2.2.1 Soils and site description

Site Karlsruhe is situated on the lower terrace of the river Rhine and developed on sandy alluvial material. All other sites are influenced by loess deposits to some degree, which is most typical for arable land in South West Germany and large parts of Central Germany.

The average temperature is between 7 - 8.5°C and the mean annual precipitation varies from 700 to 800 mm. During winter approximately 150 – 250 mm of water are leached from the unsaturated zone towards groundwater. The sites are between 80 m and 350 m above sea level and the inclination of all experimental fields did not exceed 2° (Table 2-1).

Table 2-1: Selected soil properties of the tracer experiment sites

Site	Soil type (FAO)	Texture (USDA) A-horizon / B-horizon	pH (0.01 CaCl ₂) A-horizon / B-horizon	CEC _{pot} [mmol _c /kg] A-horizon / B-horizon
Bad Wimpfen	Stagnic Luvisol	Silty clay loam / Silty clay	6.4/ 6.1	245/ 295
Ulm	Calcic Luvisol	Silt loam / Silty clay loam	5.5/ 5.7	185/ 243
Tuebingen	Haplic Luvisol	Silt loam / Silt loam	6.6/ 7.2	300/ 290
Stuttgart	Stagnic Luvisol	Silty clay loam/ Silty clay loam	6.5/ 6.0	210/ 220
Ludwigsburg	Eutric Regosol	Silt Loam/ Silt Loam	6.7/ 6.8	158/ 145
Karlsruhe	Eutric Cambisol	Loamy sand/ Loamy sand	5.3/ 5.5	77/ 65

2.2.2.2 Experimental

At these six field sites I installed 5 SIA per site in 60 cm depth in a transect of 150 cm length.

On top of these plots I applied 1 kg of NaCl on an area of 2 m * 1.5 m ($5.7 \text{ Mol} \cdot \text{m}^{-2}$) evenly through a fine net. The tracer was then dissolved with an evenly distributed irrigation of 2.5 mm.

Before the application of the tracer I collected soil samples from 0 - 15; 15 - 30; 30 - 50; 50 - 60 cm soil depth at each site, which were analysed for chloride background concentrations.

The field sites were then left untreated for six months to allow leaching of chloride by the winter rains.

At the end of March 2000 the soil body on top of the installed SIA was sampled on all sites at depth of 0 - 15; 15 - 30; 30 - 50; 50 - 60 cm to allow for chloride residue analysis. This was done by collecting 3 soil core samplers (100 m^3) and about 1 kg of loose soil material at every depth. I sampled vertically at the profile wall and horizontally on plains at several depths to avoid singularities at the profile wall. In addition, large undisturbed samples ($\sim 10 \text{ kg / site}$) were taken from the top 15 cm of the soils, because the largest residual amounts and largest bulk density heterogeneities were expected in this soil depth. I also took samples from the disturbed area in the refilled pit and from undisturbed soil close by to account for anomalies or later chloride application.

At the same time the SIA were collected for analysis. The resin-substrate mixture within was sampled in three layers (Top 5 cm; Middle 1 cm; Bottom 4 cm). Top and middle layer were analysed for chloride after a 0.5 M H_2SO_4 extraction at a water-solid mass ratio of 4:1.

Soil cores were analysed for bulk density and water content. All soil samples were analysed for chloride content of homogenised samples in 2 replicates to control homogenisation. Laboratory analysis was performed with a chloride selective electrode against a Pt reference electrode (WTW, Weilheim) in a range of 10^{-1} to 10^{-6} mg Cl*L⁻¹.

2.2.2.3 Calculations

Performance of the SIA was calculated as:

$$\text{Recovery [\%]} = (\text{Recovered amount SIA [mol * m}^{-2}\text{]} / (\text{Total amount applied [mol * m}^{-2}\text{]} - \text{Residual amount in top 60 cm of soil profile [mol * m}^{-2}\text{]})) * 100 \%$$

The residual amount is given by:

$$\text{Residual amount [mol * m}^{-2}\text{]} = \sum_i \{ \text{Concentration [g}_{\text{Cl}} \text{ * L}^{-1}\text{]} * \text{sample weight}^{-1} [\text{L * g}_{\text{soil}}^{-1}\text{]} * \text{layer}_i [\text{m}] * \text{bulk density}_i [\text{g}_{\text{soil}} \text{ * m}^{-3}\text{]} * \text{molar mass}^{-1} [\text{mol * g}_{\text{Cl}}^{-1}\text{]} \}$$

for each soil layer i from 0 – 60 cm.

2.2.2.4 Statistics

The data were normally distributed for the whole set (Kolmogorov-Smirnov-Test). Therefore, an analysis of variance was performed to distinguish between experimental sites.

I planned the design to cover a wide range of external factors like management, microclimate, soil etc. and were mainly interested in the general applicability of the SIA method regardless of sites. Therefore, it was interesting to treat the whole data set as one experiment. This is also justified statistically by the fact that the analysis of variance did not yield significant differences between the experimental sites.

I used combinatorial analysis to calculate the error of estimate for all numbers of replications. Combination mathematics deals with the question: How many

possibilities are there to draw at random distinguishable pieces (e.g. single measurements) from a given number of pieces (e.g. a data set) without putting them back. Probabilities can then be calculated by dividing the chance (number of possible draws) to draw a certain subset or a number of subsets by the total possible combinations.

The results can then be used for statistical interpretation. For example, if an experimentator chooses to measure leaching triplicate with SIA, what would be the mean error and how would this improve, if he chose to replicate his measurements 15 times with this method?

To calculate e.g. triplicate replication I drew every possible combination of 3 measurements from our data set of 30, which makes $30 * 29 * 28$ or $30! / 27! = 24,360$ possible combinations. To calculate this for all sensible replications (2 – 29) about 1 billion calculations were necessary. All results were then grouped in 1 % steps to get cumulative frequencies of tracer recovery with the mean experimental recovery set as 100 %. The experimental mean was set as 100 % instead of the real mean, because we can not know a priori, whether we will approach 100 % of the real value with more replicates due to possible systematic errors of the method. These cumulative frequencies were then used to see how many combinations fall into a certain recovery range, e.g. between 80 % and 120 %, and how many do not.

The advantage of this method is that confidence levels can be obtained directly from the data of the validation experiment without any statistical assumption on the data distribution.

2.2.3 Experiments II a), II b) and II c): Sampling of preferential flow paths

2.2.3.1 Experiment II a): Brilliant Blue tracer experiment for the identification of preferential flow paths

I wanted to test qualitatively, whether SIA are able to intercept preferential flow paths in the soil. Therefore, I used the dye Brilliant Blue in two experiments at Muenster, NW-Germany, and Bern, Switzerland. In Muenster I installed SIA at 35 and 60 cm depth on a Fimic Anthrosol with a loamy sand texture and applied an irrigation of 30 mm on a 3* 2 m² plot on top of the SIA. The irrigation water contained approximately 1 g*L⁻¹ of the dye Brilliant Blue, which colours the actual flow paths, through which it is moving.

After 2 hours I dug to the SIA and evaluated optically the presence of Brilliant Blue in the soil profile and on top of the SIA.

A similar experiment was performed on a site near Bern (Inforama Rütli, Zollikofen). The soil was an Eutric Cambisol derived from a heterogeneous morainic silt loam to clay loam material with < 5 % of stones. Here, the installation depths of the SIA were 15, 30 and 60 cm.

2.2.3.2 Experiment II b): Mass flux experiment with the sorbing solute tributyltin

In a field experiment of 4 months (April 2000 – July 2000) I applied sewage sludge containing a known amount of tributyltin on 2 agricultural fields afterwards sown with carrots.

Soils and Sites

Both sites had an inclination < 1°. Site Forcheim is situated on the lower terrace of the river Rhine and developed on sandy alluvial material. Its elevation is 116 m above sea level, the mean annual temperature is 9.5°C and the mean annual

precipitation is 650 mm. Site Rottenburg is situated on an elevation of 440 m above sea level SW of Stuttgart and developed on loess deposits. Its mean annual temperature and precipitation are 8°C and 750 mm (Table 2-2).

Table 2-2: Selected soil properties of the tributyltin experimental sites

Site	Soil type (FAO)	Texture (USDA) A-horizon / B-horizon	pH (0.01 CaCl ₂) A-horizon / B-horizon	CEC _{pot} [mmol _c /kg] A-horizon / B-horizon
Forchheim	Dystric Cambisol	Sandy loam / Loamy sand	5.1/ 5.5	48/ 14
Rottenburg	Calcic Luvisol	Silty clay loam /Silt loam	7.3/ 7.1	243/ 196

Experimental

At both sites SIA were installed in two plots (100 m²) at a depth of 80 cm. The SIA were distributed evenly in 5 pits containing 2 SIA (10 replicates) at each plot. Wet sewage sludge equivalent to 5 t ha⁻¹ dry substance was applied at one plot at each site. The other plot received no sewage sludge and served as a control. Carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativa* 'Nantaise') were sown and harvested 3 months later. After the harvest, SIA were recovered and taken to separate analysis.

Analysis

Tributyltin was analysed by the Wave Ltd. Laboratory (Stuttgart) in a modified DIN 38 407-13 procedure with a hexane extraction, derivatisation with ethylborate and measurement with GC-MS using tripropyltin as an internal standard.

2.2.3.3 Experiment II c): Mass fluxes of nitrate during a dry vegetation period

General

Nitrate leaching loss mass fluxes were measured in a 3-year field experiment at 9 sites and 2 fertilizer treatment plots per site. 10 SIA per plot (180 total) were used to monitor continuously nitrate leaching losses during vegetation (March to September) and winter period (October to February). I present the results from the vegetation period 2003 because of its unusual weather conditions.

Soils and sites

All nine sites are situated in a hilly region of shell-limestone underlying weathered loess deposits. The loess loam cover averages 60 cm. The site inclination ranges between $< 1^{\circ}$ to 4° . The mean annual precipitation is 650 mm and mean annual temperature is 7°C .

The soils are mostly Calcic Luvisols (FAO) or similar. The pH is in the range of 6.3 – 7 for the top and subsoils. The CEC is in the range of 200 – 350 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$. The texture is silty loam to silty clay loam.

Experimental

Each site was treated with two fertilizers with exactly the same content of N. CULTAN (Controlled Uptake Long Term Ammonia Nutrition) is a concentrated Ammonium-Nitrate-Urea solution fertilizer, which was placed in thin lines close to the seeds, whereas KAS (Calcareous NH_4NO_3) is a granulate, which was spread evenly over the field.

Each site has the same basic 3-year crop rotation of winter rape (*Brassica napus* L. var. *napus*) - winter wheat (*Triticum aestivum* L.) – phacelia intercrop (*Phacelia*

tanacetifolia Benth.) - summer barley (*Hordeum vulgare* L.). In each of the 3 experimental years each crop was represented by 3 sites, so that after the experiment each site had the same rotation, but with a different starting crop.

The nitrate leaching losses were monitored with 10 replicate SIA in 60 cm depth (average loess cover depth) on each site and treatment (180 total). The SIA on all fields were exchanged within 3 - 4 consecutive days in March and September.

Basic weather data (Precipitation and temperatures) were collected at two sites within the experimental area.

Analysis

Each SIA was split into 3 layers (see above) and the top and middle layers were analysed separately. The samples were homogenized and an aliquot of 15 g was extracted with 60 mL of a 1 M NaCl solution. The measurement was performed on a N rapid flow analyser (SANplus, Skalar, Breda, The Netherlands).

2.2.4 Experiment III: Nitrate losses under different land uses

General

A four year monitoring experiment was performed to highlight the possible contributions of different land uses to the high nitrate loads in an aquifer in central Germany. Three agricultural fields with regional crops, a long term fallow and a forest site were monitored for nitrate losses with SIA.

Soil and site description

The sites are situated on an upper terrace of the river Main (Central Germany) covered with coarse to medium sized sandy eolian deposits (flat dunes) with a depth of 1 – 2 m. The soils are Dystric Cambisols with a pH of 5 (forest) to 6.5 (agriculture) in the top soil. All sites have an inclination of $< 1^\circ$. The elevation is 130 m above sea

level, the mean annual temperature is 9°C and the mean annual precipitation is 680 mm.

Experimental

At all 5 sites SIA were installed at a depth of 90 cm. The SIA were distributed diagonally across the fields (3 crops and fallow) in three pits containing 10 SIA and a transect of 4 pits within the forest, also containing 10 replicates. SIA were changed at the end of September and in April from Sept. 1998 to Sept. 2002.

Analysis

Analysis was the same as in 2.2.3.

2.3 Results and Discussion

2.3.1 Experiment I: Tracer Recovery

Precision

The chloride tracer recovery with the SIA method ranged between a mean of 63 % with a standard deviation (Std. dev.) of 44 % for site Stuttgart and a mean of 128 % (Std. dev.: 15 %) for Karlsruhe with an overall mean of 92 % (Std. dev.: 39 %) for all 30 replicates. The mean recoveries were 66 % for Tübingen, 89 % for Bad Wimpfen, 104 % for Ulm and 104 % for Ludwigsburg. This is a better recovery for all sites than in the reported examples for other methods, where chloride or bromide were used as a tracer. Dressel (2002) overestimated by 30-40 % with suction plates, Jemison and Fox (1992) recovered 45 -58 %, but Boll, Selker et al. (1991) only 6.5 % in pan lysimeters. Jene (1998) recovered 48 % with a suction cup grid and 77 % in a monolith lysimeter. Passive capillary or wick samplers (Boll, Selker et al. 1991; Brandi-Dohrn, Dick et al. 1996) recovered between 29 – 63 % of a bromide tracer. Only Siemens (2003) got similarly good results (118 % recovery) with tension

controlled suction plates in a sandy soil, but his experiment was limited to a 2-day irrigation experiment.

Therefore, the SIA method with a total mean of 92 % is more efficient in measuring chloride leaching losses in a long term leaching experiment than any other reported field method.

Chloride and bromide have been used to evaluate conservative solute transport and to serve as a good approximation for water movement (e.g. Li, Skogley et al. 1993; Brandi-Dohrn, Dick et al. 1996; Brown, Hollis et al. 2000; Wang, Wu et al. 2003). It has been shown that both are equally suitable as tracers (Saffigna 1977), even though anion exclusion may be responsible for a slightly faster movement compared to tritium tracer studies (Logsdon, Keller et al. 2002).

Therefore, our understanding is that chloride as a conservative tracer with insignificant adsorption in the investigated soils is a good indicator for the water flux in the soil. If the chloride mass balance is correct, the water balance is supposed to be correct as well. I conclude that I did not only measure solute flux within an error of 10 %, but also the water flux through the SIA was represented within the same range of error.

This is important to decide whether the method may also be suitable for sorbing and/or non-conservative tracers. The effectiveness of the method with these substances depends on the validity of the water balance and suitable adsorber materials.

Accuracy

From the statistical evaluation of the samples from 6 field sites (Figure 2-2) one can calculate the amount of replications necessary to obtain a certain accuracy of the estimated mean.

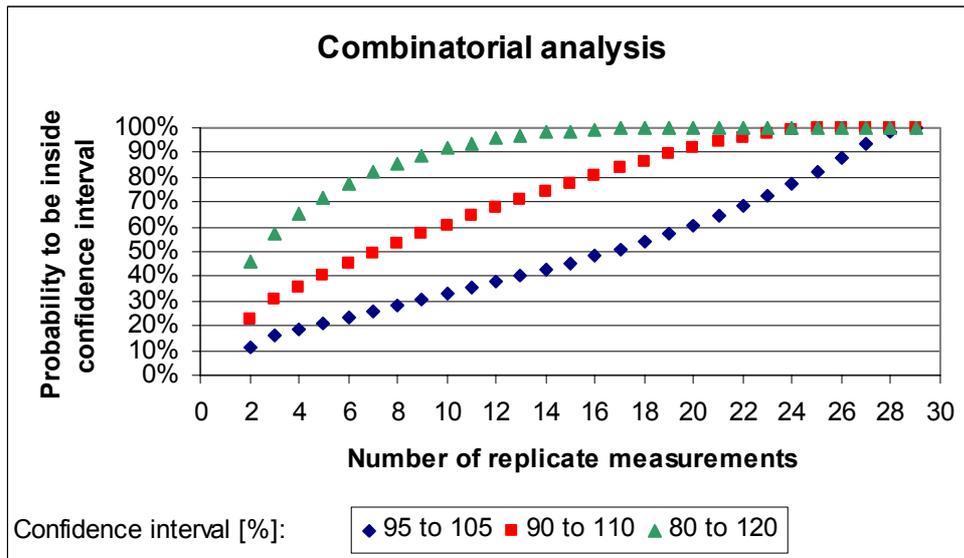


Figure 2-2: Results of an exact combinatorial analysis. Relation between SIA method precision and number of replications. At least 10 replicates are needed to achieve 20 % accuracy with a probability of > 90 %.

According to combinatorial analysis two replicates estimate the overall mean within an error of 20 % in less than 50 % of the six month measurements, whereas 10 replicates yield a value within the 20 % confidence interval in more than 90 % of the measurements. A high accuracy of the mean (e.g. $\pm 5\%$ estimates) can only be obtained with high replication numbers > 27 .

It also has to be considered that I compare relative precision to the overall mean of 92 % recovery of the true value. The method may be able to approach 100 % recovery with higher replications. In this case, the prediction from our analysis may be wrong for n close to 30 and therefore also for high accuracies.

Brandi-Dohrn, Dick et al. (1996) calculated that 25 passive capillary (wick) samplers or 37 suction cups were required to estimate the mean within an error of 30 % for a 0.05 confidence interval. This compares with 12 SIA replicates for an error of 20 % at the 0.05 confidence interval and 10 replicates at the 0.10 confidence interval. This

difference to our results may be due to the wider suction range of the SIA compared to wick samplers and the better defined sampling area compared to the suction cups.

All discussed methods need high replication numbers due to the heterogeneity even within one 'homogeneous' soil unit. For example, Netto (1999) showed in a field study that for none of the tracers bromide, nitrate and bentazon a distance dependent autocorrelation existed, which is a clear indicator of inherent heterogeneity.

Thus, the SIA shows a favourable precision and spread to measure the flow of the non-sorbing tracer chloride and I deduce that the water flux through the SIA is approximately representative for the flux through the same cross sectional area in the soil.

2.3.2 Experiments II a, b ,c: Qualitative evidence for sampling of preferential flow

It is a priori clear that every measurement disturbs the very system it tries to describe. Thus, it is crucial to know, whether certain main processes are excluded or included in the measurement. It is quite common to differentiate solute transport into normal/matric/Richards/capillary and fast/preferential/macropore flow, even though the concepts to discern them differ.

Therefore, I needed to test, if the flow captured by the SIA method includes part or all of possible preferential flows. Unfortunately, the reasons and circumstances for preferential flow are manifold. Therefore, I picked 3 different situations, where preferential flow supposedly is the main explanation for solute transport.

2.3.2.1 Experiment II a): Brilliant Blue tracer experiment for the identification of preferential flow paths

Figure 2-3 is taken from the dye tracer experiment in Bern, Switzerland. Black and dark shades represent regions with visible Brilliant Blue dye. Squares show the locations of the side tunnels in the profile, which are still closed.

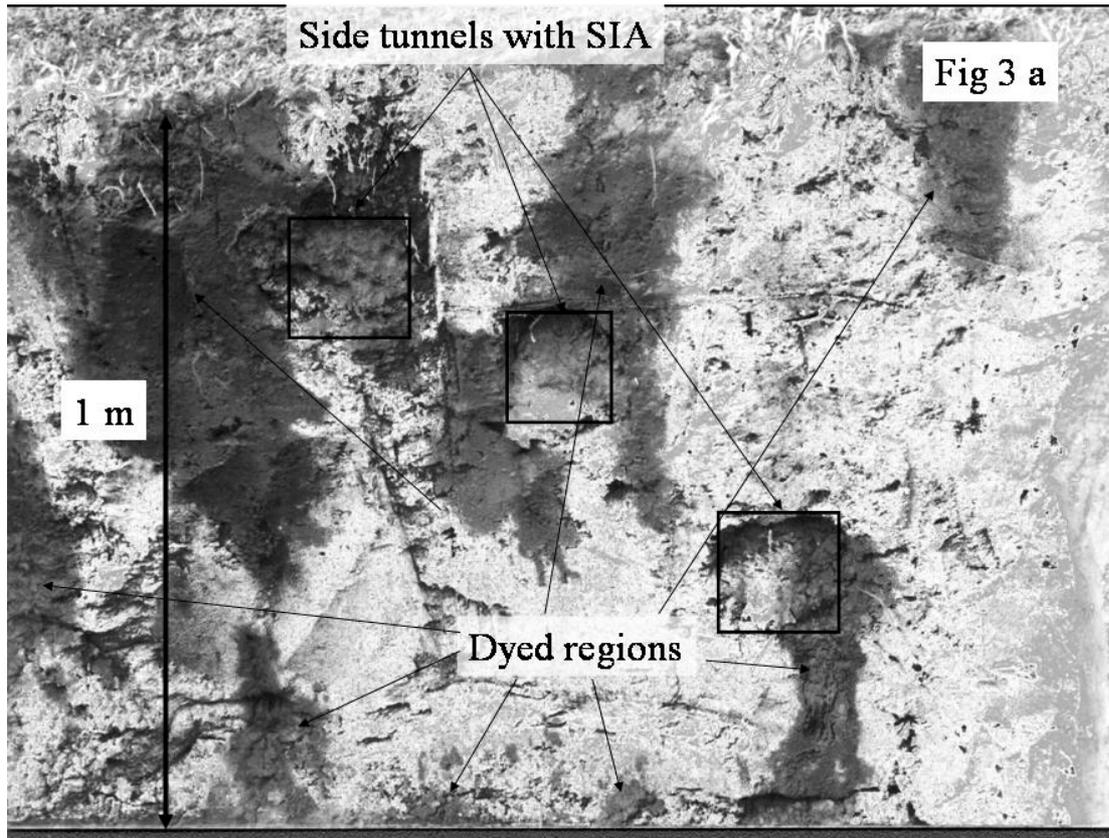


Figure 2-3: Soil Profile (Bern) after a Brilliant Blue dye tracer experiment. Black and dark grey show presence of dye. Squares show the closed entrances of the side tunnels under the undisturbed soil in 15, 30 and 60 cm depth, where the SIA are installed.

It can be seen that in this short term experiment the colour of the dye is not only distributed over the soil profile, but also flows out of the side tunnels, where the SIA are installed. Therefore, the SIA and refilling of the tunnel did not pose an obstacle to the applied water flow. The lowest SIA (60 cm depth) also intercepted a preferential flow path, which is not visible in the upper part of the profile, but lies deeper in the

body of the soil. Here, only the right side of the tunnel is coloured indicating a smaller flow path than for the upper SIA at 15 and 30 cm depth.

Figure 2-4 is taken from the dye tracer experiment in Muenster, Germany. Black and dark shades represent regions with visible Brilliant Blue dye. The plain on top of a SIA, which stuck in a side tunnel during the experiment, is prepared, but the SIA only partly uncovered. About one quarter of the SIA is visible. The casing is marked as thick black line. The rest is covered under the undisturbed soil marked as the shaded and striped region on the upper and right hand side. The lower and left hand side show formerly undisturbed soil and filling material of the tunnel in the same plain outside the SIA. The dye is found inside and outside the SIA and the pattern is continuous, e.g. 'south' of the border between the shaded area and the prepared plain Figure 2-4.

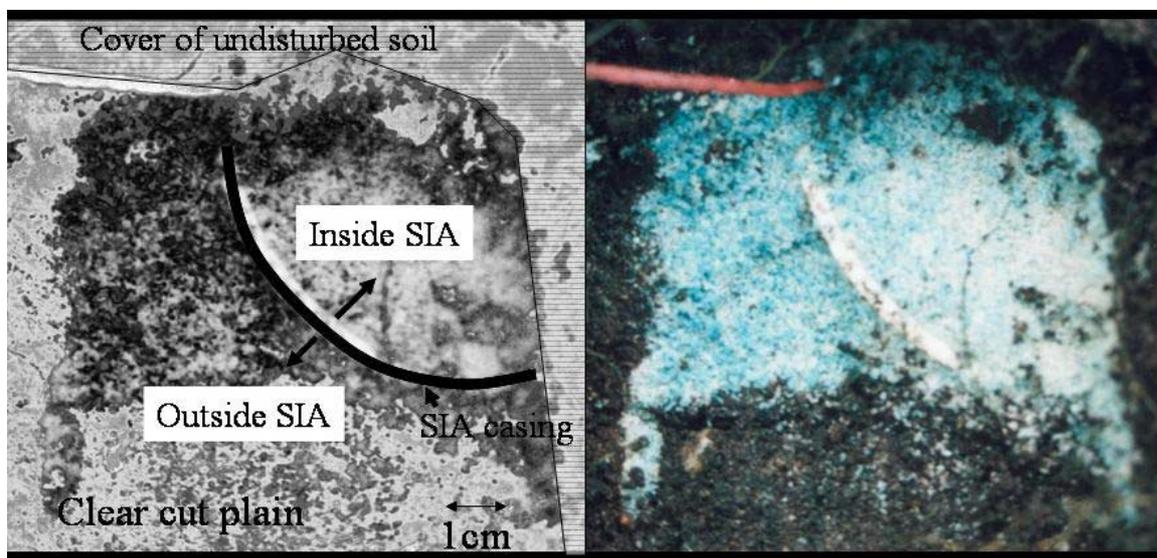


Figure 2-4: SIA in 60 cm depth after a Brilliant Blue dye tracer experiment (Muenster), partly excavated. Left: Black and white conceptual picture. Right: Color Picture. Black and dark grey (left) or blue (right) show presence of dye. Shaded area (up and right) is not yet excavated. Black quarter circle is the casing of the SIA and separates outside and inside.

Dye tracers have been used extensively to mark preferential flow paths (e.g. (Ghodrati and Jury 1990; Roth, Jury et al. 1991; Wang, Wu et al. 2003). In both of our experiments dye could be found in the SIA. Thus, the SIA intercept preferential flow at least qualitatively in short term dye experiments.

2.3.2.2 Experiment II b): Mass flux experiment with the sorbing solute tributyltin

Tributyltin is a sorbing substance with a reported K_{OW} of 251 (O'Loughlin, Traina et al. 2000) and a very high affinity to Aldrich Humic Acids with a K_{OC} of $10^{6.1}$. It is thought to be little mobile in a K_{OW} - classification for pesticides by Wilson, Duarte-Daidson et al. (1996) grouping pesticides in 4 classes between very mobile and little mobile and highly sorptive to humic substance.

On site Forchheim (sandy loam over loamy sand) 0.5 % of the applied tributyltin were leached out of the rooting zone into the SIA. Only one out of ten SIA contained a detectable amount of tributyltin. In Rottenburg (silty clay loam over silt loam), 2.2 % of the applied amount was lost by leaching. Four out of ten SIA contained detectable amounts of tributyltin. The SIA at both control plots contained no tributyltin.

In the experiment, microbial degradation and other dissipation processes could not be quantified and residues in the soil, if any, were below the detection limit of $1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$. Therefore, the experiment gives no quantitative information on the performance of the SIA method. The experiment was performed in late spring and summer, a period when the soil becomes dry in Germany and leaching of water is related to heavy rains. The chemical properties of tributyltin can be compared to those of pesticides, for which preferential flow is thought to be the main transport mechanism (Flury 1996; Elliott, Cessna et al. 1998).

Preferential transport is the most likely process for the detection of any tributyltin mass flux and that the SIA were capable to detect it. Furthermore, the experiment shows that by accumulation in the SIA tributyltin was detectable, whereas no residues could be found in the soil probably due to the lower detection limit.

2.3.2.3 Experiment II c): Mass fluxes of nitrate during a dry vegetation period

The measurement from March to September 2003 took place under extremely dry conditions in the study area. The precipitation sum during that period was 237 mm compared to an average of 400 mm in the years 1977 to 1995. It was a period, when potential evapotranspiration always exceeded the precipitation. Still, some rainstorm events at the end of July or a wetter period in May (Figure 2-5) may have induced preferential flow.

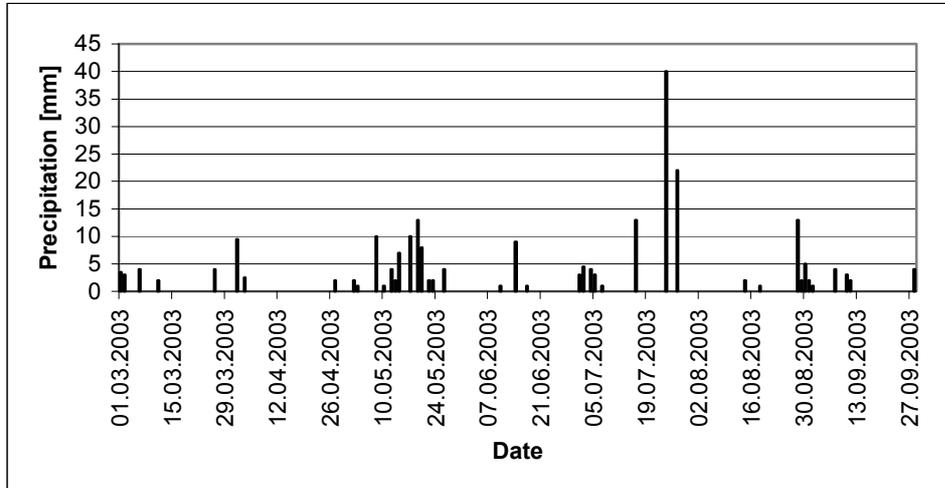


Figure 2-5: Daily precipitation during a field experiment for the leaching of nitrate on nine farm fields with two fertilizer treatments. Marked rainstorm events at the end of July.

The N leaching data (Figure 2-6) from 180 SIA show that in 56 % of the SIA N-transport was not detectable, but for several measurement points in space, leaching losses were considerable. Three SIA (1.8 %) received N-losses of more than 10 kg N/ha during the installation period. About 20 % of the SIA received more than 1 kg N/ha. Each of the nine fields had at least two out of 20 SIA with detectable N-losses. On one field with notably higher clay content due to a mixing of the loess with shell limestone residual clay every SIA contained detectable amounts of nitrate, which I attribute to the higher frequency of shrinkage cracks visible at the end of the measurement period. Field heterogeneity leading to heterogeneous flux has also been reported by Netto et al. (1999), who showed that no autocorrelation existed between adjacent nitrate solution measurements which were repeated during a summer period in SE France.

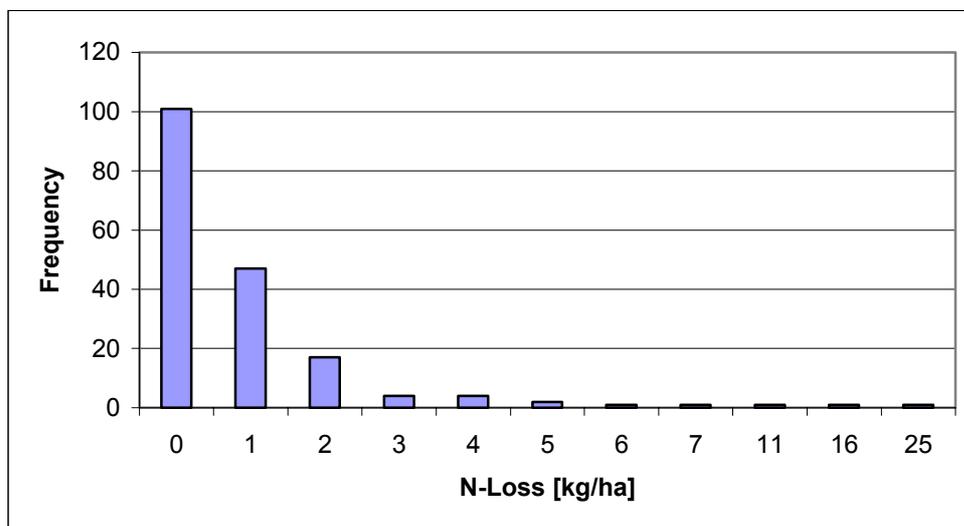


Figure 2-6: N-Leaching (60 cm below surface) under dry conditions. Higher N-losses in a small number of SIA may be explained by the sampling of preferential flow. (Total N = 180)

Preferential flow in only a few points in space, probably induced by scattered rainstorm events is the most likely explanation for our data. Again, we see this as qualitative evidence for the capability of the SIA to sample preferential flow paths. In

this case, the sampling took place under very dry soil conditions, where e.g. suction cups would not detect anything.

2.3.3 Experiment III: Plausibility comparison of different land uses

It is well known that different land uses contribute differently to nitrate or other solute leaching from the root zone. This should be reflected by the SIA measurement.

In the average of a 4-year measurement, forest loses 7 kg N ha⁻¹ (Std. error: 3 kg N ha⁻¹), a long term fallow 5 kg N ha⁻¹ (Std. error: 1 kg N ha⁻¹) and three agricultural fields 21 kg N ha⁻¹ per year (Std. Error: 3 kg N ha⁻¹, Figure 2-7).

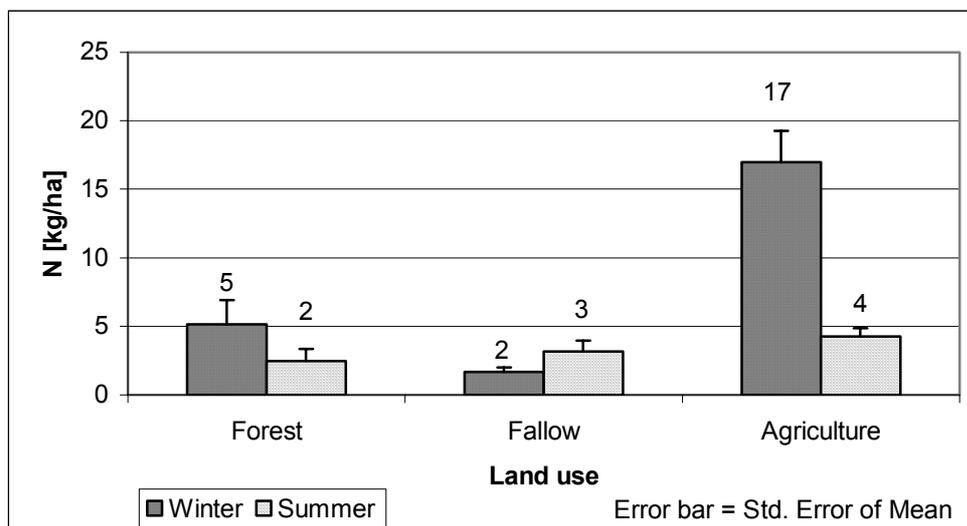


Figure 2-7: Average N-Losses by leaching under different land uses. Data from 7 sites (5 crop fields; 1 long term fallow; 1 forest) and 3 years of continuous measurement (Summer: N=219; Winter: N=191).

The area has rather poor soils for the farmers. The limiting factor is the small water retention capacity of the sandy soils. The farmers therefore apply lower N-amounts (e.g. 100 kg N*ha⁻¹ for winter wheat) than in other areas (Winter wheat: 120 – 160 kg N*ha⁻¹). The N-losses of ~ 20 kg N*ha⁻¹*year⁻¹ are in good agreement with long term experiments in Eastern Germany on a Haplic Phaeozem with sandy loam texture (Graz et al., 1997). In these, leaching losses were calculated as the

difference between long term inputs and removal by the harvest in a one hundred year rye (*Secale cereale*) experiment. For several treatments of N, P, K fertilizers the surplus is in the range of 18 - 36 kg N ha⁻¹ year⁻¹. Atmospheric N-deposition or potential denitrification were not considered in this case.

Zhu, Fox et al. (2003) report average N-losses of 17, 39 and 112 kg N ha⁻¹ year⁻¹ with N-fertilizer treatments of 0, 100 and 200 kg N ha⁻¹ year⁻¹ respectively. These studies show that with comparable N-inputs comparable losses occur under agricultural fields in the long run. Caverio, Beltran et al. (2003) state that in two watersheds in the Ebro valley (Spain) under high quality irrigation management N-losses ranged between 8 and 22 % of the N-inputs, which is in the percent range of our data.

The groundwater recharge in this region is about 200 mm year⁻¹ and the groundwater wells produce water with nitrate concentrations of 40 – 60 mg L⁻¹ in areas where the recharge is predominantly from agricultural land. An extrapolation of our measured mean to a whole recharge area would yield a concentration of 50 mg L⁻¹ for the leaching water, which builds up the groundwater. Other measurements (own data, unpublished) show that denitrification can be neglected at least for some wells, so that a direct comparison is possible.

Thus the data produced in this 4-year experiment are plausible on the background of other literature and the hydrological data in the study area.

2.4 Conclusions

A new method (Self-Integrating Accumulators, SIA) has been suggested to measure directly the total leaching losses of solutes. It combines the adjustment to the soil matric potential with the accumulation of a range of solutes onto suitable adsorbers. The SIA method lowers labour and analysis costs compared to soil solution sampling, but it has no time resolution during the installation period.

The validation of the SIA with a tracer mass balance experiment has shown that the method is capable of measuring the long term leaching losses of solutes under field conditions. The error of the measurement is < 10 % with 30 replicates. No less than 10 replications per 'homogeneous' field are recommended to hit the mean +/- 20 % with > 90 % probability.

Evidence from a short term dye tracer experiment at two sites, a 6-month field experiment with nitrate under dry soil conditions and a 4-month field experiment with tributyltin leads to the conclusion that the SIA method is capable of measuring solute transport by preferential flow. However, the evidence is qualitative, because all experiments lacked a proper mass balance. Therefore, it cannot be decided as yet, whether and with how many replications the SIA capture preferential flow quantitatively.

An applied groundwater catchment study with nitrate has shown the ability of the SIA to get plausible information on the relative contributions of different land uses to the groundwater pollution.

I conclude that the method may be an alternative to existing field methods, if the main objective is the quantification of a mass area⁻¹ solute flux.

Literature

- (2000). Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. 2000/60/EC: 72.
- (2006). Directive establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC (Proposal). **2006/0086(COD)**: 30.
- Boll, J., J. Selker, et al. (1991). Water quality sampling under preferential flow conditions. Int. Symposium on lysimetry, American Society of Civil Engineers.
- Brandi-Dohrn, F. M., R. P. Dick, et al. (1996). "Field evaluation of passive capillary samplers." Soil Sci. Soc. Am. J. **60**: 1705-1713.
- Brandi-Dohrn, F. M., R. P. Dick, et al. (1996). "Suction cup sampler bias in leaching characterization of an undisturbed field soil." Water Resources Research **32, No. 5**: 1173-1182.
- Brown, C. D., J. M. Hollis, et al. (2000). "Leaching of pesticides and a bromide tracer through lysimeters from five contrasting soils." Pest Management Science **56**: 83-93.
- Cavero, J., A. Beltran, et al. (2003). "Nitrate exported in drainage waters of two sprinkler-irrigated watersheds." Journal of Environmental Quality **32(3)**: 916-926.
- Dressel, J. (2002). Transport von Ethidimuron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde - Experimente und Modellierung. Institute for Chemistry and Dynamics of the Geosphere. Jülich, University of Bonn.
- Elliott, J. A., A. J. Cessna, et al. (1998). "Soil processes and chemical transport: Leaching and preferential flow of clopyralid under irrigation: Field observations and simulation modeling." J. Environ. Qual. **27**: 124-131.
- Flury, M. (1996). "Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils - A review." J. Environ. Qual. **25**: 25-45.
- Ghodrati, M. and W. A. Jury (1990). "A field study using dyes to characterize Preferential flow of water." Soil Sci. Soc. Am. J. **54**: 1558-1563.
- Grossmann, J. and P. Udluft (1991). "The extraction of soil water by the suction cup method: A review." J. Soil Sci. **42**: 83-93.
- Jemison, J. M. and R. H. Fox (1992). "Estimation of zero tension pan lysimeter collection efficiency." Soil Science **154**: 85-94.
- Jene, B. (1998). Transport of Bromide and Benazolin in Lysimeters and a field plot with grid suction bases in a sandy soil. Institute of Soil Science. Stuttgart, Hohenheim.
- Kladivko, E. J., J. R. Frankenberger, et al. (2004). "Nitrate leaching to subsurface drains as affected by drain spacing and changes in crop production system." Journal of Environmental Quality **33(5)**: 1803-1813.

Kladivko, E. J., J. Grochulska, et al. (1999). "Pesticide and nitrate transport into subsurface tile drains of different spacings." J. Environ. Qual. **28**: 997-1004.

Kosugi, K. and M. Katsuyama (2004). "Controlled-suction period lysimeter for measuring vertical water flux and convective chemical fluxes." Soil Science Society of America Journal **68**(2): 371-382.

Kung, K.-J. S. (1990). "Preferential Flow in a sandy vadose zone: 1. Field Observation." Geoderma **46**: 51-58.

Li, Z. M., E. O. Skogley, et al. (1993). "Resin adsorption for describing bromide transport in soil under continuous or intermittent unsaturated water flow." J. Environ. Qual. **22**: 715-722.

Logsdon, S. D., K. E. Keller, et al. (2002). "Measured and predicted solute leaching from multiple undisturbed soil columns." Soil Sci. Soc. Am. J. **66**: 686-695.

Netto, A. M. P., R.A.; Gaudet, J.P. (1999). "Field study on the local variability of soil water content and solute concentration." Journal of Hydrology **215**: 23-37.

Nolan, B. T., B. C. Ruddy, et al. (1998). "A national look at nitrate contamination of groundwater." Issue of Water Conditioning and purification **39**(12): 76-79.

O'Loughlin, E. J., S. J. Traina, et al. (2000). "Association of organotin compounds with aquatic and terrestrial humic substances." Environmental Toxicology and Chemistry **19**(8): 2015-2021.

Pampolino, M. F., T. Urushiyama, et al. (2000). "Detection of nitrate leaching through bypass flow using pan lysimeter, suction cup, and resin capsule." Soil Science and Plant Nutrition **46** (3): 703-711.

Roth, K., W. A. Jury, et al. (1991). "Transport of chloride through an unsaturated field soil." Water Resources Research **27**: 2533-2541.

Saffigna, P. G. K., D.R.; Tanner, C.B. (1977). "Lysimeter and Field Measurements of Chloride and Bromide Leaching in an Uncultivated Loamy Sand." Soil Sci. Soc. Am. J. **41**: 478-483.

Selker, J., P. LeClerq, et al. (1992). "Fingered Flow in two Dimensions: 1. Measurement of matric potential." Water Resources Research **28**: 2513-2521.

Siemens, J. (2003). Controls of carbon, nitrogen, and phosphorus fluxes in vadose zone and groundwater of protected watersheds in Münster (Germany). Fakultaet VII - Architektur, Umwelt, Gesellschaft-. Berlin, Technische Universität Berlin: 104.

Skogley, E. O. (1992). "The universal bioavailability environment/soiltest: Unibest." Communications in Soil Science and Plant Analysis **23**: 2225-2246.

Umweltbundesamt (2002). "Umweltdaten Deutschland 2002." 43, 48, 52.

Wang, Z., L. Wu, et al. (2003). "A field study unstable preferential flow during soil water redistribution." Water Resources Research **39**(4): 1075-1089.

Wilson, S. C., R. Duarte-Daidson, et al. (1996). "Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils: 1. The potential for downward movement to groundwaters." The Science of the Total Environment **185**: 45-57.

Yang, J. E. and E. O. Skogley (1992). "Diffusion kinetics of multinutrient accumulation by mixed-bed ion-exchange resins." Soil Sci. Soc. Am. J. **56**: 408-414.

Zhu, Y., R. H. Fox, et al. (2003). "Tillage effects on nitrate leaching measured by pan and wick lysimeters." Soil Science Society of America Journal **67**(5): 1517-1523.

3 Stoffeintrag ins Grundwasser – Feldmethodenvergleich unter Berücksichtigung von preferential flow

Abstract

Fast ‚preferential‘ flow and spatial variability are known to be important for nutrient and pollutant leaching into the groundwater, especially for sorbing solutes. Although these ideas are widely accepted they are not well considered in the setup of field experiments. Many field methods cannot account for either of the phenomena. Our purpose is to discuss the suitability of the existing methods to measure solute transport and leaching. Emphasis is on the Self-Integrating Accumulator (SIA) method, which is not widely known but may prove to be an interesting alternative. Validation experiments and examples for its application are given.

Zusammenfassung

Schnelle „präferentielle“ Flüsse und räumliche Variabilität sind heute anerkannt wichtige Einflussgrößen für die Auswaschung von Nähr- und Schadstoffen in das Grundwasser, insbesondere bei stark sorbierenden Substanzen. Diese Kenntnisse werden jedoch bei Feldexperimenten häufig nicht beachtet, weil viele Freilandmethoden diese Phänomene nicht erfassen können. Unser Ziel ist, bestehende Messmethoden zur Stoffauswaschung vor diesem Hintergrund zu diskutieren. Dabei ist der Schwerpunkt die noch wenig bekannte Selbst-Integrierende Akkumulatoren (SIA) - Methode als mögliche interessante Alternative. Zu ihr werden Validierungsversuche und Anwendungsbeispiele gezeigt.

3.1 Einleitung

Die Ergebnisse vieler Autoren zeigen, dass ein großer Teil des Bodenwassers durch Makroporen an der Bodenmatrix vorbei (by-passing) rasch in den Unterboden abgeleitet wird (Bouma and Dekker 1978; Brusseau and Rao 1990; Dekker and Ritsema 1995).

Der rasche Wassertransport in Makroporen, die mit 0,1 - 0,2 mm nicht besonders weit sein müssen (Scotter 1978), führt gegenüber der Verlagerung mit dem Matrixfluss zu einer beschleunigten Stoffverlagerung im Boden. Dies wird als preferential flow bezeichnet. Preferential flow kann an gut sichtbare Strukturen wie Regenwurmgänge (Dominguez, Bohlen *et al.* 2004) gebunden sein. Das Phänomen des preferential flow tritt aber auch in makroskopisch homogenen Böden auf. So konnte preferential flow bei geringen Infiltrationsraten in homogenen Sandböden nachgewiesen werden (Hill and Parlange 1972). Dieses als ‚fingering‘ bezeichnete typische Fließmuster wurde von weiteren Autoren bestätigt (Selker, LeClerq *et al.* 1992; Selker, Parlange *et al.* 1992; Hart and Lowery 1996). Ursache der Ausbildung solcher Finger sind Instabilitäten der Befeuchtungsfront infolge von Unterschieden der Lagerungsdichte, der Hydrophobizität der Oberflächen und der Wasserleitfähigkeit des Bodens (Stagnitti, Parlange *et al.* 1995). Eine Literaturübersicht zum preferential flow wurde von Knoblauch (1996) vorgelegt. Die Autorin folgert, dass vor allen Dingen auf flachgründigen Böden in niederschlagsreichen Gebieten der schnelle Fluss den Stoffaustrag bestimmt. Aber auch auf grundwasserfernen Standorten können bereits wenige präferentielle Fließbahnen zu einer erhebliche Kontamination von Grund- und Oberflächengewässern führen (Gießl 1998).

In einem Übersichtsartikel (Abbasi, Shah *et al.* 2003) zum Transport von Wasser und Stoffen in der ungesättigten Zone wird darauf verwiesen, dass preferential flow nicht nur für die Modellierung von Stoffverlagerungen ein fundamentales Problem darstellt, sondern auch Monitoring und Erfassung von Stoffflüssen erschwert. Nachfolgend werden deshalb die derzeit eingesetzten Methoden zur Erfassung der Stoffauswaschung aus Böden und des Transports in der ungesättigten Zone beschrieben und mit einem von uns entwickelten Ansatz, den Selbst-Integrierenden Akkumulatoren (SIA), verglichen.

3.2 Stand der Forschung

Zur groben Abschätzung der Nitratverlagerung unter die durchwurzelte Zone landwirtschaftlich genutzter Böden wird in der Praxis häufig die Nmin-Methode angewandt. Üblicherweise wird der Fehlbetrag, der sich als Differenz zwischen den Nitratgehalten des Bodens zu Ende der Vegetationszeit und vor Beginn der nachfolgenden Wachstumsperiode ergibt, bei diesem Verfahren als Nitratversickerung gedeutet. Da während der Sickerungsperiode aber neben Auswaschung noch andere Stickstoffumsetzungen den Bodennitratgehalt verändern, ist diese Deutung kritisch zu beurteilen (Gölz-Huwe, Simon *et al.* 1989). Für die Bestimmung der Nitratauswaschung über Winter vor allem auf Standorten mit einem hohen Verlagerungsrisiko müssen Nmin-Beprobungen daher in rascher zeitlicher Abfolge, mindestens alle zwei Wochen, durchgeführt werden (Anonymous 1992). Dies ist aufgrund des hohen zeitlichen und finanziellen Aufwandes für eine flächendeckende Erfassung der N-Flüsse nicht praktikabel.

Bei einer von Henscheid and Zepp (1995) vorgeschlagenen Methode werden die oben angeführten Stoffumsetzungen miterfasst. Die Kombination von Nmin-Beprobung innerhalb der ungesättigten Zone mächtiger Lössauflagen mit

Bodenwasser-Bilanzmodellen erlaubt rückwirkend standort- und nutzungsspezifische Aussagen über die Austräge einzelner Bilanzjahre. Die für die Praxis der Trinkwassergewinnung notwendigen Informationen über die aktuelle Auswaschungssituation können mit dieser auf lange Zeiträume ausgelegten Methode jedoch nicht gewonnen werden. Außerdem ist der Einsatz nur für sehr grundwasserferne Standorte sinnvoll.

Für die direkte Messung der Stoffauswaschung werden zu Forschungszwecken Freilandlysimeter verwendet. Frei dränende Lysimeter erfassen nur die Bodenlösung, die erst nach Wassersättigung des unteren Randes aus dem Boden fließt. Die Stoffverlagerung wird mit dieser Methode daher z. T. erheblich unterschätzt, insbesondere, wenn die Lysimeter als „Pfannen“ zu den Seiten offen sind. Unterdrucklysimeter, bei denen der angelegte Unterdruck in Abhängigkeit von der Saugspannung des Bodens gesteuert wird (van Grinsven, Booltink *et al.* 1988), erlauben zwar eine realitätsnähere Erfassung der versickernden Bodenlösungsmenge, sind jedoch mit hohem technischem und finanziellem Aufwand verbunden. Diese Methode ist daher für den breiten Praxiseinsatz nicht geeignet.

Die alternativ dazu eingesetzte Kombination von Saugkerzen (zur Erfassung der Stoffkonzentration in Bodenlösungen) mit Wasserhaushaltsmodellen (zur Bestimmung der Sickerwasserrate) erfordert eine ganzjährige kontinuierliche Probenentnahme und Messung der Bodenwassergehalte bzw. Saugspannungen in unterschiedlichen Bodentiefen. Grundlegende Probleme bei der Anwendung von Saugkerzen zur Erfassung von Stoffflüssen bei preferential flow weisen die meisten Arbeiten zu dieser Methode aus (Boll, Selker *et al.* 1991; Brandi-Dohrn, Dick *et al.* 1996b; Marques, Ranger *et al.* 1996). Die Autoren folgern, dass Saugkerzen zur Erfassung von Stoffausträgen nicht geeignet sind, wenn präferentieller Fluss einen

wesentlichen Beitrag zum Stoffaustrag liefert, weil dieser nicht erfasst wird. Der Grund dafür dürfte in dem definierten Porenspektrum und der dadurch begrenzten Leitfähigkeit des eingesetzten Materials liegen.

Bei den Wick-Samplern (Brandi-Dohrn, Dick *et al.* 1996a) handelt es sich um ein Lysimeterverfahren, bei dem Saugspannung durch hängende Glasfaserdochte erzeugt wird. Diese erzeugen schwache Unterdrücke bis ca. -60 hPa (cm Wassersäule). Sie sind also nur nahe Sättigung hinreichend genau. Die Methode zeichnet sich durch ihre Einfachheit und Robustheit aus, erfordert jedoch wie die Saugkerzen- oder Lysimetertechnik eine häufige Probenahme.

Diese knappe Übersicht zeigt, dass einfache, preiswerte und gleichzeitig präzise, für das breit angelegte Monitoring von Stoffversickerung geeignete Erfassungsmethoden derzeit nicht verfügbar sind. Das Interesse an der Lösung dieses Problems ist hingegen unverändert groß.

3.3 Messprinzip und potenzielle Fehlerquellen der Selbst-Integrierenden Akkumulatoren (SIA)

In unserer Arbeitsgruppe wurde deswegen eine Austauscherharzmethode (Skogley 1992; Li, Skogley *et al.* 1993; Wyland and Jackson 1993; Skogley 1996) stark modifiziert. Adsorber wird mit Quarz verschiedener Korngrößen vermengt und in 10 cm lange Röhren gefüllt, die in den Boden eingebaut werden. Bei diesen Selbst-Integrierenden Akkumulatoren werden bedingt durch die hohe Sorptionskapazität des Quarz-Adsorbergemisches versickernde Ionen am Oberrand, aufsteigende Ionen am Unterrand der Röhren sorbiert (Abb. s. Kap. 2; Figure 2-1).

Die Wahl des verwendeten Austauschers richtet sich nach der zu erfassenden Zielsubstanz. Dabei ist es notwendig, durch den Adsorber einen ausreichend hohen

Überschuss an Sorptionskapazität vorzuhalten, um eine quantitative Festlegung auf einer kurzen Fließstrecke zu erreichen.

Der Einbau SIA erfolgt in Mineralböden in seitlichen Stollen unter den ungestörten Boden von einer Profilwand aus. Nach der Installation werden die Profile wieder geschlossen. In Niedermoortorf wurden die SIA unter einen vorab entnommenen Bohrkern installiert. Die Flexibilität des Torfs erleichtert das lückenlose Einpassen des Bohrkerns in seine ursprüngliche Position.

Nach Ablauf des Messzeitraums werden die SIA ausgegraben und die Füllung in 3-5 Schichten entnommen. Die sorbierten Zielsubstanzen werden anschließend extrahiert und die ausgewaschene Menge als Fluss * (Fläche*Zeit)⁻¹ dargestellt.

Die Vorteile dieser Methode sind:

Durch das Sammeln der Stoffe aus der Bodenlösung bekommt man mit einer einzigen Messung den gesamten akkumulierten Flächenaustrag über einen längeren Zeitraum. Die Wasserbilanz muss nicht parallel gemessen oder berechnet werden. Der Betreuungsaufwand besteht nur in Ein- und Ausbau. Dadurch können hohe Wiederholungszahlen realisiert werden. Nachdem die Installationsgruben wieder verfüllt sind, kann der Boden oberhalb der Messsysteme ohne jede Behinderung praxisüblich weiter bearbeitet werden. Durch die kumulative Art der Messung ist eine zeitliche Auflösung nur in großen Abständen (Monate, Saison) sinnvoll.

Die vorgestellte Messtechnik weist jedoch eine Reihe möglicher Fehlerquellen auf, die bei Erfolg versprechendem Einsatz berücksichtigt werden müssen. Zunächst muss davon ausgegangen werden, dass – wie bei den anderen Unterdruckverfahren auch - die hydraulischen Eigenschaften der gefüllten SIA sich von denen des ungestörten Bodens unterscheiden. Durch den Unterschied zwischen Boden und SIA in der hydraulischen Funktion für Leitfähigkeit vs. Matrixpotential kommt es

zwangsweise zu einer Differenz in der Wasserbilanz der beiden durchflossenen Körper (zwei unveröffentlichte Diplomarbeiten). Die hydraulische Isolierung durch mangelhaften Einbau kann ein weiteres Problem sein. Da perkolierende Stoffe quantitativ im Messsystem sorbiert werden, ist deren Konzentration im SIA sehr niedrig, wodurch eine Diffusion von den Seiten induziert werden könnte. Weiterhin muss sichergestellt sein, dass einmal sorbierte Moleküle oder Ionen keinen mikrobiellen Umsetzungen unterliegen.

Zur Quantifizierung des Einflusses dieser Fehlerquellen wurden in verschiedenen Projekten der Arbeitsgruppe Untersuchungen angestellt. Aufstockungsversuche mit Nitrat (unveröffentl.) und Pflanzenschutzmitteln (Bischoff and Kaupenjohann 1998) zeigen, dass sorbierte Verbindungen mikrobiellen Transformationen entzogen sind (Ergebnisse nicht gezeigt). Bei Versuchen mit zweigeteilten SIA (Innen- und Außenring) gab es keinen signifikanten Unterschied zwischen den Stoffmengen im Innen- und im Außenring, woraus gefolgert wird, dass Diffusion, die den äußeren Teil der Messsysteme stärker betroffen hätte, vernachlässigbar war.

Von unserer Arbeitsgruppe wurden im Feld Versuche mit Farbtracern und Chlorid durchgeführt, um das Ausmaß der Störung der natürlichen Wasserbewegung zu quantifizieren.

3.4 Validierung

3.4.1 Tracerversuch Beckum

Ein solcher Tracerversuch zur Validierung der SIA wurde am Standort Vohren bei Beckum in Westfalen mit NaCl durchgeführt. Dazu wurden zunächst auf einer Weide an 12 Stellen jeweils 2 SIA in 80 cm Tiefe installiert. Danach wurden $0,48 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ NaCl in 15 l Wasser gelöst an 6 dieser Messstellen appliziert. Sechs Messstellen

blieben unbeaufschlagt (Kontrolle). Nach 12 Monaten wurde der Boden über allen SIA volumenbezogen mit Stechzylindern beprobt. In diesen Proben wurden die Restgehalte an NaCl bestimmt. Desgleichen wurden die Natrium- und Chlorid-Gehalte in den SIA, also die erfasste ausgewaschene Menge, gemessen.

Die Tiefenprofile der Tracer im Boden (Abbildung 3-1) zeigen, dass das Natrium-Maximum ein Jahr nach der Ausbringung immer noch in den ersten 20 cm zu finden ist, während Chlorid als kaum retardiertes Anion das Konzentrationsmaximum in 40 – 60 cm Tiefe aufweist. Von der Anfangsmenge Tracer waren noch (nach Abzug der Hintergrundwerte der Kontrolle) 122 g*m⁻² (64 %) Natrium und 94 g*m⁻² (32%) Chlorid im Boden oberhalb der SIA verblieben.

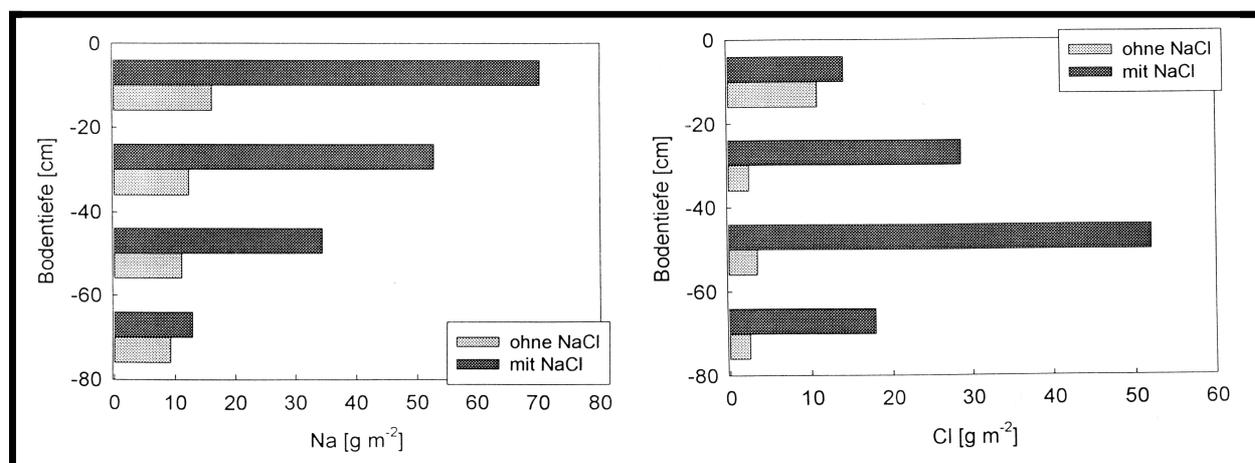


Abbildung 3-1: Natrium- (links) und Chlorid- (rechts) Tiefenprofile der Vorräte über den SIA ein Jahr nach Tracerapplikation (Versuchsstandort Beckum).

Entzüge von bis 60 g*m⁻² Natrium und 30 g*m⁻² Chlorid durch die Pflanzen vorausgesetzt, müssten die Messsysteme also 8 g*m⁻² Natrium und 166 g*m⁻² Chlorid sorbiert haben. Gefunden wurden 11 g*m⁻² Natrium und 152 g*m⁻² Chlorid, was einer Wiederfindung von 138 % (Natrium) bzw. 92 % (Chlorid) unter

Berücksichtigung der geschätzten Entzüge durch Pflanzen und 16 % (Natrium) bzw. 78 % (Chlorid) ohne deren Berücksichtigung entspricht. Es kann also von einer zufrieden stellenden Wiederfindung der Methode unter Feldbedingungen in diesem Versuch gesprochen werden.

Der Variationskoeffizient der Messungen ist jedoch $> 100 \%$, was für Analysemethoden inakzeptabel wäre. Hier hingegen wurde meines Erachtens keine ‚unsaubere Methode‘ entwickelt, sondern hochvariable Transportverhältnisse +/- korrekt abgebildet zu haben. Wie sich aus der Einführung ergibt, wird bei einem kleinen beprobten Fließquerschnitt nur eine ebenfalls kleine, großflächig betrachtet ‚unwahrscheinliche‘ Realisation des darüber liegenden Fließfeldes beprobt, so dass nur eine Vielzahl von Beprobungsstellen zu einem vernünftigen Mittelwert führt. Solche Fließfeldvariationen auf engstem Raum sind gut bekannt (Elabd, Jury *et al.* 1986; Scanlon and Goldsmith 1997).

3.4.2 Tracerversuch auf verschiedenen Waldstandorten

Ein weiterer Tracertest (Lang and Kaupenjohann 2004) mit NaCl auf Waldstandorten, bei denen die SIA zur Bestimmung der Schwermetall-Flüsse aus der organischen Auflage verwendet wurden, lieferte an 4 Standorten in Baden-Württemberg für Chlorid Wiederfindungen von 57, 98, 102 und 120 %. Bei diesen Versuchen bestand darüber hinaus die Möglichkeit, auf 6 Waldstandorten in Bayern die Auswaschung von S, K und N direkt mit aus Humuslysimeterversuchen der Forstlichen Untersuchungsanstalten berechneten Daten zu vergleichen. Es zeigt sich eine hochsignifikante Korrelation ($p < 0,01$), die mit einer Steigung von 0,82 nahe an der 1:1 - Ausgleichsgeraden bei völliger Übereinstimmung liegt. Bei diesen Versuchen liegt der Variationskoeffizient bei ca. 20 %, was an der sehr geringen Einbautiefe

(zwischen 3 und 11 cm) liegen dürfte. Auch hier folgern die Autoren, dass die Methode geeignet ist, die Stoffflüsse gut zu erfassen.

3.4.3 Tracerversuch Moor

Abbildung 3-2 zeigt die Chloridverteilung in einem stark zersetzten Niedermoorortf ein Jahr nach Ausbringung von 250 g Chlorid auf jeweils einem Quadratmeter über jedem SIA. Der Puls des Tracers hat zu diesem Zeitpunkt die Messtiefe der SIA (30-40 cm) zu einem großen Teil durchschritten. In den oberen 30 cm des Bodens finden sich nur noch 24 g m⁻² (Std-Abw. 6 g m⁻²) des applizierten Chlorids. Die „Soll-Nettosickerung“ beträgt somit 226 g Cl m⁻².

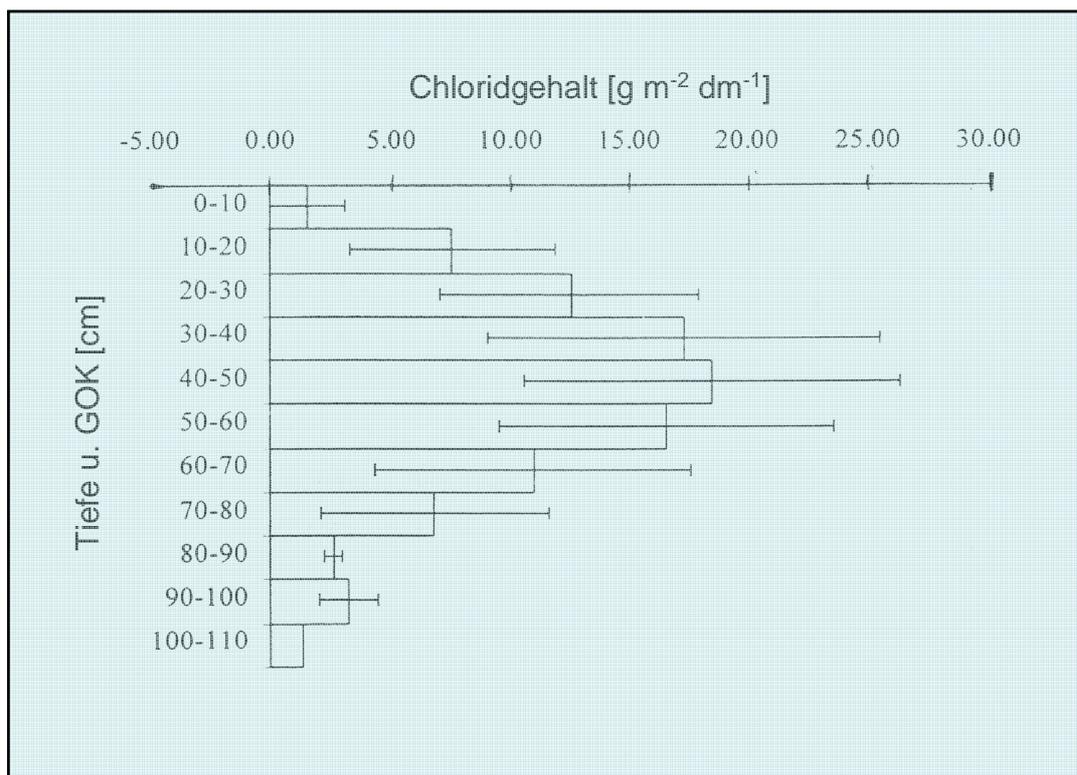


Abbildung 3-2: Chlorid-Tiefenprofil der Vorräte über den SIA ein Jahr nach Tracerapplikation (Mittelwerte und Standardabweichungen aus vier Wiederholungen; Versuchsstandort Niedermoor Gütersloh).

Die SIA erfassten einen Nettofluss von 129 g Cl m^{-2} (Std-Abw. 13 g m^{-2}). Dies entspricht einer Sammeleffizienz von 57 %. Bezieht man in die Bilanz einen berechneten Export von Chlorid durch Pflanzenaufnahme und den Gehalt von Chlorid in der Biomasse auf der Messfläche ein, so verbessert sich die Sammeleffizienz aufgrund der verminderten Soll-Nettosickerung geringfügig auf 60 - 65 %.

Integriert man die in Abbildung 3-2 (Chlorid-Tiefenprofil) dargestellte Chloridverteilung, so finden sich von den ausgebrachten $250 \text{ g Chlorid m}^{-2}$ nur noch 93 g m^{-2} (37 %) im Profil wieder. Da der Verlust größerer Chloridmengen durch Pflanzenaufnahme und lateralen Transport ausgeschlossen werden kann, kann ein großer Teil des Chlorid durch einen schnellen Transport an einem Großteil der Bodenmatrix vorbei in Tiefen größer 110 cm u. GOF transportiert oder im stehenden Wasser umverteilt worden sein. Nur zwei Monate nach Ausbringung des Tracers waren bereits 70 g Chlorid tiefer als 110 cm verlagert worden, was ebenfalls für einen schnellen Transport durch bevorzugte Fließwege spricht.

Es kann in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass die Leitfähigkeitsfunktion der sandgefüllten SIA sich stark von der des umgebenden Niedermoortorfs unterscheidet. Deshalb messen die SIA den Matrixfluss wahrscheinlich nicht korrekt. Ähnlich einem frei dränenden Lysimeter erfassen die SIA vermutlich vor allem den Makroporenfluss, der nach den vorliegenden Ergebnissen einen großen Anteil des Gesamtflusses ausmachen kann. Ein Teil des Tracers könnte ebenfalls durch laterale Diffusion über eine größere Fläche verteilt worden sein.

Die Ergebnisse aller vorgestellten Tracerversuche sind in Abbildung 3-3 zusammengefasst. Sie zeigen ergänzend zu den systematischen Versuchen in

Kap. 2, dass mit Ausnahme des Niedermoores recht gute Wiederfindungen erzielt wurden.

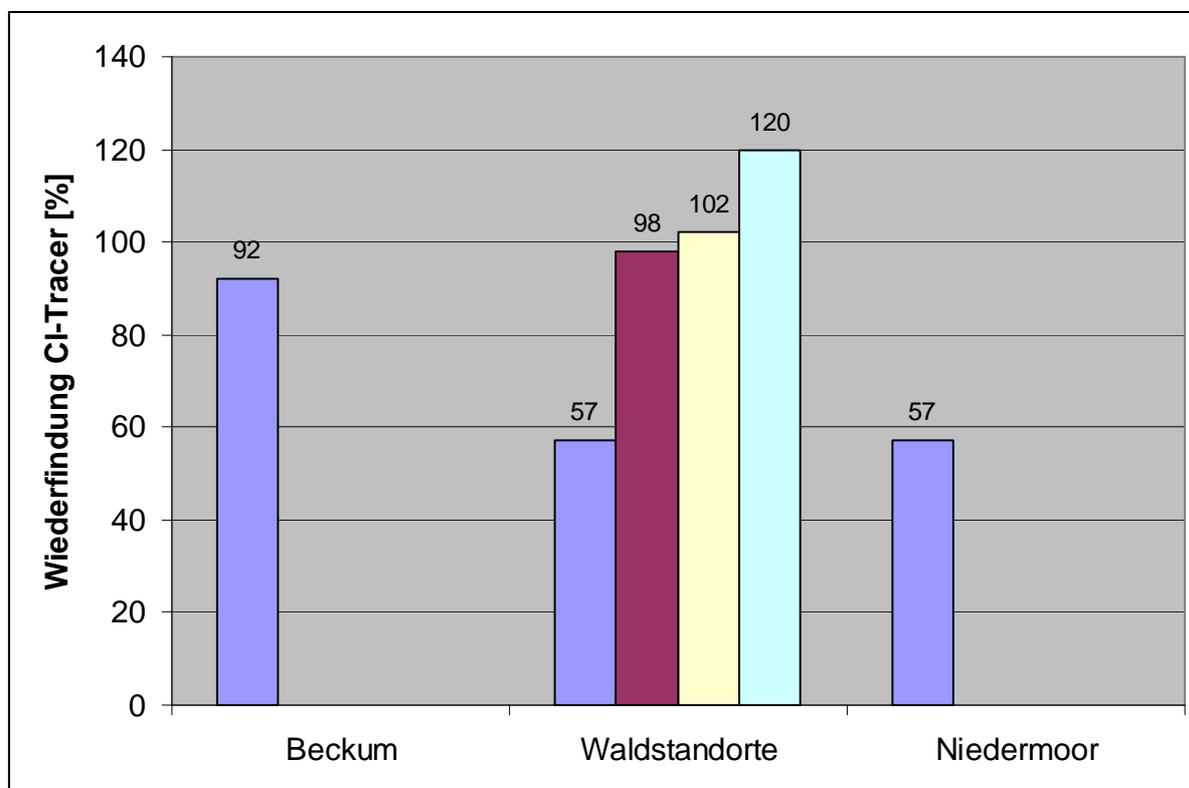


Abbildung 3-3: Zusammenfassung der Chlorid-Tracerversuche von Kaupenjohann in Beckum (unveröffentlicht), (Lang and Kaupenjohann 2004) auf vier Waldstandorten in Baden-Württemberg und Siemens (unveröffentlicht) in einem Niedermoor bei Gütersloh.

3.4.4 Farbtracerversuche

Ein qualitatives Argument dafür, dass SIA die präferenziellen und Makroporenflüsse erfassen, sind Farbtracerversuche auf dem Versuchsgut Kleinhohenheim auf lehmiger Parabraunerde und für eine Exkursion im Rahmen der DBG-Tagung 1997 in Konstanz auf einem Pelosol. Die Methode ist in Kap. 2 beschrieben. Dabei wurde nach gleichmäßiger Aufbringung eines Farbtracers über einer Fläche mit eingebauten Boxen ein Starkregen mit 30 mm Niederschlag simuliert. Kurz darauf wurden horizontale und vertikale Profile angelegt.

Diese zeigten, dass der Tracer nach den ersten cm nur noch auf max. 20 % der Fläche verteilt war. Vertikal hatte er aber mehr als 1,40 m zurückgelegt. Wo Fließbahnen des Tracers auf die Messsysteme trafen, war die vollständige Aufnahme der Farbe in die Box sichtbar.

Dieses „pulse splitting“ – ein Teil der Farbe bleibt homogen nahe der Oberfläche verteilt, ein anderer wird schnell und weit transportiert – lässt sich nicht nur an sorbierendem Farbtracer, sondern auch bei konservativen Tracern finden: In einem Parabraunerde-Pseudogley wurde eine Auswaschung von Chlorid in große Bodentiefen nach geringer kumulativer Infiltration gefunden (Roth, Jury *et al.* 1991). Die Wiederfindung des applizierten Chlorids im Profil betrug hier nur 42 %. Die Autoren erklärten das beobachtete Transportverhalten mit dem Einsetzen von Makroporenfluss oberhalb einer bestimmten Infiltrationsrate. Dieser Fluss transportiert den Teil des Tracers, der sich in den Makroporen oder in ihrer unmittelbaren Nähe befindet, schnell aus dem Tiefenbereich des Hauptpulses in große Bodentiefen („pulse splitting“). Kommt der Fluss in den Makroporen zum Erliegen, werden die durch preferential flow durchspülten Zonen des Bodens diffusiv wieder mit Chlorid angereichert. Es kommt so zu der beobachteten Abreicherung des Hauptpulses.

3.5 Anwendungsbeispiele

3.5.1 Nährstoffbilanzierung landwirtschaftlicher Flächen in Nordvietnam

Im Rahmen der Vorbereitung einer längeren Kooperation zur Entwicklung einer nachhaltigen Landwirtschaft in den bergigen Regionen Nordvietnams wurden die SIA als mögliche Methode zur Bilanzierung der Auswaschungsverluste an Calcium, Magnesium und Kalium getestet (unveröffentlicht). Parallel wurden Wick Sampler (Brandi-Dohrn, Dick *et al.* 1996a), bei denen eine zeitliche Auflösung der

Auswaschung sowie die Erfassung der Sickerwassermengen möglich ist, eingesetzt. Ein Tracertest misslang aufgrund von oberflächlicher Abspülung des Tracers. Ein Vergleich der aus der klimatischen Wasserbilanz mit einem einfachen Wasserhaushaltsmodell berechneten Sickerwassermenge mit der in 12 Wicksamplern gemessenen zeigt eine mittlere Abweichung von 10 %. Daraus darf geschlossen werden, dass diese Methode im großen und ganzen funktioniert hat.

Die Gesamtauswaschungen der Nährelemente Calcium und Magnesium waren bei beiden Messmethoden mit etwa $100 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ vergleichbar. Die Auswaschung erfolgte dabei zum großen Teil innerhalb weniger Tage nach den ersten großen Niederschlägen der einsetzenden Monsunregen. Daraus konnte geschlossen werden, dass erheblicher Optimierungsbedarf beim Einsatzzeitpunkt der Mineraldünger besteht.

3.5.2 Grundwassergefährdung durch Nitrat im Mainbecken

Die zunehmende Nitratbelastung des als Trinkwasser genutzten Grundwassers in Lockergesteinen wie z.B. auf den Niederterrassen des Mains stellt die Wasserwerke vor Probleme. Ein Lösungsansatz ist die Vorsorge in Zusammenarbeit mit der Landwirtschaft, die zumindest in Teilgebieten der Hauptverursacher der N-Belastung ist. Problematisch war bis jetzt die Kontrolle von Auflagen in Wasserschutzgebieten und die Überprüfung der Wirksamkeit einzelner Maßnahmen wie reduzierter N-Düngung, Entzug durch Zwischenfrucht, anderer Düngzeitpunkte oder Applikationstechniken.

Um gemeinsam eine freiwillige Strategie zur Reduzierung der Nitratfrachten zu entwickeln, wurde in einer Kooperation von Landwirtschaft, Wasserwerk und Bodenkundlern ein Konzept zur kontinuierlichen Verbesserung ausgearbeitet. Dabei werden mit den SIA zunächst die Hauptnutzungen (Roggen, Spargel, Brache, Wald

als Kontrollfläche) im Untersuchungsgebiet mit je 10 Messsystemen pro Variante auf ihren Beitrag zu den Nitratreinträgen untersucht, um dann bei den wesentlichen Emittenten mit veränderten Kulturmaßnahmen Verbesserungen zu erzielen. Ob die gewünschten Effekte auch eintreten, kann dann mit geringem Aufwand wieder mit den SIA überprüft werden.

Erste Ergebnisse der Nitratausträge (Abbildung 3-4) im regenreichen Winterhalbjahr November 1998 bis April 1999 zeigten, dass auch an einem von drei als eher unproblematisch angesehenen Roggenstandorten Austräge von im Mittel $80 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ erreicht wurden. Die Spargelmessstellen hatten vergleichsweise geringe Austräge von im Schnitt $8 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, was allerdings am ebenfalls regenreichen Herbst und dem weiter zurückliegenden letzten Düngetermin liegen dürfte. Hier hatte die Auswaschung wohl zuvor stattgefunden. Der Wald und die Brache hatten erwartungsgemäß die geringste Auswaschung mit $2 - 4 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$.

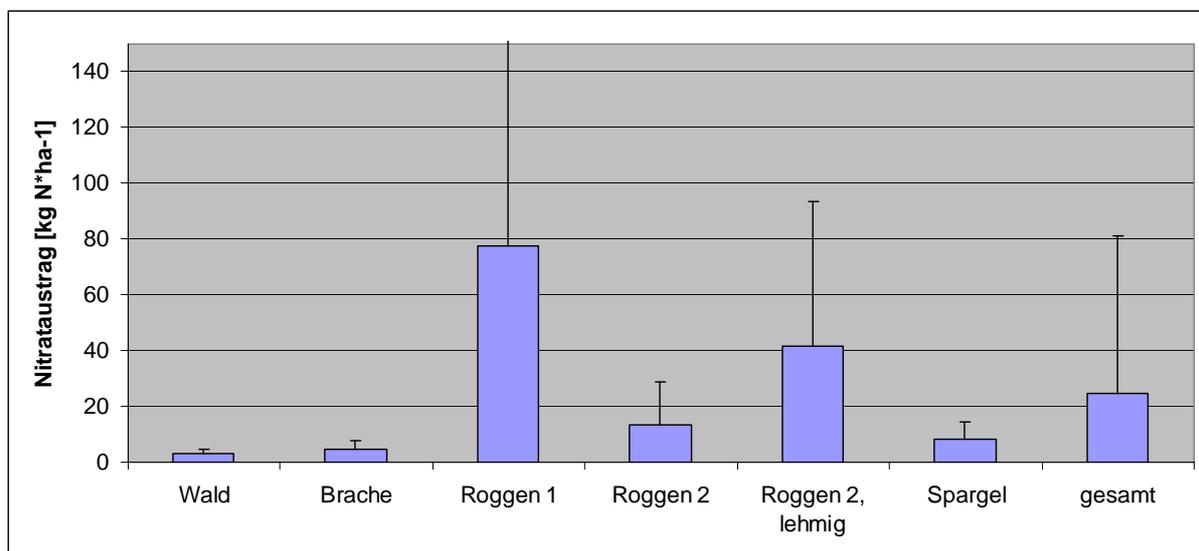


Abbildung 3-4: Flächenausträge von Nitrat in den Versuchsgliedern (Mittelwerte aus zehn Wiederholungen mit Standardabweichung; Versuchsstandort Mainterrasse)

Die Variationskoeffizienten waren auch in diesen Versuchen sehr hoch und lagen je nach Variante zwischen 60 und 150 %. Dabei liegen relativ viele Messwerte mit

Abweichungen im Bereich bis 20 % unter dem Mittelwert und einige Extremwerte mit teils 10facher Menge Nitrat darüber. Da die bisherige Validierung der Methode eine Sammeleffizienz im Bereich von 60 bis >100 % erwarten lässt, sollten diese Extremwerte ernst genommen und als Hot Spots der räumlichen Variabilität mit einem überdurchschnittlichen Anteil am Flächenaustrag gedeutet werden. Insgesamt konnte festgestellt werden, dass sich alle Varianten im betrachteten Zeitraum als unproblematisch erwiesen, weil die mit dem aus Klimadaten geschätzten Sickerwasser verlagerten Konzentrationen ohne Berücksichtigung von Nitratsenken wie z.B. Denitrifikation nicht über 20 mg Nitrat-N*l⁻¹ pro Variante hinausgingen.

3.5.3 Weitere Anwendungsgebiete der Methode

Teils nur am Rande von uns betreute, teils laufende Projekte ohne erste Ergebnisse befassen sich mit Düngeneffizienz verschiedener Düngerformulierungen, Schwermetallmobilität nach Kompostausbringung in Gaza, Mobilität von Zinnorganika nach Klärschlammausbringung, Kontrolle der Auswaschung bei Mobilisierung von Schwermetallen zur Phytosanierung.

3.6 Zusammenfassende Diskussion

Die SIA Methode erzielt mit Wiederfindungen zwischen 60% und > 100% in den bisherigen Langzeittracerversuchen unter natürlichen Bedingungen ähnliche oder bessere Ergebnisse als die anderen vorgestellten Verfahren. Die Sammeleffizienz der SIA liegt über der frei dränender Pfannenlysimeter (< 10% (Russell and Ewel 1985) bzw. 50% (Jemison and Fox 1992)). Sowohl die Saugkerzen als auch die Nmin-Methode sollten wegen des erheblich höheren Aufwandes und verschiedener methodischer Probleme (Accinelli, Screpanti *et al.* 2002; Abbasi, Shah *et al.* 2003; Accinelli, Koskinen *et al.* 2005) nicht zur Bilanzierung von saisonalen Stoffausträgern

eingesetzt werden. Sie sollten aber sicherlich weiterhin in ihren bekannten Kernanwendungen – Gewinnung von naturnaher Bodenlösung, kurz- und mittelfristige Versuche mit kontinuierlicher Beprobung bzw. Düngeberatung – eingesetzt werden.

Die SIA erreichen nicht die Genauigkeit wesentlich aufwändigerer Methoden wie Sauganlagen mit gesteuertem Unterdruck (Olson, Kanwar *et al.* 1997; Amlinger, Gotz *et al.* 2003) oder geschlossenen Großlysimetern. Diese Methoden sind aber wegen des finanziellen und zeitlichen Aufwands weit davon entfernt, für Monitoring-Aufgaben eingesetzt zu werden.

Die Untersuchungen belegen, dass die SIA nicht nur arbeitstechnische Vorteile bieten, sondern auch einen Teil der methodischen Lücken bei Freilandversuchen schließen können. Dies wird durch die unterschiedlichen vorgestellten Projekte unterstrichen.

Fraglich ist jedoch weiterhin, warum die Methode trotz Unterschieden in der hydraulischen Leitfähigkeit auf sehr unterschiedlichen Standorten angewandt werden kann. Die mögliche Erklärung ist, dass die schnellen Flüsse auf den allermeisten Standorten einen Großteil der Stofffrachten, eben häufig > 60%, bewegen. Deshalb sollte die Methode besonders gut funktionieren, wenn

- die Böden wechselfeucht wie im deutschen Sommer sind. In trockenen Zeiten bilden sich Sekundärstrukturen wie Trockenrisse in bindigen Böden oder Benetzungswiderstände in stark humosen oder sandigen Böden. Bei Wiederbefeuchtung durch Starkregen wie bei Sommergewittern infiltrieren bei beiden Varianten die Stoffe mit dem Wasser zunächst nur in kleinen Bereichen des Bodens, den präferentiellen Fließwegen, wo die Leitfähigkeit

schon früh sehr hoch ist. Enden diese isolierten Fließbahnen auf den Messsystemen, werden die Stoffe komplett und korrekt extrahiert.

- die Böden dauerfeucht bis nass wie im deutschen Winter sind, und die Bodenwasserbewegung im Wesentlichen durch Gravitation über schnell dränende Fließwege erfolgt, die in der Nähe der Box einen relativ geringen Austausch mit langsam dränenden Fließregionen aufweisen.
- die Böden sehr gut strukturiert sind wie in reich mit Regenwürmern belebten oder stark durchwurzelten Flächen. Auch hier kann vermutet werden, dass ein Großteil der Infiltration im Jahresverlauf durch diese großen Strukturen erfolgt und damit erfolgreich von den Messsystemen beprobt wird.

Dagegen sollte die Methode nicht so gut funktionieren

- in Böden mit überwiegendem Matrixfluss und hohem Austausch zwischen den Fließregionen, v.a. bei höheren Tensionen, weil hier die Differenz der Leitfähigkeiten voll zum Tragen kommt.
- in sehr heterogenen Böden mit einem geringen Anteil an Fläche, der für den Großteil des Stoffaustrags entscheidend ist. Hier müsste die Wiederholungsanzahl für eine flächenrepräsentative Aussage zu hoch gesetzt werden.
- bei Emissionen aus unbekanntem Punktquellen, z.B. unerkannte Altlasten.

Für den Einsatz auf andersartigen Substraten sollte jeweils eine Validierung mit Tracerversuchen erfolgen.

3.7 Schlussfolgerungen

Die SIA Methode kann mit geringem Aufwand und akzeptabler Genauigkeit eingesetzt werden, um die Flüsse von sehr unterschiedlichen Stoffgruppen flächenbezogen zu quantifizieren. Die hohe räumliche Variabilität muss mit einer entsprechend großen Anzahl Wiederholungen (ab 10) pro „homogener“ Fläche abgedeckt werden. Hot Spots starken Austrags treiben in allen Experimenten in Mineralböden die Mittelwerte erheblich nach oben. Sie als Artefakte oder Ausreißer zu eliminieren, scheint auf dem Hintergrund der teils parallel gelaufenen Tracerversuche nicht gerechtfertigt.

Die gefundenen Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung bevorzugter Fließwege für den Stofftransport in Böden. Der flächenrepräsentativen Erfassung solcher „Hot Spots“ sollte daher mehr Beachtung geschenkt werden. Die Anwendung der SIA Methode liefert dazu und zur Charakterisierung des Stofftransports unter natürlichen Bedingungen eine wichtige Datengrundlage, wenn sie auf den unterschiedlichen Substraten validiert wurde.

Literatur

Anonymous (1992). Bodennutzung in Wasserschutz- und Schongebieten, AG der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft: 32.

Abbasi, M. K., Z. Shah and W. A. Adams (2003). "Effect of the nitrification inhibitor nitrapyrin on the fate of nitrogen applied to a soil incubated under laboratory conditions." Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde **166**(4): 513-518

Accinelli, C., W. C. Koskinen, J. D. Seebinger, A. Vicari and M. J. Sadowsky (2005). "Effects of incorporated corn residues on glyphosate mineralization and sorption in soil." Journal of Agricultural and Food Chemistry **53**(10): 4110-4117.

Accinelli, C., C. Screpanti, G. Dinelli and A. Vicari (2002). "Short-time effects of pure and formulated herbicides on soil microbial activity and biomass." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **82**(8-9): 519-527.

Amlinger, F., B. Gotz, P. Dreher, J. Geszti and C. Weissteiner (2003). "Nitrogen in biowaste and yard waste compost: dynamics of mobilisation and availability - a review." European Journal of Soil Biology **39**(3): 107-116.

Bischoff, W.-A. and M. Kaupenjohann (1998). "Passivsammler als neue Methode zur in situ Bestimmung von Pestizidversickerung." Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz Sonderheft XVI: 779-786.

Boll, J., J. Selker and B. M. Nijssen (1991). Water quality sampling under preferential flow conditions. Int. Symposium on lysimetry, American Society of Civil Engineers.

Bouma, J. and L. W. Dekker (1978). "A case study on infiltration into dry clay soil. I. Morphological Observations." Geoderma **46**: 3-11.

Brandi-Dohrn, F. M., R. P. Dick, M. Hess and J. S. Selker (1996a). "Field evaluation of passive capillary samplers." Soil Sci. Soc. Am. J. **60**: 1705-1713.

Brandi-Dohrn, F. M., R. P. Dick, M. Hess and J. S. Selker (1996b). "Suction cup sampler bias in leaching characterization of an undisturbed field soil." Water Resources Research **32, No. 5**: 1173-1182

Brusseau, M. L. and P. S. C. Rao (1990). "Modeling solute transport in structured soils: A review." Geoderma **46**: 169-192.

Dekker, L. W. and C. J. Ritsema (1995). "Fingerlike wetting patterns in two water repellent loam soils." J. Environ. Qual. **24**(2): 324-333.

Dominguez, J., P. J. Bohlen and R. W. Parmelee (2004). "Earthworms increase nitrogen leaching to greater soil depths in row crop agroecosystems." Ecosystems **7**(6): 672-685.

Elabd, H., W. A. Jury and M. M. Cliath (1986). "Spatial variability of pesticide adsorption parameters." Environ. Sci. Technol. **20**: 256-260.

- Gießl, H. (1998). Über das Vorkommen ausgewählter Pflanzenschutzmittel in Wasser unter besonderer Berücksichtigung des Grundwassers. Institut für Phytomedizin. Stuttgart, Hohenheim: 153.
- Gölz-Huwe, H., W. Simon, B. Huwe and R. R. van der Ploeg (1989). "Zum jahreszeitlichen Nitratgehalt und zur Nitrat Auswaschung von landwirtschaftlich genutzten Böden in Baden-Württemberg." Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde **152**: 273-280.
- Hart, G. L. and B. Lowery (1996). "Partitioned flow domains of three Wisconsin soils." Soil Sci. Soc. Am. J. **60**: 1686-1696.
- Henscheid, S. and H. Zepp (1995). "Bodennutzung und Nitrat-Stickstoff in der Dränzone von Lößdecken der südlichen niederrheinischen Bucht." Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde **158**: 157-164.
- Hill, D. E. and J.-Y. Parlange (1972). "Wetting front instability in layered soils." Soil Sci. Soc. Am. J. **36**: 697-702.
- Jemison, J. M. and R. H. Fox (1992). "Estimation of zero tension pan lysimeter collection efficiency." Soil Science **154**: 85-94.
- Knoblauch, S. (1996). "Wasser- und Stofftransport über präferentielle Fließbahnen in Böden - eine Literaturübersicht." Wasserwirtschaft **86**: 598-602.
- Lang, F. and M. Kaupenjohann (2004). "Trace element release from forest floor can be monitored by ion exchange resin tubes." J. Plant Nutr. Soil Sci. **Submitted**.
- Li, Z. M., E. O. Skogley and A. H. Ferguson (1993). "Resin adsorption for describing bromide transport in soil under continuous or intermittent unsaturated water flow." J. Environ. Qual. **22**: 715-722.
- Marques, R. J., D. Ranger, B. Gelhaye and e. al. (1996). "Comparison of chemical composition of soil solutions collected by zero tension plate lysimeters with those from ceramic cup lysimeters in a forest soil." European Journal of Soil Science **47**: 407-417.
- Olson, D. I., R. S. Kanwar and J. H. Bischoff (1997). "Construction and testing of a facility for measuring water and agrochemical transport through the vadose zone." Transactions of the Asae **40**(4): 961-969.
- Roth, K., W. A. Jury, H. Flübler and W. Attinger (1991). "Transport of chloride through an unsaturated field soil." Water Resources Research **27**(10): 2533-2541.
- Russell, A. E. and J. J. Ewel (1985). "Leaching from a tropical Andept during big Storms. A comparison between three methods." Soil Science **105**(2): 181-189.
- Scanlon, B. R. and R. S. Goldsmith (1997). "Field study of spatial variability in unsaturated flow beneath and adjacent to playas." Water Resources Research **33**: 2239-2252.

Scotter, D. R. (1978). "Preferential solute movement through larger soil voids I. Some computations using simple theory." Australian Journal of Soil Research **16**: 257-267.

Selker, J., P. LeClerq, J.-Y. Parlange and T. Steenhuis (1992). "Fingered Flow in two Dimensions: 1. Measurement of matric potential." Water Resources Research **28**: 2513-2521.

Selker, J., J.-Y. Parlange and T. Steenhuis (1992). "Fingered flow in two dimensions II. Predicted finger moisture profile." Water Resources Research **28**: 2523-2528.

Skogley, E. O. (1992). "The universal bioavailability environment/soiltest: Unibest." Communications in Soil Science and Plant Analysis **23**: 2225-2246.

Skogley, E. O. D., A.; (1996). "Synthetic ion-exchange resins: Soil and environmental studies." J. Environ. Qual. **25**: 13-24.

Stagnitti, F., J.-Y. Parlange and T. Steenhuis (1995). "Transport of moisture and solutes in the unsaturated zone by preferential flow." Environmental Hydrology: 193-224.

van Grinsven, J. M., H. W. G. Booltink, N. Dirksen and e. al. (1988). "Automated in situ measurement of unsaturated soil water flux." Soil Sci. Soc. Am. J. **52**: 1215-1218.

Wyland, L. J. and L. E. Jackson (1993). "Evaluating Nitrate Recovery by Ion Exchange Resin Bags." Soil Sci. Soc. Am. J. **57**: 1208-1211.

4 Applications of the SIA-Method: Variability of Mass Fluxes under Field Conditions and Summary of Nitrate Losses under different Land Uses.

4.1 Introduction

The heterogeneity of mass fluxes in the soil is a very well known phenomenon (Beven and German 1982; Jury and Flüher 1992; Netto 1999) and preferential flow has been shown to be important especially in agricultural fields (Williams, Dowd *et al.* 2003) and regardless of soil structure and texture (Wang, Wu *et al.* 2003).

The problem of mass flux heterogeneity has been approached from three sides. Undisturbed or disturbed soil columns have been used in the laboratory to measure breakthrough curves of different tracers and water with high time and space resolutions (Zurmühl, Durner *et al.* 1991; Saxena, Jarvis *et al.* 1994; Chendorain and Ghodrati 1999). Lysimeters, suction cups, TDR, tensiometers, soil coring and drainages have been used to sample from mass fluxes in the field (see chapters 2, 3). Several theoretical approaches such as probability density functions, convection-dispersion models and models taking into account sorption, biodegradation or two-site two-region models have been used to evaluate the empirical findings (Roth, Jury *et al.* 1991; Jury and Flüher 1992; Lilburne and Webb 2002; Paramasivam, Alva *et al.* 2002; Ren, Ma *et al.* 2003).

Even though heterogeneity is a well known problem, little information exists on its importance and spatial distribution under varying conditions (Onsoy, Harter *et al.* 2005).

It is now widely agreed that a description of mass transport by model or by measurement has to account for the processes matrix flux, preferential flow,

particulate transport, sorption (maybe with varying affinities) and degradation (depending on solute). This may be done explicitly by measuring / modelling these processes directly or implicitly, e.g. by using statistical approaches, 'lumped' variables or effects.

All methods other than soil coring (e.g. Onsoy, Harter et al. 2005) have not been used extensively to gather large sample sizes, which give information about field heterogeneity. But soil cores have mostly been used to measure material properties or state variables like Corg- content, texture, actual water content and more rarely for transport objectives, which require regular sampling. The main drawback of these studies is that no information is available on the time between two samplings and e.g. preferential flows may have passed by unnoticed.

The Self-Integrating Accumulator (SIA)-method has found widespread application in applied field experiments. A set of 3048 data exists for nitrate – losses under field conditions (Bischoff, unpublished). Since the SIA method has been shown to represent the water fluxes under field conditions (Bischoff and Kaupenjohann 2007) adequately, these data may be a valuable source of information on diffuse leaching / mass transport under agricultural fields.

Nitrate movement is a good indicator for water fluxes (Cameron and Wild 1982; Williams, Dowd et al. 2003; Clay, Zheng et al. 2004), because the sorption of anions like nitrate or chloride is generally very limited under temperate region conditions.

Objectives

A large data set (N = 3048) of N-losses is analysed. Typical values and variation for different land uses are shown. A concept is developed to use these nitrate-leaching data to evaluate mass transport in the soil in general. The influence of scale and season on the heterogeneity of mass fluxes in soils is assessed.

4.2 Materials and Methods

4.2.1 General

The data set presented here consists of 3048 nitrate loss measurements made in a period of seven years on 47 different fields with about 120 treatments mainly situated in Germany. Most of the studies were performed on private farmers fields under their practical management conditions. The available field information is often very limited. Therefore, the analysis in this paper will be limited to aspects, which do not need assumptions with regard to field properties. Also, the fields may have different measurement replications and / or sampling periods. In general, though, there were 10 replicate nitrate measurements per treatment or field. Treatments included soil management, fertilizers, pesticide application, plant species and others, all of which will not be used as relevant information in this paper, but had to be considered in the choice of data sets included in this analysis.

4.2.2 Sites

The location of the field sites and their regional attribution can be seen in Figure 4-1:

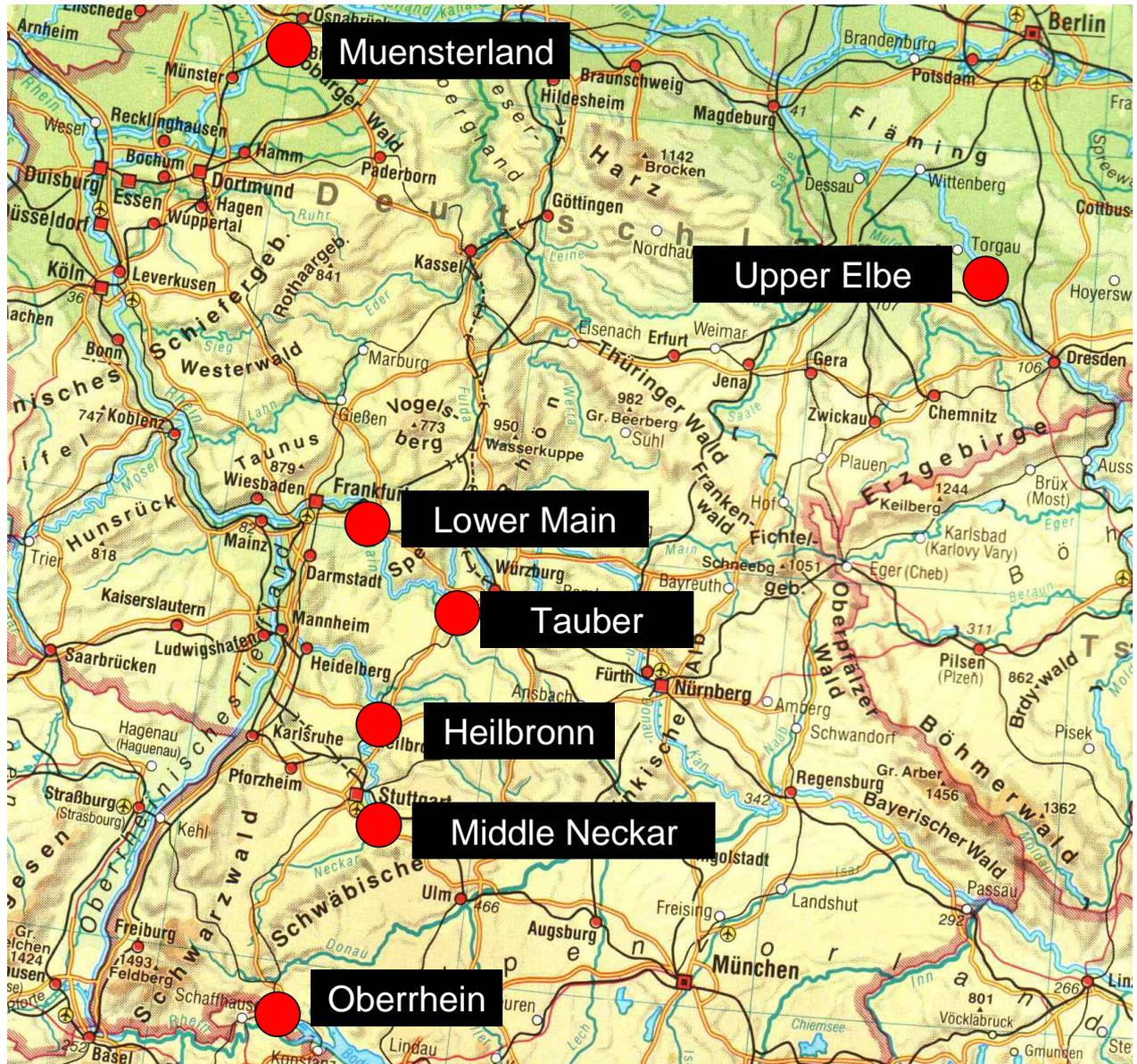


Figure 4-1: Location of the regions with at least three independent fields

SIA have been installed in 47 fields with at least 10 replicates. 44 of 47 fields have been attributed to 7 regions, each containing at least 3 separate fields. The other three fields (two fields near Bern, Switzerland, one close to Karlsruhe) were included in all other scale analyses.

4.2.3 Measurements

The SIA method has been described in more detail in chapters 2 and 3. The SIA were mostly installed in 3 profiles containing 3, 4 and 3 replicates or in 2 profiles with 5 replicates each at depths of either 60, 90, or 100 cm. The experimental setup depended on the objectives of the different studies, but the SIA were always below the main root zone of the crops.

In general, the SIA were installed for a six months period (April to September / October to March) and exchanged directly for the consecutive measurements until the end of the studies ranging from six months (2 fields) to 6 years (4 fields) with the bulk of the fields between 2-3 consecutive years (4 – 6 measurement periods).

The October to March period will be regarded as a period, where water flow and leaching occur in a major part of the period. and called 'Winter'.

The April to September period will be regarded as a period, where downward water flow in greater depths does not necessarily occur and cannot be explained by a surplus of the water balance at least in normal and dry years. It will be called 'Summer'.

Slight deviations from these general conditions have occurred in some cases, but the cases have been included, when they were in general agreement with the conditions set up in this section.

The installation and measurement of the nitrate-N fluxes are described in chapter 2.

4.2.4 Nitrate – general flux transfer function

A way had to be found to extract the information of water fluxes from the combined information of water flux and nitrate concentration implicit in the SIA measurement. At the same time, different scales and times had to be made comparable.

Therefore, two variables were generated to derive a general flux transfer function.

One generic variable is the normalized Mass Flux (MF), which is defined as:

$$MF = NL / FM \text{ (eq. 1)}$$

where NL is the Nitrate-N Loss [$\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$] measured by one SIA and FM is the Field Mean of all Nitrate Losses [$\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$] on the same field in the same measurement period.

The second variable is the normalized Absolute Difference (AD) between the Field Mean and the SIA measurement, defined as:

$$AD = ABS (MF - 1) \text{ (eq. 2)} \quad \text{with ABS = absolute value}$$

The first variable is needed for the comparability of all measurements, when the nitrate-N level differences are cut out and only their variability prevails, which represents the variability of water fluxes, as will be discussed below. The second variable is needed to have a measure of heterogeneity with a spread in the means at different subsamples, which can be tested statistically by an analysis of variance.

For both variables, also the \log_{10} written as lg was calculated, because - as the original data – they were supposed not to be distributed normally.

4.2.5 Test for (Log)Normal Distribution

All variables NL, MF, AD and their \log_{10} values were tested for normality and found to be distributed strictly NOT normal. Therefore, parametric statistical analysis is only allowed at $N > 30$ for any subgroup following the central limit theorem. In other cases, non-parametric statistics have to be used.

4.2.6 Statistical design

The nitrate-N losses were analysed for differences in land use (agriculture, grocery, forest) and season. Means, standard deviations and an analysis of variance was

performed. Due to the high replicate N, a parametric “Tukey Honest Significant Difference” post hoc comparison test (Tukey HSD) for samples with unequal N could be performed, but the results are also supported by a “Kruskal-Wallis” rank analysis of Variance, which is not dependent on normal distribution.

The mass flux and heterogeneity variables MF, AD data set was analysed using means, standard deviations (Std. Dev.), coefficients of variation ($CV = \text{Std. Dev.} / \text{Mean}$), “Tukey HSD” and “Kruskal-Wallis” analysis of variance using the “Statistica” software package.

The analysis was applied within the scale categories Total, Region , Field, Profile and the water regime categories Summer and Winter. The largest distances for the different scales between the SIA measurements were > 500 km (total), < 30 km (region), < 500 m (field) and < 1 m (profile).

In addition, correlations between Summer and Winter CV were calculated with linear regression analysis.

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Nitrate losses under different land uses

The summary of the total data set (Figure 4-2) shows that leaching occurs mainly in the period between October – March under German conditions and is strongly dependent on land use. Intensive vegetable production requires high fertilizer inputs for premium quality to be competitive on the German grocery market at the moment. Also, the cultures are harvested selectively in grocery. Plants, which do not meet the market standards, are left on the fields. Harvest efficiency was in the range of 70 % in the studies, but total failures with no harvest occurred. Therefore, grocery accounts for the biggest nitrate-N losses per year with a mean of $120 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, agricultural losses are in the range of $43 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ and forest merely loses about $8 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$.

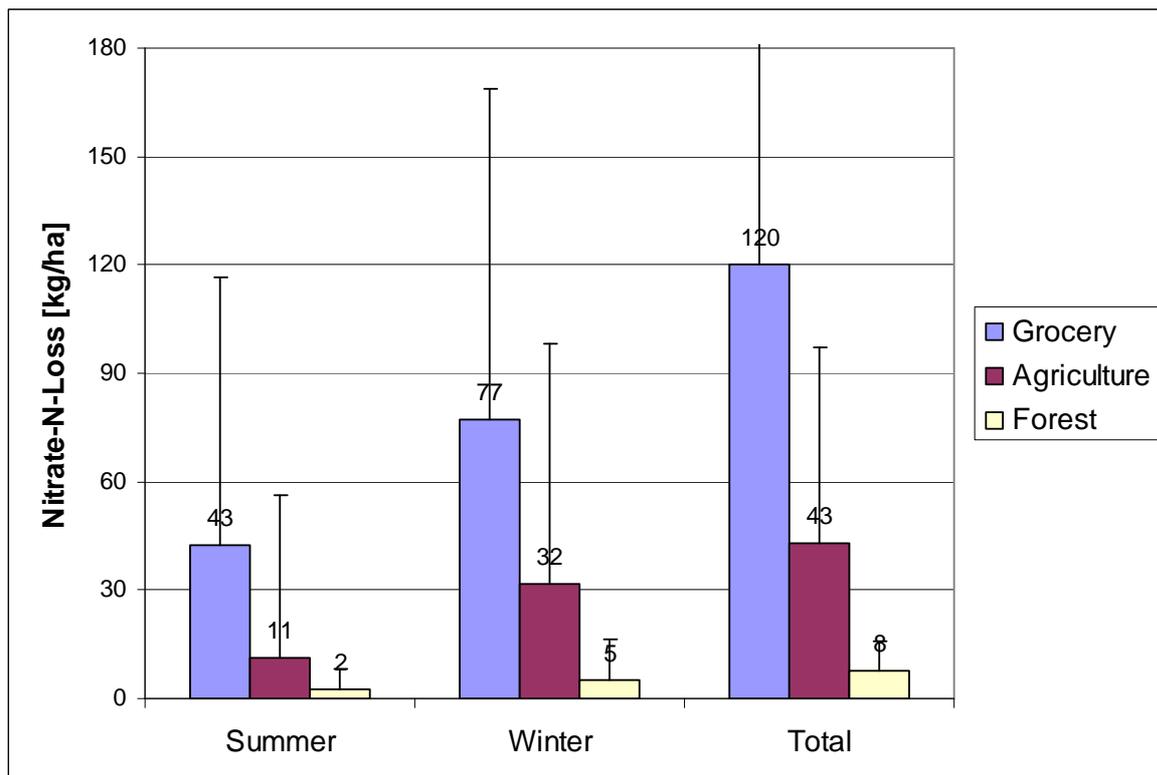


Figure 4-2: Nitrate-N losses [$\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$] under different land uses and their variability. Error bars = Std. Dev.. Total N = 3048.

‘Summer’ leaching, which in our definition may include some leaching in spring accounts for 26 % (Agriculture), 32 % (Forest) and 36 % (Grocery) of the total losses. The higher proportion in grocery can be explained by a higher proportion of irrigation. The variation is large and ranges between a CV of 118 % for Grocery in the winter time and 406 % for agriculture in the summer. Part of the variation can be attributed to management practices and fertilization, but another part will be strongly dependent on leaching- and mineralization- conditions.

4.3.2 Nitrate as a tracer for water fluxes

4.3.2.1 Water flux variability represented by nitrate data: Mathematical derivation and discussion

The amount of Nitrate-N losses $N_{total, SIA}$ [$kg \cdot ha^{-1}$] in one measurement with the SIA method can be seen as:

$$\int_{t1}^{t2} (WA(t) * Nconc.(t)) dt = N_{total, SIA} \quad (\text{eq. 3})$$

, where $WA(t)$ is the water rate leached [$L \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$] and $Nconc.(t)$ is the nitrate-N concentration [$kg \cdot L^{-1}$]. For our objective it is sufficient to extract a variable which is proportional to the integral of WA . It need not be the correct value of WA itself, because every variable proportional to WA by a constant factor contains the same information about the variability in space and time.

It can be assumed that the variability with time of $Nconc.$ can be neglected because of large repetition numbers, which cancel out these effects. In addition, these effects are partly filtered by the normalization procedure: At the field scale periods of high and low Nitrate-N availability are the same for every data point in the same season, because the most important factors management, soil and weather are very similar.

Therefore, under the assumption that the variation of $N_{conc.}(t)$ is extracted in the procedure of normalization, **eq. 3** reduces to:

$$\int_{t1}^{t2} WA_n(t) * dt = WA_n = \frac{k * N_{total,SIA}}{\mu_{Field}(N_{total,SIA})} \quad (\text{eq. 4})$$

,where WA_n is the total water amount [$l \cdot ha^{-1}$] which passed through the n^{th} SIA replicate during the measurement period, μ_{Field} is the mean total N loss [$kg \cdot ha^{-1}$] on that field in that season and k is a proportionality factor [$l \cdot ha^{-1}$].

Nitrate has some properties, which are favourable to use it as a water transport tracer:

It is ubiquitous in (aerobic) agricultural fields. On the field scale, it is rather uniformly released from fertilizers and the organic substance to the soil solution in space, though not in time. Nitrate is a non-sorbing solute, which behaves as a conservative tracer in the absence of biotic uptake or biodegradation. Nitrate has already been used by Williams, Dowd *et al.* (2003) as a tracer in preferential flow path experiments to show spatial variability in a lysimeter study. There was no difference in rates of movement between chloride and nitrate in a comparison study (Cameron and Wild 1982).

In contrast, Clay, Zheng *et al.* (2004) found a difference between bromide and nitrate breakthrough in soil column experiments. This was attributed to immobilization, denitrification or less anion exclusion. Therefore, the difference is due to chemical and not transport dynamics. The concentration levels vary during the year and between years due to plant and soil biological activity, which in turn depend mainly on water content, temperature and growth stage and therefore in a first approximation on the season. Fertilization and soil management are the main

anthropogenic influence factors (Korsaeth, Bakken *et al.* 2003; Zhu, Fox *et al.* 2003; Grigg, Southwick *et al.* 2004; Martin, Aquilina *et al.* 2004).

It is reasonable for this analysis that short term effects like mineralisation and immobilisation phases, which have to be taken into account, if samples are taken intermittently, will not influence the comparability of the results, because these effects are fully covered by the integrative measurement by the SIA over a six month period.

Also, it is reasoned that the nitrate sources humic substance, plant residue and fertilizer are distributed evenly over one field or treatment. Most of the fields have been carefully chosen to compare different treatments on comparable soil adjacent to each other. It adds to the plausibility that small inhomogeneities in the top soil may also be mixed during the passage through the root zone towards the SIA. Therefore, the nitrate source is supposed to be homogeneous with regard to the field scale.

One bias to the data with regard to water fluxes is inherent and can not be extracted with the standardization method. The variation of Nitrate-N source strength is a weighting factor for the water flux at the same time. This may emphasize water fluxes in times of high Nitrate-N availability *during the same measurement period* in the results. It does not influence the comparability between samples from different fields or years, but may be an error within the one standardized field + season data set of 10 replicates. Because of the large overall data set it can be reasoned that these time dependent effects will be negligible for subsamples with high replicate numbers (N), which cover several fields and time periods. This is true for all shown subsamples but the Muenster region, which only covers two seasons in one year.

Therefore, it is concluded that for this data set Nitrate-N can be used as a tracer for integrated mass fluxes with some limitations.

4.3.2.2 Variability calculation results and discussion

The heterogeneity as generalized information can best be represented by the coefficient of variation (CV) at the respective scale and its variability between the subsamples (Table 4-1). The mean CV at the profile scale with distances of 0,1 – 1 m between the SIA is in the range of 62 % (Range: 11 - 186 %, Std.Dev.: 29 %) in winter time and 104 % (Range: 23 – 300 %; Std.Dev.: 52 %) in summer time for all 207 profiles.

Table 4-1: Summary table of heterogeneity expressed as the normalized coefficient of variation (CV [%]) and its corresponding standard deviations (Std.Dev.) with respect to scale (rows) and season (columns).

	CV Winter	CV Summer	Std.Dev. Winter	Std.Dev. Summer	Summer/ Winter
Profile	62%	104%	29%	52%	167%
Field	80%	135%	23%	53%	169%
Region	99%	132%	14%	20%	133%
Total	93%	135%			145%

The heterogeneity increases at the field scale, where CV mean values are 80 % (Range: 41 - 135 %, Std.Dev.: 23 %) in winter time and 135 % (Range: 63 – 317 %; Std.Dev.: 52 %) in summer time for all 47 fields.

Figure 4-3 shows the variation of water fluxes within and between the 7 German regions. The heterogeneity at the regional scale is still higher than at the field scale for the winter period with a mean CV of 99 % (Range: 70 - 114 %, Std. Dev.: 14 %). For the summer the mean CV is more or less the same with 132 % (Range: 103 - 159 %; Std. Dev.: 20 %). But the variation between the CVs of different regions is markedly lower than between different fields or plots.

Significant differences between the regions were found between the Lower Main region with high regional variability (Winter CV: 114) and the Oberrhein, Tauber and Middle Neckar with winter CVs of 97, 96, 70 % respectively by Tukey HSD and Kruskal-Wallis Analysis.

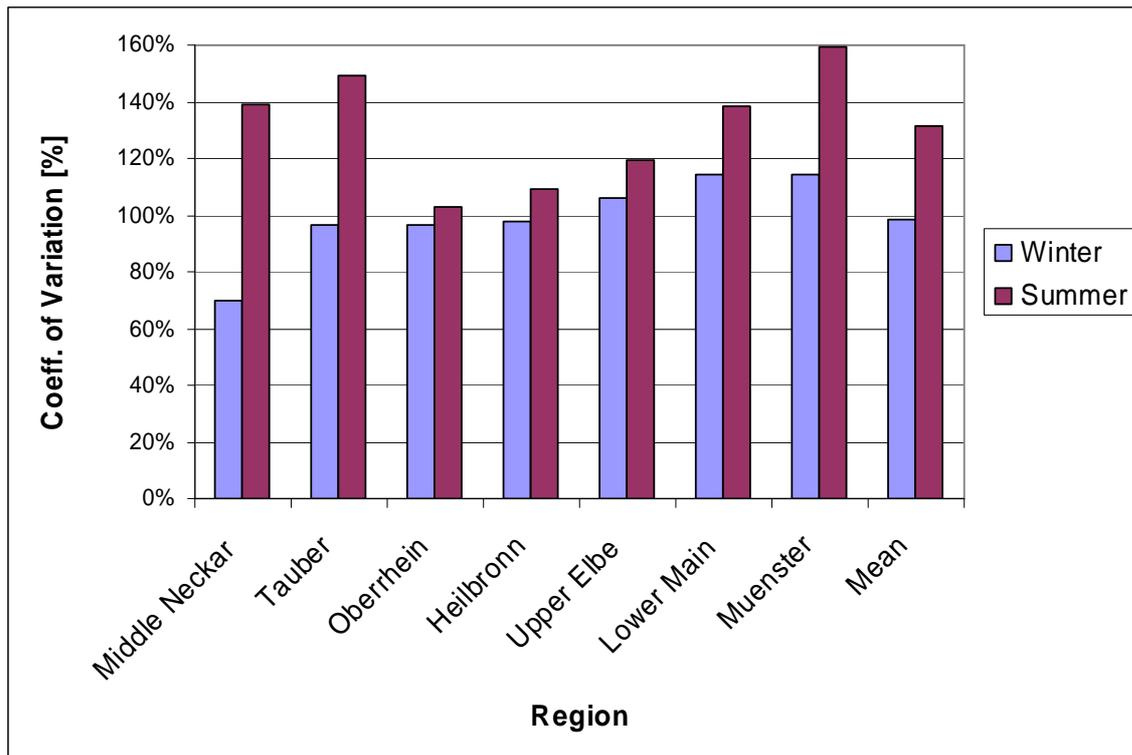


Figure 4-3: Variation of nitrate fluxes within and between the 7 German regions

A graphical summary about the heterogeneity of water fluxes at different scales is given in Figure 4-4 (below). It shows that in the winter months the heterogeneity increases with increasing scale to the level of the region, whereas the variability between subsamples decreases at larger scales. This is to be expected, because the variation should increase with differences in soils and soil management.

The decrease in heterogeneity above the regional scale is due to the inconsistency of data in the statistical analysis. At the regional scale, samples which could not be grouped into one region, had to be excluded from the analysis. This included larger data sets from 3 fields with several years of measurement with CVs between 60 – 70 %, which had to be taken into the total sample, because they were used for analysis at the profile and field scale. Without them, the interregional CV increases to about 100 % and is not significantly different from the regional CV.

4. Variability of Mass Fluxes under Field Conditions and Summary of Nitrate Losses under different Land Uses

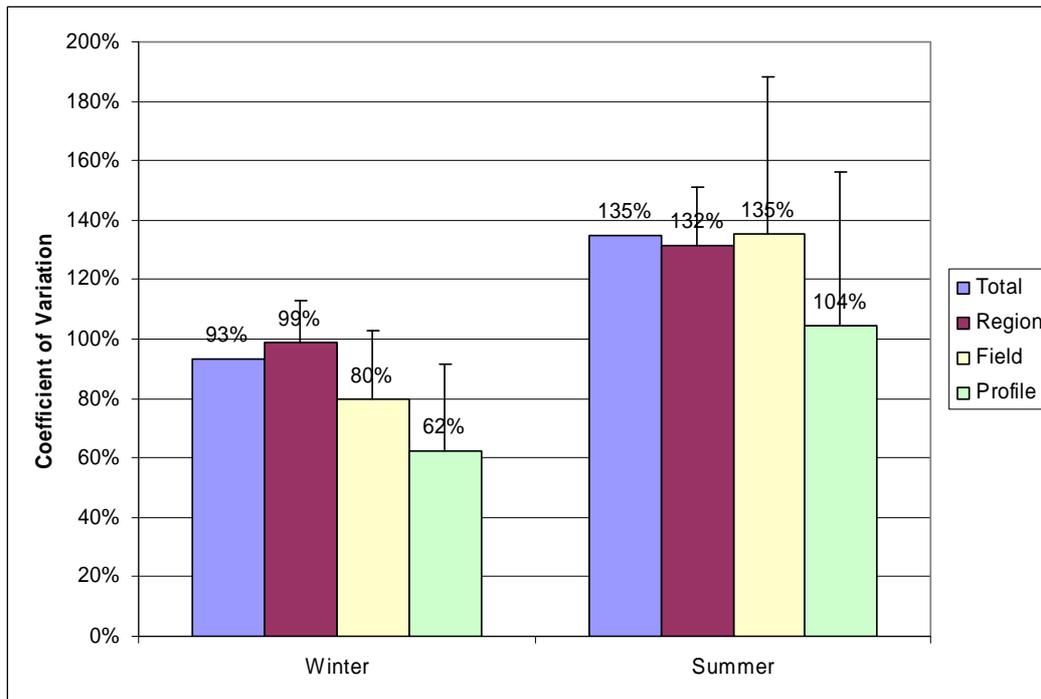


Figure 4-4: Summary about the heterogeneity of water fluxes at different scales. Heterogeneity expressed as coefficient of variation (CV [%]). Error Bars = Standard Deviation

From these results, the extent of variation in water fluxes at every scale is now established.

The summer water flux heterogeneity is always significantly higher than in winter and increases significantly only up to the field scale. The variation between subsamples at the same scale expressed as standard deviations decreases. The heterogeneity of summer fluxes is 30 – 60 % higher than that of winter fluxes.

This increase in heterogeneity during the summer months can be attributed to differences in the flow regime. In winter the soils are normally saturated to field capacity and flow occurs in the whole range of the pores, but is dominated by pores with high hydraulic conductivity.

In summer the soil is typically unsaturated under German conditions and may be very dry. Flow occurs only through very big structures like dry cracks, earthworm holes etc., when heavy rainfall events may exceed the infiltration capacity. An example for

preferential flow has already been evaluated in Chapter 2. The example showed that the variability in summer is not only a function of the secondary structure of the soil, but also of the rainfall distribution and intensity, which contribute to yes/no flow conditions.

To conclude, the main effect for higher variability in the Summer is the intermittent and area restricted or 'hot spot' flow regime.

As a consequence, it seems appropriate that summer measurements need more measurement replications for the same error in the estimate. Assuming a normal distribution, which unfortunately doesn't seem to be the case for mass fluxes in the soil, 10 replicates would be sufficient for an error estimate of 25 % in winter but only 43 % in summer.

This may be acceptable for practical purposes, because the summer losses account only for about 30 % of the total losses in nitrate-N. The proportion of water lost during this period is probably far below this, but the concentrations of nitrate-N are higher in summer.

From these results, the high variation in water fluxes is now established and quantified at different scales. The assumption of homogeneous soil conditions = homogeneous mass fluxes is only valid including a good proportion of chance error. But the extent of the error should be known: From our point of view, these data provide the means to make field heterogeneity something to calculate with. I have given typical values and ranges for several scales relevant to field research. I strongly support the view that results from transport experiments in the field are only valid, if variation due to heterogeneity is accounted for and can be separated from variation due to treatment.

4.3.2.3 Influence of the sample scale

From the discussion about the correct size of a representative elementary volume of soil, which is required to get 'typical' results for 'the whole' homogeneous field, it seems obvious that the catchment / sampling area of the field method may influence the variability of the data. It could be expected that bigger areas may show lower variability. But it could also be argued that there is a lower limit to effective sampling. I suggest that it would be in the range of the 'typical' aggregate size / macropore spacing, because the secondary structure and biopores provide the highest hydraulic conductivities in the soils. Therefore, they are generally speaking responsible for most of the downward mass fluxes.

With regard to our study the question can rest unanswered, because a) the evaluation is valid for everyone using this method and b) most other methods used in the field have catchments / sampling areas of the same dimension. However, it rests to show, if with a given sampling area a few bigger or many smaller samples /devices are better suitable to represent a visually homogeneous field.

4.4 Summarizing remarks and conclusions

The results from the SIA method demonstrated that land use strongly affects Nitrate-N losses under practical conditions. Within similar land uses the spread of Nitrate-N losses is high, so there is a potential for better management practices. The SIA method can be used as an efficiency control to compare management strategies.

A simple mathematical method was derived and discussed to calculate and evaluate field heterogeneity of mass fluxes from integrated Nitrate-N loss measurements. The method seems appropriate to use nitrate as a water flux tracer with some limitations.

The results show a large heterogeneity of water fluxes within the soil. The heterogeneity increases with scale from a mean CV of 60 % within a soil profile to

100 % within and between regions. This means that the Standard Deviation for Mass Fluxes is close to or higher than the measured mean. Many sample replicates are therefore required to get sound results with an acceptable error in the mean estimate.

Seasonal variations influence the variability of fluxes due to the changes in the water flow regime.

This analysis provides good first information for the planning of scientific transport experiments, because it includes heterogeneity due to scale and season on a broad data set under practical field conditions. It can be a reference for the planning of the amount of replications needed for transport experiments at the field scale.

Literature

- Beven, K. and P. German (1982). "Macropores and water flow in soils." Water Resources Research **18**(1311-1325).
- Bischoff, W.-A. and M. Kaupenjohann (2007). "Quantification of Diffuse Leaching Losses of Nitrate under Agricultural Fields using the Self Integrating Accumulator (SIA) Method." J. Environ. Qual. **in prep.**
- Cameron, K. C. and A. Wild (1982). "Prediction of solute leaching under field conditions: An appraisal of three methods." Journal of Soil Science **33**: 659-669.
- Chendorain, M. and M. Ghodrati (1999). "Real time continuous sampling and analysis of solutes in soil columns." Soil Science Society of America Journal **63**: 464-471.
- Clay, D. E., Z. Zheng, et al. (2004). "Bromide and nitrate movement through undisturbed soil columns." Journal of Environmental Quality **33**(1): 338-342.
- Grigg, B. C., L. M. Southwick, et al. (2004). "Climate impacts on nitrate loss in drainage waters from a southern alluvial soil." Transactions of the Asae **47**(2): 445-451.
- Jury, W. A. and H. Flühler (1992). "Transport of chemicals through the soil: Mechanisms, models and field applications." Advances in Agronomy **47**: 141-202.
- Korsaeth, A., L. R. Bakken, et al. (2003). "Nitrogen dynamics of grass as affected by N input regimes, soil texture and climate: lysimeter measurements and simulations." Nutrient Cycling in Agroecosystems **66**(2): 181-199.
- Lilburne, L. R. and T. H. Webb (2002). "Effect of soil variability, within and between soil taxonomic units, on simulated nitrate leaching under arable farming, New Zealand." Australian Journal of Soil Research **40**(7): 1187-1199.
- Martin, C., L. Aquilina, et al. (2004). "Seasonal and interannual variations of nitrate and chloride in stream waters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments." Hydrological Processes **18**(7): 1237-1254.
- Netto, A. M. P., R.A.; Gaudet, J.P. (1999). "Field study on the local variability of soil water content and solute concentration." Journal of Hydrology **215**: 23-37.
- Onsoy, Y. S., T. Harter, et al. (2005). "Spatial variability and transport of nitrate in a deep alluvial vadose zone." Vadose Zone Journal **4**(1): 41-54.
- Paramasivam, S., A. K. Alva, et al. (2002). "Fate of nitrate and bromide in an unsaturated zone of a sandy soil under citrus production." Journal of Environmental Quality **31**(2): 671-681.
- Ren, L., J. H. Ma, et al. (2003). "Estimating nitrate leaching with a transfer function model incorporating net mineralization and uptake of nitrogen." Journal of Environmental Quality **32**(4): 1455-1463.

Roth, K., W. A. Jury, et al. (1991). "Transport of chloride through an unsaturated field soil." Water Resources Research **27**: 2533-2541.

Saxena, R. K., N. J. Jarvis, et al. (1994). "Interpreting non steady state tracer breakthrough experiments in sand and clay soils using a dual porosity model." Journal of Hydrology **162**: 279-298.

Wang, Z., L. Wu, et al. (2003). "A field study of unstable preferential flow during soil water redistribution." Water Resources Research **39**(4): 1075-1089.

Williams, A. G., J. F. Dowd, et al. (2003). "Preferential flow variability in a well-structured soil." Soil Science Society of America Journal **67**(4): 1272-1281.

Zhu, Y., R. H. Fox, et al. (2003). "Tillage effects on nitrate leaching measured by pan and wick lysimeters." Soil Science Society of America Journal **67**(5): 1517-1523.

Zurmühl, T., W. Durner, et al. (1991). "Transport of phthalate-esters in undisturbed and unsaturated soil columns." Journal of Contaminant Hydrology **8**: 111-133.

5 Passivsammler als neue Methode zur in situ Bestimmung von Pestizidversickerung

Zusammenfassung

Pflanzenschutzmittel (PSM) werden zu einem Teil im Boden verlagert und können ins Grundwasser gelangen. Es gibt keine geeignete Methode, die Verlagerung unter Feldbedingungen im Boden zu bestimmen. Ziel der Arbeit ist, eine robuste Methode für diesen Zweck zu entwickeln. Dazu wurde ein Sammler konstruiert, der den Bodenwasserfluss möglichst unbeeinflusst lässt, die PSM aber extrahiert. Es wurden verschiedene Adsorber auf ihre Eignung zur vollständigen Extraktion der PSM getestet. Um die Anwendbarkeit der Methode zu testen, wurden Säulenversuche mit unterschiedlichen Böden und darin eingebauten Sammlern durchgeführt. Die ersten Ergebnisse zeigen, dass die Methode geeignet ist, zumindest eine Gefährdung durch Austragung zuverlässig zu erkennen, wenn die Austräge auch wahrscheinlich nicht quantitativ bestimmt werden können.

Summary

Pesticides are partly transported into the subsoil and may appear in the groundwater. There is no adequate method to determine this movement under field conditions in the soil yet. The objective of this study is to develop a method to close this gap. A sampler has been developed for this purpose. Water passes through, but pesticides are sorbed. Ten sorber materials were tested for their ability to extract the pesticides effectively. To test the applicability of the method, column experiments were conducted. In these, samplers have been built into undisturbed columns of different soil types. First results

show that the method is at least capable of detecting leaching risk, even though correct quantification of leaching might not be possible.

5.1 Einleitung

Zur Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln (**PSM**) im Boden gibt es eine große Anzahl von Forschungsarbeiten (s. Literaturübersichten bei FLURY, 1996; PICCOLO, 1994; CHENG (ed.), 1990). Trotzdem meldet die AG BODENSCHUTZ (1996) weiterhin Forschungsbedarf zum Verhalten und zur Verteilung von Pflanzenschutzmitteln im Boden an. Ebenso sieht der JAHRESBERICHT DES BAYRISCHEN LANDESAMTES FÜR WASSERWIRTSCHAFT (1995) Bedarf für PSM-Monitoring-Systeme als nachsorgende Vorsichtsmaßnahme, um Gefährdungspotenziale bereits zugelassener PSM im Feld beobachten zu können.

Die Messung von Bodenwasser- oder Stofffluss unter Feldbedingungen ist auch heute noch ein schwieriges Problem. BRANDI-DOHRN ET AL. (1996) beschreiben vier Möglichkeiten, den Fluss zu bestimmen.

Die exakteste Methode ist das Freilandlysimeter. Dabei werden Bodenmonolithe in große Behälter gesenkt, an deren unterem Rand ankommendes Wasser quantitativ gesammelt und analysiert werden kann. Probleme entstehen durch die langen Equilibrierungszeiten sowie durch die hohen Konstruktions- und Unterhaltskosten (KEENEY, 1986; SCHEUNERT, 1993).

Die z.Z. häufigste Methode ist der Einbau von Saugkerzen. Nachteile ergeben sich aus der Anfälligkeit, dem begrenzten Saugspannungsbereich, dem unbekanntem Einzugsgebiet und der Adsorption von Organika am Tondiaphragma. Saugkerzen sind dafür billig und auch an abgelegeneren Standorten leicht zu handhaben.

Eine weitere Möglichkeit sind Platten, die Sickerwasser bei Saugspannung 0 auffangen, also nicht kapillar gebundenes Wasser. Diese Verhältnisse sind aber erstens im Boden selten und zweitens bildet sich ein Kapillarsaum über dem gesammelten Wasser, so dass von natürlichen Fließbedingungen nur in wenigen Situationen ausgegangen werden kann (JEMISON AND FOX, 1992).

Ein viertes Verfahren mit Glasfaserdochten, die selber eine Saugspannung entwickeln, wurde von BRANDI-DOHRN ET AL. (1996) sowie in weiteren Arbeiten der gleichen Arbeitsgruppe vorgestellt. Dieses Verfahren ist allerdings zur Bestimmung von PSM-Flüssen wegen mangelnder Extraktionsleistung höchstwahrscheinlich ungeeignet.

Für PSM, die in der Bodenlösung transportiert werden, besteht daher bis jetzt noch kein geeignetes Feldmessverfahren.

Neben den direkten Feldmethoden wird versucht, mit Modellen das Transportverhalten PSM zu beschreiben.

Sie lassen sich in Reaktions- (z.B. SELIM & MA, 1995; FURRER ET AL., 1989) und Transportmodelle (z.B. SELIM & MA, 1995;) einteilen. Dabei werden je nach Anspruch unterschiedlich viele Phasen und Reaktionen beachtet. Durch den letztlich nötigen Fit ist unklar, welche tatsächlich ablaufenden Prozesse abgebildet werden (FLURY, 1996). Des Weiteren gibt es aufgrund der Heterogenität des Bodens Probleme, bevorzugte Fließwege in Modelle zu integrieren. Diese Art von Transport ist heute noch ein Mess- und Modellierproblem.

Nach FLURY (1996) ist es bis jetzt noch nicht möglich, mit solchen Modellen a-priori Aussagen zu treffen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass weder eine geeignete Messmethode noch eine andere Alternative zur Verfügung steht, um den Austrag von Herbiziden aus einer beliebigen Fläche in Richtung Grundwasser bzw. Vorfluter zu bestimmen.

Ziele dieser Arbeit waren daher für eine Methodenentwicklung zunächst geeignete Adsorbermaterialien für PSM zu identifizieren und danach mit Säulenversuchen die Güte eines bestimmten Einbauverfahrens in den Boden zu überprüfen.

5.2 Material und Methoden

Für die weiteren Versuche wurden die Herbizide Isoproturon (N-(4-Isopropylphenyl)-N, 'N'-dimethylharnstoff), Metolachlor (2-Ethyl-6-methyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-chloracetanilid), Pendimethalin (N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin) und Terbutylazin (4-tert-Butylamino-3-chlor-6-ethylamino-s-triazin) verwendet. Alle wurden schon im Grundwasser nachgewiesen und sind mit $\lg K_{ow}$ -Werten zwischen 2,5 und 5,2 in unterschiedlichem Maße polar.

5.2.1 Messsystem

Die Passivsammler basieren auf dem Prinzip der Festphasenextraktion. Mit geeigneter unpolarer stationärer Phase, also einem geeigneten Adsorber, soll versucht werden, der Bodenlösung PSM quantitativ zu entziehen. Die stationäre Phase wird dazu in Hülzen gefüllt, die oben und unten vom Bodenwasser frei durchströmt werden können (Abbildung 5-1).

Dabei wird die stationäre Phase so mit Bodenmaterial gemischt, dass die hydraulischen Leitfähigkeiten des Bodens und des Passivsammlers (Anmerkung: Vorläufer der Selbst-

Integrierenden Akkumulatoren (SIA) in anderen Kapiteln; Stand: 1998) möglichst ähnlich sind. Nur so kann ein inner- und außerhalb gleich großer Fluss erwartet werden.

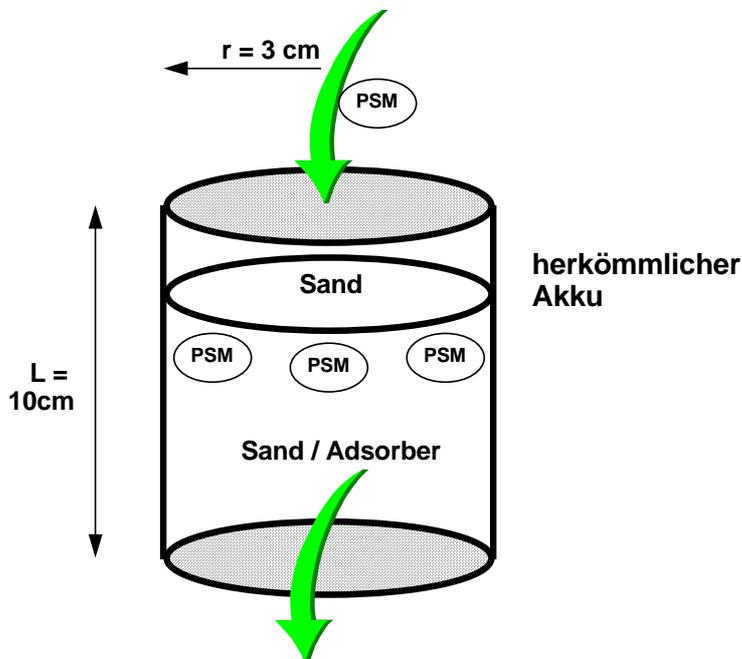


Abbildung 5-1: Passivsammler (Skizze)

Figure 5-1: Passive Sampler (sketch)

Die Information, die ein solcher Passivsammler liefert, ist die integrierte Menge PSM, die in der Einbautiefe mit dem Bodenwasser über den Einbauzeitraum angeliefert wurde.

5.2.2 Batch-Versuche

Zunächst mussten für die Methode geeignete Adsorber gefunden werden. Dazu wurden in Batch-Versuchen die Adsorptionsgleichgewichte bestimmt. Es wurden in je 3facher Wiederholung 1l 0,01 M CaCl_2 -Lösung, in der entweder $3 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ oder $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ jedes verwendeten PSM enthalten war, zu 5 g des jeweiligen Adsorbers gegeben. Die für den Einbau in den Sammler getesteten Adsorber sind im folgenden aufgelistet. In Klammern stehen die benutzten Abkürzungen.

Styrol-Divinylbenzol (XAD), Mg,Al-Silikat (Florisil), Octadecylsilan (C18), Polyacrylsäurenitril (Acrylsäurenitril), Polypropylen (Lupolen), Polymethacrylsäuremethylester (Acrylsäureester), Polystyrol (Styrol), Polyacrylsäureamid (Acrylsäureamid), Poly-(Alpha-Methyl-) Styrol (Methyl-Styrol), Poly-(vinylchlorid-co-vinylacetat) (Vinylchloridacetat), PolyPyrrolidon, Kreuzbindung (Pyrrolidon 2).

5.2.3 Abbauversuche

In dreimonatigen Inkubationsversuchen wurde getestet, wie die Wiederfindung der PSM von den ausgewählten Adsorbentien unter mikrobiellem Einfluss, also möglichem Abbau, ist.

5.2.4 Versuche mit dem Passivsammler

Nach Identifikation eines geeigneten Adsorbentien wurden die Passivsammler als ganzes getestet. Zunächst wurden die gesättigten Leitfähigkeiten bei 100 % Sand (100 – 400 μm), 100% Feinschluff ($< 20 \mu\text{m}$) und einem 50:50-Gemisch mit konstantem Überstau bestimmt.

Danach wurden 5 g des Adsorbentien in eine 5 cm-Schicht eines Gemischs eingemischt. 250 bzw. 500 ml einer Lösung, die alle PSM in einer Konzentration von $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ enthielt, wurden bei einem leichten Unterdruck von 970 hPa innerhalb einer halben Stunde auf die Passivsammler gegeben, was Intensitäten von 65 und $130 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ Niederschlag/Versickerung entspricht. Damit kann getestet werden, ob ein Durchbruch der PSM durch das Adsorbentien-Substrat- Gemisch möglich ist.

5.2.5 Säulenversuche

An 6 unterschiedlichen Böden aus Baden-Württemberg (toniger Pseudogley, sandige Braunerde, Löss-Pararendzina, Löss-Parabraunerde, Niedermoortorf, lehmiges Kolluvium) wurden Säulenversuche mit eingebauten Passivsammlern gemacht. Es wurden 12 ungestörte Unterbodensäulen in einer Tiefe von 40-80 cm ausgestochen. In deren unteren Rand wurde jeweils ein Passivsammler eingebaut. Die Säulen wurden auf Untersätze mit zwei Abflüssen und einem steuerbaren Unterdruck gestellt. Einer der Abflüsse entwässert nur den Passivsammler, der andere den umliegenden Boden. Dadurch ist eine getrennte Bilanzierung der Wasser- und Stoffflüsse möglich, die zur Validierung der Methode notwendig ist.

Über den Säulen wurden Beregnungsköpfe, die mit Schlauchpumpen versorgt werden, angebracht. Die Köpfe dienten gleichzeitig als Verdunstungsschutz. Es wurden 300 mm Versickerung bei Saugspannungen von -50 und -100 hPa simuliert. 100 mmol konservativer Tracer (KBr) wurde einmalig als Peak aufgegeben. Dem Sickerwasser wurde jeweils insgesamt 40 µg Pendimethalin und Terbutylazin verteilt über den Versickerungszeitraum zugegeben. Das Sickerwasser enthielt 0,01 mol/l CaCl₂, um die Ionenstärke des Sickerwassers anzunähern, und 1mg/l KCN, um die mikrobielle Aktivität gering zu halten.

5.2.6 Probenaufbereitung und Messung

Wässrige Proben wurden über Festphasenextraktion angereichert und mit Acetonitril von der Festphase (spe-Säulen Fa. Alltech, 2,8 ml, 250 mg Octadecylsilanol-Festphase) eluiert. Adsorber wurden mit unterschiedlichen, in Vorversuchen bewährten

Lösungsmitteln fest-flüssig extrahiert, der organischen Flüssigphase das Wasser entzogen, gefiltert und auf 1 mL einrotiert.

Die Messung erfolgte mit einem Gradientenprogramm an einer HPLC mit Nucleosil-ODS-Säule (150*4 mm) und Diodenarray-Detektor sowohl im Spektrum als auch bei charakteristischen Wellenlängen für jedes Herbizid.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Batch-Versuche

Die Auswahl geeigneter Adsorber anhand der ermittelten Sorptionsgleichgewichte ist in Abbildung 5-2 dargestellt.

Die Abbildung 5-2 zeigt, dass nur zwei Adsorber sämtliche PSM befriedigend sorbieren, das C18 (Octadecylsilan)-Material und das Mg, Al-Silikat. Bei XAD fand ebenfalls eine sehr starke Sorption aller PSM statt. Es gab jedoch Matrixprobleme bei der Probenaufreinigung, die eine Quantifizierung unmöglich machten.

5. Passivsammler als neue Methode
zur in situ Bestimmung von Pestizidversickerung

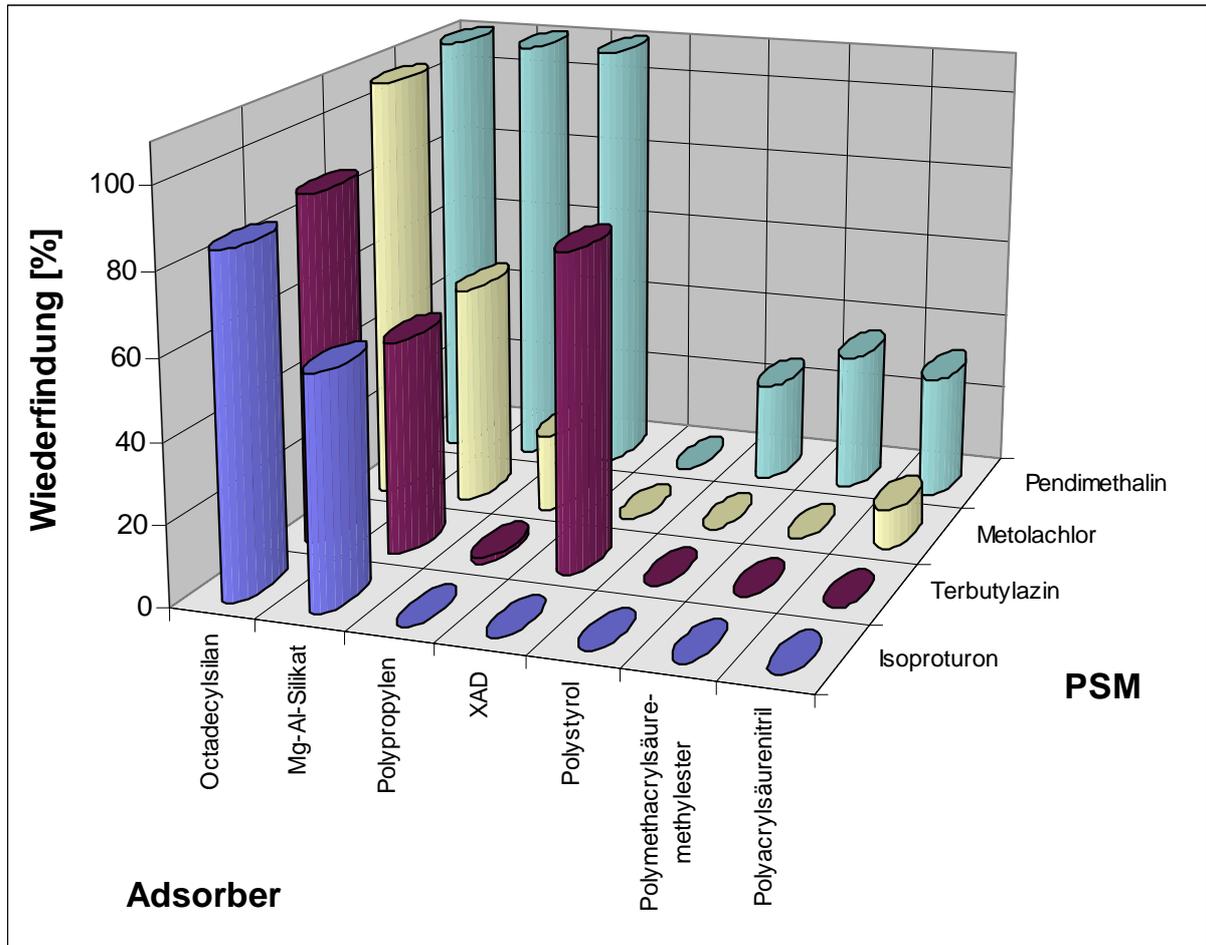


Abbildung 5-2: Sorptionskapazität der getesteten Adsorbentmaterialien gegenüber PSM. Konzentrationen 3 und $5 \mu\text{g l}^{-1}$, je 4 Wdh.; Mittelwerte berechnet relativ zur Kontrolle (%)

Figure 5-2: Sorption results of different sorbers with respect to four pesticides. Results from two concentrations (3 and $5 \mu\text{g l}^{-1}$) with four replicates; Means of recovery calculated relative to control (%)

5.3.2 Abbauprobungen

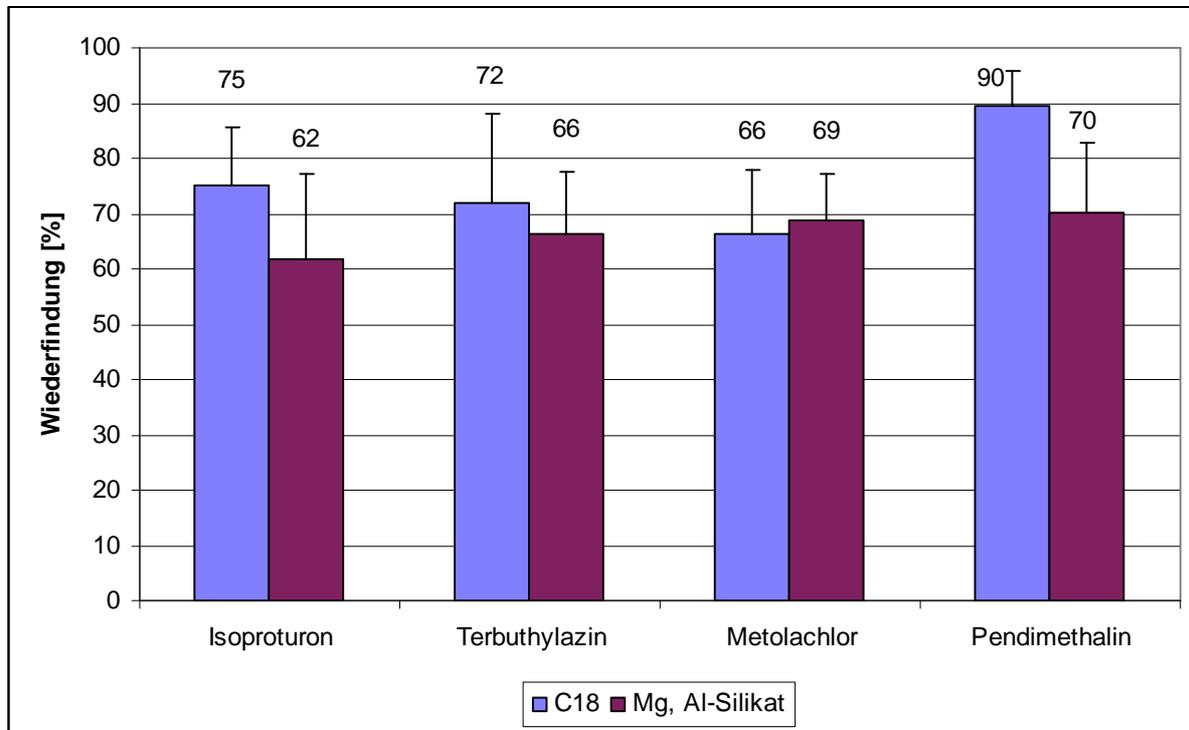


Abbildung 5-3: Vergleich der Wiederfindung von vier Pestiziden zwischen Mg, Al-Silikat- und C18 Octadecylsilan-Adsorber nach 30 tägiger Inkubationszeit (in % zur Kontrolle); Mittelwerte und Standardabweichungen aus 4 Wiederholungen

Figure 5-3: Comparison of recoveries of four pesticides after 30 days of incubation between C18 Octadecylsilan and Mg, Al-Silicate adsorbents (in % of control); Means and standard deviations of 4 replicates

Das Mg, Al-Silikat kann nicht mikrobiell abgebaut werden. Die Inkubation hätte aber sowohl einen Abbau des C18-Materials als auch der PSM bewirken können. Da die Passivsammler monatelang im Boden verbleiben können, wäre dies unerwünscht. Abbildung 5-3 zeigt jedoch, dass ein Abbau kaum zu befürchten ist. Die Wiederfindungen liegen für C18 etwa 10 % unter denen ohne Inkubation, bei Florisil ergeben sich keine Unterschiede. Die Rückwaage der Adsorber ergab, dass etwa 10 % des C18-Materials nicht wiedergefunden wurden. Damit kann einerseits die geringere

Wiederfindung erklärt werden, andererseits könnte es sich nicht bloß um Aufarbeitungsverluste, sondern um realen Abbau handeln.

5.3.3 Versuche mit dem Passivsammler

Die gesättigten Leitfähigkeiten waren sehr hoch für reinen Sand (500 mm/d) und gering für reinen Schluff (7 mm/d). Für das Gemisch lagen sie nur knapp (12 mm/d) über denen für reinen Schluff. Die ungesättigte Leitfähigkeit des Sandes bei - 100 hPa lag immer noch bei etwa 50 mm/d.

Abbildung 5-4 zeigt die Ergebnisse für den Durchbruchtest mit 250 ml Beregnung in kurzer Zeit. Die ausgezeichneten Wiederfindungen zeigen, dass kein Durchbruch von PSM erfolgte. Diese Ergebnisse werden dadurch bestätigt, dass die aufgefangene Lösung nach der Passage durch den Passivsammler in keinem der beiden Versuche (500 mL-Beregnung nicht dargestellt) PSM in nachweisbaren Mengen enthielt.

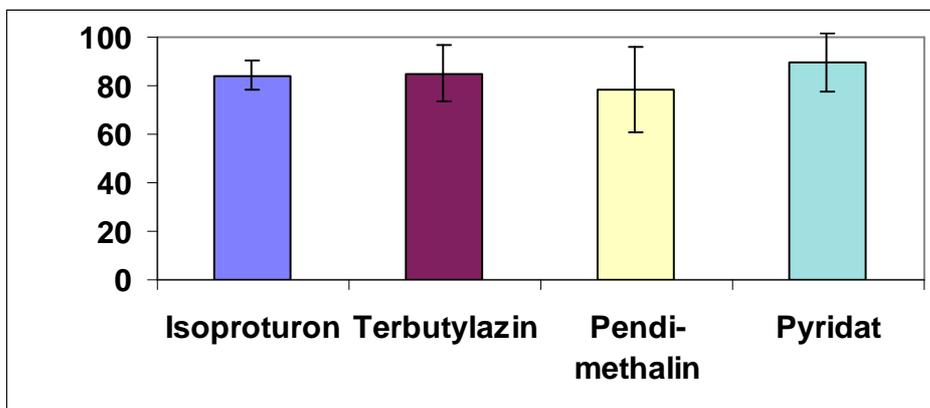


Abbildung 5-4: Wiederfindung im Passivsammler nach Perkolation von 33 mm Lösung mit 25 mg/l je PSM innerhalb einer halben Stunde (schneller Fluß); Mittelwerte und Standardabweichungen aus 6 Wiederholungen

Figure 5-4: Recoveries within the passive sampler after percolation of 33 mm solution containing 25 mg/l per pesticide within 30 min (fast flow); Means and standard deviations of 6 replicates

5.3.4 Säulenversuche

Die in Abbildung 5-5 vertretenen Unterböden haben Trockenraumdichten zwischen 0,6 und 1,7 g*cm³ und Feldkapazitäten zwischen 30 und 50 Vol.-%. Der Corg.-Gehalt liegt zwischen 0,04 % für die Braunerde und 1 % für das Kolluvium sowie bei 35 % für das Niedermoormaterial.

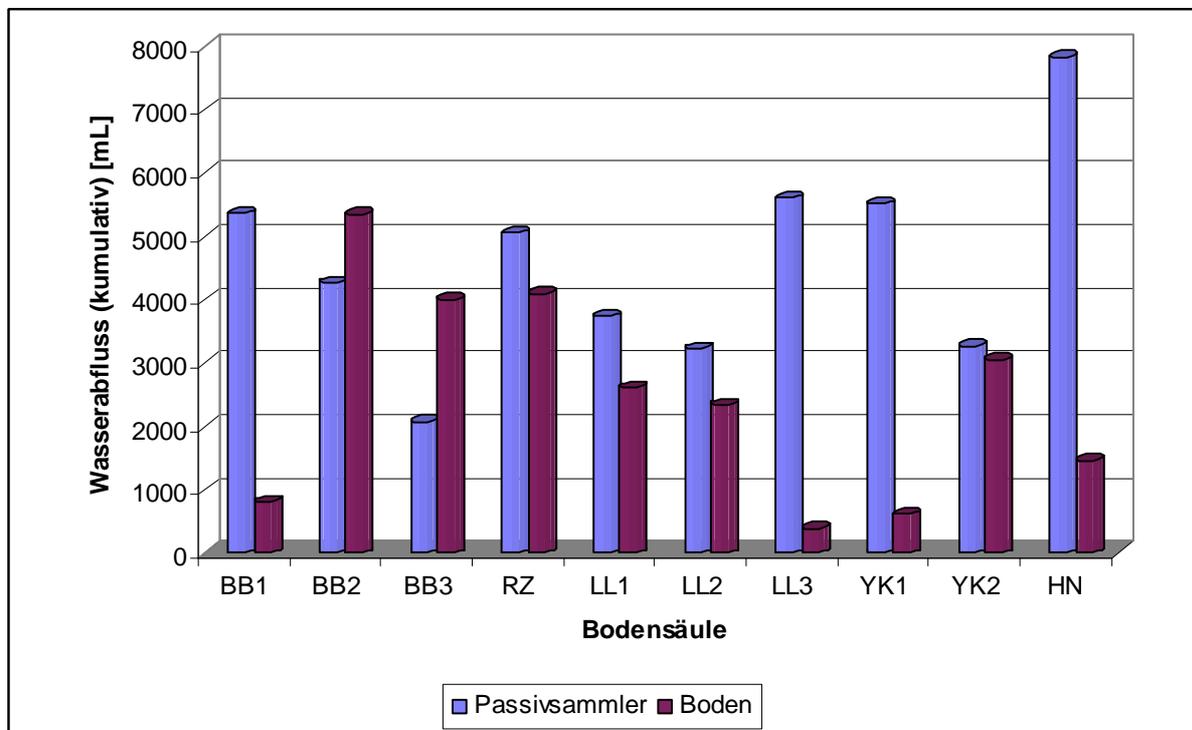


Abbildung 5-5: Wasserbilanz von Passivsammlern und Böden bei 10 Bodensäulen mit unregelmäßiger Perkolationsregime (mal trockener, mal feuchter) nach 2,5 Monaten; Bodenkurzbezeichnungen nach Bodenkundliche Kartieranleitung

Figure 5-5: Water balance of passive sampler outflow and soil outflow from 7soil columns under a changing percolation regime (alternating drier and wetter conditions) after 2,5 months; soil abbreviations according to Bodenkundliche Kartieranleitung

Die Wasserbilanz zeigt einen deutlichen Überschuss an Abfluss, der durch den Passivsammler geht. Nimmt man hinzu, dass der durchströmte Querschnitt des Bodens

dreimal so groß wie der des Passivsammlers ist, zeigt sich, dass sich unter den bisher realisierten relativ feuchten Bedingungen eine Überschätzung des PSM-Austrags aufgrund der Überschätzung der Wasserflüsse ergibt. Dies gilt bisher unabhängig von Textur und Bodentyp. Die aus der Tracerdurchbruchskurve bestimmte mittlere Fließgeschwindigkeit betrug bei den Braunerden 14 - 15 mm/d, bei den Parabraunerden 6-7 mm/d. Bei den anderen Böden war das Maximum des Durchbruchs noch nicht erreicht. Deswegen konnte keine Berechnung erfolgen.

5.4 Diskussion

Aus den Ergebnissen kann zusammengefasst werden, dass es geeignete Adsorber zum Einbau in Passivsammler gibt, dass die Wasserleitfähigkeit der Passivsammler im feuchten bis nassen Bereich sehr hoch ist, dass ein mikrobieller Abbau insbesondere der sorbierten PSM ausgeschlossen werden kann, dass ein PSM-Durchbruch durch den Passivsammler nicht zu erwarten ist und dass eine Quantifizierung der PSM mit der neuen Methode unter den jetzigen Bedingungen zu einer starken Überschätzung der Austräge führen würde.

Bei der Auswahl der Adsorber überraschte die schwache Sorptionsleistung der meisten Materialien, die vom Chemismus her an von FIGGE (1991) beschriebene und für Luftschadstoffe erprobte Adsorber angelehnt waren. Allerdings wurden kommerziell erhältliche billige Materialien genommen, um die Kosten der potenziellen Methode gering zu halten. Diese billigen Materialien hatten eine zu geringe Oberfläche (< 0,1 bis max. 20 m²/g), um effektiv PSM zu sorbieren. Nur bei den Adsorbentien XAD, C18 und Florisil mit spezifischen Oberflächen > 100 m²/g wurden kaum oder keine PSM mehr in der Lösung nachgewiesen.

Die hohe Leitfähigkeit der Passivsammler bedingt z. Z. die falschen Wasserbilanzen. Da bei gleicher Saugspannung mehr Wasser von oben durch den Sammler fließen kann, fließt auch von den Seiten Wasser zu, so dass sich ein trichterförmiges Fließregime über dem als Drainage wirkenden Sammler ausbildet. Dieser Effekt ist bei geringer Saugspannung (bis ca. - 100 hPa) auch zu erwarten. Wird der Boden jedoch trockner und die Saugspannung höher, so dräniert sich der Passivsammler mit seinem groben Füllmaterial selber, fällt trocken und wirkt dann als Kapillarsperre. Bei trockneren Verhältnissen sind aber auch die im Boden beweglichen Wassermengen gering und tragen in der Regel nicht wesentlich zum Stoffaustrag bei.

Ein anderer Aspekt spricht unabhängig von der Richtigkeit der Wasserbilanz für Passivsammler mit hoher Leitfähigkeit: Präferenzielle Fließwege jeglicher Art im Boden werden insbesondere dafür verantwortlich gemacht, dass selbst stark sorbierende, hydrophobe Substanzen wie das Pendimethalin ins Grundwasser gelangen. Der Transport in solchen Bahnen ist zum einen ein geostatistisches Problem: Trifft sie das Meßsystem oder nicht? Zum zweiten muss das Messsystem aber in der Lage sein, diese Flüsse auch zu erfassen. Deshalb sind nur Sammler mit hoher gesättigter und schwach ungesättigter Leitfähigkeit in der Lage, die Gefährdung durch solche Quellen mit einzuschließen.

In Feldversuchen mit konservativen Tracern (Cl, Br) konnte SIEMENS (1996) feststellen, dass 60 - 80 % der aufgrund der Stoffbilanz zu erwartenden Stoffmenge in den dafür ausgestatteten Sammlern auf Niedermoorstandorten gefunden wurden. KAUPENJOHANN (unveröffentlicht) hatte ähnliche Wiederfindungsraten auf sandigen Standorten. Diese unter Feldbedingungen entstandenen guten Ergebnisse stehen mit denen der Säulenversuche im Widerspruch. Die wechselnden Feuchte- und Fließregime in der

Natur könnten besser in der Lage sein, Inhomogenitäten im Fließfeld des Bodenwassers, wie die Passivsammler es unumgänglich sind, wegzunivellieren, indem der Boden mal besser und mal schlechter als der Sammler leitet, wesentliche Flüsse aber auf jeden Fall durch den Sammler gehen. Aufgabe der Säulenversuche bleibt, im Feld nicht bilanzierbare Stoffklassen zu testen, und über die Bedingungen, bei denen die Methode funktioniert, mehr unter definierten Bedingungen zu lernen, solange Lysimeterstudien nicht durchführbar sind.

Für weitere Versuche zur Quantifizierung des Stoffflusses sollen Feldversuche mit konservativen Tracern sowie eine Änderung der Einbaumethode durchgeführt werden (s. Kap. 2).

Es wurden geeignete Adsorber für die Erfassung einer weiten Spanne an PSM ($K_{ow} \sim 300 - > 10.000$) identifiziert und erfolgreich getestet.

Es bleibt auch festzuhalten, dass anhand der Methode auf jeden Fall eine Ja-Nein-Risikostudie möglich ist, weil potenzielle Austräge nach jetzigem Stand in jedem Fall erkannt werden. Solche Studien lassen sich im Prinzip schon jetzt auch für beliebige andere Stoffklassen durchführen.

Literatur

AG Bodenschutz; 1996: Die Belastung von Böden und Gewässern durch Pflanzenschutzmittel und Vorschläge zur Reduzierung. in: Nachrichten der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft **14/1**

Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, 1995: Jahresbericht, p. 145-147

Brandi-Dohrn, F M; Dick, R P; Hess, M; Selker, JS; 1996: Suction cup sampler bias in leaching characterization of an undisturbed field soil. Water Res. Research (**32**); pp. 1173-1182

Cheng (ed.); 1990: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. 530 p.; SSSA Book Series No. 2; Soil Science Society of America; Madison

Figge, K; 1991: Qualitative und quantitative Bestimmung potentieller organischer Schadstoffe in der Luft und auf den Blattorganen von Waldbäumen an verschiedenen Standorten. Natec Institut, Bundesminister für Forschung und Industrie, 46

Flury, M.; 1996: Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils - A Review. J. Environ. Qual. (**25**); pp. 25-45

Furrer, G.; Westall, J.; Sollins, P.; 1989: The study of soil chemistry through quasi-steady-state models: I. Mathematical definition of model. Geochim. Cosmochim. Acta (**53**); pp. 595-601

Jemison, J.M. ; Fox, R.H.; 1992: Estimation of zero-tension pan lysimeters collection efficiency, Soil Sci. (**154,2**); pp. 85-94

Keeney, D.; 1986: Sources of nitrate to groundwater in: Critical Reviews in Environmental Control (Vol. **16**, no. 3) pp. 257-304, CRC Press, Boca Raton

Piccolo, A; 1994: Interactions between organic pollutants and humic substances in the environment. in: Senesi, N; Miano, TM (eds.): Humic substances in the global environment and implications on human health. Elsevier; Amsterdam

Scheunert, I.; 1993: Verhalten von Pestiziden im Boden. Labor 2000, 32-41

Selim, H M; Ma, L; 1995: Transport of reactive solutes in soils: A modified two-region approach. Soil Sci. Soc. Am. J. (**59**); pp.75-82

Siemens, J.; 1996: Die Stickstoffdynamik eines durch Trinkwassergewinnung beeinflussten Erlenbruch-Niedermoores. Diplomarbeit. Universität Bayreuth. Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie

6 Transport stark sorbierender Stoffgruppen am Beispiel der Zinnorganika

6.1 Einführung

Als Weiterentwicklung der Untersuchungen zu anorganischen Stoffgruppen war das aus der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes stammende Gefährdungspotenzial für Boden und Grundwasser, ausgehend von den organischen Stoffgruppen der Organozinnverbindungen (OT) und Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), zu ermitteln.

OT werden etwa zur Hälfte (48 %) als PVC-Stabilisatoren verwendet. Weitere 21 % gehen in die Katalysatorenproduktion, 17 % als Pflanzenschutzmittel in den Agrarbereich und der Rest wird hauptsächlich als Biozid zum Materialschutz in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt (Umweltbundesamt 2000). Das bedeutendste OT ist das Tributylzinn (TBT).

Über das Umweltverhalten von OT ist wenig bekannt. Laborexperimente, die in der Regel im Batch durchgeführt wurden, zeigen folgende grundlegenden Eigenschaften und Tendenzen innerhalb der Gruppe der OT:

Als Element der IV. Hauptgruppe geht Zinn 4 Elektronenpaarbindungen ein, die sowohl ionischen als auch kovalenten Charakter haben können. Daraus ergeben sich Verbindungen der Art $[\text{Sn-R}_n]^{(4-n)+} \text{X}^{-4-n}$ mit R = organischem Rest, z.B. -butyl (C₄), -octyl (C₈), -phenyl (C₆H₅) und X⁻= einwertigem Anion, z.B. Cl⁻, OH⁻, R-COO⁻,

Damit gehen OT auch in der Sorption alle Übergänge von der kovalenten (Laughlin, Guard *et al.* 1986; Arnold, Weidenhaupt *et al.* 1997; Arnold, Ciani *et al.* 1998) bis zur

Ionenbindung als Anion ein (Poerschmann, Kopinke *et al.* 1997; Weidenhaupt, Arnold *et al.* 1997) und werden durch organische Verbindungen auch komplexiert (Arnold, Ciani *et al.* 1998; O'Loughlin, Traina *et al.* 2000). Sie sind schwer flüchtig (Amouroux, Tessier *et al.* 2000).

Bei zunehmendem pH-Wert von 5,6 auf 7,8 und bei zunehmendem Salzgehalt wird die Sorptivität schwächer (O'Loughlin, Traina *et al.* 2000), was auf die ionische Komponente und pK_a – Werte um 6 zurückgeführt werden kann. Daraus ergibt sich auch, dass eine Vorhersage der Sorptivität anhand des K_{ow} zu einer Unterschätzung führt.

Analogieüberlegungen aus dem Bereich der Pflanzenschutzmittel (PSM), die im Gelände deutlich besser untersucht sind und eine ähnliche chemische Variabilität aufweisen, kommen zu ähnlichen Schlüssen: In einem Review zum Verhalten von PSM (Flury 1996) werden die grundsätzlichen Probleme bei der Messung, Modellierung und Bewertung des Transports organischer Stoffe dargestellt. Danach gibt es einen schlechten Zusammenhang zwischen Feld- und Laborexperimenten. Auch Modellierungen seien ungeeignet zur Evaluation des Transports von PSM im Feld. Vollständige Massenbilanzen selbst konservativer Tracer wurden unter Feldbedingungen nicht erreicht. Die Textur oder andere Bodeneigenschaften, auch in Kombination, waren nur im Einzelfall gute Indikatoren für das Verhalten von PSM. Wegen der mannigfachen Interaktionen können reale Risiken für sorbierende und abbaubare Stoffe daher zurzeit nur beobachtet und nicht vorhergesagt werden.

Als Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) gelten in dieser Studie n- und iso-Alkane von C_9 bis C_{39} bzw. Verbindungen, die sich in Bezug auf bestimmte Eigenschaften

ähnlich zu diesen verhalten und somit von der verwendeten Summenanalytik der wave GmbH (UBA, 2005) mit erfasst werden.

Für die Beschreibung der Wirkung von Verunreinigungen mit Kohlenwasserstoffen gibt es nur wenige Daten, die für spezifische Bodentypen, Mineralöltypen und chemische Kennzeichnung in Böden Aussagen machen. Ein Großteil der Daten über Wirkungen von MKW wurde aus aquatischen Daten extrapoliert (Dorn and Salanitro 2000).

Der K_{OW} - Wert von n-Alkanen liegt zwei Größenordnungen über dem von polaren Alkanen gleicher C-Anzahl. Die K_{OW} -Werte steigen für C_9 bis C_{25} von $10^{3,8}$ auf $10^{12,8}$ (Angehrn, Gälli *et al.* 1998) an. Damit sind MKW stark hydrophob.

Niedrigmolekulare MKW sind leicht bis mittel flüchtig. Bei steigender Kettenlänge nimmt die Flüchtigkeit stark ab. Die Retention der flüchtigen MKW ist abhängig von der Luftfeuchte. Je feuchter die Luft ist, desto geringer ist die Retention. Garcia-Herruzo, Rodriguez-Maroto *et al.* (2000) postulieren eine konkurrierende Adsorption zwischen den Wassermolekülen und den organischen Kontaminanten im Boden. Für Bereiche mittlerer Luftfeuchte findet er eine Korrelation zwischen der Retention eines Stoffes und der Luftfeuchte, durch die man Hinweise auf die einzelnen Bestandteile bei der Studie von Retentionen eines komplexen Gemisches unterschiedlicher Kontaminanten findet.

Rohölprodukte mit geringerer Viskosität verdampfen relativ leicht aus dem Boden oder werden ausgewaschen (Ünlü and Demirekler 2000). Dorn and Salanitro (2000) berichten von 40 - 95% Verlust an MKW in einem Versuch, in dem der Boden nach der Zugabe von Öl durchmischt und dann 2 - 3 Tage beobachtet wurde.

Aufgrund des komplexen Verhaltens der Zinnorganika und fehlender Literatur bei MKW und OT erschien eine Freilandstudie als interessant. Ziel der Studie war, das Verhalten verschiedener OT, insbesondere von TBT, sowie von MKW nach der Applikation von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen zu untersuchen und ihren Verbleib in den Umweltkompartimenten Sickerwasser, Boden und Pflanze zu bestimmen.

6.2 Material und Methoden

6.2.1 Standorte

Es wurden zwei Standorte mit unterschiedlicher Textur gewählt

Die Versuchsparzelle bei Oberndorf, Kreis Rottenburg, liegt in 440 m ü. NN auf der Verflachung eines gestreckten, NO-exponierten Hanges und hat eine Neigung von $< 1^\circ$. Es handelt sich um eine seit langem ackerbaulich (Getreide, Raps, Kartoffel) genutzte Fläche. Die Jahresmitteltemperatur liegt bei 8°C und der Niederschlag bei ca. 750 mm. Geologisch handelt es sich um eine Lösslehmüberdeckung > 1 m über mittlerem Keuper.

Die Versuchsparzelle bei Forchheim nahe Karlsruhe liegt in 116 m ü. NN auf einer flachen Rheinterrasse. Der Standort wird seit langem von der Landesversuchsanstalt für Schweinezucht zum Futterbau (v.a. Mais) genutzt. Die Jahresmitteltemperatur liegt bei $9,5^\circ\text{C}$ und der Niederschlag bei ca. 650 mm. Geologisch handelt es sich um ein mächtiges quartäres Alluvium aus vorwiegend sandigen und kiesigen Wechsellagen.

6.2.2 Böden

An beiden Standorten wurden den Böden horizontweise Misch- und Stechzylinderproben entnommen. Die Bodenproben wurden getrocknet, kleiner 2 mm

gesiebt und auf bodenkundliche Standardparameter untersucht (Tabelle 6-1, Tabelle 6-2) Dabei wurde nach den Hausvorschriften des Instituts für Bodenkunde der Universität Hohenheim und den Vorschriften aus Schlichting, Blume et al. (1995) vorgegangen.

Bei den Böden handelt es sich um eine gekappte Parabraunerde aus Löss von einem Standort in der Nähe von Rottenburg und eine Braunerde aus sandigem Alluvial der Rheinniederterasse bei Karlsruhe.

Tabelle 6-1: Bodenkenndaten Parabraunerde; Standort Oberndorf

Oberndorf Horizonte [cm]	Dichte [g/cm³]	PV [%]	nFK [%]	C [%]	N [%]	C/N
Ap 0-30	1,38	47	21	1,80	0,166	11
Bt 30-55	1,44	45	19	0,73	0,068	11
Cv 55-100+	1,46	44	19	0,68	0,050	14
	Fe_d [mg/g]	Fe_o [mg/g]	Fe_o/Fe_d	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
Ap 0-30	11,74	1,97	0,17	4	65	31
Bt 30-55	11,18	1,75	0,16	4	80	16
Cv 55-100+	9,89	1,07	0,11	5	77	18
	KAK [mmolc/kg]	K [g/kg]	Ca [g/kg]	Mg [g/kg]	Carbonat [%]	pH (CaCl₂ 0,01M)
Ap 0-30	243	0,47	6,10	0,25	10	7,3
Bt 30-55	196	0,10	7,20	0,23	9	7,1
Cv 55-100+	189	0,08	7,38	0,25	19	7,2

Tabelle 6-2: Bodenkenndaten Braunerde, Standort Forchheim

Forchheim Horizonte [cm]	Dichte [g/cm ³]	PV [%]	nFK [%]	C [%]	N [%]	C/N
Ap 0-33	1,47	43	23	0,79	0,061	13
Bv 33-46	1,66	36	16	0,09	0,006	15
LC 46-100+	1,56	40	20	0,04	0,003	12
	Fe _d [mg/g]	Fe _o [mg/g]	Fe _o /Fe _d	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
Ap 0-33	3,39	1,28	0,38	68	25	7
Bv 33-46	2,93	0,67	0,23	79	16	5
IC 46-100+	3,66	0,68	0,19	88	6	6
	KAK [mmolc/kg]	K [g/kg]	Ca [g/kg]	Mg [g/kg]	Carbonat [%]	pH (CaCl ₂ 0,01M)
Ap 0-33	48	0,21	1,97	0,04	0,0	5,1
Bv 33-46	14	0,18	1,75	0,03	0,0	5,5
IC 46-100+	22	0,24	1,75	0,05	0,0	5,4

Abkürzungen der Horizonte in Tab. 7.1 und 7.2 laut Bodenkundliche Kartieranleitung (1994).

KAK: Kationenaustauschkapazität

PV: Porenvolumen

nFK: nutzbare Feldkapazität

Fe_d: Dithionit-lösliches (kristallines) Eisen

Fe_o: Oxalat-lösliches (amorphes) Eisen

6.2.3 Stoffe

Es wurde ein stark mit OT und mittelstark mit MKW belasteter Klärschlamm verwendet Tabelle 6-3.

Tabelle 6-3: Anfangsgehalt von OT und MKW im Klärschlamm Nr. 19 (Angaben in mg/kg TS)

Stoff	MBT	DBT	TBT	TeBT	MOT	DOT	MKW
Gehalt	1,2	1,3	2,0	0,016	0,034	<0,010	2.340

MBT: Mono-Butyl-Zinn DBT: Di-Butyl-Zinn

TBT: Tri-Butyl-Zinn

TeBT: Tetra-Butyl-Zinn

MOT: Mono-Octyl-Zinn DOT: Di-Octyl-Zinn

MKW: Summe Mineralölkohlenwasserstoffe (C9 – C39)

C39)

Dieser wurde mit der maximal erlaubten Menge von 5 t/ha Trockensubstanz auf den Versuchspartzen der Standorte Forchheim und Rottenburg mit einem Druckfass mit Prallteller möglichst gleichmäßig ausgebracht und nach einem Tag mit dem Grubber (Oberndorf) bzw. mit der Kreiselegge (Forchheim) eingearbeitet. Die Stoffe wurden wie bei den Säulenversuchen nicht künstlich zugesetzt oder aufgestockt.

6.2.4 Pflanzen

Es wurden Karottensamen (*Daucus carota* ssp. *sativus*) der Sorte Nantaise von der Saatgutfirma Hild bestellt. Dabei handelt es sich um eine schnellwüchsige, robuste Sorte mit einer Kulturzeit von ca. 3 Monaten.

Die Ausbringung von Klärschlamm im Anbau von Gemüse, zu dem auch die Karotte zählt, ist wegen des möglichen direkten Kontaktes vom essbarem Teil der Pflanze mit Schadstoffen /Pathogenen verboten. Dennoch wurde für diese Risikostudie als „worst case“ eine Wurzelfrucht gewählt, bei der eine hohe Transferwahrscheinlichkeit für das System Boden-Pflanze angenommen wurde.

Die Karotten von den beschlammten Flächen sind nicht in den Verzehr gelangt, sondern nach der letzten Probennahme untergepflügt worden.

6.2.5 Anlage Feldversuch

In Oberndorf wurde eine Versuchsfläche mit einer Länge von 35 m und einer Breite von 15 m angelegt (Abbildung 6-1), auf der im Herbst zuvor gepflügt worden war. Die Länge wurde in 3 Abschnitte geteilt: 15 m ohne Klärschlamm, 5 m Pufferzone, 15 m mit Klärschlamm. Die Breite wurde in 2 Abschnitte geteilt: 5 m Gewende mit vermuteten Verdichtungen, 10 m eigentliche Variante, so dass die Versuchspartzen je 150 m² Fläche hatten.

Die Anlage in Forchheim erfolgte analog, die Länge der Versuchsfläche betrug jedoch nur 25 m und die Versuchspartellen waren je 10 m lang und hatten eine Fläche von 100 m².

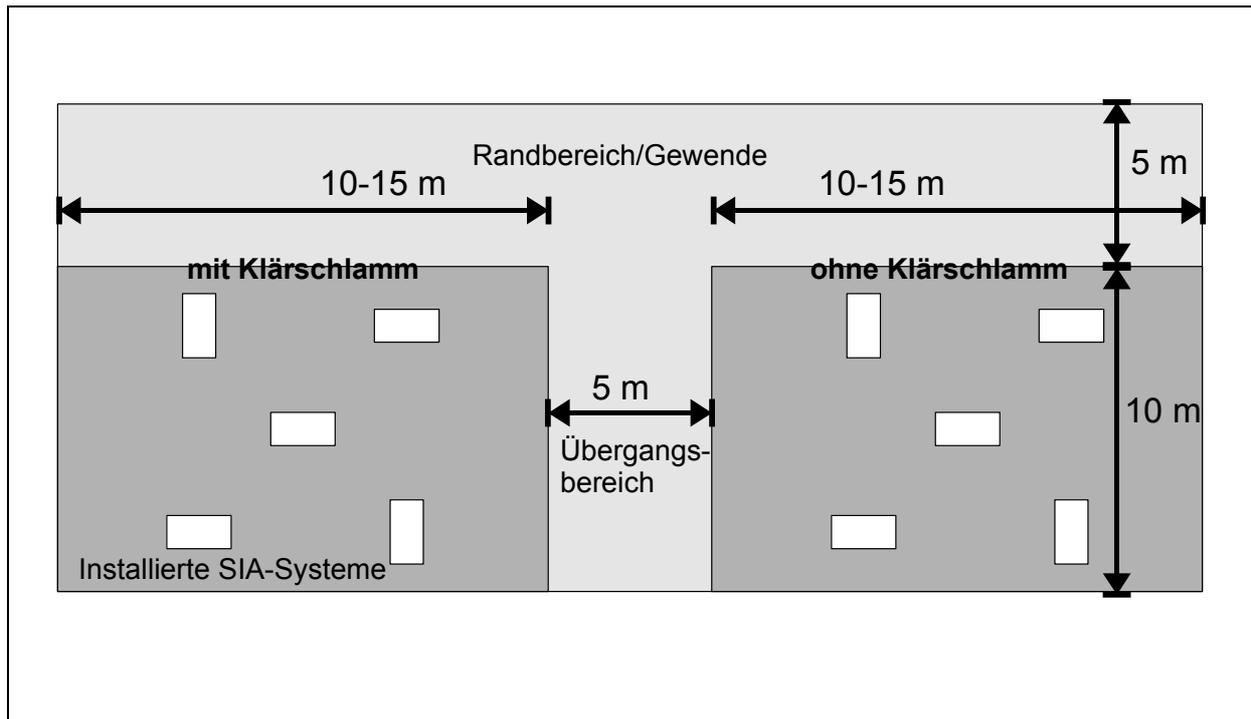


Abbildung 6-1: Anlage der Versuchsfelder

Nach dieser Aufteilung wurden in den Kernparzellen zunächst die zur Auswaschungsmessung nötigen SIA in je 5 kleinen Gruben in 0,80 m Tiefe installiert. Die Gruben wurden anschließend wieder verfüllt (zeitl. Ablauf s. Tabelle 6-4).

Danach wurde praxisüblich mit einem Druckfass mit Prallblech eine 5 t/ha Trockensubstanz entsprechende Menge von 25 L/m² Nassschlamm auf die Klärschlammversuchspartellen aufgebracht.

Der Nassschlamm wurde nach einem Tag auf dem schwereren Boden in Oberndorf eingegrubbert, was wegen der immer noch hohen Feuchte zu größeren Klumpen führte. In Forchheim wurde er mit der Kreiselegge eingearbeitet.

Die gesamte Versuchsfläche wurde abschließend mit einem Handsägerät mit einer Saatchichte von 2 cm und einem Reihenabstand von 10 cm besät. Zur Unkrautbekämpfung wurde nach der Saat das Feld mit einem Totalherbizid (Glyphosat) abgespritzt.

In etwa 14-tägigem Abstand wurden die Standorte kontrolliert und zu Anfang- wenn nötig - das Unkraut mit der Hacke reguliert. Auf dem Standort Forchheim wurde während einer Trockenperiode einmal bewässert.

Tabelle 6-4: Zeitplan

Datum	Ereignis
13./14.04.00	Versuchsfläche abstecken; Nullproben Boden ziehen (Tiefen s. 2. Beprobung) ; SIA einbauen
17./18.04.00	Klärschlammausbringung; Saatbeetbereitung
25./26.04.00	Einsaat Karotten; Voraufbauherbizid
10.05.00	2. Bodenbeprobung 0-5, 5-30, 30-80 cm Tiefe
20.06.00	3. Bodenbeprobung (Tiefen wie 2.)
31.07.00	Ende Feldversuch: Ausbau SIA; 4. Bodenbeprobung (Tiefen wie 2.); Entnahme der Pflanzenproben
Jede 2. Woche	Kontrolle der Felder, anfangs Unkrautregulierung

6.2.6 Probennahme Boden und Pflanze

Für die Bodenbeprobungen wurden je 10 Bohrstockeinstiche zu einer Mischprobe vereinigt. Um Verschleppungen von der beschlammten auf die unbeschlammte Fläche zu vermeiden, wurden mit den gereinigten Werkzeugen zuerst die Kontroll- und dann die Klärschlammflächen beprobt.

Für die Pflanzenbeprobungen am Ende des Versuchs wurden je Parzelle 3*1 m² vollständig beerntet, erfasst und gemischt. Aus dieser Mischprobe wurden zufällig 5 Karotten ausgewählt, gewaschen und nach Rübe und Kraut getrennt tiefgefroren.

6.2.7 Probennahme Sickerwasser

Zur Beprobung des Sickerwassers wurde die SIA-Methode (Selbst-Integrierende Akkumulatoren-Methode) (Bischoff, Siemens *et al.* 1999; Bischoff and Kaupenjohann 2007) verwendet (Abbildung 6-2). Ein SIA ist ein mit einem Adsorber-Substratgemisch gefüllter, oben und unten wasserdurchlässiger Zylinder. Beim Durchtritt des Bodenwassers durch den Zylinder werden die gesuchten Stoffe adsorbiert. Durch eine hohe Sorptionskapazität kann das SIA über längere Zeiträume (Monate) eine bestimmte Zielsubstanz sammeln, wodurch eine kontinuierliche Probennahme entfällt. Eine zeitliche Auflösung des Eintrags ist dabei nicht möglich.

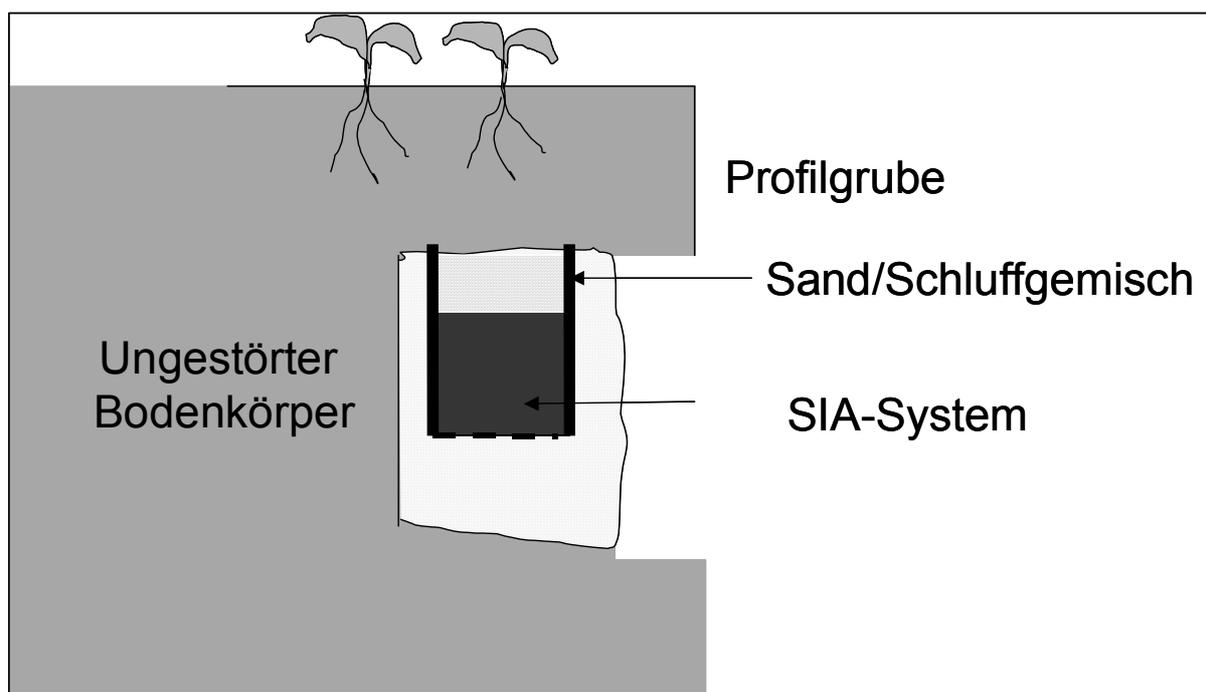


Abbildung 6-2: Schematische Zeichnung zum Einbau von SIA

Das SIA wird unter den ungestörten Boden eingebaut, um die für den Transport wichtige Sekundärstruktur des Bodens zu erhalten und beproben zu können. Dazu wird eine Grube angelegt, von der aus die SIA seitlich mit großer Sorgfalt in Messschächten installiert werden. Der Boden oberhalb des SIA kann ohne

Behinderung bearbeitet werden, weil die Grube wieder verfüllt wird und keine Teile herausragen.

Nach Ablauf des Messzeitraums werden die SIA ausgegraben und die Füllung entnommen. Die sorbierten Zielsubstanzen werden anschließend extrahiert und die ausgewaschene Menge als Fluss/(Fläche*Zeit) dargestellt.

Aufstockungsversuche mit Nitrat (unveröffentl.) und Pflanzenschutzmitteln Bischoff and Kaupenjohann (1998, s. Kap. 5) zeigen, dass sorbierte Verbindungen mikrobiellen Transformationen entzogen sind.

In einem Vorversuch wurden die eingesetzten Adsorber getestet, ob sie in der Lage sind, OT und MKW quantitativ zu sorbieren. Dazu wurde eine Kalibrierlösung von 50 mg/L TBT und MKW-Mischstandard angesetzt. Diese Lösung wurde äquivalent einer Beregnung von je 100 mm innerhalb von 4 h auf 3 SIA gegeben. Danach wurde mit noch einmal 100 mm einer 0,01 M CaCl₂ - Lösung je SIA innerhalb von 2 h nachgespült. Die hier an einem Tag applizierte Gesamtberegnungsmenge entspricht einer *Jahressickerung* auf den Versuchsstandorten. Das Wasser, das aus den SIA austrat, wurde gesammelt, vereinigt und unmittelbar an das wave-Umweltlabor (heute: Agrolab Stuttgart) zur Untersuchung weitergegeben. Es konnten weder MKW noch OT nachgewiesen werden. Die Sorption in den SIA war also vollständig.

Offen war die Frage, ob nicht nur unpolare Substanzen wie Pestizide an den Adsorbern vor Abbau geschützt sind, sondern auch OT und MKW. Dazu wurden in einem Zusatzversuch 10 SIA je Standort mit je 5 µg TBT und 5 mg MKW-Mischung Gesamtmenge aufgestockt und in der Nähe der nicht aufgestockten SIA in der Klärschlamm-parzelle eingebaut. Die aufgestockten SIA wurden nach Ende des Versuchs je Standort zu großen Mischproben vereinigt, aus denen je 5 Aliquote

gemessen wurden. Die geringen Aufstockungsmengen wurden gewählt, um im erwarteten Messbereich der transportierten Stoffe zu liegen.

Es wurden Blindwerte der Adsorber und des Füllmaterials der SIA gemessen.

Im Versuch kamen je Versuchsparzelle 10 SIA zur gleichzeitigen Messung von OT und MKW zum Einsatz. In weiteren 10 SIA pro Parzelle wurde Nitrat gemessen. Pro Grube wurden demnach je 2 SIA für Nitrat und Organika installiert.

Lennartz (1999) untersuchte die Durchbruchkurven von Bromid und den PSM Isoproturon (K_{ow} 320) und Terbutylazin (K_{ow} 1.000) an 99 kleinen ($r = 3$ cm, $l = 10$ cm), ungestört im Feld genommenen Bodensäulen. Dabei stellte er in knapp 10 % eindeutig bevorzugte Fließwege fest.

Mit Geostatistik (Oliver, Simmonds *et al.* 1999) konnte gezeigt werden, dass sowohl Transport- als auch Sorptionsparameter für hydrophobe Substanzen im Feld auf 2 Skalen (< 1 m; 100er Meter) variieren. Daher muss sowohl die klein- als auch die großräumige Varianz bei der Beprobung / Installation des Messfeldes berücksichtigt werden.

Diese Ergebnisse wurden im Versuchsdesign berücksichtigt. Es wurden pro Versuchsparzelle 10 Wiederholungen eingesetzt, um die Flächenheterogenität abzudecken, wobei je 2 Wiederholungen in relativ enger Nachbarschaft (Abstand ca. 50 cm) ‚nesterweise‘ eingebaut wurden.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Böden

In keiner einzigen der Bodenproben, die zu insgesamt 4 Zeitpunkten genommen wurden, ließen sich MKW oder OT eindeutig nachweisen. Die Böden der Standorte unterscheiden sich in wesentlichen Eigenschaften, die normalerweise mit Transport

und Sorption von organischen Stoffen in Verbindung gebracht werden. Der C-Gehalt liegt in Oberndorf im Oberboden um 1 % höher, der Grobporenanteil um 6 Volumenprozent niedriger. Die KAK ist in Oberndorf 5 - 10mal höher als in Forchheim (Tabelle 6-1, Tabelle 6-2).

Nach diesen Kriterien, die auch zur Abschätzung von Auswaschungsrisiken herangezogen werden, haben wir es mit einem stark sorptiven Boden in Oberndorf und einem stark auswaschungsgefährdeten in Forchheim zu tun (Keijzer and Loch 1995; Weidenhaupt, Arnold *et al.* 1997).

6.3.2 Pflanzen

Der Aufwuchs der Pflanzen war am Standort Forchheim sehr zufrieden stellend, während der Standort Oberndorf einen lückigen Aufwuchs hatte (Abbildung 6-3, Abbildung 6-4).



Abbildung 6-3: Ansicht des Standorts Forchheim zum Ende des Versuchs



Abbildung 6-4: Ansicht des Standorts Oberndorf zum Ende des Versuchs

Karotten werden normalerweise auf leichten (sandigen oder stark humosen) Standorten angebaut, damit die Wurzel nicht in ihrem Dickenwachstum behindert wird. Der Standort Oberndorf mit seinem schweren, lehmigen Boden wird und würde

deshalb nicht zum Karottenanbau verwendet. Daher ist es nicht verwunderlich, dass auf diesem Standort schlechtere Qualität als auf dem sandigen Standort Forchheim erzielt wurden. Das Problem der Karotten am Standort Oberndorf ist in Abbildung 6-5 zu erkennen. Der schwere Boden führt zu Wachstumsproblemen, die sich im Hakenwuchs bei einem Teil der Pflanzen deutlich zeigen.



Abbildung 6-5: Hakenwuchs der Karotten bei schwerem Boden (Standort Oberndorf)

In den Karotten selber ließen sich keine OT und MKW nachweisen. Demgegenüber enthielt das Kraut sowohl von der unbeschlammten als auch von der beschlammten Fläche geringe Mengen an OT und MKW (Tabelle 6-5).

Tabelle 6-5: Gehalte von MKW und OT in Karotten und Karottenkraut vom Standort Oberndorf

	Labor- nummer	TeBT [µg/kg]	TBT [µg/kg]	DBT [µg/kg]	MBT [µg/kg]	DOT [µg/kg]	MOT [µg/kg]	KW [mg /kg]
Karotten unbeschlammt	33196/01	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<50
Karotten beschlammt	30609/01	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<50
Kraut unbeschlammt	33196/02	<1	1,9	1,8	2,1	6,5	<1	220
Kraut beschlammt	30609/02	<1	3,7	1,2	<1	6,6	<1	270

Zur Überprüfung der überraschend hohen MKW-Gehalte in den Krautproben wurde mit den gleichen Probenextrakten ein GC/MS-Screening durchgeführt. Die massenspektroskopische Analyse erlaubt im Unterschied zur FID-Detektion die Identifizierung der im Chromatogramm gefundenen Peaks. In Tabelle 6-6 sind die gefundenen Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 6-6: Massenspektroskopische Analyse des Karottenkrauts vom Standort Oberndorf / Identifizierte Substanzen

Stoffklasse	Kraut unbeschlammt	Kraut beschlammt
Labornummer	33196/02	33609/02
n-Alkan $C_{11}H_{24}$	Undekan	Undekan
n-Alkan $C_{13}H_{28}$		Tridekan
Tricyclisches Alkan		Alpha-Longipinen
Tricyclisches Alkan	Alpha-Copaen	Alpha-Copaen
Tricyclisches Alkan	Junipen	Junipen
Bicyclisches Alkan	Beta-Caryophyllen	Beta-Caryophyllen
Bicyclisches Alkan	Alpha-Bergamoten	Alpha-Bergamoten
Bicyclisches Alkan		trans-Caryophyllen
Tricyclisches Alkan		Delta-Cadinen
Tricyclisches Alkan	Neophytadien	Neophytadien
Alkohol $C_{18}H_{36}O$		9-Octadecen-1-ol
Alken $C_{22}H_{44}$		1-Docosen
n-Alkan $C_{20}H_{42}$	Eicosan	Eicosan
n-Alkan $C_{21}H_{44}$		Heneicosan
n-Alkan $C_{23}H_{48}$	Tricosan	
n-Alkan $C_{24}H_{50}$		Tetracosan
n-Alkan $C_{25}H_{52}$	Pentacosan	Pentacosan
n-Alkan $C_{26}H_{54}$	Hexacosan	Hexacosan
n-Alkan $C_{27}H_{56}$	Heptacosan	Heptacosan
n-Alkan $C_{29}H_{60}$	Nonacosan	
n-Alkan $C_{30}H_{62}$		triacontan
n-Alkan $C_{36}H_{74}$		Hexatriacontan

Die cyclischen Alkane sowie die n-Alkane mit ungerader Kohlenstoffzahl sind typische natürlich vorkommende Kohlenwasserstoffe, die auch als Pflanzeninhaltsstoffe bekannt sind. Die Stoffverteilung sowie der annähernd gleich hohe Gehalt auf den beschlammten und unbeschlammten Proben zeigen, dass der

hohe MKW-Gehalt in dem Karottenkraut nicht eindeutig auf die Anwendung von Klärschlamm zurückzuführen ist.

Ein weiteres Ergebnis der Feldversuche ist, dass im verwendeten Nassklärschlamm noch gut keimfähiger Samen vorhanden waren. Auf beiden Standorten wuchsen auf den beschlammten Flächen z.B. Tomaten (Abbildung 6-6).



Abbildung 6-6: Tomatenpflanze, die aus einem nicht abgetöteten Samen nach Ausbringung des Klärschlammes gekeimt ist (Standort Forchheim)

6.3.3 Sickerwasser

MKW konnten in keinem der insgesamt 40 SIA nachgewiesen werden. OT wurden in insgesamt 9 von 40 SIA gefunden. Davon waren 6 auf beschlammten Parzellen und 3 auf unbeschlammten. Die Flächenmittelwerte sind in Tabelle 6-7 aufgeführt. TBT wurde aus beiden Klärschlammparzellen ausgewaschen. MBT wurde auf einer beschlammten und einer unbeschlammten Parzelle ausgetragen. MOT wurde nur in einem einzigen SIA nachgewiesen, alle anderen Substanzen gar nicht.

Tabelle 6-7: Mittelwerte des Austrags von MKW und OT mit dem Sickerwasser (80 cm Tiefe)

Mittelwerte	TeBT	TBT	DBT	MBT	DOT	MOT	MKW
Parzelle	[mg/ha]						
Oberndorf +KS	0	550	0	0	0	0	0
Forchheim+KS	0	130	0	650	0	0	0
Oberndorf -KS	0	0	0	150	0	0	0
Forchheim-KS	0	0	0	0	0	760	0

6.4 Diskussion und Bewertung

Im Aufstockungsversuch der SIA konnte im Rahmen der analytischen Genauigkeit gezeigt werden, dass die zugesetzten Stoffe vermutlich nicht mikrobiell abgebaut wurden. Die Wiederfindung lag im Mittel für MKW bei 110 % und für TBT bei 170 % bei Standardfehlern von 150 % bzw. 180 %. Diese hohen Standardfehler könnten mit dem Analyseverfahren zusammenhängen, wahrscheinlicher resultieren sie jedoch aus einer schlechten Homogenisierung der Mischproben, weil bei den aufgestockten SIA alle 10 Wiederholungen eines Standortes vereinigt wurden und aus diesem großen Probenvolumen aliquotiert wurde.

Der Aufwuchs von Tomaten (Abbildung 6-6) auf den beschlammten Flächen beider Standorte lässt auf eine mangelnde Hygienisierung / Reifung des Klärschlammes schließen, die nicht nur im Hinblick auf Unkraut, sondern auch im Hinblick auf pathogene Keime beachtet werden sollte.

Da schon nach 2 Wochen in sämtlichen Bodenproben keine OT oder MKW mehr nachweisbar waren, kann von einem guten Abbau oder einer baldigen, irreversiblen (?) Festlegung der Substanzen im Boden ausgegangen werden.

Dennoch zeigen die Ergebnisse der Pflanzen- und Sickerwasserproben, dass zumindest kurzzeitig OT mobil(isierbar) sind. Während bei den Pflanzen zu bedenken ist, dass auch pflanzeneigene OT und MKW, die nicht aus dem Klärschlamm stammen, gemessen worden sein könnten, ist dies bei den Ergebnissen der SIA ausgeschlossen, weil in ihnen nur mit Wasser transportierte Stoffe erfasst werden.

Tabelle 6-8 zeigt den prozentualen Durchbruch der OT bezogen auf die im Klärschlamm enthaltene applizierte Menge. Für die Flächen, die tatsächlich beschlammte waren, ergeben sich Auswaschungen zwischen 0,5 und 4,3 %, was in der Größenordnung anderer Untersuchungen mit stark sorbierenden Substanzen liegt (Übersicht bei Flury, 1996).

Tabelle 6-8: Prozentualer Austrag von MKW und OT mit dem Sickerwasser (80 cm Tiefe) bezogen auf die mit Klärschlamm (KS) applizierte Menge

%	TeBT	TBT	DBT	MBT	DOT	MOT	MKW
Oberndorf +KS	0,0	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Forchheim+KS	0,0	0,5	0,0	4,3	0,0	0,0	0,0
Oberndorf -KS	0,0	0,0	0,0	9,9	0,0	0,0	0,0
Forchheim-KS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	168	0,0
Bestimmungsgrenze	1590%	5,0%	7,7%	42,5%		1415%	544%

Die in der letzten Zeile angegebene Bestimmungsgrenze zeigt, wie viel Prozent der auf der Fläche verteilten Menge eines Stoffes ein SIA erreichen muss, um analytisch nachweisbar zu sein. So müssten z.B. alle MKW von einer Fläche, die 5,44mal größer als das darunter liegende SIA ist, zusammenfließen und dann gemeinsam bis zum Messsystem transportiert werden, um erfasst werden zu können. Deshalb können für die Stoffe mit Bestimmungsgrenze $> 100\%$ keine Aussagen über tatsächliche Auswaschungen gemacht werden, weil die Empfindlichkeit des analytischen Nachweisverfahrens bei diesen Eintragungsmengen zu gering war.

Für MBT kann nur eine begrenzte Aussage getroffen werden, weil zu vermuten ist, dass noch mehr SIA MBT unterhalb der 42,5 % sorbiert haben. Für DBT und TBT dürfte nur noch eine leichte oder gar keine Unterschätzung der Auswaschung vorliegen. Erfahrungen im Boden mit anderen Stoffen zeigen, dass im Sommer meist ein geringer Flächenanteil aktiv am Stofftransport nach z.B. Gewitterregen beteiligt ist, und somit die meisten SIA gar keine Auswaschung, einige wenige aber relativ hohe Austräge erfassen (s.a. Kap. 4).

Aufgrund dieser Bestimmungsgrenze wird der Nachweis von MOT extrem unwahrscheinlich und sollte überprüft werden. Sie zeigt jedoch auch, warum es besonders wahrscheinlich war, TBT zu finden. 5 der 9 SIA mit OT enthalten TBT. Das Vorkommen von MBT auch auf den unbeschlammten Flächen bestätigt die oben vermutete natürliche Herkunft.

Es zeigt sich auch bei den Feldversuchen, dass eine Diskrepanz zwischen den Residualgehalten der Stoffe im Boden und dem Transfer in andere Umweltkompartimente besteht. Der Nachweis des Verschwindens eines Schadstoffs im Tiefenprofil des Bodens auch nach kurzer Zeit ist nicht ausreichend als Nachweis, dass keine Gefährdung für den Transfer in Pflanze oder Grundwasser vorliegt. Der

Feldversuch belegt zumindest für TBT eindeutig den Transport ohne Spuren im Bodengehalt.

Nicht besonders überraschend ist, dass am Standort Oberndorf mit seinen bindigen Böden, aber auch einer höheren Dichte an Regenwürmern und einem besser aggregierten Boden TBT stärker ausgewaschen wurde als in Forchheim.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass auch die stark sorbierende Gruppe der OT zu einem geringen Prozentanteil auswaschungsgefährdet ist. Auch ein Transfer in die Pflanze findet statt.

Diese Erkenntnisse sowie die parallel durchgeführten Säulenversuche (Hartmann, Bischoff *et al.* 2004) legen nahe, dass weder die chemischen Sorptionseigenschaften noch die Textur des Bodens noch die Bodenlösungszusammensetzung einen Einfluss auf den OT-Transport haben, sondern nur der **Anteil des transportaktiven Porensystems an der Gesamfläche**. Der Grund ist vermutlich eine Konzentration des Abflusses auf die wenigen leitenden Stellen eines dichteren Bodens (Abbildung 6-7). Auf einem besser leitenden Boden verteilt sich auch der Abfluss besser. Diese Größe verknüpft mit der Transportgeschwindigkeit und mit der Kontaktmöglichkeit zwischen Schadstoff und Bodenfestphase ergibt einen realistischen Ansatz zur Abschätzung der Auswaschungsgefahr eines Standortes.

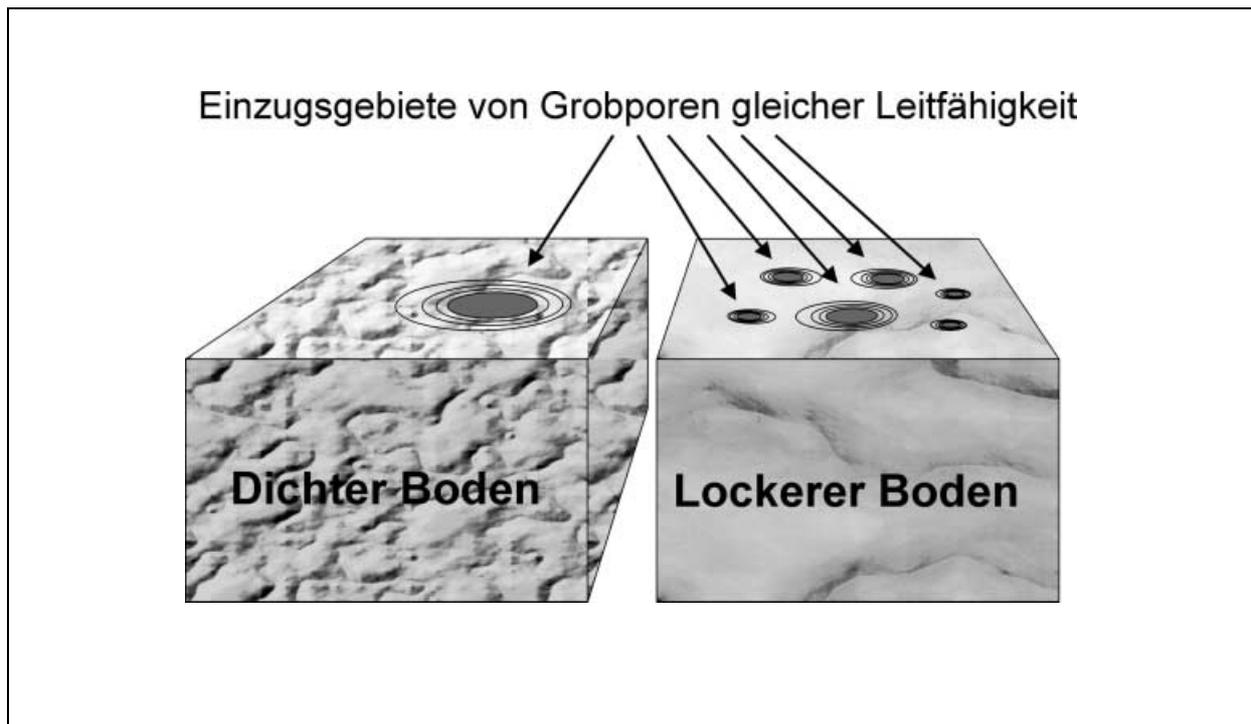


Abbildung 6-7: Schematische Vorstellung von bevorzugtem Transport auf Standorten mit geringer Leitfähigkeit gegenüber solchen mit hoher Leitfähigkeit (Konzentrationseffekt)

Die Feldbefunde stützen diese Hypothese. Der eindeutigste Nachweis für einen OT-Austrag wurde mit TBT am Standort Oberndorf erbracht. Dieser Standort hat bessere Sorptionseigenschaften und ein geringeres Grobporenvolumen und zeigt dennoch deutlicher eine Auswaschung, die sich widerspruchsfrei aus dem Vorhandensein eines kleinen, transportaktiven Porensystems erklären lässt.

Das transportaktive Porensystem hängt nicht nur von der Sekundärstruktur des Bodens (Vorhandensein von Zonen höherer Leitfähigkeit), sondern auch von der Vorbefeuchtung und anderen nichtkonstanten Größen ab. Eine Messmethode zu dieser Größe liegt zur Zeit nicht vor.

Literatur

Amouroux, D., S. Tessier, et al. (2000). "Volatilization of Organotin Compounds from Estuarine and Coastal Environments." Environ. Sci. Technol. **34**: 988-995.

Angehrn, D., R. Gälli, et al. (1998). "Physicochemical characterization of residual mineral oil contaminants in bioremediated soil." Env. Toxicol. Chemistry **17**(11): 2168-2175.

Arnold, C. G., A. Ciani, et al. (1998). "association of Organotin Compounds with Dissolved Humic Acids." Environ. Sci. Technol. **32**: 2976-2983.

Arnold, C. G., A. Weidenhaupt, et al. (1997). "Aqueous Speciation and 1-Octanol-Water Partitioning of Tributyl- and Triphenyltin: Effect of pH and Ion Composition." Environ. Sci. Technol. **31**(9): 2596-2602.

Bischoff, W.-A. and M. Kaupenjohann (1998). "Passivsammler als neue Methode zur in situ Bestimmung von Pestizidversickerung." Z. PflKrankh. PflSchutz. Sonderh. **XVI**: 779-786.

Bischoff, W.-A. and M. Kaupenjohann (2007). "Quantification of Diffuse Leaching Losses of Nitrate under Agricultural Fields using the Self Integrating Accumulator (SIA) Method." J. Environ. Qual. **in prep.**

Bischoff, W.-A., J. Siemens, et al. (1999). "Solute leaching into groundwater - A comparison of field methods considering preferential flow." Wasser & Boden **51**(12): 37-42.

Dorn, P. B. and J. Salanitro (2000). "Temporal ecological assessment of oil contaminated soils before and after bioremediation." Chemosphere **40**: 419-426.

Flury, M. (1996). "Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils - A review." J. Environ. Qual. **25**: 25-45.

Garcia-Herruzo, F., J. M. Rodriguez-Maroto, et al. (2000). "Column study of the influence of air humidity on the retention of hydrocarbons on soil." Chemosphere **41**: 1167-1172.

Hartmann, E., W.-A. Bischoff, et al. (2004). Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. Berlin, Umweltbundesamt (Environmental Protection Agency of Germany): 225.

Keijzer, T. J. S. and J. P. G. Loch (1995). "Accumulation of HNO₃-extractable tin in agricultural and non-agricultural soils by the use of triphenyltin acetate." Water, Air and Soil Pollution **84**: 287-301.

Laughlin, R. B., H. E. Guard, et al. (1986). "Tributyltin in Seawater: Speciation and Octanol-Water Partition Coefficient." Environ. Sci. Technol. **20**(2): 201-204.

Lennartz, B. (1999). "Variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties." Geoderma **91**: 327-345.

Oliver, M. A., L. P. Simmonds, et al. (1999). Use of geostatistics to determine spatial variation in pesticide leaching - Preliminary findings. Human and Environmental Exposure to Xenobiotics. Pavia, La Goliardica Pavese: 551-559.

O'Loughlin, E. J., S. J. Traina, et al. (2000). "Association of organotin compounds with aquatic and terrestrial humic substances." Env. Toxicol. Chemistry **19**(8): 2015-2021.

Poerschmann, J., F.-D. Kopinke, et al. (1997). "Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter." Environ. Sci. Technol. **31**(12): 3629-3636.

Schlichting, E., H. P. Blume, et al. (1995). Bodenkundliches Praktikum. Berlin, Blackwell Science.

Umweltbundesamt, U. (2000). Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Berlin, Umweltbundesamt.

Ünlü, K. and E. Demirekler (2000). "Modelling water quality impacts of petroleum contaminated soils in a reservoir catchment." Pesticide Science **32**: 169-193.

Weidenhaupt, A., C. G. Arnold, et al. (1997). "Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces." Environ. Sci. Technol. **31**(9): 2603-2609.

7 Gefährdungsabschätzung für den Transport von pathogenen Keimen aus Klärschlamm in das Grundwasser

7.1 Problematik und Ziel

7.1.1 Mögliche Kontamination des Grundwassers durch Klärschlammausbringung in der Landwirtschaft

Bei der Ausbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen wird die hygienische Unbedenklichkeit als Problem angesehen. Die geringe Deckschichtmächtigkeit in Teilen eines Grundwasser(GW)-Einzugsgebiets nahe Tübingen sowie die neueren Erkenntnisse in Bezug auf die Verlagerbarkeit auch stark sorbierender Substanzen legen nahe, dass dort eine effektive Filterfunktion der Böden gegenüber pathogenen Keimen nicht gegeben ist.

7.1.2 Ziel

Es soll eine Methode getestet werden, die die Gefährdung des Grundwassers durch Verlagerung von pathogenen Bakterien standortspezifisch abschätzen kann.

Dazu sollen Säulen- und Feldversuche eine Abschätzung über die Durchlässigkeit der Deckschicht im Untersuchungsgebiet im Allgemeinen (Tracerversuch) und gegenüber Indikatorkeimen aus der menschlichen Darmflora im Besonderen (Säulenversuche) erbringen.

7.2 Stand der Kenntnis: Vorkommen von pathogenen Keimen in Klärschlämmen

7.2.1 Einleitung

Die Herkunft verschiedener human- und tierpathogener Erreger sind menschliche und tierische Ausscheidungen aus latent oder akut erkrankten Individuen, sowie bekannte und oftmals auch unerkannte Dauerausscheider (Umweltbundesamt 1995). Ein Großteil der Erreger übersteht die herkömmlichen Reinigungsprozesse in den

Kläranlagen und ist daher nicht nur im Rohschlamm, sondern auch im aerob oder anaerob stabilisierten Schlamm noch vorhanden. In Abhängigkeit von den Bedingungen in der Kläranlage können einzelne Arten den Klärprozess sogar zum Vermehren nutzen (Filip, Dizer *et al.* 1986).

Im Abwasser bzw. Klärschlamm werden 4 Erregertypen (Tabelle 7-1) nachgewiesen, die saisonal und regional sowohl qualitativ wie auch quantitativ in breiten Grenzen variieren. Eine Übersicht gibt Tabelle 7-1:

Tabelle 7-1: Übersicht über Pathogene, die aus Fäkalien in den Klärschlamm gelangen können (Umweltbundesamt 1995)

Bakterien	Viren	Parasiten	Hefen/Pilze
Salmonella typhi	Polioviren	Protozoen:	Hefen:
Salmonella paratyphi A, B, C	Coxsackieviren A und B	Entamoeba histolytica	Candida albicans
Enteritis-Salmonellen	ECHOviren	Giardi lamblia	Candida krusel
Shigella Species	Rotaviren A und B	Toxoplasma gondii	Candida tropicalis
Enteropathogene	Adenoviren	Sorcocystis spp.	Candida guilliermondii
Escherichia coli	Caliciviren	Cryptosporidium parvum	Cryptococcus neoformans
Yersinia enterocolitica	Coronaviren	Entamoeba histolytica	Trichosporon
Brucella Species	Norwalkvirus	Naegleria fowleri	Fadenpilze:
Francisella tularensis	kleine Rundviren.	Cestoden:	Aspergillus spp.
Pseudomonas aeruginosa		Taenia saginata	Aspergillus fumigatus
Vibrio cholerae und Biotyp El Tor		Taenia solium	Phialophora richardsii
Campylobacter jejuni		Diphyllobothrium latum	Trychophyton spp.
Leptospira Species		Echinococcus granulosus	Epidermophyton spp.
Listeria monocytogenes		Nematoden:	
Bacillus anthracis		Ascaris lumbricoides	
Clostridium botulinum		Ancylostoma duodenale	
Clostridium perfringens		Toxocara canis	
Mycobacterium Species		Toxocara cati	
Mycoplasma Species		Trichuris trichiura	
Chlamydia trachomatis.		Taenia species;	
		Enterobius vermicularis.	

7.2.2 Bakterien

Als klassische bakterielle Indikatorkeime werden in den meisten Literaturangaben Salmonellen herangezogen. Am Beispiel der Salmonellen konnte in der Schweiz in den 70-er Jahren (Hess and Lott 1971) ein hoher Durchseuchungsgrad der Schlämme (93% aller Frischschlammproben) nachgewiesen werden. Nach diesen Untersuchungen führen das gängige Verfahren der anaerob, alkalischen mesophilen Faulung sowie die aerob thermophile Stabilisierung zu keiner nennenswerten Reduktion. In 89% der untersuchten Faulschlammproben sowie in 85% der aerob stabilisierten Schlämme waren die Tests auf Salmonellen positiv. Ähnliche Ergebnisse zeigten Untersuchungen aus Schweden. Ein großer Teil der über das Abwasser eingeschleppten Salmonellen gelangt in den primären Rohschlamm und Überschussschlamm der biologischen Stufe, so dass dort bis zu 87 bzw. 97% der Proben positiv waren (Danielson 1977). Bei Untersuchungen im Abwassernetz der Stadt Kiel (Steller 1986, Wicke 1986; Sobotta 1986) über den Eintrag von Salmonellen konnte ein starker Einfluss von Schlachthöfen festgestellt werden. Weiterhin zeigte sich ein starker Anstieg der Salmonellenzahlen in den Sommermonaten.

Daten zur Situation in der Schweiz werden mit Untersuchungen des Autors zusammengefasst (Breer 1983). In bis zu 90 % der Proben (Frischschlamm, aerob stabilisierter Schlamm und Faulschlamm) wurden Salmonellen nachgewiesen.

Eine Literaturlauswertung über die Tenazität von Salmonellen zeigt Überlebenszeiten im Klärschlamm von bis zu 200 Tagen (Hess, Lott *et al.* 1975). Salmonellen zeigten eine hohe Tenazität in Klärschlämmen. Nach Klärschlammausbringung im Freiland konnten Salmonellen noch nach vier Wochen auf Pflanzen, nach 9 Wochen im Boden und nach 16 Wochen im aufliegenden Klärschlamm und zwischen ein und zweieinhalb Jahren im Wald nachgewiesen werden. Bei der Sommerausbringung

sind dabei wesentlich längere Lebensdauern beobachtet worden als bei der Winterausbringung (Strauch 1983; Strauch, König *et al.* 1981).

Bei einer offenen bzw. geschlossenen Lagerung von Klärschlamm konnten nach 6 Monaten keine Salmonellen mehr nachgewiesen werden (Strauch, Philipp *et al.* 1987), wobei der Autor auch auf Widersprüche zu anderen Literaturangaben verweist (Pederson 1983; Pike 1983)

An der Kläranlage Gießen konnten zahlreiche Bakterienarten, darunter auch humanpathogene Keime, nachgewiesen werden (Wasmus 1986). Im Reinigungsverlauf wurden diese Keime nicht abgetötet. So konnten u. a. im Klärschlamm (nach Faulung und Presse) Keime der Gattungen *Salmonella* und *Pseudomonas* festgestellt werden.

Neben Angaben über das Vorkommen von Salmonellen wurden in einer Untersuchung aus Italien (De Luca, Zanetti *et al.* 1998) 4 verschiedene Arten von Listerien im Klärschlamm nachgewiesen: *Listeria monocytogenes*, *Listeria innocua*, *Listeria welshimeri* und *Listeria grayi*.

In Klärschlammproben einer hochbelasteten städtischen Kläranlage (Stelzer, Jacob *et al.* 1991) konnte *Campylobacter*, der Erreger bakterieller Durchfallerkrankungen, nur in frischem, unbehandeltem Schlamm nachgewiesen werden.

Die Keimzahlen im Rohabwasser (und somit auch im Klärschlamm) unterliegen starken jahreszeitlichen Schwankungen, die mit den bekannten jahreszeitlichen Infektionsgraden in der Bevölkerung sowie des Viehbestandes zusammenhängen (Zaiss and Hennies 1988). Widersprüche in verschiedenen Literaturstellen können zumindest teilweise auf diese Ursache zurückgeführt werden. Die jahreszeitlichen Schwankungen sind für coliforme Bakterien, Streptokokken und andere

Fäkalindikatoren nicht nachzuweisen, da sie von allen Personen kontinuierlich das ganze Jahr über ausgeschieden werden.

7.2.3 Viren

Das Spektrum der im Abwasser vorkommenden Viren ist weitaus größer als dasjenige von bakteriellen oder parasitären Krankheitserregern. Das Umweltbundesamt gibt in seinem Jahresbericht von 1995 eine Übersicht über die im Abwasser und damit im Klärschlamm vorkommenden Viren (s. Tabelle 7-1).

In einer älteren Veröffentlichung des WaBoLu (Heisig and Lopez 1985) werden 100 verschiedene Viren genannt, die von Mensch oder Tier ausgeschieden werden. Durch die feste Bindung an Partikel, die bereits beim Ausscheiden vorhanden ist, bleiben die Viren auch in der Abwasserreinigung partikelgebunden und gelangen somit durch die verschiedenen Sedimentationsprozesse während der Klärung in die entstehenden Schlämme. Die Schlämme sind also ein Konzentrat an Erregern. Eine Anreicherung von Viren im Klärschlamm während des Klärprozesses wird ebenfalls (Lund 1973; Wellings, Lewis *et al.* 1976) beschrieben.

Mehrere Autoren haben bei Untersuchungen im Klärschlamm verschiedene Viren gefunden: Im Frischschlamm sind humane und tierische Enteroviren in mindestens 100-facher Konzentration vor anderen relevanten Viren wie Reo-, Adeno-, Parvo- oder menschliche Hepatitisviren vorhanden. Die Konzentration dieser Viren wird mit $10^4 \cdot \text{L}^{-1}$ angegeben (Melnick, Gerba *et al.* 1978).

(Sattar and Westwood 1977) wiesen bei der Untersuchung von Rohschlamm und anaerob stabilisiertem Schlamm in 84 % der Rohschlamm- und 53 % der stabilisierten Schlammproben Viren nach. Die gezielte Suche nach Rotaviren war in 25 % aller untersuchten Klärschlammproben erfolgreich (Steinmann 1981; Smith and Gera 1982). Andere Autoren (Wullenweber and Agbalika 1984) konnten im

Belebtschlamm Polioviren (in 41 % der Proben), Coxsackie B-Viren (25 %) und ECHO-Viren (7 %) nachweisen. 27 % der isolierten Spezies konnten nicht typisiert werden.

Nach Auftreten einer Hepatitis A-Epidemie in Israel konnte im Klärschlamm der Hepatitis A-Virus isoliert werden. Untersuchungen jüngerer Datums aus Deutschland konnten Hepatitis-A-Viren sowohl in Rohschlamm als auch in Faulschlamm nachweisen. Es wurde deutlich, dass die Behandlung der Rohschlämme nicht zu einer Eliminierung des Hepatitis-A-Virus führt, und dass durch die Ausbringung der Schlämme zur Düngung das Virus verbreitet werden kann (Flehmig and Weckerle 1988).

Unterschiedliche Angaben machen die Autoren zur Überlebensfähigkeit der Viren im Klärschlamm. Bei ausreichender Aufenthaltsdauer in der mesophilen, anaeroben, alkalischen Schlammfäulung wird die Zahl der Erreger deutlich reduziert. Allerdings ist eine nur 24-stündige Fäulung nicht ausreichend, um alle infektiösen Erreger abzutöten. Allein die zweistufige, aerob-thermophile Stabilisierung erzeugt mit Sicherheit einen seuchenhygienisch einwandfreien Schlamm (Heisig and Lopez 1985). Grundlegende Informationen über Virusarten in Klärschlamm, das Verhalten von Viren im Verlauf von Klärschlammbehandlungsanlagen sowie mögliche Infektionsketten werden in einer Literaturübersicht (Weckerle 1987) aufgeführt. Hierbei werden auch Untersuchungen über die Überlebensdauer in Böden und auf Pflanzen zitiert. Polio- und Rotaviren behalten ihre Infektiosität über 19 Tage, wenn sie an Feststoffe adsorbiert sind (Rao, Lakhe *et al.* 1977). Die Stabilität von verschiedenen Virus-Arten wurde mit dotierten Klärschlämmen untersucht. Coxsackievirus B, Echo- und Polioviren sind über einen Zeitraum von 12 Monaten bei einer Temperatur von 22°C nachzuweisen (Subrahmanyam 1977).

Eine hohe Stabilität zeigen Viren auch nach der Ausbringung in die Landwirtschaft. So konnten im Faulschlamm, der auf Felder ausgebracht worden war, noch nach 4 Monaten Coxsackievirus B 5 nachgewiesen werden (Nielsen and Lyndholm 1980). Ähnliche Untersuchungen mit Schlamm, der Poliovirus I enthielt, haben gezeigt, dass das Virus auf Salat oder Rettich bis zu 36 Tage überlebte (Larkin, Tierney *et al.* 1976). Ähnliche Ergebnisse werden von Koch zitiert (Koch 1982). In Dänemark konnte in Schlamm, der während des Winters und Frühjahrs ausgebracht worden war, erst nach 6 Monaten kein Virus mehr nachgewiesen werden. Bei Untersuchungen in Kanada wurden sogar noch nach über 8 Monaten Viren aus dem getrockneten Schlamm isoliert, meist Reo- im übrigen Enteroviren. Die Überlebenszeiten von Enteroviren auf Gemüse und Früchten differieren stark, abhängig von Art des Virus und des Ernteguts, sowie von Temperatur, Sonneneinstrahlung und Luftfeuchtigkeit. Überlebenszeiten bis zu 2 Monaten sind möglich (Strauch 1983). Im Gegensatz zu den obigen Untersuchungen wies (Sobsey 1980) im Klärschlamm eine 99%ige Inaktivierung von Reoviren innerhalb von 9 Tagen, bei Polioviren innerhalb von 34 Tagen nach. Bei sterilisierten Klärschlammproben waren die Zeiträume wesentlich länger (Reovirus 38 Tage, Poliovirus 89 Tage).

Eine Planung von Hygienisierungsmaßnahmen sollte sich nicht an der relativ geringen Stabilität des Poliovirus, sondern an der Stabilität ausdauernderer Viren wie des Hepatitis-A-Virus, ggf. auch des Parvovirus orientieren (Siegl 1983).

7.2.4 Parasiten

Die Aufstellung der im Abwasser und damit im Klärschlamm vorkommenden parasitären Arten in Tabelle 7-1 ist aus dem UBA-Jahresbericht von 1985 sowie aus einem Übersichtsartikel von (Hannan 1981) zusammengestellt.

Speziell Wurmeier stellen im Klärschlamm ein Problem dar, da sie sowohl im Schlamm als auch ausgebracht auf Böden mehrere Monate am Leben bleiben. Von Askarideneiern wird berichtet, dass sie auf mit Abwasser bewässertem Boden 2 Jahre überlebten (Strauch 1980).

Bei Wurmeiern ist der Grad der Belastung abhängig vom spezifischen Gewicht der Wurmeier. Unter den bedeutungsvolleren Parasiten haben die Eier von *Taenia saginata* offenbar das geringste spezifische Gewicht. Sie gelangen also nur in den Schlamm, wenn sie an schwere Partikel gebunden sind (Strauch 1983). Nach (Strauch 1983) wurden 1977 - 1979 in Großbritannien 5 Ausbrüche von Zystizerkose bei Rindern mit der landwirtschaftlichen Schlammverwertung in Verbindung gebracht.

Auf Waldböden und auf mit Abwasser bewässerten Böden sind Wurmeier nach bis zu 2 Jahren noch nachweisbar (Leschber and Seidel 1985; Strauch 1983). Auf Grünland verliert der Erreger des Rinderfinnenbandwurms *Taenia saginata* erst nach 4 Monaten seine Ansteckungsfähigkeit für Kälber.

Über das Vorkommen der Entwicklungsstadien von Parasiten in Rohabwasser und Klärschlamm existiert eine Zusammenfassung von Literaturstellen (Birbaum and Eckert 1985). Im Mittel werden in dieser Zusammenfassung Konzentrationen von ca. 100 - 300 Parasitenstadien pro 100 g Nassschlamm angegeben, wobei von den einzelnen Autoren recht unterschiedliche Konzentrationen von Parasitenstadien gefunden wurden.

7.2.5 Hefen und Pilze

Die pathogenen Hefe und Pilze stellen im Klärschlamm eine Gruppe von minderer Bedeutung dar. Tabelle 7-1 ist nach (de Bertholdi 1981) sowie (WHO 1981) zusammengestellt.

Eine Bewertung der epidemiologischen Bedeutung von Hefen und Pilzen im Klärschlamm sowie bei der Ausbringung des Klärschlammes in die Landwirtschaft ist gegenwärtig aufgrund fehlender Untersuchungen nicht möglich. Nachgewiesen wurde der nachteilige Effekt von *Aspergillus* auf das Personal von Kompostierungsanlagen (Strauch 1983) bei der Kompostierung von Klärschlamm.

7.2.6 Verlagerbarkeit von Keimen aus der Darmflora im Boden

Grundsätzlich sind die Fäkalkeime Organismen, die an das Leben und die Umweltbedingungen im Darm angepasst sind. Daher sind sie unter Freilandbedingungen nicht lange überlebensfähig. Es kommt maßgeblich darauf an, wie schnell sie über den Pfad Abwasser – Klärschlamm - Boden – Grundwasser – Trinkwasser zum nächsten Wirt gelangen.

Da Krankheitserreger selten in organischen Medien wie Gülle, Klärschlamm, Mist vorkommen, und der Einsatz solcher Keime in Labor- und Feldversuchen unerwünscht ist, werden für kontrollierte Studien, aber auch für Felderhebungen, in der Regel Indikatorkeime eingesetzt und untersucht. Die Indikatorkeime verhalten sich optimaler Weise wie die Pathogene. Sie sollten regelmäßig und häufig im gleichen Ausgangsmedium (hier: Klärschlamm) wie die Krankheitserreger auftreten. Demgegenüber sollten sie im zu untersuchenden Medium (Boden, Grundwasser) nicht natürlich vorkommen. Darüber hinaus sollten sie leicht zu zählen und zu identifizieren sein.

Die Anwesenheit eines Indikatorkeims zeigt im Idealfall die Möglichkeit, dass das entsprechende Umweltkompartiment (z. B. Grundwasser) auch von Krankheitserregern kontaminiert werden kann.

Einschränkend ist zu sagen, dass sich Indikatorkeime nicht vollständig gleichartig wie die eigentlichen Krankheitserreger verhalten. Eine Existenz von Indikatorkeimen beweist also nicht im engeren Sinne die absolute Gefährdung durch Pathogene. Jedoch waren sie fast immer in solchen Wässern nachweisbar, die auch Pathogene enthielten und tatsächlich zu Epidemien führten (Kenner 1978).

Die Grundwassergefährdung durch Fäkalkeime kann mit einigen Parametern besonders gut abgeschätzt werden:

Die Tenazität oder Überlebensfähigkeit der Keime in den für sie widrigen Umweltbedingungen und unter erheblicher Konkurrenz durch autochthone Populationen ist ein Maß dafür, wie viel Zeit die Organismen haben, um lebendig das Grundwasser zu erreichen.

Die Sorptionsstärke der Keime an den inneren Bodenoberflächen des Porensystems ist entscheidend für die Verlagerbarkeit innerhalb des Bodens.

Beide Parameter sind nicht nur Funktionen des Organismus, sondern in noch größerem Maße von den Boden- und Umwelteigenschaften abhängig. Fäkalkeime können besonders dann länger überleben, wenn die Konkurrenz schwach und die Umweltbedingungen feucht und kühl sind (Tabelle 7-2). Dabei variieren die Zeiträume, in denen die Fäkalkeime durch Konkurrenz und mangelhafte Umweltbedingungen reduziert werden, zwischen wenigen Tagen und mehreren Monaten.

Tabelle 7-2: Tenazitätsfaktoren im Boden (nach Gerba *et al.*, 1975; Gerba and Bitton, 1984; Sorber and Moore, 1987; Krannich, 1990)

Umwelt-Faktor	günstig	Grund
Temperatur	2-10 °C	Schwacher Metabolismus der boden eigenen Konkurrenz; Ruhe ohne Erfrieren
Organische Substanz	hoch	Genügend leicht abbaubare C- und N-Quellen
pH	6-7	Schädigung bei niedrigerem pH
UV-Strahlung / Licht	Kein Licht	Zerstörung durch Strahlung, Austrocknung
Wassergehalt	hoch	Weniger Konkurrenz, keine Austrocknung

Das Rückhaltevermögen von Böden gegenüber Mikroorganismen lässt sich auf physikalischen Ausschluss in kleinen Poren (Siebeffekt) und Sorption zurückführen. Dabei spielen sowohl die Textur (Primärporen) und die Struktur (Sekundärporen) als auch der Chemismus (Oberflächeneigenschaften) eine bedeutende Rolle (z.B. Dott *et al.* 1986). Dabei werden Mikroorganismen stärker zurückgehalten als z.B. gleichgroße Kaolinitteilchen (Matthess and Pekdeger 1982). Der Grund ist die Schleimausscheidung und die teils aktive Suche nach günstigen Sorptionsplätzen, die ein Wachstum ermöglichen. Bei der Untersuchung von Bodentiefenprofilen nach Beaufschlagung mit Fäkalkeimen aus Gülle können diese i.d.R. nur im Oberboden, in einem Fall in 46 cm Tiefe (Sorber and Moore 1987) nachgewiesen werden.

Dennoch werden Fäkalkeime in einigen Fällen im GW wieder gefunden (z.B. Edmonds 1976). Dafür ist höchstwahrscheinlich das Vorhandensein von Makroporen / präferenziellen Fließwegen verantwortlich, die den Wasserhaushalt des Bodens insbesondere bei flachen GW-Leitern vollständig umgehen können und stark sorptive Substanzen direkt dem GW zuführen (Bischoff, Siemens *et al.* 1999).

7.3 Material und Methoden

Sowohl die Entnahme der Bodensäulen als auch der Feldversuch wurden im Einzugsgebiet der Bronnbachquelle auf einem Muschelkalkstandort mit geringmächtiger Lösslehmüberdeckung durchgeführt. Die Standortdaten sind in Tabelle 7-3 (am Kapitelende) aufgeführt. Der Säulenversuch sollte eine qualitative Entscheidung bringen, ob bei einer Klärschlammausbringung eventuell vorhandene Fäkalkeime die geringmächtige Deckschicht passieren und den klüftigen Muschelkalk / Lettenkeuperdolomit mit seiner geringen Filterwirkung erreichen kann. Der Feldversuch ist ein qualitatives Maß für die Anfälligkeit des Standortes für schnelle / präferenzielle Flüsse, die die Filterwirkung der Deckschicht mindern. Die verwendeten Methoden werden kurz dargestellt.

7.3.1 Säulenversuche

Am 12. Oktober 2000 wurden bei trockener Witterung drei Oberbodensäulen (0 – 30 cm) und 3 Unterbodensäulen (30 – 60 cm) mit einer Hydraulik störungsarm und unter Erhaltung der natürlichen Lagerung entnommen. Die Bodensäulen wurden am nächsten Tag auf Unterbauten mit einer 5- μ m-Membran gesetzt, so dass an die Böden Unterdrücke bis ca. 500 hPa (\sim cm Wassersäule) angelegt werden konnten, und mit einem computergesteuerten Beregnungskopf bedeckt.

Die vom Sommer relativ trockenen Böden wurden einmalig mit 15 mm ($=L \cdot m^{-2}$) beregnet, um eine Blindprobe zu gewinnen.

Drei Tage später wurden die Bodensäulen mit 900 mL (= 29 mm) Nassklärschlamm (Trockensubstanzgehalt: 2 %) beaufschlagt. Diesem Klärschlamm wurden zuvor je 1 mL Suspension einer Stammlösung (10^5 - 10^7 lebende Organismen pro mL) der folgenden Indikatorkeime zugegeben:

Escherichia coli; Coliforme; Fäkalstreptokokken (E. faecalis), Bacillus subtilis.

Alle Stämme wurden vom Institut für Allgemeine Hygiene und Umwelthygiene (Prof. Botzenhart) zur Verfügung gestellt. Alle Proben wurden vom selben Institut untersucht. Der zunächst zugegebene *Bacillus subtilis*-Stamm war nur schwer zu identifizieren und wurde ab der 3. Woche durch einen anderen Stamm des gleichen Organismus ersetzt.

Danach wurden die Bodensäulen 8 Wochen lang über die Beregnungsköpfe beregnet. Die ersten 4 Wochen wurden je 15 mm pro Säule und Woche innerhalb von 4 Stunden beregnet, was etwa einem schweren Sommerregen, aber von der Intensität noch keinem Extremereignis entspricht. In den Wochen 5 bis 8 wurden kontinuierlich über den ganzen Zeitraum verteilt insgesamt 150 mm beregnet, was in etwa der GW-Neubildung eines Winters auf ackerbaulich genutzten Standorten entspricht.

Der Nachweis der Indikatorkeime im Sickerwasser sowie die fachliche Beratung zum Versuch im mikrobiologischen Teil wurde durchgeführt von W. Langhammer und Dr. M. Worlitzsch; Abt. Allgemeine Hygiene und Umwelthygiene; Universitätsklinikum Tübingen.

Die am Säulenausfluss gewonnenen Sickerwasserproben wurden wöchentlich zum Institut für Allgemeine Hygiene und Umwelthygiene gefahren und dort umgehend auf Vorhandensein der Indikatorkeime untersucht. Dazu wurden die wässrigen Proben selektiven Nährmedien zugefügt und bebrütet. Lebensfähige Indikatorkeime wurden so vermehrt, bis sie gut als Kolonien oder Schleime sichtbar waren. Die Selektivität der Medien und eine Farbreaktion stellten sicher, dass die Indikatorkeime eindeutig identifiziert wurden. Mit dieser Methode kann nicht die Abundanz, sondern nur die Existenz oder Nicht-Existenz der Keime im Sickerwasser qualitativ nachgewiesen werden.

Die Auffanggefäße für die Sickerwasserproben wurden nach jeder Probenahme 3mal mit 30 % H_2O_2 , einem sehr starken Oxidationsmittel, gespült, um eventuell anhaftende Keime abzutöten.

7.3.2 Feldversuche

Für den Feldversuch wurde eine Fläche von $3 \times 3 \text{ m}^2$ auf dem Ackerstandort von Vegetation befreit. Danach wurde ein genau 2 m langer und 1,80 m breiter Bereich abgesteckt. Diese $3,6 \text{ m}^2$ wurden gleichmäßig mit $30 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ so schnell beregnet, dass es gerade noch zu keinem Oberflächenabfluss kam. Da der Boden vor Versuchsbeginn mäßig frisch war, wurde also nahe seiner ungesättigten Infiltrationsrate beregnet.

Die Beregnung erfolgte mit einem durch den Lebensmittelfarbstoff „Brilliant Blue“ intensiv blau gefärbten Wasser. Brilliant Blue lässt sich noch in sehr geringen Mengen in Wasser oder Boden optisch feststellen. Außerdem handelt es sich bei dem Farbstoff um eine organische Verbindung, die im Boden mäßig gut sorbiert wird. Damit können die Fließpfade des Wassers im Boden gut sichtbar gemacht werden.

Eine Stunde nach Ende der Beregnung beginnt die Auswertung. Dazu wird ein Rahmen von $1,00 \times 0,80 \text{ m}$ so in die Versuchsfläche gelegt, dass zu jeder Seite exakt 50 cm Abstand verbleibt, um Randeffekte auszuschließen. Danach werden von diesem Ausschnitt hochauflösende Diapositive mit einer Mittelformatkamera in verschiedenen Bodentiefen gemacht. Zunächst die Bodenoberfläche, dann präparierte Horizontalschnitte in 15, 40, 70 und 100 cm Tiefe und zuletzt ein Vertikal (Profil-)Schnitt.

Die Diapositive können dann mittels Bildbearbeitungssoftware am Rechner halbquantitativ anhand der Blaufärbungen ausgewertet werden. Während des Experiments durchflossene Flächenanteile können recht genau bestimmt werden.

Die in diesen Bereichen geflossene Wassermenge kann allein aufgrund des Farbtracerversuchs nicht quantifiziert werden.

7.4 Ergebnisse

7.4.1 Säulenversuch

Bei den Säulenversuchen war in 44 % aller untersuchten Sickerwasserproben mindestens eine Indikatororganismengruppe nachweisbar (Abbildung 7-1). Die Blindproben vom Versuchsanfang enthielten keine nachweisbaren Keime. Fünf von sechs Säulen hatten Sickerwässer mit mindestens einer positiv bestimmten Probe. Außer dem sporenbildenden *Bacillus subtilis* konnte jeder Indikatorkeim mindestens einmal im Sickerwasser nachgewiesen werden. Der weit überwiegende Anteil der positiv getesteten Organismen waren *E. coli* und Coliforme.

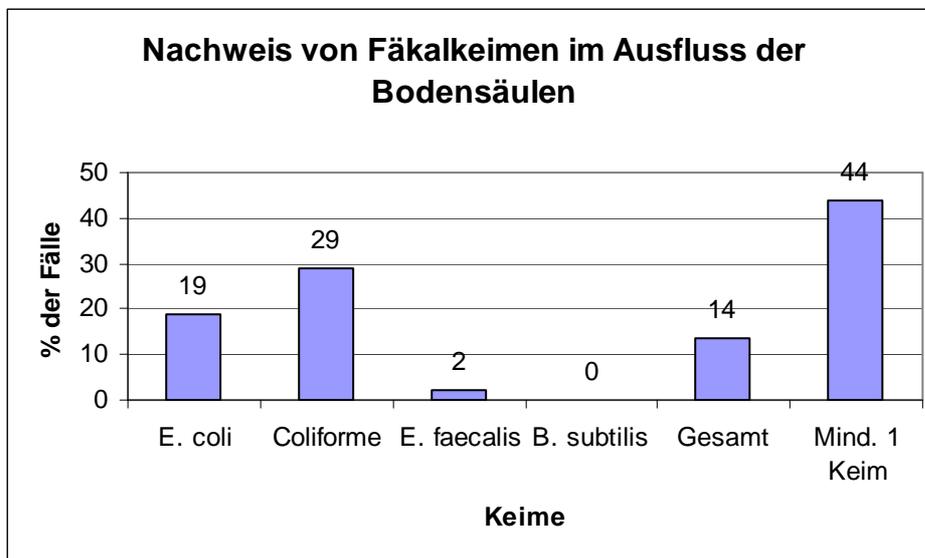


Abbildung 7-1: Ergebnisse der Sickerwasserproben (Angaben in %)

Zwischen der Sommer- und Winterauswaschung gab es keine bemerkenswerten Unterschiede. Die absoluten positiv getesteten Fallzahlen unterschieden sich zwischen Ober- und Unterböden nicht. Jedoch wurden in Oberböden Coliforme, in Unterböden speziell *E. coli* vermehrt transportiert (Abbildung 7-2).

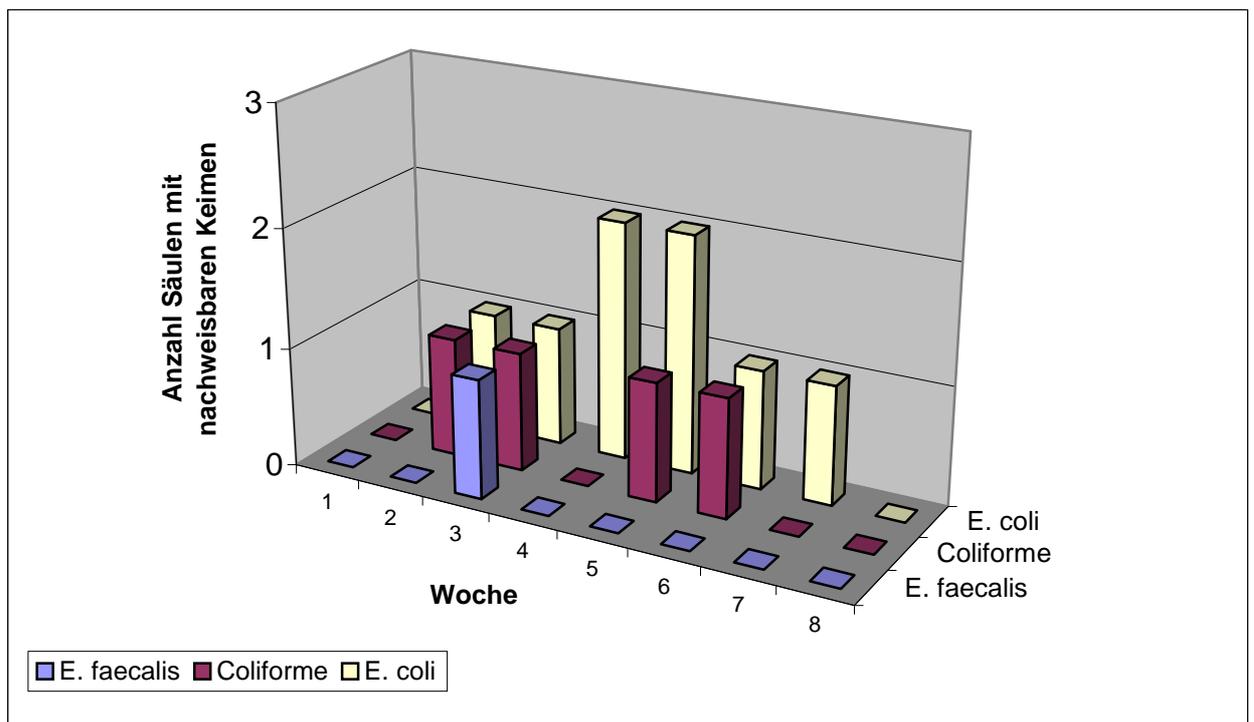
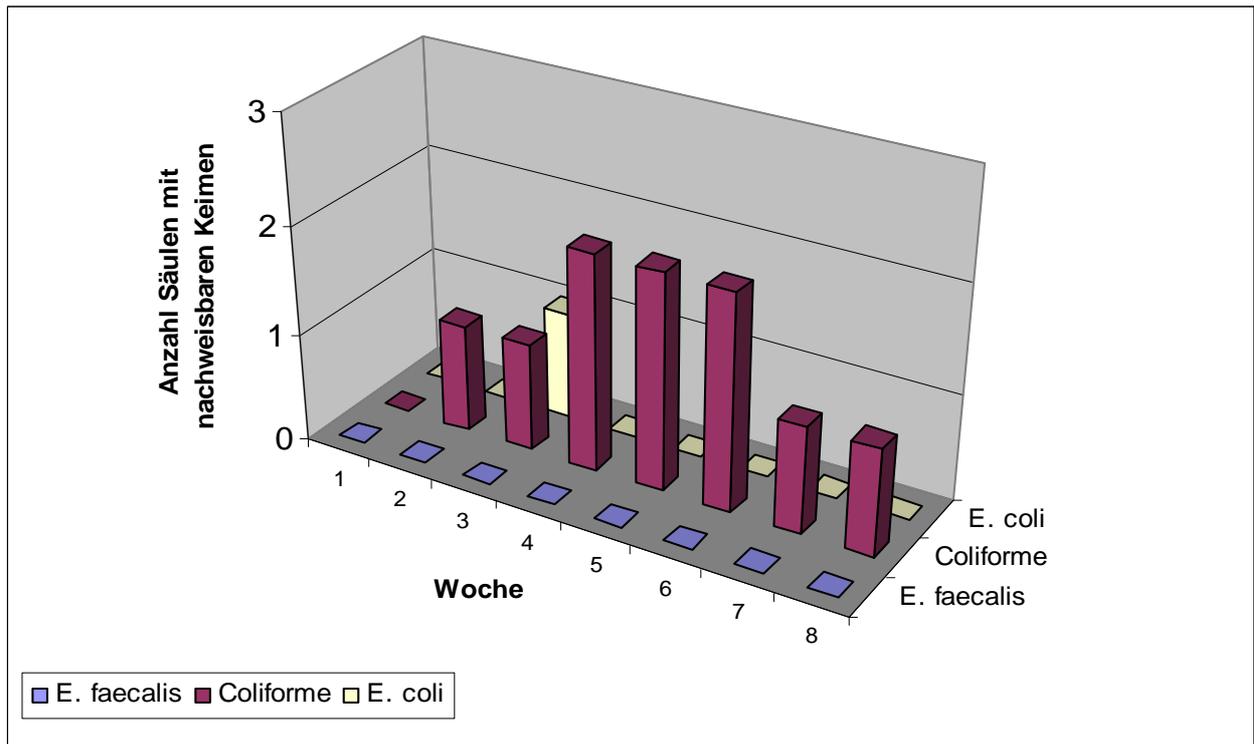


Abbildung 7-2: Vergleich der Fallzahlen positiv getesteter Keime im Sickerwasser zwischen Oberböden (oben) und Unterböden (unten)

Bei einer der Unterbodensäulen konnte zu keinem Zeitpunkt ein Indikatorkeim nachgewiesen werden. Dafür hatten die anderen beiden Unterbodensäulen um so höhere Fallzahlen.

Abbildung 7-2 verdeutlicht, dass die Organismen nicht nur zu Anfang, sondern im Verlauf des gesamten Versuchs lebensfähig und auswaschungsgefährdet waren.

Betrachtet man die einzelnen Proben der untersuchten Indikatoren getrennt, so wurde in jeder siebten Probe ein Organismus / eine Organismengruppe nachgewiesen.

7.4.2 Feldversuch

Bei dem Feldversuch konnten Blaufärbungen und damit Wasserfluss nach einer einzigen Beregnung sowohl im Vertikal- als auch im Horizontalschnitt bis in 1 m Tiefe festgestellt werden. Bei den Horizontalschnitten (Abbildung 7-3) ist die Blaufärbung an der Bodenoberfläche flächendeckend, in 15 cm Tiefe folgt sie linienhaften Strukturen.



Abbildung 7-3: Horizontalschnitte in 15 cm (links) und 70 cm (rechts) nach einmaliger Beregnung mit 30 mm Brilliant Blue/Kaliumbromid-Tracer-Lösung

In 70 cm Tiefe dominieren runde Strukturen um Wurzelbahnen und Regenwurmröhren. In 100 cm Tiefe (nicht dargestellt) orientieren sich die kaum sichtbaren Blaumuster an einer etwas größeren eventuell zusammenhängenden

Rissstruktur und einer Stein / Boden-Grenzfläche. Die Blaufärbung nimmt hier weniger als 1 % der Fläche ein.

Zusätzlich wurde konservativer Bromid-Tracer in gleichmäßiger Menge mit verregnet. Die Tiefenfunktion ist in Abbildung 7-4 dargestellt. Bei der Simulation dieses einen Regenereignisses sind etwa 2 % der wiedergefundenen Tracermenge bis in 1 m Tiefe gelangt.

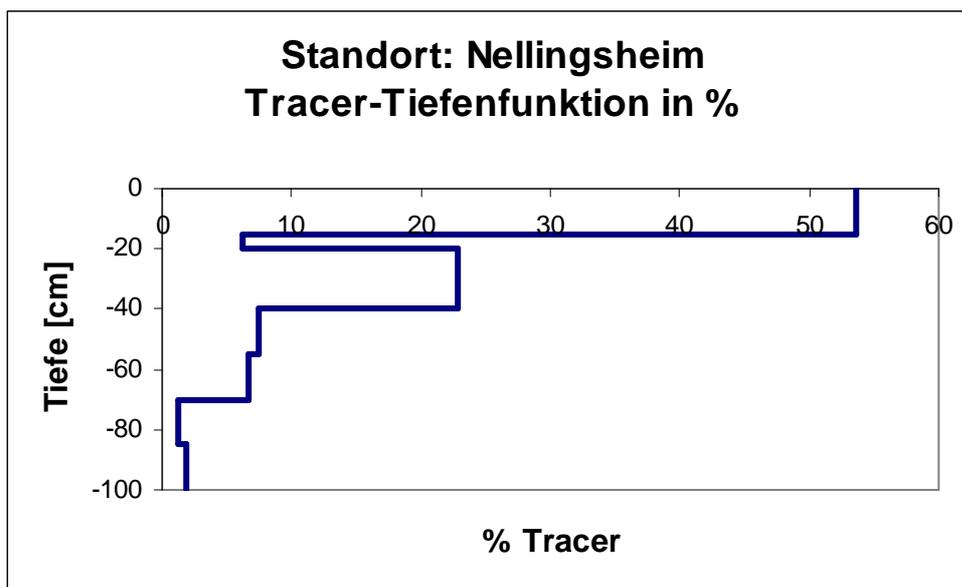


Abbildung 7-4: Tiefenprofil eines konservativen Tracers im Feldversuch

7.5 Diskussion

Bei den **Säulenversuchen** haben offensichtlich weder die Bodeneigenschaften noch das Beregnungsregime eine Rolle gespielt. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die verlagerten Organismen in Grobporenstrukturen verlagert wurden, in denen sie kaum mit der Bodenmatrix in Berührung kamen. Diese Strukturen hatten sowohl im trockeneren „Sommer“ als Drainage des relativ intensiven Regens eine wichtige Funktion als auch im „Winter“ als Poren mit hoher Leitfähigkeit nahe der Sättigung.

Dass 3 von 4 Indikatororganismengruppen im Sickerwasser gefunden wurden und die Blindproben negativ waren, lässt eine mögliche Auswaschung *bodenbürtiger* Organismen der gleichen Spezies, wie es ab und zu v.a. im Zusammenhang mit Enterokokken diskutiert wird, sehr unwahrscheinlich erscheinen.

In gut strukturierten Böden kann man also eine Verlagerung eines Teils der Mikroorganismen ohne Rücksicht auf die sonstigen Bodeneigenschaften erwarten, wenn mindestens kurzfristig genügend Wasser als Transportmittel vorhanden ist. Im Gegensatz zu älteren Vorstellungen kann auch in trockenen Böden (wie zu Beginn des Versuchs) eine nennenswerte Sickerung stattfinden. So wurden z. B. im Schnitt der 6 Säulen nur knapp 30 % des Beregnungswassers bei der Gewinnung der Blindprobe zum Auffüllen des Bodenspeichers genutzt.

Diese These kann anhand des Farbtracerversuchs gut bestätigt werden. Schon in 15 cm Tiefe ist die Versickerungsfront in einzelne, diskrete Strukturen entlang von Aggregat- und Klumpengrenzen aufgelöst. Zwar wechselt das Wasser weiter unten das Transportsystem, indem es unterhalb des Ap die biogenen Röhren benutzt, solange sie in ausreichender Zahl vorhanden sind, aber auch hier orientiert es sich an der *Sekundärstruktur* des Bodens.

Wie sehr sich der Wasserfluss im Experiment von einem Matrixfluss unterscheidet, zeigt folgende Überlegung: Bei einer Beregnung von 35 mm würden bei einem Bodenspeichermodell nur die ersten 8- 10 cm des Bodens blau gefärbt. Selbst, wenn man einen Anfangswassergehalt des Bodens von 20 Vol.-% ansetzt, würden nur die ersten 17-20 cm benetzt.

7.6 Bewertung

In der deutschsprachigen Literatur ist nach 1990 ein deutlicher Rückgang in der Zahl der Veröffentlichungen zum Thema Seuchenhygiene in Klärschlämmen und Verhalten von Fäkalkeimen im Boden festzustellen. Offensichtlich machte die Novellierung der Klärschlammverordnung 1992, die aus seuchenhygienischen Gründen ein Ausbringungsverbot von Klärschlamm auf Grünflächen, Flächen mit Feldfutterpflanzen, Gemüseanbauflächen und Waldböden enthielt, eine weitere Beschäftigung mit der Entseuchung des Klärschlammes nicht mehr erforderlich.

In den Veröffentlichungen bis zu diesem Zeitpunkt ist die übereinstimmende Aussage aller Autoren, dass im Klärschlamm eine Anreicherung von Krankheitserregern stattfindet. Diese Erreger werden von an das Kanalnetz angeschlossenen akut erkrankten Menschen, von latent infizierten Bewohnern, aber auch von tierischen Ausscheidern aus anderen an das Abwassernetz angeschlossenen Quellen wie Schlachthöfen, Metzgereien usw. in das Abwasser abgegeben. Die Erreger sind größtenteils schon beim Ausscheiden an Partikel gebunden und gelangen somit, da sie während des Klärprozesses nicht abgebaut werden, in konzentrierterer Form in den Klärschlamm. Quantitative Angaben über Gehalte im Klärschlamm werden nur sehr selten gemacht. Viele Autoren geben ihre Untersuchungsergebnisse in positiven Proben bezogen auf alle untersuchten Klärschlammproben an. Die gefundenen Spezies stellen einen Querschnitt aus den in unseren Breiten verbreiteten Krankheitserregern dar.

Im 3. Entwurf der EU-Klärschlammrichtlinie vom April 2000 wird die Seuchenhygiene im Gegensatz zur bisherigen Praxis in Deutschland wieder mit aufgenommen. Es werden Verfahren zur Entseuchung des Klärschlammes aufgeführt und bei einer nachgewiesenen ausreichenden Entseuchung und Stabilisierung des Klär-

schlammes keine Beschränkungen hinsichtlich seiner landwirtschaftlichen Verwendung mehr auferlegt. Dieser Weg erscheint nur gangbar, wenn eine Hygienisierung mit den im Entwurf aufgeführten Verfahren tatsächlich erreicht werden kann. Sie müssten also technisch über die in der Literatur untersuchten und beprobten Verfahren hinausgehen.

Wenn man die spärlichere Literatur im bodenkundlichen Bereich zusammenfasst, bewirkt die Ausbringung des Klärschlammes auf Böden eine Verdünnung und auch eine gewisse Hygienisierung durch bodenbiologische Konkurrenz. Jedoch kann keinesfalls von einer vollständigen Abtötung der Keime ausgegangen werden. Zum Transport von Keimen im Boden liegt fast kein belastbares Material vor. Im Gegenteil gibt es einen Widerspruch zwischen Tiefenprofiluntersuchungen, in denen Fäkalkeime nur in oberen Bodenschichten gefunden werden, und dem gleichzeitigen Vorkommen der Keime in viel tieferen Grundwasserleitern.

Die spezifischen Untersuchungen für den Standort Nellingsheim im Einzugsgebiet der Bronnbachquelle ergeben folgendes Bild:

Die Farbtracerversuche (Abbildung 7-3) haben gezeigt, dass es schnell leitende Sekundärstrukturen in den Deckschichten am Standort Nellingsheim gibt, die die Filterwirkung des Lehms deutlich verringern dürften. Des Weiteren konnten die Indikatorkeime in vielen Fällen über Säulenlängen von 30 cm in unsterilisierten, warmen Böden transportiert werden und überlebten (Abbildung 7-1). Dies geschah vermutlich ebenfalls durch Grobporen, weil bodenchemische Eigenschaften und Konkurrenz offensichtlich keine Rolle spielten.

Die Versuche sind natürlich aufgrund des begrenzten zeitlichen Umfangs, des Einsatzes von Indikatoren statt der eigentlichen Pathogene und der Einmaligkeit der

Situation des Feldversuchs (Randbedingungen: Anfangsfeuchte, Vorverlauf der Witterung, Zustand der Kultur etc.) nicht zu verallgemeinern.

Sie rechtfertigen jedoch erhebliche Zweifel an der Sicherheit der Klärschlammausbringung im Gebiet der Bronnbachquelle bei geringer Mächtigkeit der Deckschichten, wenn eine Hygienisierung des Klärschlammes nicht gewährleistet werden kann. Zumindest unter den nicht unrealistischen Versuchsbedingungen konnte im Feld ein mögliches Transportsystem bis zum Muschelkalkzersatz, der nach allgemeiner fachlicher Auffassung kein effektiver Filter für Grundwasser-Belastungen aller Art ist, identifiziert werden. Die Bodensäulen waren in vielen Fällen und unter unterschiedlichen Randbedingungen kein effektiver Filter für die Indikatorkeime.

7.7 Ausblick

Das grundsätzliche Problem eines kontinuierlichen Netzes von groben Poren, die einen Durchlass von Schadstoffen und auch Keimen ermöglichen, ist nicht auf den Bodenraum beschränkt. Sekundärstrukturen anderer Art durch Sedimentationsbedingungen, chemische Umwandlung oder Spannungen im Gestein finden sich auch in den geologischen Formationen. Es ist daher zu überlegen, ob sich die Frage nach der Durchlässigkeit auf bestimmte Standorte oder Deckschichtenmächtigkeiten beschränken lässt. Die Studie könnte ein Anlass sein, mit anderen Verfahren die Durchlässigkeit verschiedener Deckschichten im Wasserschutzgebiet zu untersuchen, um so auch eine längerfristige Gewähr für sauberes Trinkwasser zu haben.

Literatur

- Birbaum C., Eckert J.; Untersuchungen über die Abtötung von Wurmeiern in Hygienisierungsanlagen für Klärschlamm; Schweiz. Arch. Tierheilk. , **127**, 25-44 (1985)
- Bischoff et al.; 1999: Stoffeintrag ins Grundwasser – Feldmethodenvergleich unter Berücksichtigung von preferential flow; Wasser & Boden 51; 37-42
- Breer C.; Salmonellen im Klärschlamm – Situation in der Schweiz; Schweiz. Arch. Tierheilk. , **125**, 667-670 (1983)
- Danielson M.-L., Salmonella in sewage and sludge; Acta Vet. Scand.; Supplement 65; AVSPAC **65**, 1-126 (1977)
- de Bertoldi M. ; Pathogenesis fungi associated with land application of sludge; Vortr. WHO-working group on sewage sludge to land; 6-9.01.81 , Stevenage/England (1981)
- De Luca G. ; Zanetti F. Fateh-Moghadm P. ; Stampi S. ; Vorkommen von *Listeria monocytogenes* im Klärschlamm; Zentralbl. Hyg. und Umweltmed. ; **201**,. 269-277 (1998)
- Dott et al., 1986: Mikrobiologie des Grund- und Trinkwassers ; Zbl. Bakt. Hyg. 182; 449-477
- Edmonds, RL, 1976: Survival of coliform bacteria in sewage sludge applied to a forest clearcut and potential movement into groundwater; Appl. Environ. Microbiol. 32; 537-546
- Elkana et al, Detection of Hepatitis-A Virus in Sewage Journal of Virological Methods. **7**, 259-262. (1983)
- Filip Z., Dizer H., Leschber R., Seidel K., Untersuchungen zur Entseuchung von Klärschlamm durch aerob-thermophile Behandlung, Zentralbl. Bakteriologie, **182/2**, 241-253 (1986)
- Flehmgig B., Weckerle J.; Isolierung von infektiösem Hepatitis-A-Virus aus Klärschlamm; Z. gesamte Hyg. **34** Heft 9, S. 494-495 (1988)
- Geiler N., EU-Kommission legt Entwurf für die Neufassung der EG-Klärschlamm-Richtlinie vor, WLB Wasser, Luft und Boden, **9**, 29-34 (2000)
- Gerba et al., 1975: Fate of wastewater bacteria and viruses in soil; J.Irrig. Drain. Div. 101;157-174
- Gerba & Bitton, 1984: Microbial pollutants: Their survival and transport pattern to groundwater; in: Bitton& Gerba (eds.):Groundwater pollution microbiology; John Wiley and Sons; New York
- Gerhardt G.G., Teitge; Quantitative Untersuchungen an Fäkalindikatoren in verschiedenen Klärstufen zweier Klärwerke in Schleswig-Holstein; Zbl. Bakt. Hyg. I. Orig. B **182**, 104-119 (1986)
- Hannan J.; Parasitological problems associated with land application of sewage sludge; In: L'Hermitte-Ott, Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge, S. 330-349, D. Reidel, Publish. Comp. , Dordrecht/Holland (1981)
- Heisig B, Lopez J.M., Pathogene Viren im Klärschlamm, Schr.-Reihe Verein WaBoLu, **63**, 137-148 (1985)

- Hess E., Lott G.; Klärschlamm aus der Sicht des Veterinärhygienikers. Verband der Schweiz. Abwasserfachleute. Verbandsbericht Nr. **105**, 1-8, 16-17 (1970/71)
- Hess E., Lott G., Breer C., Klärschlamm und Freilandbiologie von Salmonellen; Zbl. Bakt. Hyg. I. Orig. B **161**, 54-60 (1975)
- Kenner, BA; 1978: Fecal streptococcal indicators in: Berg, G (ed.): Indicators of viruses in water and foods; Ann Arbor Science Publishers, Michigan
- Klärschlammverordnung für die Schweiz, Der Schweizer Bundesrat vom 08.04 1982
- Knoll K.H., Hygiene bei der Entsorgung von Siedlungsabfällen, B.G.Teubner-Verlag, Stuttgart Leipzig (1998)
- Knoll K.H.; Landbauliche Klärschlammnutzung unter dem Gesichtspunkt der Krankheitsverhütung; Forum Städte-Hygiene **41**, 120-125 (1990)
- Koch K.; Hygienisch-virologische Untersuchungen bei der Kalkkonditionierung von Klärschlamm; ; Forum Städte-Hygiene **33**, 117-119 (1982)
- Krannich, K; 1990: Zum Verhalten von Fäkalcoliformen, Enterokokken und Salmonellen bei der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm; Zentralbl. Mikrobiol **145**; 145-156
- Larkin E. P., Tierney J. T., Sullivan R.; Persistence of Polio Virus I in soil and on vegetables irrigated with sewage wastes – potential problems; In: Bladwin, Davidson, Gerber; Virus Aspects of Applying Municipal Wastes to Land. Center for Environmental Programms, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida/USA; Gainesville, (1976)
- Leschber R., Seidel K., Zur Problematik der Verwendung von Klärschlämmen, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene **65**, 377-385 (1985)
- Loll U., Neuer Entwurf der EU zur Regelung der Klärschlammbewirtschaftung, Wasser- Abwasserpraxis **2**, 34-40 (2000)
- Lund E, The Effect of Preatreatment on the Virus Contents of sewage Samples, Water Research **7**, 873-879 (1973)
- Matthess & Pekdeger, 1982: Physikalisch-chemische Prozesse; in: Umweltbundesamt (Hrsg.): Lebensdauer von Bakterien und Viren in Grundwasserleitern; Erich Schmidt Verlag Berlin
- Melnick J.L., Gerba C.P., Goyal S.P., Pathogens in: „Design manual for Land Treatment of Municipal Wastewater“, US-EPA Technol. Transfer, D1-D29 (1978)
- Müller H.E.; Hygiensiche Aspekte der landwirtschaftlichen Verwertung von Abwasser und Klärschlamm; Naturwissenschaften **72**, 238-248 (1985)
- Nielsen und Lydholm, Methods for the Isolation of Virus from Raw and Digested Wastewater Sludge. Water Research **14** ,175-178 (1980).
- Pederson D.C.; Density levels of pathogenic organisms in municipal wastewater-sludge – a literature review. National Technical Information Service, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161/USA, Order No. PB 82-102 286.
- Pike E.B.; Long-term storage of sewage sludge. In: Bruce A.A. Havelaar and P.L'Hermite, Disinfection of sewage sludge: technical, economical and microbiological aspects, pp. 212-225. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Holland (1983)

- Pfeiffer W., Verfahrensvarianten der biologischen Stabilisierung und Entseuchung von Klärschlamm – Leistungsvergleich, Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitswesen Technische Universität München **87** (1990)
- Rao V.C., Lakhe S.B., Wagnare S.V., Dube P., Virus Removal in activated Sludge Sewage Treatment, Progress Wat. Techn. **9**, 113-127 (1977)
- Reinsch K., Gülden A., Deneke J., Zaiß U.; Untersuchungen zur Elimination von Salmonellen und Fäkalindikatoren bei der Klärschlammbehandlung, Forum Städte-Hygiene **40**, 364-367 (1989)
- Sattar S.A., Westwood J.C.N., The Minimal Infective Dose In: „Viruses in Water“, (G. Berg ed.), American Public Health Association, Inc. 1015 Eigteenth Street, NW, Washington D.C. 20036, 61-69 (1977)
- Seidel K.; Seuchenhygienische Probleme des Abwassers unter besonderer Berücksichtigung humanpathogener Viren; Zbl. Bakt. Hyg. I. Orig. B **178**, 512-525 (1983)
- Siegl G.; Viren im Klärschlamm: Epidemiologische Gegebenheiten und praktische Bedingungen für eine effektive Hygienisierung; Schweiz. Arch. Tierheilk. **125** 661-66 (1983)
- Smith E.M., Gera L.P., Development of a Method for Detection of Human Rotavirus in Water and Sewage, Appl. Envir. Microbiol., **43**, 1440-1450 (1982)
- Sobotta B. et al, Die verschiedenen Salmonella-Serotypen im Klärwerk einer Großstadt im Jahresablauf, Zentralbl. Bakteriologie, **182/2**, 143-154 (1986)
- Sobsey et al, Interactions and survival of enteric viruses in soil materials. Appl.Envir.Microbiol.**40**, 92-101 (1980)
- Sorber & Moore, 1987: Survival and transport of pathogens in sludge amended soil; A critical literature review; Report EPA/600/2-87/028; Water engineering research laboratory office of research and development; US EPA; Cincinnati; Ohio
- Steinmann J., Detection of Rotavirus in Sewage Sludge, Appl. Envir. Microbiol., **41**, 1043-1045 (1981)
- Steller H. et al, Quantitative Untersuchungen der Salmonellen im Abwassernetz der Stadt Kiel im Jahresablauf, Zentralbl. Bakteriologie, **182/2**, 165-169 (1986)
- Stelzer W., Jacob J., Schulze E., Mochmann H., Untersuchungen zum Vorkommen und Überleben von Campylobacter; Zentralbl. Mikrobiol. **146**, 17-23 (1991)
- Strauch D.;Philipp W., Haible C., Vorläufige Ergebnisse von Untersuchungen über die mögliche entseuchende Wirkung der Langzeitlagerung von organischen Düngern und Klärschlamm; Forum Städte-Hygiene **38**, 329-332 (1987)
- Strauch D.; Ursachen und mögliche Auswirkungen des Vorkommens pathogener Agentien in kommunalem Klärschlamm; Schweizer Archiv für Tierheilkunde; **125**, 621-659 (1983)
- Strauch D., Philipp W., Seuchenhygienische Probleme des Klärschlammes, Zbl. Bakt. Hyg., I.Abt. Orig. B **178**, 142-154 (1983)
- Strauch D., König W., Philipp W., Evers F.H., Untersuchungen über die Tenazität von Salmonellen und Askarideneiern bei der Ausbringung von Klärschlamm in Waldbeständen, Zbl. Bakt. Hyg., I.Abt. Orig. B **174**, 461-470 (1981)

- Strauch D.; Zum gegenwärtigen Stand der Empfehlungen für Defintionen von Klärschlammmentseuchungsverfahren; Forum Städte-Hygiene 38, 340-346 (1982)
- Strauch D.; Mikrobiologische Untersuchungen zur Hygienesierung von Klärschlamm. 1.Mitteilung: Einführung in die seuchenhygienische Problematik; Gas- und Wasserfach; Ausgabe Wasser-Abwasser; München; **121/3** 115 -122 (1980)
- Subrahmanyam, Persistence of Enteroviruses in Sewage Sludge. Bull. World Health Org. **55** ,431-434 (1977)
- Thome-Kozmiensky K.J., Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung, TK-Verlag Karl Thome-Kozmiensky, Neuruppin (2001)
- Umweltbundesamt, Jahresbericht (1995)
- Umweltbundesamt, Jahresbericht (1997)
- vedewa r.v., Flüssig-Klärschlamm-Entseuchung mit Kalk, vedewa-Schriftenreihe Band 5, Stuttgart (1988)
- Walter-Matsui R., Seipp M.; Das Verhalten pathogener Mikroorganismen und Parasiten bei der Biogas Produktion aus Klärschlammen und Siedlungsabfällen; Forum Städte-Hygiene **39**, 77-82 (1988)
- Wekerle J. ; Zur Rolle der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung bei der Übertragung von Viruskrankheiten; Forum Städte-Hygiene **38**, 333-339 (1987)
- Wellings F.M., Lewis A.L., Mountain C.W., Demonstration of Solids-Associated Virus in Wastewater and Sludge, Appl. Envir. Microbiol. **31**, 354-358 (1976)
- WHO: The risk to health of microbes in sewage sludge applied to land. EURO reports and Studies No. 54, WHO-Reg. Office, Copenhagen (1981)
- Wicke T. et al, Die verschiedenen Salmonella-Serotypen im Kieler Abwassernetz im Jahresablauf, Zentralbl. Bakteriologie, **182/2**, 165-175 (1986)
- Wullenweber M., Agbalika F., Enterovirustypen im Belebtschlamm, Zbl. Bakt.Hyg. I,Abt. Orig.B **178**, 522-526 (1984)
- Zaiss U., Hennies H.-H.; Quantitative Untersuchungen über die Elimination von Coliphagen und anderen Fäkalindikatoren bei der Abwasserreinigung; Zbl. Bakt. Hyg. B **186**, 512-525 (1988)

Tabelle 7-3: Standort und Kennwerte des Bodenprofils

Datum	Bearbeiter	Standort	Profil-Nr.	Höhe über NN	Neigung & Exposition ⁽⁵⁸⁾	Anbaufrucht/ Fruchtfolge	Rechts / Hochwert	Witterung ⁽⁷⁶⁾	Bemerkungen
23.10.00	Bischoff	Nellingsheim		460 m	1 °SW	Ackers enf	3489542 / 5370982	bewölkt	Standort des Tracerversuchs
								trocken	und der Bodensäulenentnahme

Horizontgrenzen (cm)	Horizontsymbol	Bodenart (Gelände)	Steingehalt (%)	C %	N%	pH (0,01M CaCl ₂)	CaCO ₃ (Gelände)	KAK [mmol/ kg _{Boden}]	BS [%]	Hydromorphie	Feuchte	Lagerungsdichte [g/cm ³]
0-20	Ap	Lu	<5	1,45	0,17	7,3	+	228	98	-	feu2	1,5
20-40	M1	Lu	<5	0,61	0,08	7,4	+	174	98	-	feu2	1,6
40-55	M2	Lt2	5-10	0,71	0,07	7,6	+	168	100	-	feu2	1,6
55-100+	IICvM	Lt3	30		0,07	7,6	+	157	100	(+)	feu3	1,7

Bodentyp	Wasserstand unter GOF (akt.)	Bodenentwicklung	Ausgangsgestein	Jahresmittel-T	Jahres-NS (mm)	Appl.menge und -dauer BB	Wartezeit vor Profilpräparation	max. Tiefe BB	Bemerkungen
Kolluvisol	> 2m	>1 m	Lößlehm über Lettenkeuperdolomit	9 °C		30 mm in 1 h	1 h	> 1m	

BB = Brilliant Blue Fartracer; alle anderen Abkürzungen nach Bodenkundliche Kartieranleitung (KA 4, 1994)

8 Synthesis and Perspectives

8.1 Method development of the Self-Integrating Accumulators (SIA)

The objective was to develop a field method, which could measure solute fluxes on a $[\text{mass} \cdot \text{area}^{-1} \cdot \text{time}^{-1}]$ basis and is representative for the area of measurement. The problem of soil hydraulic conductivity differences between water regimes in different soils and the Self-Integrating Accumulators (SIA) had to be solved. Suitable adsorbers for a range of target substances had to be screened and selected.

With the field and laboratory validation and applications we could show that

1. The SIA method represents the water fluxes of an area with a mean of 92 % recovery from several tracer experiments. The accuracy is strongly dependent on the replication number. For standard applied studies we suggest at least 10 replicates per homogeneous site or treatment to obtain a standard error of mean of 20 % in more than 90 % of the studies. A relation of replicate number and standard error of mean was established by combinatorial statistics for the conditions covered with our tracer experiments. This enables us to have a fair estimate of our error in experiments, where no validation is made. This relation is an improvement compared to other field methods (e.g. suction cups, soil coring), for which such a relation has not been established. These are often used without a check for validity or sufficient replications for a fair error estimate.
2. The SIA method has shown its ability to sample under preferential flow conditions, which cause a problem to other field measurement methods.
3. Adsorbers have been successfully used as part of the SIA to measure Cl, Br, Nitrate, Ammonia, K, Mg, Ca, heavy metals, tin organics, several pesticides

and mineral oil hydrocarbons. This has been shown by field spike, soil column breakthrough and batch incubation experiments.

4. Where suitable adsorbers could not be found, the technique was supplemented by a combination of a field dye tracer experiment to show the tendency of the site for preferential flow and undisturbed soil column experiments to show the actual breakthrough of target microorganisms / substances. This allows for a qualitative detection of leaching under circumstances which are not suitable for other methods.
5. SIA are not suitable at sites with lateral saturated flow and / or water logging above the installation depth, because the $[\text{mass} \cdot \text{area}^{-1} \cdot \text{time}^{-1}]$ measurement is only valid under vertical flow conditions.
6. Sites with little secondary structure and fine texture, e.g. alluvial loess sediments, may not be suitable without further development, because the hydraulic soil – SIA connection requires a far range of medium to big size pores either from primary (sand) or secondary (fissures, biopores etc.) structure.

To sum up, a new field tool has been established successfully with a wide range of possible applications.

8.2 Applications

Nitrate Leaching

The objectives for the application of the SIA method with nitrates were diverse, but their common denominator was to get a direct answer to assess the risk of nitrate leaching out of the root zone.

On a general scale it could be shown that grocery poses the highest risk to groundwater with a mean loss of $120 \text{ kg N*ha}^{-1}\text{*year}^{-1}$, no matter what cultivation technique or fertilizer was used. Agriculture is still a risk for groundwater. With a mean of $43 \text{ kg N*ha}^{-1}\text{*year}^{-1}$ leaching losses from the root zone, the legal limits of $50 \text{ mg NO}_3^{-}\text{*L}^{-1}$ would be surpassed generally, if denitrification didn't take place on the passage through soil and groundwater. But this process is site dependent and it is as yet unclear, whether denitrification is a self-sustaining process. On average, forest is the most sustainable land use with regard to groundwater loosing only $8 \text{ kg N*ha}^{-1}\text{*year}^{-1}$ from the root zone.

Even though these general conclusions are well known from other evidence, a differentiation proved valuable especially in agriculture, where the management differences are such that even with the same culture in the same region varying N-use efficiencies were obtained. Also, the method does not interfere with agricultural practice, because the SIA rest well below the tillage depth during the installation period. It is the only method to get solute mass flux information on a broad basis in the field so far.

The SIA method proved valuable to monitor the direct effects of land use and land management differences on nitrate leaching.

Leaching Heterogeneity

The objective was to obtain generalized information on the movement of solutes under undisturbed field conditions.

The contributions to leaching losses differ between the two main seasons of the hydrological year in Germany. About 70 % of the nitrate leaching below the root zone occurs during the groundwater recharge period from October – April.

The 30 % leaching in the dry period seems to be caused by preferential flow after intensive rains. It was already agreed that preferential flow phenomena are important for the transport of strongly sorbing solutes. We conclude that this phenomenon is not an exception for the solute transport, but rather an ubiquitous process even for mobile solutes, because it accounts for 1/3 of the nitrate losses.

The heterogeneity of solute fluxes also differs between the two seasons. Whereas the heterogeneity in winter seems to be caused mainly by differences in scale, summer heterogeneity is probably dominated by the process of preferential flow. This can be seen from normalized coefficients of variation (CV) for about 3000 single measurements each representing the cumulative flux of about 6 months. The coefficient is strongly scale dependent in winter rising from 62 % at the profile scale to 99 % at the regional scale. In summer, there is a rise from the profile to the field scale (104 % vs. 135 %), but seems to become an independent constant at higher scale levels. We attribute the scale dependency of winter fluxes to changes in the environment (soil, climate, management), whereas we suppose that summer heterogeneity is due to rainfall distribution (intensity and amount) finding its way through secondary soil structures, which are ubiquitous and may be absent at a very small scale only.

Third, from the above said we see implications for the experimental setup working in the field. Heterogeneity has now been shown to vary considerably by season and site, but also within sites. Replication numbers have to take this into account, when measuring solute fluxes with whichever method.

Fourth, we are aware of the fact that the calculated CV are dependent on the size of our sampled area and that variation may vanish, if we could sample a REV (representative elementary volume), which unfortunately is hard to determine. But as

long as we have to rely on point measurements all being in the range of cm to dm, the above conclusions will probably be valid in a general sense.

Sewage Sludge in Agriculture

The objective was to assess the risk of organic contaminants and pathogens being a risk to groundwater. It could be shown by a combination of the SIA method, a tracer test and soil column experiments, that tin organics and indicator microorganisms are leached out of the main adsorption zones into deeper horizons in spite of their high sorptivity. It can be concluded that under the conditions of our experiments the application of fluid sewage sludge poses a risk to groundwater.

8.3 Perspectives

For the SIA method progress should be persecuted in four fields:

1. Upscaling the investigations from the field scale to landscapes and catchments, which would provide valuable data for mass balances. This has been started in a first small catchment study from autumn 2005 in a catchment east of Darmstadt.
2. The availability or development of adsorbers for particulate matter, DOC and pathogens should be researched. Some ideas have already been set up with concern to DOC.
3. Apart from vertical fluxes, the idea could be used to measure lateral solute / water movement in sloped land. This would require a change in design, because an adoption to (near) saturated fluxes has to take into account other factors than the measurement of vertical fluxes.

4. The method should be standardized and opened to wider application. Up to now, technical knowledge of the relevant installation procedure in the field is limited to a few specialized persons.

The standardization has been initiated and the method is part of the DIN 19715 draft (Probenahme von Bodenwasser zur Bestimmung der Inhaltsstoffe und Abschätzung von Sickerfrachten). The standardization will hopefully lead to an even wider application by other soil scientists and may install the SIA method with its achievements and limitations as an accepted instrument for field investigations in its own right.

9 Summary

The measurement of solute fluxes in soils is important in many ways:

Ecosystems lose nutrients by leaching. The root zone with its biological activity is a main sink and sorbent to protect the groundwater from the leaching of contaminants.

So far, no single method was able to measure the downward flux of solutes through a given depth at the field scale. Combinations of methods had to be used.

The objective was to develop, validate and apply the Self-Integrating Accumulator (SIA) method. It is a field method, which should measure solute fluxes on a $[\text{mass} \cdot \text{area}^{-1} \cdot \text{time}^{-1}]$ basis and is representative for the area of measurement.

Validation

Adsorbers have been used as part of the SIA to measure Cl, Br, Nitrate, Ammonia, K, Mg, Ca, heavy metals, tin organics, several pesticides and mineral oil hydrocarbons successfully. This has been shown by field spike, soil column breakthrough and batch incubation experiments.

The SIA method represents the water fluxes of an area with a mean of 92 % recovery from several chloride field tracer experiments. A relation of replicate number and standard error of mean was established by combinatorial statistics. The accuracy is strongly dependent on the replication number. It is suggest to use at least 10 replicates per homogeneous site or treatment to obtain a standard error of mean of about 20 %. The SIA method has shown its ability to sample under preferential flow conditions in the field with dye tracers, under dry soil conditions and for strongly sorbing solutes.

Applications

Nitrate leaching losses under different land uses were quantified.

Experiments were made in a period of seven years on 47 different fields of practical farmers with about 120 treatments. The data set consists of 3048 nitrate loss measurements. Each measurement represents the integrative value of a six month leaching period.

The large number of measurements was possible only due to the limited effort to install and recover the SIA and to the fact that no maintenance is required during the measurement period.

In general, grocery poses the highest risk to groundwater with a mean loss of 120 kg N*ha⁻¹*year⁻¹. Agriculture is still a risk for groundwater with a mean of 43 kg N*ha⁻¹*year⁻¹ leaching losses from the root zone. On average, forest is the most sustainable land use with regard to groundwater quality losing only 8 kg N*ha⁻¹*year⁻¹ from the root zone. These mean values cannot reflect the differentiations which are due to different cultures, management practices etc. and potential for optimization exists.

From the same data set we extracted information on the heterogeneity of mass fluxes in relation to scale and season. About 70 % of the nitrate losses occur during the groundwater recharge period (October – April).

During the recharge period, the coefficient of variation, which is a relative measure of heterogeneity, rises from 62 % at the profile scale to 99 % at the regional scale. In summer, there is a rise from the profile to the field scale (104 % vs. 135 %), but seems to become an independent constant at higher scale levels. We attribute the scale dependency of winter fluxes to changes in the environment (soil, climate, management), whereas we suppose that summer heterogeneity is due to rainfall

distribution (intensity and amount) finding its way through secondary soil structures as preferential flow.

The results also point at the importance of preferential flow for mobile solutes like nitrate under dry soil conditions.

In other field experiments sewage sludge was applied to agricultural fields. The objective was to assess the risk that organic contaminants and pathogens from sewage sludge may pose to groundwater. It could be shown by a combination of the SIA for tin organics and a tracer test and soil column experiments for indicator organisms, that both are leached out of the main adsorption zones into deeper horizons by preferential flow in spite of their high sorptivity. It can be concluded that under the conditions of our experiments the application of sewage sludge posed a risk to groundwater.

To sum up, the SIA method has shown its value for the quantification of solute mass fluxes under practical field conditions. The method has been patented (Patent No. 197 26 813). The standardization for a broader application has been initiated and the method is part of the industrial norm DIN 19715 draft.

10 Zusammenfassung

Die Messung der Stoffverlagerung in Böden ist für vieles bedeutsam.

Ökosysteme verlieren einen Teil ihrer Nährstoffe durch Auswaschung. Der durchwurzelte Boden mit seiner biologischen Aktivität ist die Hauptsenke, die das Grundwasser vor der Belastung mit umweltgefährdenden Stoffen schützt. Mehrere Methoden mussten bisher kombiniert werden, um die Stoffverlagerung in einer bestimmten Tiefe im Gelände messen zu können.

Das Ziel der Arbeit war daher, die Methode der Selbst-Integrierenden Akkumulatoren (SIA) zu entwickeln, zu validieren und ihre Anwendung zu erproben. Die Methode soll die Stoffverlagerung mit dem Bodenwasser als $[\text{Masse} \cdot \text{Fläche}^{-1} \cdot \text{Zeit}^{-1}]$ erfassen und dabei flächenrepräsentativ sein.

Validierung

In den SIA wurden Adsorber für die Messung von Cl, Br, Nitrat, Ammonium, K, Mg, Ca, Spurenmetallen, Zinnorganika, Pflanzenschutzmitteln und Mineralölkohlenwasserstoffen erfolgreich eingesetzt. Der Erfolg wurde mit Aufstockungsversuchen im Gelände, Säulendurchbruchs- und Inkubationsexperimenten belegt.

Aus Feldversuchen mit Chlorid als konservativem Tracer ergibt sich, dass die SIA im Mittel 92 % des tatsächlich verlagerten Tracers wieder finden. Mit einer Kombinationsanalyse wurde errechnet, wie der Zusammenhang zwischen Anzahl der Wiederholungen und Schätzfehler des Mittelwerts ist. Es sollten zumindest 10 SIA-Wiederholungen pro ‚homogener‘ Fläche / Variante eingesetzt werden, um einen Schätzfehler von unter 20 % zu erreichen.

Feldversuche bei trockenen Bedingungen, mit stark sorbierenden Stoffen und mit einem Farbtracer haben gezeigt, dass SIA auch ‚preferential flow‘ im Boden beproben.

Anwendungen

In Feldversuchen wurden die Nitratverluste bei unterschiedlicher Landnutzung gemessen. Dazu wurden in sieben Jahren auf 47 Feldern unterschiedlicher Landwirte mit insgesamt 120 Varianten Praxisversuche durchgeführt. Der Datensatz besteht aus 3.048 Nitratwaschungsmessungen. Dabei steht jede Messung für den kumulativen Nitratverlust aus sechs Monaten.

Die hohe Gesamtzahl der Wiederholungen konnte erreicht werden, weil die SIA mit geringem Aufwand ein- und ausgebaut werden können und während der Messung keinerlei Wartung bedürfen.

Verallgemeinert stellt der Gemüsebau mit Nitratverlusten von $120 \text{ kg N*ha}^{-1}\text{*Jahr}^{-1}$ das größte Risiko für die Grundwasserqualität dar. Auch der Ackerbau verliert noch $43 \text{ kg N*ha}^{-1}\text{*Jahr}^{-1}$ aus der durchwurzelten Zone und kann ein Risiko sein. Demgegenüber ist der Wald mit nur $8 \text{ kg N*ha}^{-1}\text{*Jahr}^{-1}$ unter dem Grundwasserschutzaspekt die nachhaltigste Landnutzung. Diese Mittelwerte unterliegen natürlich Differenzierungen in Abhängigkeit von Fruchtfolge, Bodenbearbeitung etc.. Dabei gibt es erhebliche Optimierungsreserven.

Aus dem gleichen Datensatz wurden statistische Informationen über die Heterogenität der Stoffflüsse in Abhängigkeit vom Maßstab und der Jahreszeit extrahiert. Etwa 70 % des Nitrats wurde in der Phase der Grundwasserneubildung (Oktober – April) ausgewaschen. Während dieser Phase steigt der normierte Variationskoeffizient, ein relatives Maß für die Heterogenität, von 62 % innerhalb eines Profils auf 99 % auf der Regionalskala.

Im Sommer ist die Variation höher und steigt zunächst von 104 % im Profil auf 135 % innerhalb eines Feldes. Weitere Entfernungen erhöhen die Heterogenität der Stoffflüsse nicht mehr.

Die Skalenabhängigkeit im Winter wird als Veränderung der Standortsfaktoren (Boden, Klima, Bewirtschaftung) verstanden. Die erhöhte Variation im Sommer ohne räumliche Abhängigkeit wird als Funktion der Regenverteilung (Intensität und Menge) gedeutet, wobei Starkregen zu einer präferenziellen Stoffverlagerung durch Sekundärstrukturen führen.

Die Resultate zeigen auch die Bedeutung von ‚preferential flow‘ für mobile Stoffe wie Nitrat in trockenen Böden.

In weiteren Feldexperimenten wurde Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht. Ziel war es, die Gefährdung des Grundwassers durch organische Schadstoffe und pathogene Keime aus Klärschlamm abzuschätzen. Mit einer Kombination aus SIA für Zinnorganika und einem Tracerversuch sowie Säulenversuchen für Indikatororganismen konnte gezeigt werden, dass beide Gruppen aus dem Hauptbereich der Sorption und Degradation in tiefere Horizonte gespült werden. Dies geschieht trotz der jeweils hohen Sorptivität entlang von präferenziellen Fließwegen. Daraus wurde geschlossen, dass unter unseren Versuchsbedingungen vom Klärschlamm eine Gefährdung für das Grundwasser ausgeht.

Zusammenfassend hat die SIA-Methode ihren Wert für die Quantifizierung verschiedener Stoffflüsse unter praktischen Geländebedingungen gezeigt. Die Methode wurde patentiert (Patent Nr. 197 26 813). Die Standardisierung für eine breitere Anwendung wurde begonnen und die Methode ist Teil des Entwurfs zur DIN-Norm 19715 (Sickerwasserprognose).

Dank

Es ist sicher ungewöhnlich, 8 Jahre nach der Gründung des eigenen Gutachterbüros und dem Weggang von der Uni noch zu promovieren. Dass dies gelungen ist, verdanke ich einer ganzen Reihe von Leuten, von denen ich leider nicht alle namentlich nennen kann, an die ich aber gerne denke.

Zunächst möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. Martin Kaupenjohann, bedanken. Er hat mir ein Thema überlassen, das ich nicht nur inhaltlich reizvoll fand, sondern das, auch aufgrund der außerordentlichen Unterstützung durch ihn, die Basis für eine selbstständige und erfolgreiche Arbeit im eigenen Gutachterbüro geliefert hat. Das Vertrauensverhältnis und die anregenden Gespräche waren immer eine Ermutigung für mich.

Herrn Prof. Dr. Wilke danke ich für die freundliche Übernahme der Zweitbegutachtung.

Andreas Schwarz danke ich für die sehr schöne Zusammenarbeit und Freundschaft über Jahre und seine Mühen, alle Texte durchzulesen und mit seinen klugen Anmerkungen zu korrigieren.

Friederike Lang danke ich für die netten Zeiten in Hohenheim (gemeinsam mit Maren Heincke), die fröhlichen Begegnungen und die Anmerkungen zur ‚Klammer‘ der Doktorarbeit.

Till Bachmann danke ich herzlich für die Hilfe bei der Berechnung der Kombinationen.

Der ehemaligen Hohenheimer Arbeitsgruppe im Fachgebiet Bodenchemie und den vielen Menschen am Institut für Bodenkunde und Standortslehre bin ich durch viele

anregende fachliche Diskussionen, aber auch durch viele gemeinsame Unternehmungen wie Kabarett und Ausflüge mit herzlichem Dank verbunden.

Zahlreiche Landwirte haben mich vertrauensvoll auf ihre Äcker gelassen, mehrere Hiwis und Praktikanten haben mich tatkräftig bei den Gelände- und Laborarbeiten unterstützt.

Der DFG und dem Graduiertenkolleg „Klimarelevante Gase“ danke ich für die Förderung und die auch menschlich netten und interessanten Blockveranstaltungen. Die Auftraggeber der Projekte, die in dieser Arbeit teilweise dargestellt und mit betrachtet wurden, haben die Verwertung der Daten großzügig erlaubt.

Melanie Kram und Ralf Hense haben mit ihren Diplomarbeiten bei mir einen schönen Beitrag zur Entwicklung der Methode geleistet.

Stefan Köhler bin ich zu besonderem Dank verpflichtet, weil er mich in unserer gemeinsamen Zeit im Gutachterbüro enorm mit seinem Einsatzwillen und seiner Tatkraft bei der Durchführung von Versuchen unterstützt hat.

Jenny Kopsch danke ich ebenfalls für die nette gemeinsame Zeit im Gutachterbüro und die Freiräume, damit ich weitere Schritte auf dem Weg zur Promotion machen konnte.

Meinen Eltern danke ich sehr herzlich, nicht nur, aber auch dafür, mir so viel Positives mit auf den Lebensweg gegeben zu haben, dass auch diese lange Phase ein gutes Ende gefunden hat.

Meiner lieben Frau Sandra bin ich dankbar, dass sie da ist, und dass sie mich trotz eigener Belastungen und der Einschränkungen in der gemeinsamen freien Zeit unterstützt und ermutigt hat, mich immer wieder ans Werk zu machen.

Ende gut, alles gut!