

**BODENPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR PROZEßANALYSE DER  
WASSERBEWEGUNG UND DES STOFFTRANSPORTES IN  
UNGESÄTTIGTEN, STRUKTURIERTEN BÖDEN  
UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER  
MECHANISMEN DER PRÄFERENTIELLEN WIRKSTOFFVERLAGERUNG**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

(Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Diplom-Physiker Gerald Reinken

aus Bergisch Gladbach

Köln 2004

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Schult  
Prof. Dr. D. H. Ehhalt  
Prof. Dr. F. Führ

Tag der mündlichen Prüfung: 21.02.2000

Meinen Eltern



# KURZZUSAMMENFASSUNG

Gerald Reinken

## BODENPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR PROZESSANALYSE DER WASSERBEWEGUNG UND DES STOFFTRANSPORTES IN UNGESÄTTIGTEN, STRUKTURIERTEN BÖDEN UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER MECHANISMEN DER PRÄFERENTIELLEN WIRKSTOFF-VERLAGERUNG

In einer Freilandlysimeterstudie (ungestörte Bodenkerne landwirtschaftlich relevanter Böden von 1,14 m Durchmesser und 1,10 m Profiltiefe) wurde als reaktive Testsubstanz der <sup>14</sup>C-markierte Herbizidwirkstoff Benazolin-Ethyl zeitgleich mit den Wassertracern Bromid und Deuteriumoxid auf zwei verschiedene Böden (Parabraunerde und Gley-Pseudogley) appliziert und über einen Zeitraum von 3 Jahren der Verbleib der Chemikalien in den relevanten Kompartimenten mit hoher Auflösung erfaßt. Die unter den Freilandbedingungen ermittelte Halbwertszeit der Benazolin-Säure betrug im Mittel 76 Tage. Die Massenverlagerung der Benazolin-Säure erreichte im Studienverlauf, bedingt durch einen zweiphasigen Adsorptionsprozeß unter Bildung gebundener Rückstände, nur eine Verlagerungstiefe von etwa 12 cm. Dies ist in Übereinstimmung mit der Vorhersage klassischer chromatographischer Transportmodelle. Bei der Bestimmung der Wirkstoffgehalte im Boden war für beide Böden eine starke Schwankung der Konzentrationen einer Tiefe feststellbar, welches charakteristisch ist für das Vorliegen präferentieller Transportprozesse. Ebenso zeigten die Versickerungskurven im Perkolat aller untersuchten Bodenmonolithe für alle eingesetzten Testsubstanzen (Wirkstoff und Tracer) einen zeitlich zweigipfeligen Konzentrationsverlauf. Neben dem durch die Matrixverlagerung hervorgerufenen Hauptpeak war zusätzlich ein präferentieller Versickerungspeak bereits kurze Zeit nach der Applikation beobachtbar. Die generelle Ursache hierfür ist eine spezifische bodenimmanente Transportcharakteristik in der Art eines schnellen Massenflusses, der sich insbesondere in strukturierten Böden findet und durch Modellrechnungen nur qualitativ beschrieben aber nicht quantitativ vorgesagt werden kann.

Die Langzeitversuche unter transienten Bedingungen wurden ergänzt durch Detailversuche in Lysimetern und Bodensäulen unter quasi-stationären Flußbedingungen. Hierzu wurde zusätzlich der stärker sorbierende Herbizidwirkstoff Methabenzthiazuron sowie der Farbstofftracer Brilliant Blau eingesetzt. Es zeigte sich, daß, bezogen auf den gesamten Stoffaustausch, das Auftreten der präferentiellen Versickerung stark von den experimentellen Bedingungen und weniger von der relativen Sorptionsstärke der verlagerten Substanz abhängt. Hohe Flußraten, die in den Versuchen mit höheren Bodenfeuchten einhergingen, verstärkten sowohl den relativen als auch den absoluten präferentiellen Stoffaustausch. Bei höherer Bodenfeuchte gewinnt der Bereich der Grobporen, bei dem insbesondere für die Parabraunerde ein zweites Maximum in der Porengrößenverteilung angenommen werden kann, für den Transport an Bedeutung. Die Grobporen zeigen ein quantitativ besseres Wasserleitvermögen als die Bodenmatrix und im Bodenwasser gelöste Umweltchemikalien werden schneller in tiefere Schichten verlagert sofern die Grobporen durch eine hinreichend hohe Feuchte aktiv sind. Infiltrationsversuche mit dem Farbstoff Brilliant Blau verdeutlichten zusätzlich, daß die präferentielle Versickerung mit einer räumlich Heterogenität des Stofftransportes im Boden einhergeht. Die Farbstoffinfiltrationsversuche ermöglichten eine direkte Visualisierung präferentieller Fließwege. Es konnte eine Korrelation zwischen den beobachteten Infiltrationsmustern und der Verteilung der organischen Bodensubstanz aufgezeigt werden.

Multistep-Ausfußmessungen ermöglichten durch inverse Modellierung die Bestimmung hydraulischer Materialfunktionen und mikroskaliger Transportparameter, wobei die Messungen für unterschiedliche Bodentiefen der Parabraunerde durchgeführt wurden. Die ungesättigte Leitfähigkeit der Parabraunerde konnte für alle vermessenen Tiefen nur unter Annahme einer bimodalen Porengrößenverteilung aus den Messungen abgeleitet werden. Die auf der Lysimeterskala auffällige räumliche Variabilität der pF-WG-Charakteristik konnte mit dem Ansatz eines Scaling-Parameters auf effektive Mittelwerte zurückgeführt werden, die als Modellparameter geeignet sind.

Zur zerstörungsfreien Abbildung der Makroporen und der drei-dimensionalen Feinporenstruktur des Bodens wurde ein besonderes kernphysikalisches Meßverfahren angepaßt. Es handelt sich bei der „X-ray Mikrotomographie“ um eine spezielle, hochauflösende Tomographie, die für die bodenphysikalischen Fragestellungen optimiert wurde. Das Verfahren eignet sich insbesondere für eine mikroskalige Analyse der Bodenkerne, die in die hydraulischen Multistep-Messungen verwendet wurden. Die Verteilung und Kontinuität der Bodenporen kann mit diesem Verfahren zerstörungsfrei abgebildet werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die verwendeten großvolumigen Lysimeter ein ideales Bindeglied zwischen unterschiedlichen Prozeßskalen und Versuchen in Labor und Feld darstellen und eine detaillierte Untersuchung präferentieller Verlagerungsprozesse erlauben.

## ABSTRACT

Gerald Reinken

### SOIL PHYSICAL STUDIES ON THE PROCESS ANALYSIS OF WATER MOVEMENT AND CHEMICAL TRANSPORT IN UNSATURATED STRUCTURED SOILS UNDER SPECIAL CONSIDERATION OF THE MECHANISMS RELEVANT FOR A PREFERENTIAL TRANSLOCATION OF ACTIVE SUBSTANCES

In an outdoor lysimeter study (undisturbed soil cores of agriculturally relevant soils, 1.14 m in diameter and 1.10 m profile depth) <sup>14</sup>C-labelled herbicide benacolin-ethyl was applied as reactive test substance at the same time as the water tracer bromide and deuterium oxide on two different soils (orthic luvisol and gleyic cambisol). The fate and behaviour of the applied chemicals was determined for the relevant compartments with high sampling intensity throughout the study period of three years. An average dissipation half-life of 76 days was determined for benacolin acid under the experimental outdoor conditions. Sorption behaviour of benacolin acid was found to follow a two-phase sorption process including the formation of bound residues. As a result, the translocation of benacolin acid reached during the three year study only an average depth of about 12 cm, which is in good accordance with the prediction of classical one-dimensional transport models. The measured benacolin soil residues showed a wide variability for samples taken from the same soil depth, which is characteristic for the presence of preferential flow processes. Breakthrough curves determined for the leachate of all soil monoliths showed two distinctive concentration peaks for all applied test substances (active substance and tracer). The main peak could be explained by chromatographic movement through the soil matrix. In addition, a second concentration peak appeared a short time after the chemical application. This observation can be well explained by a transport mechanism in the sort of a rapid mass flow which is typical for structured soils. This rapid or preferential mass flow can be described qualitatively only by specialised transport models; a quantitative model prediction is not possible due to the high degree of uncertainty.

Detailed lysimeter and soil column experiments under transient flow conditions were conducted in order to complement the long-term experiments under stationary flow conditions. Additional test chemicals were the stronger sorbing herbicide methabenzthiazuron and the tracer dye brilliant blue. Results showed that the appearance of preferential flow is strongly influenced by the experimental conditions and less dependant on the sorption strength of the translocated chemical. High flow rates, which in the experiments were always connected to a higher soil moisture, amplified the relative as well as the absolute material outflow via preferential flow. Macropores have a significant higher water conductivity compared to micropores. Thus, the transport of dissolved chemicals is increased and accelerated under the increased soil moisture conditions, at which a larger fraction of macropores contribute to the soil water movement. This macropore effect is specially important for the structured orthic luvisol, because its pore structure can be characterised by a bi-modal pore size distribution. Infiltration experiments with the tracer dye brilliant blue demonstrated that the preferential flow characteristic is connected to a spatial flow heterogeneity. Preferential flow pathways were directly visualised by dye infiltration pattern. A certain correlation could be observed between the dye infiltration pattern and the distribution of soil organic matter.

Multistep outflow experiments were conducted in order to determine hydraulic material functions and microscale transport parameter by inverse modelling. Hydraulic parameters were determined for different soil layers of the orthic luvisol. The hydraulic conductivity of the orthic luvisol could be described only by employing a bi-modal pore size distribution model which is not implemented in standard transport models. Effective macroscopic average values for the relevant hydraulic parameter could be calculated using a scaling parameter. Nevertheless, the measurements demonstrated clearly a wide variability of the hydraulic properties in the orthic luvisol lysimeter. This is another reason for the observed preferential flow phenomena.

A novel method of three-dimensional x-ray computed tomography has been adapted and improved for applications in soil science. This special high resolution technique is called "x-ray microtomography". In contrast to other tomographic methods used in soil science, this method is able to characterise a microscale soil pore structure including the full continuity of the pore space. The tomographic method was optimised to characterise the pore structure in those soil cores which were employed for the multistep outflow experiments. The results demonstrate that the employed lysimeter technique is an ideal experimental bridge to analyse and differentiate processes relevant for experiments under laboratory and field scale. A detailed process analysis of preferential flow phenomena and their underlying processes.

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	<b>SEITE</b>
Abbildungverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VIII
Anhangverzeichnis	XI
Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole	XIII
<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
1.1 Landwirtschaftliche Bodennutzung und globale Situation	1
1.2 Sichtweise der Bodenforschung und Bodenphysik	3
1.3 Inhalte und Zielsetzung der Arbeit	8
<b>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>11</b>
2.1 Skalenabhängigkeit der Prozeßbeschreibung	11
2.2 Wasserbewegung und Stofftransport in Böden	12
2.2.1 Wasserbewegung im Boden unter idealisierten Bedingungen	12
2.2.2 Stofftransport durch Diffusion	14
2.2.3 Stofftransport im Boden durch Konvektion	15
2.3 Materialgleichungen des Bodens	17
2.3.1 Modelle für die pF-WG-Kurve	18
2.3.2 Die hydraulische Leitfähigkeit	20
2.3.3 Adsorption/Desorption	21
<b>3. MATERIAL UND METHODEN.....</b>	<b>23</b>
3.1 Charakterisierung der Versuchsböden	23
3.1.1 Die Systematik der Böden	23
3.1.2 Profilbeschreibung der verwendeten Böden	24
3.2 Freilandlysimeteranlage	25
3.2.1 Versuchskonzept	25
3.2.2 Lysimeteraufbau und -anlage	26
3.2.3 Meßeinrichtungen zur Erfassung relevanter Bodendaten	27
3.3 Charakterisierung der chemischen Testsubstanzen	28
3.3.1 Herbizidwirkstoff Benazolin	28
3.3.2 Herbizidwirkstoff Methabenzthiazuron	29
3.3.3 Farbstoff Brilliant Blau	30
3.3.4 Wassertracer	31
3.4 Durchführung der Lysimeter-Verlagerungsstudie	32
3.4.1 Erfassung der Boden- und Klimadaten	33
3.4.2 Zusatzberegung und Tracernachapplikation	33
3.4.3 Historie und Ausgangszustand der Lysimeter	34

3.4.4 Pflanzen- und ackerbauliche Maßnahmen	35
3.4.5 Applikation der Testsubstanzen	35
3.4.6 Probennahme und Probenaufbereitung	36
3.5 Infiltrationsversuche zur Charakterisierung präferentieller Fließpfade	36
3.5.1 Handapplikation auf Lysimeter	37
3.5.2 Spritzapplikation auf Feldplots und Lysimeter	38
3.5.3 Bodenbeprobung und Fotografische Erfassung	38
3.6 Bodensäulenversuche	39
3.6.1 Ausgangs- und Versuchsbedingungen	39
3.6.2 Applikation und Beprobung	40
3.7 Analytische Methoden und Randbedingungen	40
3.7.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	40
3.7.2 Aufbereitung von Pflanzen- und Bodenproben	41
3.7.3 Radioanalytik	41
3.7.3.1 LSC	42
3.7.3.2 Veraschung	42
3.7.3.3 Radio-Dünnschichtchromatographie	42
3.7.4 Anionenbestimmung über HPLC-IC	42
3.7.5 Farbstoffanalytik	45
3.7.6 Deuterium-Bestimmung mittels MS	46
3.7.7 Bestimmung des organischen Kohlenstoffs im Boden	47
3.8 Bestimmung hydraulischer Bodenparameter	47
3.8.1 Gesättigte Wasserleitfähigkeit	47
3.8.2 Multistep-Ausflußversuche	49
3.9 Numerische Verfahren und Statistik	50
3.9.1 Statistische Versuchsauswertung	50
3.9.2 Parameterbestimmung durch inverse Modellierung	50
3.9.3 Modellierung des Stofftransportes	51
3.10 Die Röntgenmikrotomographie	52
3.10.1 Tomographie in der Bodenforschung	52
3.10.2 Technischer Aufbau und Funktionsprinzip	53
3.10.3 Gewinnung der Projektionsdaten	54
3.10.4 Mathematische Rekonstruktion und Visualisierung	54
<b>4. ERGEBNISSE.....</b>	<b>57</b>
4.1 Lysimeter-Verlagerungsversuch	57
4.1.1 Klima- und Bodenbedingungen	57
4.1.2 Wasserhaushalt	61
4.1.3 Wirkstoffverlagerung, -verfügbarkeit und Pflanzenaufnahme	63
4.1.4 Wirkstoffversickerung	66
4.1.5 Verhalten des Wassertracers Bromid im Langzeitversuch	68
4.1.6 Vergleich mit der Bromid-Versickerung unter quasi-stationären Bedingungen	70
4.1.7 Verhalten des Wassertracers Deuterium im Langzeitversuch	74



---

4.1.8 Abschätzung des Diffusionanteils an der Tracer- und Wirkstoffversickerung	75
4.2 Infiltrationsversuche	76
4.2.1 Sorptionsverhalten von Brillant Blau	77
4.2.2 Infiltrationsdynamik nach Simulation eines Starkniederschlagsereignisses	77
4.2.3 Horizontale Infiltrationsmuster nach Handapplikation	79
4.2.4 Vertikale Infiltrationsmuster nach Spritzapplikation	84
4.2.5 Korrelation zwischen Farbstoffmuster und Verteilung des organischen Kohlenstoffs	88
4.3 Ergebnisse der Bodensäulenversuche	90
4.3.1 Versickerungsverhalten von Wassertracern und Wirkstoff MBT	91
4.3.2 Tiefenverlagerung des Farbstofftracers Brilliant Blau	94
4.4 Multistep-Messungen	96
4.4.1 Porosität, Makroporen und gesättigte hydraulische Leitfähigkeit	97
4.4.2 Charakteristischer Verlauf der Ausflußkurve für unterschiedliche Bodentiefen	98
4.4.3 Saugspannungscharakteristik und Parameteranpassung	99
4.4.4 Hydraulische Leitfähigkeit und inverse Modellierung	103
4.5 Röntgenmikrotomographie	107
4.5.1 Hochauflösende Visualisierung der Porenstruktur in kleinen Bodenproben	107
4.5.2 Zerstörungsfreie Abbildung der Makroporenstruktur größerer Bodenzylinder	108
4.5.3 Extraktion der Makroporenanteils	109
<b>5. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION .....</b>	<b>111</b>
5.1 Verhalten von Benazolin im Lysimeterversuch	111
5.2 Präferentieller Stofftransport und seine Bedeutung	112
5.3 Aussagemöglichkeiten der unterschiedlichen Tracer	115
5.3.1 Konservativer Wassertracer Bromid	115
5.3.2 Deuterium-Wasser	115
5.3.3 Farbstofftracer Brilliant Blau	117
5.4 Aussagemöglichkeit der Bodensäulenversuche	118
5.5 Resultate der Multistep-Messung	121
5.6 Möglichkeiten tomographischer Meßverfahren	122
5.7 Mögliche Ursachen des präferentiellen Flusses	124
5.8 Das Lysimeter als experimentelles Bindeglied zwischen unterschiedlichen Prozeßskalen und Versuchen in Labor und Feld	125
<b>6. FAZIT UND AUSBLICK.....</b>	<b>129</b>
<b>7. LITERATUR* .....</b>	<b>131</b>
<b>8. ANHANG .....</b>	<b>A1</b>

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1:	Vergleich der Entwicklung von Weltbevölkerung und Weltanbausituation für Weizen als wichtiges Brotgetreide und die Bedeutung für die entsprechend resultierenden Größen je Person (FAO, 1997). .....	3
Abb. 2:	Schematisiertes Prinzip einer systematischen Vorgehensweise zur Prozeßanalyse relevanter Transportphänomene in ungesättigten Böden. ....	5
Abb. 3:	Konzipierter Untersuchungsansatz zur Prozeßanalyse des Makroporenflusses und der präferentiellen Transportphänomene in ungesättigten Böden. ....	9
Abb. 4:	Schemazeichnung der Freilandlysimeteranlage des Instituts für Radioagronomie mit einem versenkten runden 1m <sup>2</sup> -Bodenmonolithen (STEFFENS ET AL, 1992).....	26
Abb. 5:	Meßeinrichtungen in einem Lysimeter zur Erfassung von Wasserhaushaltsdaten und zur Gewinnung von Bodenlösungen und Perkolat.....	27
Abb. 6:	Zeitlicher Verlauf der kumulativen Berechnung bei quasi-kontinuierlicher Handapplikation.....	37
Abb. 7:	Exemplarisches HPLC-IC-Chromatogramm eines 1mM-Cocktails, gemessen mit Tris-Puffer bei 1,2 ml/min und 279 nm. ....	43
Abb. 8:	Eichfunktion für Bromid-Bestimmung mittels Phthalsäure-Tris-Eluent und Trennsäule Merck IC AN-1.....	44
Abb. 9:	Eichfunktion für Bromid-Bestimmung mittels Methansulfonsäure-Eluent und Trennsäule Merck IC AN-1.....	44
Abb. 10:	Photometer-Eichgerade wäßriger Brilliant Blau-Lösungen. ....	45
Abb. 11:	Desorptionsisotherme von BB bei einem Boden-Wasser-Verhältnis von 1:10.....	45
Abb. 12:	Kalibriergerade des verwendeten MS zur Messung der H/D-Verhältnisse angereicherter wäßriger Proben.....	46
Abb. 13:	Kalibriergerade für die Bestimmung der TOC-Gehalte in Bodenproben. ....	47
Abb. 14:	PVC-Zylinder mit Bodenkern für Multistep-Messung. ....	48
Abb. 15:	Schematisiertes Meßprinzip und modifizierter Aufbau der Multistep-Ausfluß-Druckzelle nach VAN DAM ET AL (1990). ....	49
Abb. 16:	Technischer Aufbau der nach FUHRMANN (1993) modifizierten und für die Untersuchung der Bodenproben optimierten Röntgenmikrotomographieanlage. ....	53
Abb. 17:	Meßanordnung und Aufbau der CCD-Kamera.....	54
Abb. 18:	Algorithmus der „convolution back-projection“ nach FELDKAMP ET AL (1984).....	55
Abb. 19:	Intensitätsverteilung des täglichen natürlichen Niederschlages im relevanten Zeitraum von Anfang 1994 bis Ende 1996, gemessen am Standort der Freilandlysimeteranlage.....	57
Abb. 20:	Intensitätsverteilung der auf jedes Lysimeter ausgebrachten täglichen Zusatzberechnung im Verlauf der 3-jährigen Lysimeterstudie.....	59
Abb. 21:	Klima- und Bodenbedingungen im Verlauf der ersten beiden Versuchsjahre. Angegeben sind die Gesamtberechnung sowie die Tagesmittel der Bodentemperatur in 5, 20, 30 und 60 cm Tiefe und der Bodentension in 10, 20 und 40 cm Tiefe, gemessen an der Parabraunerde. ....	60
Abb. 22:	Zeitlicher Verlauf des kumulativen Sickerwasserflusses der vier Lysimeter und Vergleich mit der wirksamen Gesamtberechnung. ....	61
Abb. 23:	Beurteilung der Wirkstoffverfügbarkeit im Oberboden der beiden Versuchsböden im Verlauf des ersten Versuchsjahres anhand der wiedergefundenen Radioaktivität des Benazolin. ....	64

Abb. 24:	Vergleichende Darstellung der Wirkstoffverlagerung im Krumbereich der beiden Versuchsböden. Angegeben ist der Verlauf der auf 100% Gesamtwiederfindung normierten Wirkstoffäquivalentkonzentration (WÄ) im Bodenprofil in %Appl./kg Trockenboden.....	64
Abb. 25:	Ermittlung der Halbwertszeit $DT_{50}$ des [ $^{14}C$ ]Benazolin für einen Abbau 1. Ordnung anhand der Gesamtwiederfindung zu den einzelnen Bodenbeprobungsterminen.....	65
Abb. 26:	Zeitliche Verteilung der Benazolin-Konzentration in den Perkolaten der ersten beiden Sickerperioden der 4 Lysimeter.....	66
Abb. 27:	Versickerung des Benazolin, gemessen als [ $^{14}C$ ]-Durchbruchskurven der vier im Langzeitversuch eingesetzten $1m^2$ -Lysimeter und angegeben in %AR/l.....	67
Abb. 28:	Bromid-Versickerung der vier im Langzeitversuch unter natürlichen Klimabedingungen eingesetzten $1m^2$ -Lysimeter, angegeben in %Appl./l. Dargestellt sind die gemessenen Durchbruchskurven als Fläche sowie die Ergebnisse mathematischer Fits als Kurven.....	69
Abb. 29:	Bromid-Versickerung in den vier Lysimetern während des Nachversuches unter quasi-stationären Fließbedingungen, angegeben in %Appl./l. Dargestellt sind die gemessenen Durchbruchskurven als Fläche sowie die Ergebnisse mathematischer Fits als Kurven.....	71
Abb. 30:	Vergleichende Darstellung der Bromid-Versickerung in den beiden Versuchsböden unter den transienten sowie quasi-stationären Bedingungen. Angegeben ist der Verlauf der gemessenen und der errechneten kumulierten Bromid-Fracht in %Appl.....	71
Abb. 31:	Deuterium-Versickerung, gemessen während der 3-jährigen Lysimeterstudie unter natürlichen Klimabedingungen, dargestellt als Stufenfunktion und überlagert mit den Fits der Bromid-Versickerung als Kurve mit einer um den Faktor 20 gestauchten Skala (rechte Seite).....	75
Abb. 32:	Diffusionskontrollierter passiver Transport für unterschiedliche Medien nach verschiedenen Zeiträumen, dargestellt als normierte Wahrscheinlichkeitsdichte.....	76
Abb. 33:	Freundlich-Isotherme von BB, gemessen am $A_p$ -Horizont der Parabraunerde durch 24-stündige Desorption bei 20°C mit einer 10 mM $CaCl_2$ -Lösung ( $c_{ref} = 1 \text{ mg/l}$ ).....	77
Abb. 34:	Versickerungsdynamik im Infiltrationsversuch nach Applikation von 30 l Tracerlösung.....	78
Abb. 35:	Versickerungsdynamik der im Infiltrationsversuch applizierten Tracerlösung. Aufgetragen ist die jeweilige Konzentration, bezogen auf die applizierte Menge, gegen das kumulierte Perkolat.....	79
Abb. 36:	Horizontale Infiltrationsmuster in Lysimeter L221 (Parabraunerde, Durchmesser 113 cm) nach Klassifizierung und fotoanalytischer Extraktion des Brilliant Blau-Farbanteils. Abgebildet ist die Aufsicht auf die Bodenoberfläche in der jeweiligen Tiefe, wobei die angefärbten Flächenanteile schwarz erscheinen.....	80
Abb. 37:	Horizontale Infiltrationsmuster in Lysimeter L222 (Parabraunerde, Durchmesser 113 cm, Parallelversuch zu Lysimeter L221, s. Abb. 36) nach Klassifizierung und fotoanalytischer Extraktion des Brilliant Blau-Farbanteils.....	81
Abb. 38:	Vergleich zwischen der ermittelten Flächenbelegung (Kurve) und den analytisch gemessenen Farbstoffgehalten (graue Stufenfunktion) in den beiden Lysimetern L221 und L222 des Infiltrationsversuches.....	82
Abb. 39:	Korrelation zwischen Flächenbelegung und analytisch gemessenen Farbstoffgehalten der Lysimeter L221 und L222.....	83
Abb. 40:	Horizontale Infiltrationsmuster in der sandigen sauren Braunerde nach Extraktion des Brilliant Blau-Farbanteils. Abgebildet ist die Aufsicht auf die freigelegten Bodenoberflächen der quadratischen $0,5m^2$ -Lysimeter L117 (oben) und L118 (unten) in den Tiefen 15, 20, 30, 35 und 45 cm (Kantenlänge 71 cm).....	83

Abb. 41:	<i>Charakteristische vertikale Infiltrationsmuster und extrahierte Tiefenverlauf der BB-Flächenbelegung nach der Spritzapplikation auf Lysimeter L226. Die Verläufe bis in 40 cm Bodentiefe sind für vier Schnitte, deren Breite zwischen 77 cm und 113 cm variiert, maßstabsgetreu dargestellt.</i>	85
Abb. 42:	<i>Typische vertikale Infiltrationsmuster nach der Spritzapplikation auf zwei Plots am Feldstandort Merzenhausen. Für jeden Plot sind drei exemplarische Farbtracerflächen bis in eine Bodentiefe von 40 cm maßstabsgetreu dargestellt. Die Breite der Anschnitte schwankt zwischen 94 und 140 cm. Beim Plot B wurde im Gegensatz zum Plot A nach der Tracerapplikation mit insgesamt 40 mm über drei Tage nachberechnet.</i>	87
Abb. 43:	<i>Bildanalytisch bestimmte Tiefenverläufe der Farbstoffinfiltration im Feldexperiment am Versuchsfeld Merzenhausen für die obigen sechs Schnitte der Plots A und B.</i>	87
Abb. 44:	<i>Zusammenhang zwischen Farbstoffinfiltrationsmuster und Gehalt an organischem Kohlenstoff, gemessen an drei Bodenschichten eines Bodenmonolithen aus ungestörter Parabraunerde.</i>	89
Abb. 45:	<i>Ergebnisse der Bodensäulenversuche nach Klassifizierung in drei Gruppen. Angegeben sind der Austrag der Wassertracer (errechnet als Mittel der Bromid- und Chlorid-Versickerung) und des Wirkstoffes MBT gegen das kumulative Sickerwasser in %Appl./I als Stufenfläche sowie die Ergebnisse der zugehörigen Modellrechnung als Kurve.</i>	91
Abb. 46:	<i>Ergebnisse zur Tiefenverlagerung des Farbstoffs Brilliant Blau im Bodensäulenversuch mit Parabraunerde. Angegeben sind die durch Desorption gemessenen Farbstoffgehalte in mg/cm Boden als Stufenfunktion sowie die Ergebnisse der zugehörigen Modellierung als Kurve bis in eine hypothetische Bodentiefe von 80 cm.</i>	94
Abb. 47:	<i>Für die acht Bodensäulen als Mittel bestimmte Ausflußkurve des Farbstoffs Brilliant Blau. Angegeben sind die im Sickerwasser gemessenen Farbstoffgehalte in %Appl./I als Stufenfläche sowie der kumulative Ausfluß in %Appl..</i>	96
Abb. 48:	<i>Tiefenverlauf der für die Parabraunerde ermittelten bodenphysikalischen Parameter Porosität, Makroporenanteil und gesättigte Wasserleitfähigkeit. Angegeben sind jeweils die Mittel aus den vermessenen Bodenkernen der jeweiligen Tiefe (10, 20, 35, 60 und 75 cm).</i>	97
Abb. 49:	<i>Lineare Regression zwischen gesättigter Leitfähigkeit und Makroporenanteil des Bodenkernes.</i>	98
Abb. 50:	<i>Vergleich der charakteristischen Verläufe der Multistep-Ausflußkurven für unterschiedliche Bodentiefen der Parabraunerde. Angegeben sind die mittleren Verläufe der Bodenkerne einer Tiefe.</i>	98
Abb. 51:	<i>Qualitativer Vergleich unterschiedlicher Parameteranpassungen der für die Schicht S35 der Parabraunerde gemessenen pF-WG-Charakteristik.</i>	99
Abb. 52:	<i>Resultate der Parameteranpassung der pF-WG-Charakteristik nach van Genuchten für die Tiefen 10, 20, 35, 60 und 75 cm der Parabraunerde. Angegeben sind die verwendeten Stützstellen und der resultierende Kurvenverlauf.</i>	100
Abb. 53:	<i>Gemessene pF-WG-Charakteristik gegen die relative Wassersättigung.</i>	101
Abb. 54:	<i>Resultate der mit einem Skalenparameter gekoppelten Parameteranpassung der MVG-Saugspannungscharakteristik. Angegeben sind die verwendeten Stützstellen der einzelnen Bodenkerne einer Tiefe, die resultierenden mittleren Kurvenverläufe sowie die obere und untere Schranke der jeweiligen Anpassung.</i>	102
Abb. 55:	<i>Verteilung der 58 Scaling-Parameter aller Bodentiefen als Resultat der gekoppelten MVG-Anpassung.</i>	103

---

<i>Abb. 56: Vergleich zwischen gemessener Multistep-Ausflußkurve und der Modellbeschreibungen unter Verwendung uni- und bimodaler Porensysteme. ....</i>	<i>104</i>
<i>Abb. 57: Vergleich zwischen dem für die fünf Bodentiefen 10, 20, 35, 60 und 75 cm gemessenen pF-WG-Verlauf und den Ergebnissen der Modellbeschreibungen unter Verwendung eines bimodalen Porensystems.....</i>	<i>106</i>
<i>Abb. 58: Aus der gekoppelten MVG-Anpassung resultierende hydraulische Leitfähigkeit für die fünf vermessenen Bodentiefen (10, 20, 35, 60 und 75 cm) der Parabraunerde. Dargestellt ist der Verlauf der relativen Leitfähigkeit gegen die relative Sättigung bzw. die Wasserspannung.....</i>	<i>107</i>
<i>Abb. 59: Tomographische Visualisierung der Bodenstruktur in einem Bodenquader mit 2 cm Kantenlänge (links vier Schnitte im Abstand von 2 mm, rechts eine Isosurface).....</i>	<i>108</i>
<i>Abb. 60: Tomographisch visualisierte Poren- und Dichteverteilung in einer exemplarischen Ebene eines Multistep-Bodenzylinders mit 8 cm Durchmesser: a) Bild der direkten Messung b) Extraktion der Makroporen durch digitale Filterfunktionen. ....</i>	<i>109</i>
<i>Abb. 61: Absorptionsklassenbelegung: Die Einteilung der Pixel in 240 Graustufen-Klassen ergibt eine Häufigkeitsverteilung der mittleren lokalen Dichten in der ausgewählten Schnittebene der untersuchten Bodenprobe. ....</i>	<i>110</i>
<i>Abb. 62: Verbleib des Pflanzenschutzwirkstoffes Benazolin-Säure im Lysimterversuch unter natürlichen Freilandbedingungen.....</i>	<i>112</i>

## TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1:	Vergleich der Entwicklung der Pro-Kopf-Verfügbarkeit von Nahrungsenergie in Entwicklungs- und Industrieländern [kcal/Tag]. Angegeben sind für 1970 und 1989 jeweils der Dreijahresdurchschnitt und für 2010 eine Prognose. Der physiologisch erforderliche Mindestbedarf eines Menschen ist mit 2100 kcal/Tag anzusetzen (FAO, 1997).	2
Tab. 2:	Klassifizierung des Mobilitätspotentials für Chemikalien im Boden anhand der charakteristischen $K_{oc}$ -Werte (MCCALL ET AL., 1980).	21
Tab. 3:	Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften einzelner Horizonte der Parabraunerde aus Schwemmlöß vom Feldstandort Merzenhausen bei Jülich, NRW (PÜTZ, 1993).	24
Tab. 4:	Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften einzelner Horizonte des Gley-Pseudogley vom Feldstandort Krauthausen, NRW.	24
Tab. 5:	Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften einzelner Horizonte der schwach pseudovergleyten sauren Braunerde vom Feldstandort Kaldenkirchen-Hülst, NRW (Mittelwerte nach PÜTZ & KLIMSA, 1991).	24
Tab. 6:	Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften der $^{14}\text{C}$ -markierten Testsubstanz Benazolin-Ethyl, dem Herbizidwirkstoff Benazolin und zweier bekannter Metabolite (BURAUDEL ET AL., 1995; IVA, 1990).	29
Tab. 7:	Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften des $^{14}\text{C}$ -markierten Herbizids Methabenzthiazuron (MBT) (BRUMHARD, 1991; IVA, 1990).	30
Tab. 8:	Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften des Farbstoffs Brilliant Blau (BB) (COLOUR INDEX, 1971).	31
Tab. 9:	Übersicht der Lysimeterhistorie, des Studienverlaufes und getroffener pflanzen- und ackerbaulicher Maßnahmen (BURAUDEL ET AL., 1995).	32
Tab. 10:	Verwendete Lysimeterbezeichnungen der Verlagerungsstudie.	34
Tab. 11:	Initialer Bodenfeuchteverlauf der vier Lysimeter zum Zeitpunkt der Applikation von Wirkstoffen und Wassertracern sowie der errechnete Gesamtwassergehalt (GWG) der Monolithen.	34
Tab. 12:	Applikationsbilanz nach Spritzung von [ $^{14}\text{C}$ ]Benazolin-Ethyl am 01.02.94 mit einer Bruttoapplikationsmenge von 112,0 MBq bzw. 91,9 mg WÄ je $1\text{m}^2$ -Lysimeter (Wirkstoffmenge in WÄ, da der Wirkstoffgehalt der $^{14}\text{C}$ -markierten Charge nur über die spezifische Aktivität bestimmt werden konnte).	35
Tab. 13:	Initialer Bodenfeuchteverlauf der Lysimeter und der Feldplots vor der Tracerapplikation und errechneter Gesamtwassergehalt (GWG) im Bodenkörper bis in 1,10 m Tiefe.	37
Tab. 14:	Technik und Meßbedingungen der zur Anionenchromatographie eingesetzten HPLC-IC.	43
Tab. 15:	Meßmethode und -parameter der Farbstoffquantifizierung in wäßrigen Proben.	45
Tab. 16:	Monatssummen von Niederschlag und Beregnung während des 3-jährigen Hauptversuches vom Zeitpunkt der Wirkstoffapplikation am 01.02.1994 bis zum 20.11.1996.	58
Tab. 17:	Mittlerer Bodenfeuchteverlauf der vier Lysimeter sowie der mittlere Gesamtwassergehalt (GWG) der Monolithen, errechnet für den Gesamtzeitraum der 3-jährigen Studie.	60
Tab. 18:	Mittlere Perkolatmenge, errechnet für die beiden jeweils parallel laufenden, mit gleichem Boden verfüllten Lysimeter. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung in mm.	62

Tab. 19:	Status der klimatischen Wasserbilanz der vier Lysimeter für die drei Versuchsjahre, berechnet zum angegebenen Datum. Der Gesamtwassergehalt GWG der Monolithen sowie die Jahreswerte für Wasserspeicherung $D_{GWG}$ , gesamte Beregnung NS, Sickerwasser SW und resultierende Evapotranspiration ET sind als Belegungsdichte in mm angegeben.....	62
Tab. 20:	Mittlere Verlagerungstiefe von Benazolin (WÄ), errechnet als Massenschwerpunkt aus der Bodenbeprobung in 0-30 cm Tiefe. ....	65
Tab. 21:	Abschließende Bromid-Bilanz für den 3-jährigen Lysimeterversuch. ....	68
Tab. 22:	Mittlerer Bodenfeuchteverlauf der vier Lysimeter während der zweiten Tracer-BTC sowie der errechnete Gesamtwassergehalt (GWG) der Monolithen.....	70
Tab. 23:	Quantitative Ausprägung der präferentiellen Bromid-Translokation im Sickerwasser der vier Lysimeter unter transienten sowie quasi-stationären Bedingungen. Die Anteile wurden errechnet aus der Differenz zwischen gemessenem und simuliertem Stoffaustrag im Sickerwasser der ersten 0,4 Porenvolumina.....	72
Tab. 24:	Vergleich der ermittelten effektiven Transportparameter bei der Bromid-Versickerung unter natürlichen Klimabedingungen (transient) sowie unter quasi-stationären Fließbedingungen. Angegeben sind jeweils das Mittel und die Standardabweichung aus drei durchgeführten Simulationsrechnungen für die beiden einzelnen Lysimeter der beiden Böden MER und KRA sowie deren Mittel.....	73
Tab. 25:	Diffusionsgesteuerter Transport der Referenzsubstanzen Bromid und Glukose in einem ungesättigten Bodenmonolithen. Angegeben ist der relative Stoffaustrag in %Appl. für eine Transportstrecke von 40 bzw. 110 cm und eine Transportzeit von 6 Monaten bzw. 3 Jahren. ....	76
Tab. 26:	Versuchsbedingungen der Farbstoffinfiltration auf den Lysimetern und Feldplots. Die angegebene Bodenfeuchte wurde für die Bodentiefen 0-110 cm und 0-55 cm gemittelt. ....	77
Tab. 27:	Vergleich der ermittelten effektiven Transportparameter unter den quasi-stationären Fließbedingungen des Bodensäulenversuches. Angegeben sind jeweils die Werte für jede einzelne Säule sowie das Mittel und die Standardabweichung für alle sechs Bodenkerne.....	92
Tab. 28:	Vergleich der ermittelten effektiven Transportparameter der Tiefenverlagerung von Brilliant Blau unter den drei Varianten des Bodensäulenversuches. Angegeben sind jeweils die Werte für jede einzelne Säule sowie das Mittel und die Standardabweichung für alle sechs Bodenkerne. ....	95
Tab. 29:	Ermittelte Werte der dimensionslosen Fit-Parameter der pF-WG-Charakteristik nach VG bzw. MVG. Der Restwassergehalt $q_r$ wurde bei allen Anpassungen gleich Null gesetzt. ....	101
Tab. 30:	Ermittelte Werte der dimensionslosen Fit-Parameter der MVG-Charakteristik bei gekoppelter Auswertung unter Verwendung eines Skalenparameters.....	103
Tab. 31:	Fit-Parameter der gekoppelten Bestimmung der pF-WG-Charakteristik und der hydraulischen Leitfähigkeit nach dem MVG-Modell. Der Restwassergehalt $q_r$ wurde bei allen Anpassungen gleich Null gesetzt und die gemessenen Werte für $q_s$ immer verwendet. ....	105
Tab. 32:	Vergleich der quantitativen Ausprägung der präferentiellen Translokation, gemessen als Stoffaustrag im Sickerwasser der ersten 0,4 Porenvolumina unter den unterschiedlichen Versuchsszenarien.....	114
Tab. 33:	Vergleich der statisch in Batch-Versuchen und dynamisch in Bodensäulenversuchen gemessenen $K_D$ -Werte für die beiden Testsubstanzen Methabenzthiazuron (MBT) und Brilliant Blau (BB), jeweils bestimmt für den $A_p$ -Horizont der Parabraunerde bei einer Konzentration von ca. 1 mg/kg. Des weiteren ist der zu $C_{org} = 1,2\%$ errechnete statische $K_{OC}$ -Wert angegeben. ....	119

<i>Tab. 34: Das Lysimeter als Bindeglied zwischen Labor und Feld - Prozeßanalyse auf unterschiedlichen Skalen und die Berücksichtigung bzw. Analysierbarkeit der einzelnen Systemparameter in den unterschiedlichen Versuchssystemen. ....</i>	<i>127</i>
--	------------



## ANHANGVERZEICHNIS

Anhang 1:	<i>Literaturwerte molekularer Diffusionskoeffizienten unterschiedlicher Stoffe in den Trägermedien Luft (1 bar), Wasser und natürlichem Boden.....</i>	1
Anhang 2:	<i>Für die Auswertung benötigte physikalisch-chemische Daten der verwendeten Testsubstanzen in der jeweils verwendeten Genauigkeit.....</i>	1
Anhang 3:	<i>Typische Untergrundkonzentrationen der als Tracer verwendeten Stoffe Chlorid und Bromid.....</i>	1
Anhang 4:	<i>Meßwerte der Tracerversickerung im Infiltrationsversuch. Angegeben sind die analytisch bestimmten Konzentrationsverläufe in %Appl./l. Appliziert wurden je Lysimeter zusammen mit der 30 mm Beregnung 300 g Brilliant Blau, 150 gCaCl<sub>2</sub>, 100 g CaBr<sub>2</sub> und 500 ml D<sub>2</sub>O (95% Anreicherung). Tracer bezeichnet hier das Mittel der beiden konservativen Tracer Bromid und Chlorid.....</i>	2
Anhang 5:	<i>Meßwerte der Brilliant Blau-Tiefenverlagerung im Infiltrationsversuch. Angegeben ist für die jeweilige Bodentiefe neben der analytisch bestimmten BB-Konzentration in mg/kg TB die BB-Flächenbelegung als Resultat der Auswertung der Infiltrationsmuster. Appliziert wurden je Lysimeter 300 g Brilliant Blau, gelöst in 30 l Beregnungswasser.....</i>	2
Anhang 6:	<i>Auflistung der relevanten Sickerwasser-Meßwerte nach der Tracernachapplikation zur Erfassung der Bromid-BTC's unter quasi-kontinuierlichen Flußbedingungen. Angegeben sind die Sickerwasserspende in mm und die Bromid-Konzentration in mg/l. Appliziert wurde am 21.11.96 je Lysimeter 68,92 g Bromid. ....</i>	3
Anhang 7:	<i>Auflistung der relevanten Sickerwasser-Meßwerte der 3-jährigen Lysimeterstudie unter natürlichen Klimabedingungen. Angegeben sind die Sickerwasserspende in mm, die Bromid-Konzentration in mg/l, der Deuterium-Gehalt als Delta H/D in ‰, der Wirkstoffaustrag in µg/l, bestimmt als Wirkstoffäquivalente WÄ anhand der CO<sub>2</sub>-freien <sup>14</sup>C-Aktivität im Sickerwasser, und der pH-Wert. Appliziert wurden am 01.02.94 je Lysimeter 67,14 g Bromid, 100 ml D<sub>2</sub>O und im Mittel 49,5 mg [<sup>14</sup>C]Benazolin-Ethyl mit einer spezifischen Aktivität von 1,22 MBq/mg Wirkstoff. ....</i>	4
Anhang 8:	<i>Programmierter MATHCAD-Programmcode zur Auswertung der Tracer-BTC unter angenommenen Gleichgewichtsbedingungen. Zur Auswertung der Ausflußversuche mit reaktiven Chemikalien wurde der Code um einen mikrobiologischen Zerfall 1. Ordnung und einem linearen Verteilungskoeffizienten ergänzt. ....</i>	5
Anhang 9:	<i>Beispiel für die beiden Eingabedateien des MATHCAD-Programms zur Auswertung der Tracer-BTC unter Gleichgewichtsbedingungen.....</i>	10
Anhang 10:	<i>Korrelationsanalyse zwischen dem Gehalt an organischem Kohlenstoff TOC und der Brilliant Blau-Konzentration in einzelnen Bodenproben aus drei Bodenschichten in 3, 10 und 20 cm Tiefe sowie exemplarische statistische Tests nach Separierung in zwei Klassen. ....</i>	12
Anhang 11:	<i>Daten des Pflanzenertrages sowie der Pflanzenaufnahme in der 3-jährigen Lysimeterstudie. Angegeben sind die Größen Trockenmasse TM, Bromid-Gehalt Br und Wirkstoffgehalt (WÄ) für die insgesamt auf jedem Lysimeter geernteten Maispflanzen ohne Unterscheidung der einzelnen Pflanzenfraktionen. ....</i>	12
Anhang 12:	<i>Ergebnisse mathematischer Simulationsrechnungen zur Bromid-Versickerung im 3-jährigen Lysimeterversuch unter natürlichen Klimabedingungen. Angenommen wurde eine schmale Pulsapplikation und quasi-stationäre Fließbedingungen.....</i>	13

Anhang 13:	<i>Ergebnisse mathematischer Simulationsrechnungen zur Bromid-Versickerung im Lysimeterversuch unter quasi-stationären Fließbedingungen. Angenommen wurde eine Pulsapplikation.....</i>	13
Anhang 14:	<i>Meßwerte der Bodensäulenversuche zur Wirkstoffversickerung unter quasi-kontinuierlichen Flußbedingungen. Angegeben sind für die 6 Bodenkerne S1, S3, S5, S6, S8 und S9 aus ungestörter Parabraunerde die Sickerwasserspense SW in ml und die MBT-Konzentration in WÄ µg/l. Appliziert wurden am 29.04.95 je Säule 8,80 mg [<sup>14</sup>C]Methabenzthiazuron mit einer spezifischen Aktivität von 436 kBq/mg Wirkstoff. ....</i>	14
Anhang 15:	<i>Meßwerte der Bodensäulenversuche zur Bestimmung hydraulischer Parameter unter quasi-kontinuierlichen Flußbedingungen. Angegeben sind für die 6 Bodenkerne S1, S3, S5, S6, S8 und S9 die Sickerwasserspense SW in ml sowie die Chlorid- und Bromid-Konzentration in mg/l. Appliziert wurden am 22.08.95 je Säule 2165 mg Bromid und 1519 mg Chlorid. ....</i>	14
Anhang 16:	<i>Meßwerte der Bodensäulenversuche zur Bestimmung hydraulischer Parameter bei der Verlagerung des Farbstoffes Brilliant Blau unter quasi-kontinuierlichen Flußbedingungen. Angegeben sind für die acht Bodenkerne S17 - S49 der durch Desorption bestimmte BB-Gehalt für einzelne Schichten des Bodens in mg/cm sowie der Gesamtgehalt im Boden und Gesamtaustrag mit dem Sickerwasser in %Appl. Versuchsdauer war 87 Tage bei einer mittleren Flußrate von 3,7 mm/d. Appliziert wurde zum Versuchsbeginn je Säule 10 g BB. ....</i>	15
Anhang 17:	<i>Meßwerte der zur Bestimmung der physikalisch-hydraulischen Materialfunktionen in den Multistep-Ausflußversuchen verwendeten 58 Bodenkerne der Parabraunerde. Hier sind angegeben die Gesamtporosität, der Anteil der Makroporen sowie die gesättigte Wasserleitfähigkeit in cm/h. ....</i>	15
Anhang 18:	<i>Meßwerte der Wasserspannungskurve <math>h(\mathbf{q})</math> der in den Multistep-Ausflußversuchen verwendeten Bodenkerne. Angegeben ist jeweils das Mittel aller Bodenkerne aus einer Bodentiefe mit zugehöriger Standardabweichung. ....</i>	16

## VERZEICHNIS DER WICHTIGSTEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

### Abkürzungen

%Appl.	Stoffmenge in Prozent der applizierten Aufwandmenge
a.i.	active ingredient
Abb.	Abbildung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AR	applizierte Radioaktivität
ASAE	American Society of Agricultural Engineers
AU	Absorption Units
BAL	Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein, Österreich
BB	Brilliant Blau
BBA	Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft, Braunschweig
BG	Bestimmungsgrenze
BTC	Durchbruchskurve (break through curve)
cpm	Zählimpulse je Minute
CAS	Chemical Abstracts Service
CASSI	Chemical Abstracts Service Source Index
CCD	Charge Coupled Device
CDE	Konvektions-Dispersions-Gleichung
CI	Internationaler Color Index
CT	Computer Tomographie
dpm	gemessene Zerfallsrate (Zerfälle je Minute)
DC	Dünnschichtchromatographie
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn
DGL	Differentialgleichung
DK	statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon$
DLA	Diffusion-Limited Aggregation
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (nach 0,45 $\mu\text{m}$ Filtration)
DT <sub>50</sub>	Halbwertszeit beim exponentiellen Zerfall (Reduzierung auf 50% der Ausgangsmenge)
EC	emulgierbares Konzentrat
EPA	Environmental Protection Agency, USA
ET	Evapotranspiration
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rom
FB	Flächenbelegung
FDA	Food Development Administration, USA
FM	Frischmasse
FOCUS	FORum for the Coordination of pesticide fate models and their USE (EU)
Gl.	Gleichung
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie-Kombination
GISP	Greenland Ice Sheet Precipitation
GLP	Good Laboratory Practice
GPA	untere Grenze des praktischen Arbeitsbereiches
GWG	Gesamtwassergehalt eines Monolithen
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie

---

IC	Ionenchromatographie
IRR	Bewässerung, künstliche Beregnung
ITÖ	Institut für Terrestrische Ökologie der ETH Zürich
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IVA	Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt am Main
Kap.	Kapitel
KAS	Kalkammonsalpeter (Düngermischung aus Ammoniumnitrat und Kalziumkarbonat)
Konz.	Konzentration
KRA	Gley-Pseudogley aus Krauthausen bei Jülich, NRW
Lp	Linienpaare
LC <sub>50</sub>	mittlere tödliche Stoffkonzentration [mg/l] mit 50% Mortalität der Versuchstiere
LD <sub>50</sub>	mittlere tödliche Dosis [mg/kg] mit 50% Mortalität der Versuchstiere
LSC	Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer
Lys.	Lysimeter
MBT	Methabenzthiazuron
MER	Parabraunerde aus Merzenhausen bei Jülich, NRW
MS	Massenspektrometrie
MVG	Mualem-van Genuchten-Parametrisierung
n.a.	nicht analysiert
n.b.	mit der verwendeten Analytik nicht bestimmbar
n.n.	mit der verwendeten Analytik nicht nachweisbar
NRW	Nordrhein-Westfalen
NS	Neutronensonde bzw. Niederschlag
NG	Nachweisgrenze
OC	organischer Kohlenstoff
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris
p.a.	analytische Reinheit
pF	Logarithmierter Wert der in cm angegebenen Wasserspannung
pF-WG	Wasserspannungskurve
PSM	Pflanzenschutzmittel
PC	IBM-kompatibler Personalcomputer
PU	vernetzter Polyether-Urethan
RA	Radioaktivität
REV	repräsentatives Elementarvolumen
SLAP	Standard Low Arctic Precipitation
SMOW	Standard Mean Ocean Water
SOM	organischer Kohlenstoff des Bodens
SP	Sickerperiode
STABW	Standardabweichung
SW	Sickerwasser, Perkolat
Tab.	Tabelle
techn.	technische Reinheit
TB	Trockenboden
TD	Trockendichte
TDR	Time Domain Reflectometry
TLC	Dünnschichtchromatographie
TM	Trockenmasse
TC	Gesamtkohlenstoff (organisch u. anorganisch; gelöst u. ungelöst)

TIC	anorganischer Kohlenstoff (TIC=TC-TOC)
TOC	organischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt, Berlin
USDA	United States Department of Agriculture
UV	Ultraviolett
VG	van Genuchten-Parametrisierung
VIS	Licht im sichtbaren Bereich
WÄ	Wirkstoffäquivalente
WG	Wassergehalt bzw. wasserdispergierbares Granulat
WK <sub>max</sub>	maximale Wasserkapazität des Bodens bei vollständig gesättigtem Porenraum
WP	wasserdispergierbares Pulver
WS	hängende Wassersäule
WW	Wechselwirkung

### Lateinische und griechische Symbole mit physikalischer Dimension

$\langle x \rangle$	Mittelwert einer Größe $x$
$a_i$	Skalenparameter bei gekoppelter pF-WG-Anpassung
$\alpha$	Parameter der empirischen van Genuchten Funktion für die pF-WG-Beziehung ( $L^{-1}$ )
<b><math>b</math></b>	Exponent der Freundlich-Isotherme, identisch zu $1/n$ der original Arbeit (-)
$b$	Exponent der $h(q)$ Parametrisierung nach Campbell (-)
$BSW$	Bypass-Faktor (-)
$C_0$	Initialkonzentration ( $ML^{-3}$ )
$C_L$	Stoffkonzentration in der wäßrigen Phase ( $ML^{-3}$ )
$C_s$	Stoffkonzentration sorbiert oder gebunden an fester Phase (-)
$C_w$	Wasserkapazität ( $L^{-1}$ )
$C_{org}$	Konzentration des organischen Kohlenstoffs im Boden (-)
$CV, VK$	Variationskoeffizient (relativer mittlerer Fehler einer Stichprobe); $CV \text{ } VK = SD / \langle y \rangle$
$d$	Durchmesser von Tubus, Kapillare oder Pore (L)
$\delta H, \delta D$	Delta-Wert des Deuterium-Gehaltes relativ zum SMOW, angegeben in ‰ (-)
$\frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial z}$	partielle Ableitung nach $t$ , bzw. $z$
<b><math>D</math></b>	absolute Differenz zwischen zwei Zuständen
$D$	hydrodynamische Dispersion, Dispersionskoeffizient ( $L^2T^{-1}$ )
$D_m$	Diffusionskoeffizient, molekulare Dispersion in fluider Phase ( $L^2T^{-1}$ )
$D_0$	Diffusionskoeffizient, molekulare Dispersion im Porenraum des Bodens ( $L^2T^{-1}$ )
$D^*$	effektiver hydrodynamischer Dispersionskoeffizient ( $L^2T^{-1}$ )
$DT_{50}$	Halbwertszeit bei exponentiellem Zerfall $DT_{50} = \ln 2 / \mu$ (T)
<b><math>f</math></b>	Porosität des Bodens (-)
$ET_{pot}$	potentielle Evapotranspiration (L)
$f_i$	zu $y_i$ korrespondierender Wert als Resultat eines mathematischen Modell-Fits
$f_{oc}$	Konzentration des organischen Kohlenstoffs im Boden (-)
$g$	Gravitationskonstante $9,81 \text{ ms}^{-2}$ ( $LT^{-2}$ )
$h$	Wasser- oder Matrixspannung des ungesättigten Bodens, angegeben in äquivalenter Wassersäule, d.h. das mit der negativen Gewichtseinheit des Wassers normierte Matrixpotential: $h \rightarrow 0$ [0; $\infty$ ] (L)
$h(q)$	Wasserspannungskurve (L)

$H$	hydraulische Gesamtwasserspannung des Bodens, angegeben in äquivalenter Wassersäule, d.h. das mit der Gewichtseinheit des Wassers normierte hydraulische Potential $[-\infty; 0]$ (L)
$k$	Kinetikrate 1. Ordnung für Adsorption bzw. Desorption ( $T^{-1}$ )
$K_f$	Freundlich-Koeffizient (feste Dimension nur bei Normierung mit $C_{ref}$ ) ( $L^3M^{-1}$ )
$K_D$	Verteilungskoeffizient zw. Konzentration in fester und flüssiger Phase ( $L^3M^{-1}$ )
$K_{OC}$	Verteilungskoeffizient normiert auf den Anteil an organischem Kohlenstoff ( $L^3M^{-1}$ )
$K_{OW}$	n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (-)
$K$	absolute hydraulische Leitfähigkeit ( $LT^{-1}$ )
$K(h), K(q)$	hydraulische Leitfähigkeitsfunktionen ( $LT^{-1}$ )
$K_{sat}$	Leitfähigkeit bei Wassersättigung ( $LT^{-1}$ )
$K_r$	Relative Leitfähigkeit $K_r = K/K_{sat}$ (-)
$K_u$	Ungesättigte Leitfähigkeit ( $LT^{-1}$ )
$l$	charakteristische Systemlänge, z.B. Fließstrecke (L)
$\mathbf{l}$	hydrodynamische Dispersivität des Bodens (L)
$\mathbf{m}$	mikrobieller Abbaukoeffizient 1. Ordnung ( $T^{-1}$ )
$m$	Parameter der empirischen van Genuchten Funktion für die pF-WG-Beziehung (-)
$n$	Parameter der empirischen van Genuchten Funktion für die pF-WG-Beziehung (-)
$N$	Teilchenanzahl (-)
$\mathbf{h}$	dynamische Viskosität ( $ML^{-1}T^{-1}$ )
$\mathbf{q}$	Volumetrischer Wassergehalt (-)
$\mathbf{q}$	Volumetrischer Restwassergehalt (-)
$\mathbf{q}_s$	Sättigungswassergehalt $0 < \mathbf{q} < \mathbf{q}_s < 1$ (-)
$\mathbf{Q}$	relativer Sättigungsgrad des Bodens (-)
$P_e$	Peclet-Zahl (-)
$q$	Darcy-Geschwindigkeit, Flußdichte ( $LT^{-1}$ )
$\mathbf{r}$	spezifische Dichte ( $ML^{-3}$ )
$\mathbf{r}_s$	Trockenraumdichte des Bodens ( $ML^{-3}$ )
$\mathbf{r}_w$	spezifische Dichte von Wasser ( $ML^{-3}$ )
$r_0$	Radius von Tubus, Kapillare oder Pore, Äquivalentradius im Porenraum des Bodens (L)
$R$	Retardierungsfaktor (-)
$R^2$	Korrelationsfaktor bei Funktionsanpassung (-)
$Re$	Reynolds-Zahl (-)
$R_{Probe}$	D/H-Verhältnis einer Probe, angegeben in Atom% (-)
$R_{SMOW}$	D/H-Verhältnis des internationalen Standards SMOW, $R_{SMOW} = 0,015576$ Atom% (-)
$s$	Stoffkonzentration sorbiert an der festen Phase (-)
$SD$	Standardabweichung einer Stichprobe (nichtnegative Quadratwurzel der Varianz; mittlerer Fehler einer Stichprobe)
$\sigma$	Oberflächenspannung ( $MT^{-2}$ )
$\sigma_i$	zu $M_i$ korrespondierender Wert als Resultat eines mathematischen Modell-Fits
$t$	Zeit (T)
$\tau$	Tortuositätskoeffizient, Parameter der Mualem-van Genuchten Parametrisierung von $K(h)$ (-)
$v, V$	mittlere Fließgeschwindigkeit in einem Tubus, bzw. Porenwasserfließgeschwindigkeit ( $LT^{-1}$ )
$w_i$	zu $y_i$ korrespondierender Wichtungsfaktor bei linearer und nichtlinearer Modellanpassung (-)
$WK_{max}$	maximale Wasserhaltekapazität in Vol.% (-)
$\mathbf{y}$	Potential des Bodens ( $ML^{-1}T^{-2}$ )
$\mathbf{y}_g$	Gaspotential des Bodens ( $ML^{-1}T^{-2}$ )
$\mathbf{y}_h$	Matrixpotential des gesättigten Bodens ( $ML^{-1}T^{-2}$ )
$\mathbf{y}_h$	hydraulisches Potential des Bodens ( $ML^{-1}T^{-2}$ )

---

$\mathbf{y}_m$	Matrixpotential oder Kapillarpotential des ungesättigten Bodens ( $\text{ML}^{-1}\text{T}^2$ )
$\mathbf{y}_o$	osmotisches Potential des Bodens ( $\text{ML}^{-1}\text{T}^2$ )
$\mathbf{y}_p$	Tensiometerpotential des Bodens ( $\text{ML}^{-1}\text{T}^2$ )
$\mathbf{y}_w$	gesamtes Wasserpotential des Bodens ( $\text{ML}^{-1}\text{T}^2$ )
$y_i$	indizierter Meßwert
$z$	Raumdimension (Tiefe, positiv nach unten) (L)





# 1. EINLEITUNG

Seit Mitte der 70'er Jahre hat sich in unserer Gesellschaft die Überzeugung einer nachhaltigen und langfristig verträglichen Umweltnutzungsstrategie durchgesetzt. Gesellschaftliches Handeln wird immer häufiger nach seiner Umweltrelevanz bewertet und ist damit oft Einschränkungen unterworfen. Der Gedanke der nachhaltigen Umweltvorsorge wurde insbesondere für die Nutzung der endlichen Naturgüter Wasser und Boden in der deutschen Gesetzgebung berücksichtigt (PFLANZENSCHUTZGESETZ, 1986 IN NEUFASSUNG VON 1998; TRINKWASSERVERORDNUNG, 1990; TÖPFER, 1993). Seit September 1994 ist der vorsorgende Umweltschutz auch als Staatsziel im Grundgesetzartikel 20a mit dem Wortlaut verankert:

*Der Staat schützt auch in Verantwortung für die zukünftigen Generationen die natürlichen Lebensgrundlagen im Rahmen der verfassungsmäßigen Ordnung durch die Gesetzgebung und nach Maßgabe von Gesetz und Recht durch die vollziehende Gewalt und die Rechtsprechung.*

Das Vorsorgeprinzip setzt im Sinne einer Risikovorsorge bereits im Vorfeld möglicher Schäden für Mensch und Umwelt Maßstäbe für umweltpolitische Entscheidungen. Bei der Planung des Bundes-Bodenschutzgesetzes, das die Voraussetzungen für einen wirksamen Bodenschutz und eine nutzungsbezogene Sanierung von Altlastenflächen schafft, ist dieses Staatsziel direkt eingeflossen (BUNDES-BODENSCHUTZGESETZ, 1998). Des Weiteren werden mit Blick auf einen vorsorgenden Grundwasser- und Bodenschutz im Rahmen der europäischen Harmonisierung als gemeinsamer Standard Gesetzesinitiativen mit verschärften Grenz- und Schwellenwerten, insbesondere für Nitrat und PSM, diskutiert (PETZOLD, 1994; IVA, 1995). Als vorläufiger Kompromiß wurden in den aktuellen europäischen Richtlinien (EU-TRINKWASSERRICHTLINIE, 1998; EU-PFLANZENSCHUTZMITTELRICHTLINIE, 1999) die deutschen Vorgaben im wesentlichen bestätigt. Bei der Festlegung solcher politisch motivierter Vorsorgewerte stellt sich die Frage einer geeigneten Abwägung zwischen gesellschaftlichen und politischen Wünschen, wissenschaftlich Notwendigem, wirtschaftlich Machbarem und ethisch vertretbaren Zielen.

## 1.1 Landwirtschaftliche Bodennutzung und globale Situation

Die europäische Landwirtschaft kann in ihrer Entwicklung bis heute auf zwei große Erfolge verweisen: zum einen die Versorgung der Bevölkerung mit qualitativ hochwertigen Nahrungsmitteln zu angemessenen Preisen und zum anderen die Sicherung der Erträge und Vermeidung von Hungersnöten. Möglich war diese Entwicklung vor allem durch Züchtung optimierter Kultursorten mit hohem Leistungspotential, dem gezielten Einsatz von Mineräldünger und spezifischen Pflanzenschutzmitteln und eine verstärkte Technisierung. So versorgte in Deutschland 1850 ein Bauer sich selbst und  $\frac{1}{4}$  einer weiteren Person mit Nahrungsmitteln. 1900 waren es bereits 4, 1950 10 und 1990 75 zusätzliche Personen, die von einem Landwirt versorgt wurden (IVA, 1995, FÜHR ET AL., 1989a). Trotz der damit einhergehenden starken Intensivierung der Bodennutzung und

der teilweise deutlichen Veränderungen der Kulturlandschaften sind die Böden Zentraleuropas heute in einem deutlich besseren Nährstoff-Versorgungszustand als zu Beginn des letzten Jahrhunderts, der Zeit vor der landwirtschaftlichen Revolution.

Rein rechnerisch reicht die Nahrungsmittelproduktion der Erde heute aus, um die gesamte Menschheit zu ernähren. Aber die Wirklichkeit sieht anders aus; denn die tatsächliche Versorgung ist regional sehr unterschiedlich (Tab. 1). In den Entwicklungsländern wird der Mindestbedarf an Nahrung im Mittel nur knapp erreicht, in einigen Ländern sogar ständig unterschritten. Die FAO, die Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation der Vereinten Nationen, schätzt die Versorgungslage in den Entwicklungsländern als äußerst kritisch ein (FAO, 1997). Rund 800 Mio. Menschen leiden an Hunger oder sind chronisch unterernährt. Am stärksten betroffen sind die afrikanischen Länder, in denen 37% der Bevölkerung Hunger und Armut ausgesetzt sind, gefolgt von Südasien mit 24% und Ostasien mit 16%.

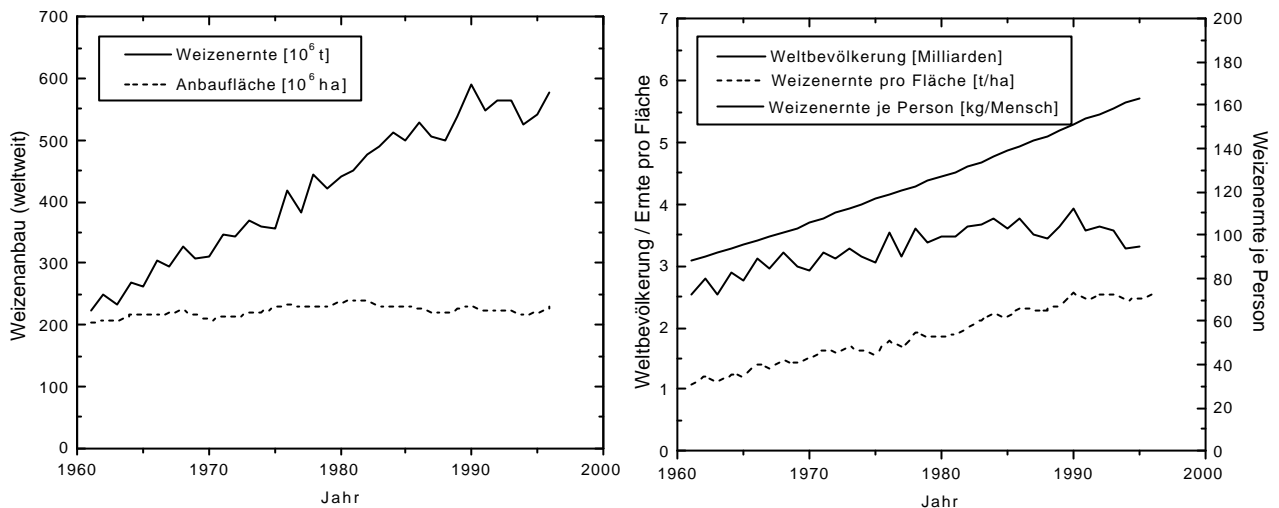
**Tab. 1:** *Vergleich der Entwicklung der Pro-Kopf-Verfügbarkeit von Nahrungsenergie in Entwicklungs- und Industrieländern [kcal/Tag]. Angegeben sind für 1970 und 1989 jeweils der Dreijahresdurchschnitt und für 2010 eine Prognose. Der physiologisch erforderliche Mindestbedarf eines Menschen ist mit 2100 kcal/Tag anzusetzen (FAO, 1997).*

Land	1970	1989	2010
93 Entwicklungsländer darunter	2120	2470	2730
= Afrika südl. der Sahara	2140	2100	2170
= Naher Osten / Nordafrika	2380	3010	3120
= Ostasien	2020	2600	3040
= Südasien	2040	2220	2450
= Lateinamerika u. Karibik	2500	2690	2950
Industrieländer	3200	3400	3470

Trotz Produktivitätsanstieg und zum Teil erheblicher Steigerung der Nahrungsmittelproduktion auch in Entwicklungsländern hat sich die Versorgung mit Grundnahrungsmitteln in vielen Ländern während der letzten 15 Jahre nicht verbessert. Eine der Hauptursachen ist das starke Bevölkerungswachstum von z.Z. täglich rund 250.000 Menschen. Es zehrt die Erfolge bei der Steigerung der Nahrungsmittelproduktion wieder auf. Die Abb. 1 verdeutlicht den Zusammenhang am Beispiel der Weltanbausituation beim Weizen.

Im Gegensatz zu der seit 1960 um 160% beachtlich gestiegenen weltweiten Weizenernte hat sich die mittlere Weizenmenge je Person nur schwach von 80 auf ca. 100 kg pro Person und Jahr erhöht. Tendenziell ist in den letzten 15 Jahren sogar wieder ein Verschlechterung der mittleren Versorgungslage zu verzeichnen. Problematisch ist dies vor allem deshalb, weil die jährliche Welternte, bedingt durch klimatische Schwankungen und Schädlingsbefall, in manchen Jahren Einbrüche von bis zu 10% zeigt. Der Versorgungszeitraum der weltweiten Weizenreserven tendiert nach solchen Mißernten gegen Null, und in vielen Regionen ist infolge der resultierenden Preisanstiege eine ausreichende Versorgung mangels Kaufkraft nicht mehr gewährleistet. Rund

42 Prozent der Welternten aller landwirtschaftlichen Kulturen gehen heute verloren, und zwar gerade dort, wo der Bedarf an Nahrungsmitteln am größten ist (OERKE ET AL., 1994; SCHÖNBECK, 1979). Verbunden mit der limitierten landwirtschaftlich nutzbaren Fläche und der Verknappung natürlicher Ressourcen stellt die starke Zunahme der Weltbevölkerung von ca. 80-90 Mio./Jahr weiterhin eine der zentralen globalen Herausforderungen dar (BILD DER WISSENSCHAFT, 1996).



**Abb. 1:** *Vergleich der Entwicklung von Weltbevölkerung und Weltanbausituation für Weizen als wichtiges Brotgetreide und die Bedeutung für die entsprechend resultierenden Größen je Person (FAO, 1997).*

Der Weg aus der Welt-Ernährungskrise ist nur über einen weiteren Produktivitätsanstieg zu erzielen (SCHUG ET AL., 1996). Für die erforderliche Steigerung der Hektarerträge und die ebenso wichtige Vermeidung von Ernteaufwänden ist die Verwendung von Mineraldüngern und vor allem ein gezielter Einsatz chemischer und biologischer Pflanzenschutzmittel unvermeidlich. Dabei müssen mögliche Gefährdungen von Grundwasser und Böden nach Stand von Wissenschaft und Technik sicher ausgeschlossen werden. Das angepasste Anwendungsverhalten der landwirtschaftlichen Betriebe in Deutschland mit einer stärkeren Berücksichtigung von Maßnahmen des Integrierten Pflanzenbaus (DFG, 1994b) und dem Trend zu geringeren Wirkstoffaufwandmengen (DEICHNER, 1995) zeigt, daß eine intelligente und verantwortungsbewusste Nutzung von Pflanzenschutzmitteln umweltverträglich möglich ist. Allerdings wird ein potentielles aber minimiertes Restrisiko immer bestehen bleiben (KÖHLER, 1995). Eine intensive, umweltgerechte Landwirtschaft ist aber unumgänglich anzustreben, um das Grundrecht aller Menschen auf ausreichende Ernährung erfüllen zu können.

## 1.2 Sichtweise der Bodenforschung und Bodenphysik

Einhergehend mit der Intensivierung der Bodennutzung droht oft eine Verschärfung der ökologischen Belastungssituation (GISI, 1990; MEYER, 1993). Im Bundes-Bodenschutzgesetz (1998) werden deshalb nach dem Vorbild der guten landwirtschaftlichen Praxis erstmals Anforderungen an die Praxis der landwirtschaftlichen Bodenbearbeitung gesetzlich formuliert. Zentrale Zielsetzung ist eine nachhaltige Sicherung der Boden- und Grundwasserqualität. Mögliche

Belastungspotentiale gehen u.a. von Nitrat (Entstehung krebserregender Nitrosamine im Verdauungstrakt des Menschen) und von Pflanzenschutzmitteln (Toxizität/Ökotoxizität) aus. Nach der Trinkwasserverordnung gilt als Schutz vor Nitratauswaschungen infolge übermäßiger Düngung seit 1986 ein von 90 mg/l auf 50 mg/l reduzierter Grenzwert für Nitrat im Trinkwasser. Zum Schutz des Grundwassers vor Einträgen von Pflanzenschutzmitteln hat der Gesetzgeber als Vorsorgewerte extrem niedrige Konzentrationen von 0,1 µg/l für den Einzelwirkstoff und 0,5 µg/l für die Summe aller Wirkstoffe als Grenzwerte ohne eine spezifische toxikologische Differenzierung festgesetzt (TRINKWASSERVERORDNUNG, 1990; EU-TRINKWASSERRICHTLINIE, 1998).

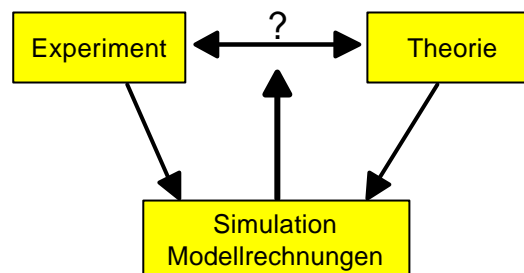
Zur Erfüllung der gesetzlichen Auflagen stellt sich die Frage, welche Vorgänge zu einem Eintrag von PSM ins Grundwasser führen (MATTHESS, 1995; ZAK ET AL., 1997). Speziell für strukturierte Böden fehlen in der Bodenforschung die Detailkenntnisse der relevanten Transport- und Verlagerungsprozesse (BROWN ET AL, 1995; FLURY, 1996; ROTH, 1996a). Insbesondere ist der **SCHNELLE MASSENFLUß** oder **PRÄFERENTIELLE FLUß**, der für das zum Teil unvermutete Auftreten von Rückstandskonzentrationen über dem Vorsorgewert verantwortlich zu sein scheint (ADERHOLD & NORDMEYER, 1995; DUST, 1995; FLURY ET AL., 1994; JENE, 1996; 1998a; STANGE ET AL, 1998), in seiner physikalischen Prozeßdynamik nicht verstanden (FLÜHLER, 1995; ROTH, 1996c). Eine zuverlässige Prognose potentieller Grundwasserbelastungen, welche eine gezielte Einleitung geeigneter Gegenmaßnahmen rechtfertigen würde, ist bis jetzt nicht möglich (ZAK ET AL., 1997).

### **Wasserbewegung und Stofftransport**

Im Bereich der ungesättigten Zone, d.h. oberhalb des Grundwasserspiegels, findet ein Transport der im Bodenwasser gelösten, emulgierten und suspendierten Substanzen primär im Porenwasser selbst statt; Transportprozesse über die Gasphase (Porenluft) sind bei der Betrachtung von Stofffrachten zu vernachlässigen. Die Dynamik der Stoffmobilität wird im wesentlichen von der generell abwärtsgerichteten Bewegung des Bodenwassers geprägt (HARTGE & HORN, 1991; HILLEL, 1990). Nur in seltenen Szenarien, z.B. beim kapillaren Wasseraufstieg während der Sommertrockenheit, wird diese Gesetzmäßigkeit verletzt. Die klimatischen Faktoren und ihre räumliche Varianz müssen aber auch im Normalfall des abwärtsgerichteten Transportes unbedingt berücksichtigt werden (PÜTZ, 1993). Die einfache Vorstellung einer aufeinander folgenden Ablagerung der Niederschläge im Boden wird durch die Messung der Profile stabiler Isotope des Wasserstoffs (H/D) und des Sauerstoffs ( $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ ) nicht bestätigt (FÖRSTEL ET AL., 1993; FÖRSTEL, 1996). Neben der vollständigen oder teilweisen Verdunstung von Niederschlägen von der Bodenoberfläche (Evaporation) werden bei Pflanzenbewuchs von den Wurzeln aus verschiedenen Bodentiefen unterschiedliche Wassermengen aufgenommen und über Transpiration an die Luft abgegeben (CALDWELL & RICHARDS, 1989; HAINSWORTH & AYLMOORE, 1986). Eine quantitative Beschreibung der Wasserbewegung wird insbesondere durch die räumlich und zeitlich im hohen Maße variable Struktur der aktiven Wurzelzone erschwert (EHLERS, 1996; HILLEL, 1980).

Für grundlegende, prozeßorientierte Versuche zum Stofftransport in Böden ist aus Gründen der Systemvereinfachung unbedingt auf Pflanzenbewuchs zu verzichten, auch wenn hierdurch der direkte Bezug zur landwirtschaftlichen Praxis nicht mehr gegeben ist. Primäres Ziel einer

Prozeßanalyse der sich überlagernden Transportphänomene muß es sein, substanzspezifische Datensätze bereitzustellen, welche eine umfassende, selektive Prozeßüberprüfung durch Modelle und Simulationsrechnungen erlauben (Abb. 2). Nur durch eine systematische und schrittweise Untersuchung aller relevanten Detailprozesse mit einer belastbaren Validierung der implementierten Prozeßbeschreibungen ist ein umfassendes Verständnis zu erwarten. Der für die Praxis relevante Pflanzenbewuchs sollte erst in einem nachfolgenden Schritt berücksichtigt werden.



*Abb. 2: Schematisiertes Prinzip einer systematischen Vorgehensweise zur Prozeßanalyse relevanter Transportphänomene in ungesättigten Böden.*

### Verhalten der Pflanzenschutzmittel in Böden

Das Schicksal der Pflanzenschutzmittel ist im Boden nach der Applikation einem komplexen Wechselwirkungsspektrum unterworfen. Es handelt sich um eine Überlagerung physikalisch-chemischer und biologischer Abläufe, die im Detail wohl bekannt sind (FÜHR, 1990; HÜRLE, 1982; RICHTER, 1986; SAWHNEY & BROWN, 1989). Neben der Verfeinerung der analytischen Nachweisverfahren haben Untersuchungen mit gezielt radioaktiv-markierten Pflanzenschutzmitteln umfangreiche Ergebnisse zum Langzeitverhalten der Chemikalien und ihrer Rückstände in Ackerböden und der relevanten Struktur-Wirkungs-Beziehungen gebracht. Wesentliche Teilprozesse, die die Mobilität von Pflanzenschutzmitteln in Böden stark beeinflussen (FÜHR ET AL., 1989b), sind neben Sorption/Desorption (BÜRGISSER ET AL., 1993; KLIMSA & BRÜMMER, 1995; LEAKE & GATZWEILER, 1995; ZURMÜHL, 1995), Bindung/Fixierung (PRINTZ ET AL., 1995a-c; WAIS ET AL., 1996) sowie Abbau/Metabolisierung (BRUMHARD ET AL., 1992; LEAKE ET AL., 1987; RICHTER ET AL., 1992). Die quantitative Realisierung unter realen Feldbedingungen kann aber nur in grober Näherung aus vorangegangenen Versuchen geschätzt werden. Starke Einflüsse auf die Ausprägung der einzelnen Reaktionsprozesse haben die kleinskalige Bodenheterogenität, die klimatischen Vor- und Randbedingungen sowie Vorfrüchte und ackerbauliche Historie. Mit von entscheidendem Einfluß, aber bisher unbekannt, sind unter Feldbedingungen die Verteilung und Zusammensetzung der organischen Bodensubstanz (NELSON ET AL., 1994; SCHNITZER, 1978) sowie die Verteilung, Aktivität und Zusammensetzung der mikrobiellen Populationen (HARVEY ET AL., 1993).

### Skalenübergang

Für eine prognostische Abschätzung möglicher Grundwasserkontaminationen auf einer großen räumlichen und zeitlichen Skala, aber auch für die Interpretation von Lysimeterstudien sind um-

fassende Versuchsansätze auf unterschiedlichen Skalen erforderlich (BEVEN, 1993; FLURY, 1996; FÜHR ET AL., 1998A). Für jeden Teilprozeß sind skalenabhängig unterschiedliche effektive Parameter zu erwarten (BUTTS ET AL. 1996; ZAK ET AL., 1997; ZURMÜHL, 1994b). Auf jeder Skala treten unterschiedliche Heterogenitäten auf. Neben aufwendigen Feldversuchen werden in der Boden- und Umweltforschung experimentelle Daten vor allem mit Lysimetern und Bodensäulen und in standardisierten Detailversuchen im Labor gewonnen. In Laborversuchen werden die physikalisch-chemischen und biologischen Basisdaten von Chemikalie und Boden ermittelt (BBA, 1986a, BURAUDEL ET AL., 1995). Insbesondere aber für die Interpretation der in Lysimeterstudien mit hoher Auflösung beobachtbaren Versickerungsereignisse stellt sich die Frage des „richtigen“ Skalentransfers zwischen den einzelnen Versuchssystemen (BAL, 1994; BEVEN, 1993; KUBIAK ET AL., 1988; HARVEY ET AL., 1993; WISE, 1993).

Als schwierig zu berücksichtigen zeigt sich die hohe räumliche Variabilität der Bodeneigenschaften. Boden ist typischerweise nicht nur vertikal in verschiedene Horizonte unterteilt, sondern die effektiven Eigenschaften zeigen auch über die Fläche, u.a. aufgrund der landwirtschaftlichen Nutzung (Pflanzenbewuchs, organische Düngung), eine nicht vernachlässigbare zweidimensionale Schwankung (AZEVEDO ET AL., 1998; RICHTER, 1986; SCHEFFER ET AL., 1998). Ein direkter Skalentransfer der im Labormaßstab ermittelten Daten auf das Verhalten der Stoffe am Feldstandort oder in der Region ist nicht ohne weiteres möglich. Ebenso lassen sich wichtige Eingangsgrößen zur Beschreibung des Transportes im Boden, wie z.B. die hydraulische Wasserleitfähigkeit, nicht exakt aus den Eigenschaften der einzelnen Horizonte additiv oder extrapoliert errechnen. Relevante Größen der Transportdynamik müssen an ungestörten Bodenmonolithen oder Bodensäulen mit natürlich gewachsenem Boden bestimmt werden (DIESTEL, 1993; JACOBSEN ET AL, 1992; MCMAHON & THOMAS, 1974). Oftmals beschriebene Versuche mit verfülltem Bodenmaterial besitzen entweder einen theoretischen Charakter oder sind nur für eine relative Einordnung verschiedener Chemikalien untereinander geeignet (z.B. Versickerung in Kleinsäulen als PSM-Screening nach BBA, 1986b). Die Flächenvariabilität kann mit geostatistischen Verfahren berücksichtigt werden (AUERSWALD ET AL., 1994; GÖBEL ET AL., 1993; KAISER, 1995).

### **Bodenstruktur und Materialfunktionen**

Die Tiefenverlagerung und Versickerung nativer und anthropogener Chemikalien in Böden kann auf Basis der Bodenwasserbewegung grundsätzlich nur dann verstanden werden, wenn nicht nur die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen sondern auch die physikalisch-strukturellen Eigenschaften des jeweiligen Bodentyps berücksichtigt werden (HARTGE ET AL., 1995; HILLEL, 1980; 1990). Die Materialfunktionen des porösen Mediums Boden erlangen bei einer theoretischen Betrachtung des Dreiphasensystems Boden-Wasser-Luft und mathematischen Beschreibung der Systemdynamik zentrale Bedeutung (JUNKERSFELD, 1996; ROTH, 1996b). Wichtige Materialfunktionen sind beispielsweise die Bodenporosität, die 3-dimensionale Porenstruktur mit Porenverteilung, Durchmesser und Konnektivität sowie die Saugspannungscharakteristik und die hydraulische Leitfähigkeit mit der jeweiligen Hysterese. Pedotransfer-

funktionen ermöglichen eine empirische Abschätzung der effektiven Materialfunktionen für unterschiedliche Skalen (JURY & ROTH, 1990; ROTH, 1993a; VEREECKEN, 1988).

Für eine Analyse und Interpretation der Transport- und Verlagerungsprozesse ist eine detaillierte Information der charakteristischen Bodenstruktur und ihrer räumlichen aber auch zeitlichen Heterogenität unerlässlich. Das Pflanzenwachstum und die Praxis der landwirtschaftlichen Bodenbearbeitung haben direkten Einfluß auf die relevanten Materialfunktionen und ihre Heterogenität (AHUJA ET AL., 1984; AZEVEDO ET AL., 1998; RESSLER ET AL., 1998; TROJAN & LINDEN, 1998; WILD ET AL., 1992). Anhand der für den Bodentyp und seine Horizonte spezifischen Materialfunktionen und ihrer Variabilität lassen sich Fragen der Skalenabhängigkeit auch über Modellrechnungen für exemplarische Szenarien gezielt untersuchen (GERKE ET AL., 1994).

### Theoretische Konzepte und „preferential flow“

Mathematische Grundlagen zur Beschreibung der Wasserbewegung in der ungesättigten Bodenzone sind die Richards Gleichung als verallgemeinerte Darcy Gleichung (RICHARDS, 1931) und entsprechend für den Stofftransport die Konvektions-Dispersionsgleichung (CDE). Vor allem in natürlich gewachsenen strukturierten, schweren Böden reicht der einfache eindimensionale, chromatographische Ansatz für eine vollständige Prozeßbeschreibung nicht aus (BEVEN & GERMANN, 1981; 1982; BROWN ET AL., 1995; LEHMANN, 1996). Aktuelle experimentelle Ergebnisse aus Lysimeterstudien verdeutlichen dieses (GOTTESBÜREN ET AL., 1993; PRINTZ, 1995; PÜTZ, 1993; PÜTZ ET AL., 1998a). In solchen Studien wird häufig ein **SCHNELLER MASSENFLUSS** beobachtet. Kurze Zeit nach Wirkstoffapplikation auf die Bodenoberfläche treten geringe, aber durch <sup>14</sup>C-Markierung analytisch eindeutig erfaßbare Stoffkonzentrationen im perkolierten Sickerwasser auf, die mit Werten aus Bodenlösungen des Krümmenbereiches korrelieren. Die Kinetik dieser **PRÄFERENTIELLEN VERLAGERUNG** deutet auf einen neuen, andersartigen Transportmechanismus. Er muß bei einer akkuraten Modellierung der Stoffverlagerung unbedingt berücksichtigt werden (RICHTER ET AL., 1996), da die Simulation der Experimente sonst nur unzulängliche Resultate erzielt (CHEN & WAGENET, 1992; DUST, 1995; STANGE ET AL., 1998).

Als Erweiterung der deterministischen Modelle haben Gerke und van Genuchten ein empirisches Zwei-Porositäten-Modell vorgeschlagen (GERKE & VAN GENUCHTEN, 1993). Erste Kalibrierungsexperimente unter hoher initialer Bodenfeuchte sind Gegenstand aktueller Arbeiten (KÖHNE & GERKE, 1996). Jarvis hat einen analogen Ansatz im Simulationsmodell MACRO implementiert (JARVIS, 1991; 1994) und ebenso erste Validierungsansätze vollzogen (JARVIS ET AL., 1995; LARSSON & JARVIS; 1999; LUDWIG ET AL., 1999). Bei beiden Ansätzen wird die Bodenmatrix in zwei Flußregionen unterteilt, die einem mikroporösen und einem makroporösen Gebiet entsprechen. Das eindimensionale Transportmodell LEACHM wird in analoger Weise auch um einen Makroporenansatz erweitert (BORAH & KALTA, 1999).

Des weiteren existieren zur Beschreibung der **PRÄFERENTIELLEN FLIEßPHÄNOMENE** zwei alternative Modellansätze, die sich gänzlich von einer deterministischen Prozeßbeschreibung lösen. Von BEVEN UND GERMANN wurde als eine Näherung die kinematische Wellentheorie vorgeschlagen (BEVEN & GERMANN, 1985; 1986). Erfolgreicher verspricht der stochastische Modellierungsansatz

zu sein, der ebenso von BEVEN UND GERMANN bereits 1981 vorgeschlagen wurde (GERMANN & BEVEN, 1981b; MALLATS ET AL., 1996; RUSSO, 1993; VOLLMAYR, 1995). Dieser statistische Ansatz besitzt insbesondere den Vorteil, auf bestehenden eindimensionalen Transportmodellen aufbauen zu können. Somit ist keine Modellneuentwicklung erforderlich, sondern vorhandene Modelle müssen nur in stochastischer Weise angewendet werden.

Der wirkliche Mechanismus der schnellen Verlagerung kann in diesen empirischen Konzepten aber nicht berücksichtigt werden, da er bis jetzt nicht verstanden ist. In der aktuellen Literatur werden unterschiedliche Erklärungsideen diskutiert und der **PRÄFERENTIELLE FLUß** in drei funktionell unterschiedliche Klassen gegliedert (ANONYM, 1995; BEVEN & GERMANN, 1981; GERMANN & BEVEN, 1981A; GISH ET AL., 1991; GLASS & NICHOLL, 1996; RITSEMA ET AL, 1998; STEENHUIS ET AL., 1996). Die bekannteste Variante ist der Makroporenfluß, bei dem der Transport der Bodenlösung über Makrostrukturen (Regenwurmgänge, Wurzelkanäle, Schrumpfrisse) sehr schnell in tiefere Bodenschichten Richtung Grundwasser abläuft. Als zweite Möglichkeit wird das Auftreten von Instabilitätsfronten an Bodenstrukturgrenzflächen, z.B. Horizontgrenzen oder Bodenheterogenitäten, angesehen. Des weiteren werden analoge Instabilitäten auch bei der Wanderung einfacher Feuchtefronten beobachtet. Die letzten beiden Varianten werden in engem Zusammenhang mit den experimentell beobachteten „fingering“-Phänomenen betrachtet. Als Ursache hierfür sind sprunghafte aber auch schleichende Veränderungen der lokal gültigen Materialfunktionen sowie Hystereseeffekte anzusehen. Es fehlt aber an aussagekräftigen experimentellen Daten und generell an experimentellen bodenphysikalischen Methoden, die eine fundierte Prozeßanalyse der **PRÄFERENTIELLEN TRANSPORTPHÄNOMENE** erlauben (DFG, 1994a; ROTH, 1996c). Eine prozeßorientierte Modellbeschreibung ist bis jetzt nicht möglich. Nur wenn die **PRÄFERENTIELLE VERLAGERUNG** chemischer Substanzen in ihrem Prozeßablauf räumlich und zeitlich hinreichend genau verstanden ist, besteht aber die Möglichkeit einer fundierten Prognose potentieller Grundwassergefährdungspotentiale (BEVEN ET AL., 1991; BEVEN, 1993).

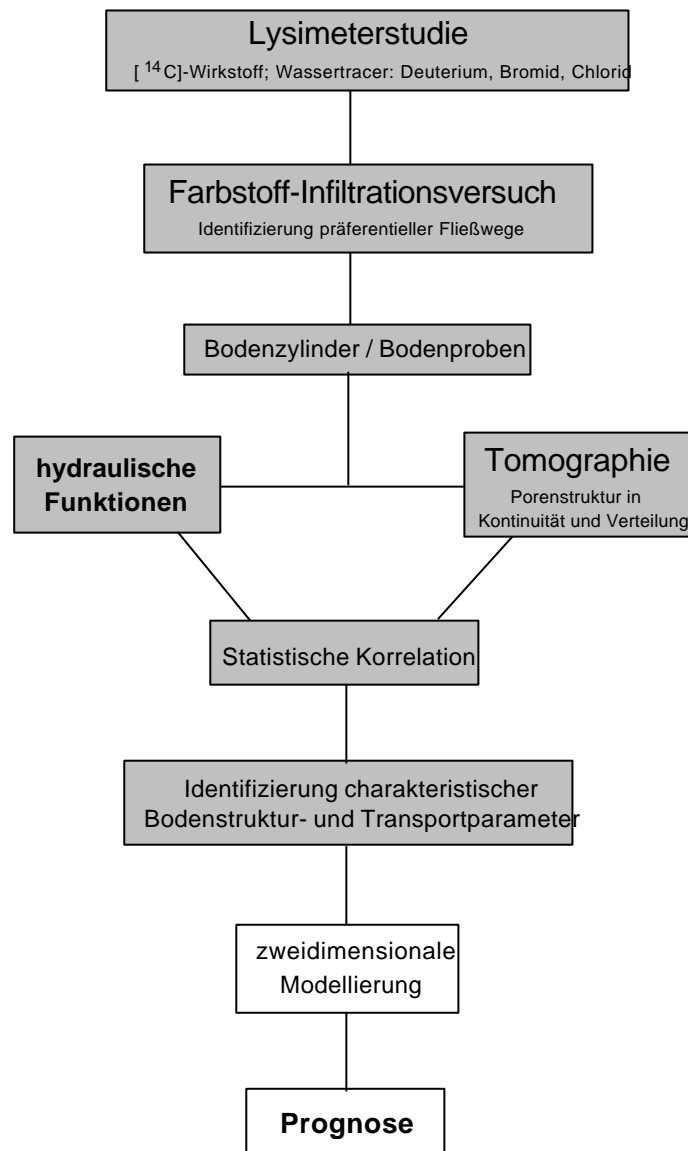
### 1.3 Inhalte und Zielsetzung der Arbeit

Das zentrale Ziel dieser Arbeit ist eine anwendungsnahe Prozeßanalyse des Wasserflusses und des Stofftransportes in der ungesättigten Bodenzone unter besonderer Berücksichtigung der für eine **PRÄFERENTIELLE WIRKSTOFFVERLAGERUNG** bedeutsamen Mechanismen und ihrer Abhängigkeiten. Für diese spezielle Fragestellung wurden neuartige bodenphysikalische Versuchsansätze getestet und einige besondere physikalische Meßverfahren im angepaßt und validiert. Über das resultierende Prozeßverständnis wird versucht, prinzipielle Aussagen zur Gültigkeit bestehender Transportmodelle zu treffen und notwendige Ergänzungen zu identifizieren. Anspruchsvoll ist hierfür insbesondere eine geeignet abgestufte Verknüpfung zwischen erforderlichen Detailexperimenten und dem anschließenden Transfer der Daten zur Interpretation anwendungsrelevanter Feld- und Lysimeterversuche. Die Struktur des konzipierten Untersuchungsansatzes ist schematisiert in Abb. 3 dargestellt.

Die mechanistische Aufklärung der stark skalenabhängigen Transportprozesse erfolgt durch eine Verknüpfung unterschiedlicher Detailversuche in Labor und Freiland. Zur Untersuchung des



langfristigen Verlagerungs- und Versickerungsverhalten ausgewählter Chemikalien unter natürlichen, freilandähnlichen Bedingungen wird im Rahmen eines institutsübergreifenden EU-Projektes<sup>1</sup> „Identifizierung kritischer Parameter zur Modellierung von Verbleib und Mobilität von Agrochemikalien im Boden-Aquifer-System“ die bewährte Lysimetertechnik (FAO, 1982; FÜHR & HANCE, 1992), begleitet durch Bodensäulenversuche, herangezogen.



**Abb. 3:** *Konzipierter Untersuchungsansatz zur Prozeßanalyse des Makroporenflusses und der präferentiellen Transportphänomene in ungesättigten Böden.*

Als Testsubstanz wird der <sup>14</sup>C-markierte Herbizidwirkstoff Benazolin-Ethyl zeitgleich mit den Wassertracern Bromid und Deuteriumoxid auf zwei verschiedene Böden appliziert und über einen Zeitraum von 3 Jahren der Verbleib der Chemikalien in den Kompartimenten Boden, Bodenlösung und Sickerwasser mit hoher Auflösung erfaßt. Die experimentellen Daten der Versickerung des Wassertracers Bromid werden mittels eindimensionaler Transportmodellierung analysiert und die Ergebnisse verglichen. Hierzu wurden entsprechende Programme selbst entwickelt. In weiteren

<sup>1</sup> EU-gefördertes internationales Forschungsprojekt Nr. EV5V-CT92-0214 (VERECKEN ET AL., 1995)

Detailversuchen wird als stärker sorbierende Testsubstanz der  $^{14}\text{C}$ -markierte Herbizidwirkstoff Methabenzthiazuron eingesetzt.

Parallel durchgeführte Farbstoffinfiltrationsversuche in Lysimeter und Feld dienen zum einen der Untersuchung kurzfristiger, schnell ablaufender Transportphänomene, zum andern der direkten Identifizierung **PRÄFERENTIELLER FLIEßWEGE**. Teile dieser Färbeversuche wurden in Kooperation mit dem Fachbereich Bodenphysik des Institutes für Terrestrische Ökologie (ITÖ) der ETH Zürich im Rahmen einer bodenphysikalischen Diplomarbeit durchgeführt (WALDISPÜHL, 1996). Aus den Lysimetern dieser Färbeversuche werden gezielt nahezu ungestörte Bodenzylinder gewonnen und ihre hydraulischen Eigenschaften durch Multistep-Ausflußmessungen (VAN DAM ET AL., 1990) charakterisiert. Über inverse Modellierung werden Parametersätze für unterschiedliche empirische Materialfunktionen bestimmt, statistisch ausgewertet, bewertet und mit den beobachteten Infiltrationsmustern korreliert. Abhängigkeiten von der Verteilung der organischen Bodensubstanz werden ebenso präsentiert.

Nach den in der Literatur diskutierten Vorstellungen über die Art und die Ursachen des **PRÄFERENTIELLE FLUSSES** sollte neben der Bodenhydraulik der Porenstruktur des Bodens eine entscheidende Rolle für die Analyse der **PRÄFERENTIELLEN FLIEßPHÄNOMENE** zukommen. Zur zerstörungsfreien Abbildung der Makroporen und der Feinporenstruktur des Bodens wurde ein besonderes kernphysikalisches Meßverfahren angepaßt und eingesetzt. Es handelt sich um eine spezielle, hochauflösende Tomographie (FUHRMANN, 1993), die für die bodenphysikalischen Fragestellungen optimiert wurde. Es werden erste Ergebnisse dieser Röntgenmikrotomographie sowie die generellen Möglichkeiten des Einsatzes tomographischer Verfahren in der Bodenforschung diskutiert.

Die Bedeutung der in diesem Bericht verwendete Abkürzungen und Symbole sind dem angeführten Verzeichnis zu entnehmen (s. S. XIII-XVII).

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Es werden wegen besserer Übersichtlichkeit die wichtigsten Zusammenhänge in einer eindimensionalen Darstellung wiedergegeben, obwohl diese Arbeit zeigt, daß Stofftransport in Böden vor allem durch seine starke Heterogenität und Anisotropie geprägt ist und zur Erfassung der wesentlichen Prozesse zumindest zweidimensional betrachtet werden muß. Ausführliche Darstellungen der bodenphysikalischen Sachverhalte finden sich bei BEAR (1972), HARTGE & HORN (1991), HORNING (1997), HILLEL (1990), HOLZBECHER (1996), JURY & ROTH (1990), JURY ET AL. (1991) und ROTH (1996a).

Nach der physikalischen Betrachtungsweise besitzen Potentiale die Dimension einer Energie pro Volumen. In der aktuellen Literatur der Bodenforschung und in Simulationsprogrammen ist aber die Angabe von Wasserpotentialen in Längeneinheiten (cm Wassersäule) üblich. Diese lineare Skalierung resultiert durch Normierung mit der negativen Gewichtseinheit des Wassers ( $-r_{wg}$ ). Im folgenden bezieht sich der Begriff Potential auch auf die so normierte Größe (s. Gleichung (3), zweiter Teil). Analog werden Niederschläge oder gespeichertes Bodenwasser in der Einheit mm angegeben. Exakt handelt es sich hier um flächennormierte Größen, die Flächenbelegungs-dichten entsprechen.

### 2.1 Skalenabhängigkeit der Prozeßbeschreibung

Die Beschreibung der Transportvorgänge im ungesättigten Boden kann auf unterschiedlichen Prozeßskalen geschehen. Unterste Stufe ist die molekulare Skala, bei der das Verhalten einzelner Moleküle beschrieben wird. Unter Verwendung der Navier-Stokes-Gleichung wäre es prinzipiell denkbar, Transportvorgänge auf einer mikroskopischen Skala zu beschreiben. Der Mikroskala entspricht im Boden die Ebene einzelner Poren (Porenraum). Mangels genauer Kenntnis der erforderlichen Eingangsgrößen und Randbedingungen sind diese beiden untersten Skalenstufen aber praktisch nicht umsetzbar. Die Beschreibung von Wasserbewegung und Stofftransport beruht deshalb in der Regel auf der Annahme geeigneter makroskopischer Mittelwerte. Eine Möglichkeit der Charakterisierung der mikroskaligen Porengeometrie besteht in der Anwendung der Computertomographie (REINKEN ET AL., 1995a+b).

Bei der makroskopischen Betrachtung werden durch Mittelung über größere Bodenvolumina makroskopische Variable, wie z.B. Porosität, Trockenraum-dichte, Wassergehalt und -potential, hydraulische Leitfähigkeit, etc., definiert, welche insbesondere experimentell zu erfassen sind. Voraussetzung zur Verwendung makroskopischer Mittelwerte ist das Vorhandensein eines repräsentativen Elementarvolumens (REV). Das REV ist dann existent, wenn sich bei Variation des für die Mittelung zugrunde gelegten Volumens die gemittelte Größe nicht mehr wesentlich in ihrem Wert ändert (BEAR, 1972; ZURMÜHL, 1994b). Dabei können sich für unterschiedliche Variablen verschiedene, aber zeitlich konstante REV ergeben. Die Gültigkeit der REV kann sich dabei auch über unterschiedliche Größenbereiche erstrecken.

Vor allem strukturierte Böden zeigen zudem das Phänomen, daß für eine Variable unterschiedliche REV existieren (ZURMÜHL, 1994b). Der Übergang von einem REV-Plateau zum nächsten ist als Skalensprung zu identifizieren. Aus diesem Grund ist gerade für strukturierte Böden ein Übergang zwischen unterschiedlichen experimentellen Versuchssystemen schwierig. Beim Skalentransfer zwischen Transportexperimenten in Feld, Lysimeter und Labor kann dies zu Fehlinterpretationen führen. Eine einfache Übertragung der auf Laborebene ermittelten Parameterwerte ist für eine Prozeßbeschreibung der Freilandebene a priori nicht ohne explizite Validierung möglich.

## 2.2 Wasserbewegung und Stofftransport in Böden

Der poröse Boden wird als isotropes Kontinuum auf makroskopischer Ebene beschrieben, wobei die Existenz eines geeigneten REV's angenommen ist. Die Existenz einer Makroporenstruktur ist nicht explizit berücksichtigt. Sie kann durch eine zwei- oder dreidimensionale Formulierung beschrieben werden.

### 2.2.1 Wasserbewegung im Boden unter idealisierten Bedingungen

Wesentliche Grundlagen des qualitativen Verständnisses physikalischer Prozesse in Böden wurden durch die Formulierung und experimentelle Verifikation von Flußgesetzen durch FOURIER (1822) für Wärme, FICK (1855) für Gas sowie DARCY (1856) und BUCKINGHAM (1907) für Wasser in porösen, makroskopisch homogenen Medien gelegt. Aus der Verknüpfung dieser Gesetze mit den entsprechenden Erhaltungssätzen resultiert die Beschreibung der Dynamik unter Verwendung geeigneter Potentiale.

Nach dem Potentialkonzept wird in Übereinstimmung mit den Vorschlägen der „International Soil Science Society“ (BOLT, 1976) unter Vernachlässigung der Gaspotentials  $y_g$  primär zwischen drei Teilpotentialen unterschieden. Das Gesamtwasserpotential  $y_w$  des Bodens setzt sich demnach aus dem Gravitationspotential  $y_z = -r_w g(z - z_0)$ , dem osmotischem Potential  $y_o$  und dem Tensio-meterpotential  $y_{tp}$ , welches alle Wechselwirkungen zwischen Bodenlösung und Bodenmatrix repräsentiert, zusammen:

$$y = y_w + y_g \quad \text{mit} \quad y_w = y_z + y_o + y_{tp} \quad (1)$$

$$\text{und} \quad y_H = y_z + y_{tp} \quad (2)$$

Bei Vernachlässigung von  $y_o$  resultiert aus  $y_w$  das experimentell bedeutsame hydraulische Potential  $y_H$ . Im Fall des ungesättigten Bodens wird  $y_{tp}$  dann oft mit dem Matrixpotential  $y_m$  und im gesättigten Fall, z.B. unterhalb der Grundwasseroberfläche, mit  $y_h$  identifiziert.

Für den Wasserfluß in gesättigten Böden gilt die empirische **DARCY-GLEICHUNG** (DARCY, 1856):

$$q = -K \cdot \frac{DH}{D_s} \quad \text{mit} \quad H := \frac{y_w}{r_w g} \quad \text{und} \quad K \equiv K_{sat} . \quad (3)$$

Die Flußdichte oder Darcy-Geschwindigkeit  $q$  ist proportional zum Quotienten aus angelegter Potentialdifferenz  $\Delta H$  und Fließstrecke  $\Delta s$ . Der resultierende Proportionalitätsfaktor  $K$  ist insbesondere vom Potential unabhängig und heißt Wasserleitfähigkeitsbeiwert oder kurz Wasserleitfähigkeit.

Bei ungesättigten Verhältnissen gilt die **DARCY-BUCKINGHAM-GLEICHUNG** (BUCKINGHAM, 1907). Sie kann in folgender Form beschrieben werden:

$$q = v \cdot \mathbf{q} = -K(\mathbf{q}) \cdot \nabla_z \mathbf{y}_w . \quad (4)$$

Die Darcy-Geschwindigkeit  $q$  kann als Produkt der mittleren Porenfließgeschwindigkeit  $v$  und dem volumetrischen Wassergehalt  $\mathbf{q}$  des Mediums, sowie als Produkt der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit  $K(\mathbf{q})$  und des negativen Gradienten des hydraulischen Potentials  $\mathbf{y}_h$  beschrieben werden. Die Wasserleitfähigkeit ist als Materialfunktion des Bodens eine Funktion der Bodenfeuchte, bzw. des Potentials. Der Wasserfluß ist für vorgegebene, feste Randbedingungen stationär, d.h. unabhängig von der Zeit. Die empirische Darcy-Buckingham-Gleichung ist mikroskopisch in Näherung herleitbar unter den Voraussetzungen laminaren Fließens, isothermer Bedingungen und eines inkompressiblen, starren Mediums (HASSANIZADEH & GRAY, 1979a; 1979b; 1980).

Mittels der dimensionslosen **REYNOLDS-ZAHL**  $R_e$  kann abgeschätzt werden, bei welcher Fließgeschwindigkeit  $V$  eine Flüssigkeit mit Dichte  $\mathbf{r}$  und Viskosität  $\mathbf{h}$  in einer Kapillare oder Pore mit Durchmesser  $d$  von laminarer Strömung zu turbulenterem Verhalten übergeht (BECK, 1960):

$$R_e := \frac{\mathbf{r} \cdot V \cdot d}{\mathbf{h}} . \quad (5)$$

Für lange, unverzweigte Tuben liegt laminare Strömung vor für  $R_e < 2000$ . Bei der starken Porenvernetzung im Boden kann  $R_e = 1$  als Grenzwert angenommen werden (BEAR, 1972). Wegen der Heterogenität der Bodenporen existiert im Boden kein repräsentativer Wert für den Porendurchmesser. Verwendet man etwas willkürlich den mittleren Korndurchmesser, so ergibt sich für Böden des Ton-, Schluff- und Sandbereiches beim gesättigten Fluß eine  $R_e$  von deutlich unter 1 (VON ENGELHARDT, 1960), d.h. die Wasserbewegung ist für den Matrixfluß als laminar anzusehen. Beim Makroporenfluß liegt turbulentes Verhalten vor und die Darcy-Buckingham-Gleichung ist ohne weiteres nicht mehr anzuwenden (GERMANN, 1990).

Durch Kombination von (4) mit der Kontinuitätsgleichung ergibt sich für einen instationären Fluß unter ungesättigten Bedingungen die **RICHARDS-GLEICHUNG** (RICHARDS, 1931) als transiente Flußgleichung:

$$\nabla_t \mathbf{q} = -\operatorname{div} \mathbf{q} = \nabla_z (K(\mathbf{q}) \nabla_z \mathbf{y}_w) = \nabla_z (K(\mathbf{q}) \nabla_z \mathbf{y}_m - \mathbf{r}_w g) \quad (6)$$

für  $\mathbf{y}_o = 0$ .

Diese auch unter dem Namen **SICKERSTRÖMUNGSGLEICHUNG** (HORNUNG & MESSING, 1984) und **FOCKER-PLANCK-GLEICHUNG** (HARTGE & HORN, 1991) bekannte Differentialgleichung gilt unter Vernachlässigung des Wassertransportes in der Gasphase. Ein störender Einfluß durch mangelnde Mobilität der anwesenden Gasphase (eingeschlossene Porenluft) ist ebenso nicht berücksichtigt.

Die Richards-Gleichung muß noch um die hydraulischen Materialgleichungen  $\mathbf{q}(\mathbf{y})$  und  $K(\mathbf{q})$  ergänzt werden, die den konkreten Boden charakterisieren. Im allgemeinen werden hierfür unterschiedlich parametrisierte Darstellungen gewählt, welche in Kap. 2.3 ab Seite 17 erläutert werden. Der Charakter der Diffusionsgleichung wird nach Umformung von (6) unter Verwendung der Diffusivität  $D$ , die beim Boden keine Materialkonstante ist, sondern vom Wassergehalt abhängt (NIELSEN ET AL., 1986), deutlich:

$$\nabla_t \mathbf{q} = \nabla_z \left( K(\mathbf{q}) \frac{\nabla \mathbf{y}}{\nabla z} \frac{\nabla \mathbf{q}}{\nabla \mathbf{q}} \right) = \nabla_z (D \nabla_z \mathbf{q}) = D \cdot \frac{\nabla^2 \mathbf{q}}{\nabla z^2} \quad (7)$$

$$\text{wobei } D = K \frac{\nabla \mathbf{y}}{\nabla \mathbf{q}}.$$

Obwohl (6) und (7) analytisch als gleichwertig anzusehen sind, ist die in der gemischten Form ( $\nabla_t \mathbf{q}$  und  $\nabla_z \mathbf{y}$ ) angegebene Gleichung (6) mit Blick auf eine gewünschte numerische Lösung gegenüber der reinen sättigungsbasierten Form (7) zu bevorzugen. Nur die gemischte Form erlaubt eine numerische Lösung mit vollständiger Massenerhaltung (CELIA ET AL., 1990). Eine möglichst exakte Massenbilanz ist aber bei der Behandlung des Stofftransports in ungesättigten Böden ein zentrales Anliegen. Eher können Abweichungen im simulierten Potential- oder Feuchteverlauf akzeptiert werden. Die ebenso denkbare rein potentialbasierte Formulierung der Richards-Gleichung hat praktisch keine Bedeutung.

## 2.2.2 Stofftransport durch Diffusion

Der passive thermische Transport durch molekulare Diffusion in flüssigen Medien wird vom allgemeinen Diffusionsgesetz als verallgemeinertes 1. Ficksches Gesetz (FICK, 1855) beschrieben:

$$j = -D \cdot \operatorname{grad} c. \quad (8)$$

Der Diffusionsstrom  $j$  ist als Nettobetrag der Teilchenstromdichte proportional zum negativen Gradienten der Teilchenanzahldichte oder Konzentration  $c$ . Der Proportionalitätsfaktor ist der Diffusionskoeffizient  $D$ , allgemein angegeben in Vielfachen von  $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ .  $D$  ist abhängig von der

diffundierenden Substanz, dem Trägermedium und der Temperatur. Die molekulare Diffusion ist für vorgegebene, feste Randbedingungen stationär, d.h. im Gleichgewicht.

Aus der Kombination mit der Kontinuitätsgleichung und unter der Annahme, daß  $D$  unabhängig von  $c$  ist, resultiert das 2. Ficksche Gesetz für instationäre Bedingungen in der Form:

$$\mathcal{I}_t c = - \operatorname{div} j = D \cdot \nabla c . \quad (9)$$

Im Anwendungsspezialfall eines Initialbelages  $c_0$  in einer dünnen Schicht am Boden eines mit Flüssigkeit gefüllten Gefäßes gilt für den zeitabhängigen Konzentrationsverlauf im Gefäß die Wahrscheinlichkeitsdichte (BREUER, 1990):

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} . \quad (10)$$

Die Anfangskonzentration  $c_0=c(x=0, t=0)$  diffundiert langsam ins Innere des Gefäßes, wobei das mittlere Verschiebungsquadrat  $\langle x^2 \rangle = D \cdot t$  ein Maß für die Breite der Teilchenschicht zum Zeitpunkt  $t$  ist. Die molekulare Diffusion in Wasser läßt sich für organische Makromoleküle gut aus experimentell einfacher zugänglichen Größen ableiten. So haben SCHRAMKE ET AL. (1999) für 109 organische Verbindungen gezeigt, daß bei alleiniger Verwendung der Molmasse, Molvolumen und einfacher molekularer Konnektivitätszahlen die Abweichung zwischen experimentell gemessenem Diffusionskoeffizienten und theoretischer Abschätzung in keinem Fall über 50% lag.

Die Gleichungen (8), (9) und (10) gelten sowohl für die molekulare Diffusion in reinem Wasser  $D_m$  als auch für eine effektive Diffusion  $D^*$  in einem feuchten Boden. Unter Verwendung der Trockendichte  $r_s$  und der Porosität  $f$  gilt für sorbierende Stoffe (ROWE, 1987):

$$D^* = \frac{D_0}{R} \quad \text{mit} \quad D_0 = D_m \cdot t \quad \text{und} \quad R = 1 + \frac{r_s K_D}{f} . \quad (11)$$

Für an die Bodenmatrix nicht sorbierende Stoffe wird der Verteilungskoeffizient  $K_D$  (s. Kap. 2.3.3) zu 0 und es gilt damit  $R=1$  und  $D^*=D_0$ . Mittels des Tortuositätskoeffizienten  $t$  wird die Diffusion im Porenwasser des Bodens  $D_0$  auf die molekulare Diffusivität  $D_m$  in reiner flüssiger Phase zurückgeführt. Experimentelle Werte unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten sind in Anhang 1 (S. A1) angeführt. Für relevante Wassertracer ( $D_2O$ ,  $H_2^{18}O$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) ist im Boden unter Feldbedingungen das wirksame  $D^*$  etwa um den Faktor 3 reduziert, und  $t$  variiert zwischen 0,25 und 0,55. Für diesen experimentellen Zusammenhang existieren auch unterschiedliche empirische Gleichungen, die es ermöglichen, aus der für das Medium Wasser wohlbekannten Diffusionskonstanten auf das effektiv wirksame  $D^*$  des jeweiligen Bodens zu extrapolieren.

### 2.2.3 Stofftransport im Boden durch Konvektion

Die dimensionslose **Peclet-Zahl** ermöglicht für laminare Fließfelder eine Abschätzung, ob aktiver oder passiver Stofftransport dominiert:

$$p_e = \frac{Vr_0}{D_m} \quad \text{bzw.} \quad P_e = \frac{V^2 t_0}{D} = \frac{Vl}{D} . \quad (12)$$

Angegeben sind die mikroskopische Form  $p_e$  für einen Porenradius  $r_0$  sowie die makroskopische Formulierung  $P_e$  für eine charakteristische Referenzzeit  $t_0$ , bzw. charakteristische Systemlänge  $l=Vt_0$ . Die makroskopische **Peclet-Zahl** ergibt sich unter der Annahme eines homogenen, porösen Mediums in Fernnäherung, d.h. nach hinreichend großer Fließdistanz mit effektivem  $V$  und  $D$ . Ein konvektionsbestimmter, d.h. aktiver Transport liegt vor, wenn  $p_e \gg 1$  bzw.  $P_e \gg 1$ .

Der Transport mit der Bodenmatrix nicht wechselwirkender Stoffe (Tracer) kann in Fernnäherung mit der klassischen **Konvektions-Dispersions-Gleichung** (CDE), einer linearen partiellen DGL, vollständig beschrieben werden:

$$\mathcal{I}_t(\mathbf{q}c) = \mathcal{I}_z(D\mathbf{q}\mathcal{I}_z c - qc) . \quad (13)$$

Experimentell zeigt sich, daß der hydrodynamische Dispersionskoeffizient  $D$  beim Boden keine Materialkonstante ist, sondern von der Flußrate  $V$  abhängt. Nach PFANNKUCH (1963) kann näherungsweise ein linearer Zusammenhang angenommen werden:

$$D = D_0 + I|V| . \quad (14)$$

Der Beitrag der molekularen Diffusion wird durch  $D_0$  gegeben. Der Parameter  $I$ , die Dispersivität des Trägermediums, wird bestimmt von den geometrischen Verhältnissen des Mediums. Sofern der Beitrag von  $IV$  dominiert, kann  $D_0$  vernachlässigt werden und das Verhältnis  $D/V$  liefert  $I$ .

Für sorbierende und abbaubare Substanzen kann die CDE erweitert werden um einen Term für die Adsorption/Desorption sowie einen Senkenterm für den Abbau:

$$\mathcal{I}_t(\mathbf{q}c) + \mathcal{I}_t(\mathbf{r}s) = \mathcal{I}_z(D\mathbf{q}\mathcal{I}_z c - qc) - \mathbf{m} . \quad (15)$$

Enthalten ist hier die an der Bodenmatrix zeitlich veränderlich sorbierte Stoffkonzentration  $s$ , die Bodendichte  $r$  sowie ein Abbaukoeffizient  $\mu$  für einen einfachen mikrobiellen Abbau 1. Ordnung:

$$c(t) = c_0 \cdot \exp(-\mathbf{m}t) \quad \text{mit} \quad DT_{50} = t_0 \cdot \ln 2 = \frac{\ln 2}{\mathbf{m}} . \quad (16)$$

Die Halbwertszeit  $DT_{50}$  ist direkt mit  $\mu$  verknüpft. Zur Beschreibung des Abbaus existieren auch andere verfeinerte Mehrkompartiment-Ansätze. Analytische Lösungen dieser DGL existieren nur für wenige spezielle Anwendungsfälle mit stark vereinfachten Randbedingungen, wie sie insbesondere unter natürlichen Klima- und Feldbedingungen nicht gegeben sind. In der Regel sind die DGL nur numerisch näherungsweise zu lösen. Für die eindimensionale Simulation existiert eine wachsende Anzahl numerischer Transportmodelle, z.B. LEACHM (HUTSON & WAGENET,



1992) oder WAVE (VANCLOOSTER ET AL., 1994), die mittlerweile auf üblichen PCs unter Beachtung numerischer Effekte praktikabel anwendbar sind.

Für den Fall einer sehr schmalen pulsformigen Tracerapplikation (Delta-Peak) auf eine Bodenoberfläche existiert eine exakte analytische Lösung der Gleichung (13) für die Randbedingungen Gleichgewichtsfluß (steady-state) und verschwindender Potentialgradient im Bodenprofil (gravity-flow). Die in der Tiefe  $z$  des Bodenprofils beobachtbare zeitabhängige Stoffkonzentration  $c$  nach Applikation der Tracermasse  $m_0$  ergibt sich nach JURY & ROTH (1990) zu:

$$c(t, z) = \frac{m_0 z}{2q\sqrt{pDt^3}} \exp\left(-\frac{(z-Vt)^2}{4Dt}\right). \quad (17)$$

Unter den gleichen Randbedingungen kann das sich im Boden zur Zeit  $t$  einstellende Tiefenprofil der Stoffkonzentration für  $t \gg 2D/V^2$  beschrieben werden nach:

$$c(z, t) = \frac{m_0}{q} \frac{1}{2\sqrt{pDt}} \exp\left(-\frac{(z-Vt)^2}{4Dt}\right). \quad (18)$$

Beide Beziehungen werden später zur Auswertung der experimentell gemessenen Durchbruchkurven (BTC) und zur Ermittlung der effektiven Werte für  $D$  und  $V$  herangezogen.

BTC's mit sorbierenden und abbaubaren Chemikalien können als Lösung von (15) beschrieben werden durch eine einfache Ergänzung von (17):

$$\tilde{c}(t, z) = c\left(\frac{t}{R}, z\right) \cdot \exp\left(-\frac{m t}{R}\right) \quad \text{mit} \quad R = 1 + \frac{r s}{q c}. \quad (19)$$

Der Retardierungsfaktor  $R$  ergibt sich nach Einsetzen einer entsprechenden Materialfunktion für das Verteilungsverhältnis  $s/c$  (s. Kap. 2.3.3 auf Seite 21). Im einfachsten Fall einer spontanen reversiblen linearen Sorption gilt  $s/c = K_D$ . Durch einen mathematischen Fit der experimentellen Daten lassen sich die für das Versuchsszenario effektiven Parameter  $R$  und  $\mu$  bestimmen.

Für den Transfer auf strukturierte Böden unter natürlichen Bedingungen sind die bei der Herleitung der Transportgleichungen gemachten Einschränkungen stets zu beachten. So können Laminarität und Konvektionscharakter mittels der Reynolds-Zahl bzw. der Peclet-Zahl schnell überprüft werden. Grundsätzliche Annahmen an Homogenität, Isotropie oder Struktur sind bei natürlichen Böden aber prinzipiell nicht erfüllt. Strukturierte Böden können so nur unter Vorbehalt mit obigen Gleichungssystemen beschrieben werden.

### 2.3 Materialgleichungen des Bodens

Für die mathematische Beschreibung des Dreiphasensystems Boden-Wasser-Luft und der beobachtbaren dynamischen Prozesse haben die Materialfunktionen des porösen Bodens

zentrale Bedeutung (JUNKERSFELD, 1996; ROTH, 1996b). Erst mit ihrer Hilfe lassen sich die entsprechenden DGL lösen. Des weiteren haben viele scheinbaren Probleme der Modellierung ihre Ursache in einer unvollständigen oder methodisch fraglichen Bestimmung der Materialgleichungen. Wichtige Materialfunktionen sind die Wassergehalts-Wasserspannungs-Charakteristik, die hydraulische Leitfähigkeit sowie die Ad-/Desorption. Eine Hysterese kann immer beobachtet werden, welche aber oft vernachlässigt wird.

Verwendet wird zur Formulierung der Zusammenhänge die bodenphysikalische Normierung des Matrixpotentials  $y_m$ :

$$h := -\frac{y_m}{r_w g} \quad (20)$$

Für die so definierte Wasserspannung oder Matrixspannung  $h$  gilt ein positiver Wertebereich. Mittels des maximalen Wassergehaltes  $q_s$  und des stark gebundenen Restwassergehaltes  $q_r$  kann nach VAN GENUCHTEN (1980) eine relative Sättigung  $Q$  definiert werden

$$Q := \frac{q - q_r}{q_s - q_r} \quad (21)$$

welche bei einer systematischen Analyse der hydraulischen Bodeneigenschaften hilfreich ist. Im Rahmen der experimentellen Meßgenauigkeit kann normalerweise  $q_r = 0$  gesetzt werden. Bedingt durch eingeschlossene Luft und Makroporen ist  $q_s$  kleiner als der maximale zur Verfügung stehende Porenraum oder die Porosität  $f$ .

### 2.3.1 Modelle für die pF-WG-Kurve

Die Saugspannungscharakteristik  $q(h)$  bzw.  $Q(h)$  beschreibt als Materialfunktion des ungesättigten Bodens die für eine vorgegebenen Feuchte  $q$  zugehörige Wasserspannung  $h$ . Eine solche funktionelle Abhängigkeit zwischen  $q$  und  $h$  ist erforderlich, um die Richards-Gleichung lösen zu können. Die Wassergehalts-Wasserspannungs-Beziehung wird in der Literatur auch als pF-WG-Kurve oder Retentionskurve bezeichnet.

Für das Wasser im Porenraum des Bodens ergeben sich konkave Menisken und es resultiert eine attraktive Kraft, die einen kapillaren Aufstieg gegen die Gravitation bewirkt. Das Kapillargesetz beschreibt als Proportionalitätsgesetz den Zusammenhang zwischen dem Radius  $r$  einer Pore und der Gleichgewichts-Potentialdifferenz  $DH$ , die sich aus der einstellenden Steighöhe  $Ds$  einer Flüssigkeit mit Dichte  $r$  ergibt:

$$DH = r g Ds \propto \frac{l}{r} \quad \text{bzw.} \quad Ds = \frac{2s}{r g r} \quad (22)$$

Die Proportionalitätskonstante ist gegeben durch die effektive Oberflächenspannung  $\sigma$  des Bodens. Es existiert eine Vielzahl von empirischen Modellen mit entsprechenden Parametrisierungen. Die unimodalen Modellansätze setzen voraus, daß die Porengrößenverteilung im Boden nur ein ausgeprägtes Maximum besitzt (BROOKS & COREY, 1966; CAMPPELL, 1974; D'HOLLANDER, 1979; VAN GENUCHTEN, 1980; HUWE, 1987). Dann existiert für (22) ein entsprechender effektiver Äquivalentporenradius und somit eine einheitliche Beziehung zwischen Matrixpotential und äquivalentem Porendurchmesser. Die drei wichtigsten Ansätze für die Saugspannungscharakteristik lauten:

$$\mathbf{q}(h) = \mathbf{q}_s \left( \frac{h}{h_0} \right)^{-1/b}, \quad (23)$$

$$\mathbf{q}(h) = \mathbf{q}_r + (\mathbf{q}_s - \mathbf{q}_r) \cdot \left( 1 + (\mathbf{a}h)^n \right)^{-m}, \quad (24)$$

$$\mathbf{Q}(h) = \left( 1 + (\mathbf{a}h)^n \right)^{-m} \quad \text{mit} \quad m = 1 - \frac{1}{n}. \quad (25)$$

Die Gleichung (23) nach CAMPPELL (1974), basierend auf Vorüberlegungen von BROOKS & COREY (1966), setzt implizit voraus, daß die Bodenfeuchte für Wasserspannungen kleiner  $h_0$  konstant gleich der maximalen Sättigung  $\mathbf{q}_s$  ist. Experimentelle Befunde (siehe auch Kap. 4.4, S. 96), können die Gültigkeit dieser stark vereinfachenden Modellannahme aber oft nicht bestätigen. Der positive Fit-Parameter  $b$  der CAMPPELL-GLEICHUNG ist ohne tiefere bodenphysikalische Bedeutung.

Speziell für hohe Wassergehalte entspricht die Parametrisierung (24) nach VAN GENUCHTEN (1980) besser dem funktionellen Verlauf. Verwendet werden für die sogenannte VG-Kurve fünf positive Fit-Parameter, von denen  $\alpha$ ,  $n$  und  $m$  keine physikalische Bedeutung haben. Oft kann  $m = 1$  gesetzt werden. Wählt man  $m = 1 - 1/n$ , so ergibt sich die MUALEM-VAN GENUCHTEN-Parametrisierung (25). Sie besitzt besondere Bedeutung bei der Herleitung einer Materialgleichung für die hydraulische Leitfähigkeit (s. Gleichung (29)).

Zur Beschreibung strukturierter Böden, deren Porengrößenverteilung im Bereich der Grobporen ein zweites Maximum besitzt, sind Ansätze auf der Basis mehrmodaler Porensysteme theoretisch erforderlich. In jüngster Zeit sind daher erweiterte Konzepte auf der Grundlage linearer Superposition mehrerer VG-Kurven entwickelt worden (DURNER, 1991, 1994; DURNER & FLÜHLER, 1996; ROSS & SMETTEM, 1993).

$$\mathbf{Q}(h) = \sum_i w_i \left( 1 + (\mathbf{a}_i h)^{n_i} \right)^{-m_i} \quad \text{mit} \quad \sum w_i = 1. \quad (26)$$

Es hat sich gezeigt, daß vor allem die experimentellen Befunde an strukturierten Böden mit mehrmodalen pF-WG-Modellen besser beschrieben werden können als mit unimodalen (BEISECKER & SCHINDLER, 1993; DURNER, 1991; GERKE & VAN GENUCHTEN, 1993; HOLLENBECK ET AL.,

1998; ROSS & SMETTEM, 1993). Oft genügt schon der bimodale Ansatz, um eine wesentliche Verbesserung zu erzielen.

### 2.3.2 Die hydraulische Leitfähigkeit

Gleichungen für die hydraulische Leitfähigkeit lassen sich über unterschiedliche mikroskopische Vorhersagen semiempirisch ableiten (DURNER, 1991). Am verbreitetsten ist der universelle statistische Ansatz von MUALEM (1976) mit einer Integralgleichung der Form:

$$K(Q) = K_{sat} Q^t \left[ \frac{\int_0^q \frac{1}{h} dq}{\int_0^{q_s} \frac{1}{h} dq} \right]^2 \quad (27)$$

Die Tortuosität  $t$ , deutbar als eine Maßzahl für die Porenkonnektivität, wurde von MUALEM in seiner Originalarbeit (1976) zu 0,5 gesetzt. Kombiniert man die unterschiedlichen Parametrisierungen der pF-WG-Kurve mit dieser Gleichung, so lassen sich analytisch geschlossene Lösungen für  $K(Q)$  finden. Für die oben angegebene mehrmodale pF-WG-Kurve ist analytisch keine Gleichung für  $K(Q)$  aufstellbar, sondern eine Berechnung muß numerisch erfolgen.

Nach CAMPELL (1974) kann aus der Gleichung (23) für die Wasserspannung näherungsweise eine einfache Funktion für die hydraulische Leitfähigkeit  $K(Q)$  angegeben werden:

$$K(Q) = K_{sat} Q^{a+2+2b} \quad \text{mit} \quad q_r = 0. \quad (28)$$

Wie bei der pF-WG-Beziehung gibt es auch hier die Einschränkung in der Aussagekraft bei höheren Bodenfeuchten. Der Fit-Parameter  $b$  wird übernommen aus der Anpassung von  $q(h)$ , und  $a$  ist ein neuer dimensionsloser Parameter.

Die fundierteste Parametrisierung der hydraulischen Leitfähigkeit ergibt sich durch das kombinierte Mualem-van Genuchten Modell. Es verknüpft die Parametrisierungen von Wasserspannung und Leitfähigkeit aufgrund theoretischer Überlegungen (MUALEM, 1976; MUALEM & DAGAN, 1978; VAN GENUCHTEN, 1980). Aus der VG-Kurve ist nach der Wahl der Nebenbedingung  $m = 1-1/n$  für  $K(Q)$  folgende Beziehung analytisch herleitbar:

$$K(Q) = K_{sat} Q^t \left( 1 - \left( 1 - Q^{\frac{n}{n-1}} \right)^{1-1/n} \right)^2 \quad (29)$$

Zusätzlich zu den vier Parametern der Gleichung (25) werden die Tortuosität  $t$  und die gesättigte Wasserleitfähigkeit  $K_{sat}$  verwendet. Durch passendes Einsetzen von (25) in (29) resultiert die Gleichung für  $K(h)$ .

### 2.3.3 Adsorption/Desorption

Unter Voraussetzung einer spontanen, reversiblen Ad-/Desorption kann die Gleichgewichts-Konzentrationsverteilung zwischen fester und flüssiger Phase im einfachsten Fall mit einem konzentrationsunabhängigen linearen Verteilungskoeffizienten  $K_D$  beschrieben werden:

$$s = K_D c \quad \text{und} \quad K_{OC} := \frac{K_D}{f_{OC}} \quad (30)$$

Bei Pflanzenschutzwirkstoffen dominiert die Sorption an der organischen Substanz des Bodens und es kann eine lineare Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt  $f_{OC}$  postuliert werden. Das "leaching"-Potential von Pflanzenschutzwirkstoffen in Böden läßt sich anhand der so definierten  $K_{OC}$ -Werte grob klassifizieren (Tab. 2 nach MCCALL ET AL., 1980):

**Tab. 2:** *Klassifizierung des Mobilitätspotentials für Chemikalien im Boden anhand der charakteristischen  $K_{OC}$ -Werte (MCCALL ET AL., 1980).*

$K_{OC}$ [l/kg]	Mobilitätsklasse
0 - 50	sehr hoch
50 - 150	hoch
150 - 500	mittel
500 - 2000	gering
2000 - 5000	schwach
> 5000	inmobil

Experimentell ergibt sich in der Regel eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Sorptionsstärke, d.h. der angenommene universelle Verteilungskoeffizient  $K_D$  existiert nicht. Die empirische **Freundlich-Isotherme** (FREUNDLICH, 1926) stellt eine bessere Materialfunktion dar. Durch den Ansatz einer nichtlinearen spontanen Sorption werden experimentelle Befunde oft über mehrere Größenordnungen gut beschreiben:

$$s = K_f c^{1/n} \quad (31)$$

Zu beachten ist, daß sich die Dimension des Freundlich-Koeffizienten  $K_f$  bei einem Fit kontinuierlich mit dem Freundlich-Exponenten  $1/n$  ändert. Hierdurch ist  $K_f$  weder mit  $K_D$  noch mit  $K_{OC}$  aus anderen Fits vergleichbar. Der Freundlich-Koeffizient hat den Charakter eines reinen Fit-Parameters ohne tiefere physikalisch-chemische Begründung. Freundlich hat ihn deshalb auch in den original Arbeiten nicht genauer beachtet, sondern die Grenzflächeneffekte anhand des Freundlich-Exponenten untersucht. Gibt man  $s$  an in mg/kg und  $c$  in mg/l, so gilt  $K_D = K_f (c = 1 \text{ mg/l})$ .

Die Problematik der variablen Dimension des Freundlich-Koeffizienten, welche auch in der aktuellen OECD-Guideline zur Durchführung von Adsorptions/Desorptions-Versuchen (OECD, 1981) nicht beachtet ist, wird in der Praxis oft dadurch umgangen, indem die sogenannte Freundlich-Gleichung in einer modifizierten Form verwendet wird:

$$s = K_f c_{ref} \left( \frac{c}{c_{ref}} \right)^b \quad (32)$$

Erst durch die Normierung wird  $K_f$  wieder für verschiedene Versuche systematisch vergleichbar. Als Referenzkonzentration  $c_{ref}$  wird in der Regel recht willkürlich ein Wert von einem mg/l verwendet. Dieser Wert ist im Code der Stofftransportmodelle PELMO Ver. 3.0 (KLEIN, 1995; JENE, 1998b+c), PRZM Ver. 3.14 (FOCUS release), (CARSEL ET AL, 1998; FOCUS, 1999), PESTLA Ver. 3.3 (BERG & BOESTEN, 1998) und MACRO Ver. 3.1 (JARVIS, 1994) fest implementiert. LEACHM Ver. 3 (HUTSON & WAGENET, 1992) verwendet hingegen die original Freundlich-Gleichung, wobei aber durch die im Programmcode zugrunde gelegten Einheiten implizit auch eine Normierung vorliegt. Damit nichtlineare Sorption in den Transportmodellen „richtig“ beschrieben wird, müssen die zugrunde gelegten experimentellen Sorptionsdaten mit dem gleichen mathematischen Ansatz ausgewertet werden, der im Modell implementiert ist. Im aktuellen Entwurf einer überarbeiteten OECD-Guideline zur Ad-/Desorption (OECD, 1997) wird drauf ausdrücklich hingewiesen.

Adsorption und Desorption zeigen in der Regel unterschiedliches Verhalten (KLIMSA & BRÜMMER, 1995; LEAKE & GATZWEILER, 1995; ZURMÜHL, 1995), wobei die Detailprozesse komplex und für natürliche Böden in ihrer Gesamtheit nicht vollständig verstanden sind. So vernachlässigen Simulationsmodelle im allgemeinen Hystereseeffekte, Sorptionskinetik, irreversible Sorption und Mehrphasensorption. Dieses kann eine wesentliche Einschränkung darstellen (JURY & ROTH, 1995; ZURMÜHL, 1994b), da bei der Beschreibung von Pflanzenschutzwirkstoffen insbesondere Hysterese und kinetische Sorptionseffekte zu berücksichtigen sind. Bedingt durch eine langsame Diffusion in die organische Bodenmatrix und die Mikroporen des Boden kann die effektive Sorptionsstärke mit der Zeit deutlich ansteigen (KOOKANA ET AL., 1992a+b) und in Form eines Alterungseffektes sichtbar werden. Von den oben genannten Modellen bietet nur LEACHM den universellen Ansatz einer nichtlinearen, kinetischen Mehrphasensorption (HUTSON & WAGENET, 1992), allerdings nicht in Kombination mit der Freundlich-Isotherme. Die mit Abstand universellste Modellkonzeption eines eindimensionalen multiplen Nichtgleichgewicht-Transportes stammt von ZURMÜHL (1994b; 1998). Sie verbindet eine umfassende Beschreibung aller wesentlichen Effekte der Adsorption/Desorption mit einer erschöpfenden Berücksichtigung der hydraulischen Materialfunktionen.

## 3. MATERIAL UND METHODEN

### 3.1 Charakterisierung der Versuchsböden

#### 3.1.1 Die Systematik der Böden

Natürlich gewachsene Böden zeigen aufgrund unterschiedlicher geologischer Entstehungsgeschichten und differenzierter landwirtschaftlicher Nutzung sehr charakteristische, spezifische Eigenschaftsprofile. Wesentliche Eigenschaften sind anorganisches Ausgangsmaterial, Textur und Bodengefüge, Zusammensetzung der Tonminerale, Anteil und Beschaffenheit der organischen Substanz und der Mikroorganismen sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften (Zetapotentialverläufe, Austauschkapazitäten, Puffervermögen, pH). Die systematische Klassifizierung ist aufwendig und Gegenstand der Bodenkunde (BLUME ET AL., 1996; KUNTZE ET AL., 1994; ROWELL, 1997). Eine detaillierte Darstellung der Entstehung, Eigenschaften und Systematik der Böden der Bundesrepublik findet sich bei MÜCKENHAUSEN (1977). International existieren unterschiedliche, nicht trivial transformierbare Klassifizierungssysteme (SCHEFFER ET AL., 1998; SCHROEDER, 1992), von denen das deutsche nach Mückenhausen, das amerikanische „Soil Taxonomy“-System (SOIL SURVEY, 1975) sowie das der FAO-Weltbodenkarte (FAO-UNESCO, 1974) besondere Bedeutung besitzen.

Experimentelle Resultate zum Verbleib und Verlagerung von Umweltchemikalien sind nicht von einem Bodentyp zum nächsten übertragbar, sondern spezifisch für jeden einzelnen Bodentyp zu erheben. Insbesondere besitzen Versuche mit geschütteten Böden oder künstlichen Substraten nur eine sehr eingeschränkte Aussagekraft (MCMAHON & THOMAS, 1974). Mit Blick auf eine Risikoabschätzung möglicher Grundwasserkontaminationen wird von den Aufsichtsbehörden (UBA und EU) ein natürlicher Sandboden hypothetisch als „worst case“-Bedingung postuliert. Im Rahmen von Zulassungsstudien für Pflanzenschutzmittel sind Lysimeterversuche mit einem Boden mit mindestens 70% Sandanteil über alle Horizonte und einem minimalen Jahresniederschlag von 800 mm vorgeschrieben (BBA, 1990). Niederschlagsdefizite müssen monatlich ausgeglichen werden, wobei aber an die zeitliche Verteilung des Niederschlags und der Bewässerung keine konkreten Bedingungen gestellt werden. Ergebnisse aktueller (ADERHOLD & NORDMEYER, 1995; DIESTEL, 1993; DURNER, 1994; EDWARDS ET AL., 1992; FLURY, 1993; GHODRATI & JURY, 1992; JENE ET AL., 1996; NORDMEYER ET AL., 1993; ROTH, 1989, 1995, 1996c; SHIPITALO ET AL., 1990; STEENHUIS ET AL., 1996) wie auch älterer Literatur (BEVEN & GERMANN, 1980; BOUMA, 1981b; GERMANN ET AL., 1984) widersprechen dem hierbei implizit unterstellten Prozeßablauf. Von strukturierten Böden in Verbindung mit ungleichmäßigen Niederschlagsverteilungen sind über die Mechanismen der **PRÄFERENTIELLEN VERLAGERUNG** wesentlich größere Gefährdungspotentiale für das Grundwasser zu erwarten. Der wissenschaftliche Erkenntnisstand wird auch im überarbeiteten Entwurf der internationalen OECD-Lysimeter-Testrichtlinie nicht genügend beachtet (OECD, 1999).

### 3.1.2 Profilbeschreibung der verwendeten Böden

Im Mittelpunkt der Prozeßuntersuchungen dieses Berichtes steht eine strukturierte, stark schluffige Parabraunerde aus Schwemmlöß vom Feldstandort Merzenhausen bei Jülich (Parzelle „Im Brühl“, Gemarkung Merzenhausen, Rheinland). Der Boden ist typisch für das Rheinland, ist in Deutschland weit verbreitet (MÜCKENHAUSEN, 1977) und wird aufgrund seiner hohen Flächen-ertragsstärke insbesondere zum Zuckerrübenanbau intensiv landwirtschaftlich genutzt. Er zeigt eine sehr homogene Zusammensetzung mit einem Bodenskelettanteil von deutlich unter 1%. Ausgewählte physikalisch-chemische Charakteristika der einzelnen Horizonte bis in eine Tiefe von 110 cm sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tab. 3: *Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften einzelner Horizonte der Parabraunerde aus Schwemmlöß vom Feldstandort Merzenhausen bei Jülich, NRW (PÜTZ, 1993).*

Horizont	Profiltiefe [cm]	pH (KCl)	C <sub>org</sub> [%]	TD [g/cm <sup>3</sup> ]	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
A <sub>p</sub>	0-39	7,2	1,2	1,57	6,4	78,2	15,4
A <sub>l</sub>	39-55	6,9	0,4	1,59	1,0	77,1	21,9
B <sub>t1</sub>	55-77	6,8	0,4	1,66	0,1	73,4	26,5
B <sub>t2</sub>	77-98	6,7	0,4	1,68	0,8	74,1	25,1
B <sub>t3</sub>	98-110	6,5	0,4	1,69	0,7	72,7	26,6

Tab. 4: *Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften einzelner Horizonte des Gley-Pseudogley vom Feldstandort Krauthausen, NRW.*

Horizont	Profiltiefe [cm]	pH (CaCl <sub>2</sub> )	C <sub>org</sub> [%]	TD [g/cm <sup>3</sup> ]	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
A <sub>p</sub>	0-30	7,2	1,28	1,52	8,8	73,3	17,9
S <sub>w</sub>	30-60	7,2	0,35	1,57	8,5	71,6	19,9
S <sub>d</sub>	60-80	7,1	0,23	1,62	10,0	62,4	27,6
II G <sub>0</sub>	80-110	7,5	0,18	1,67	22,2	27,6	17,0

Tab. 5: *Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften einzelner Horizonte der schwach pseudovergleyten sauren Braunerde vom Feldstandort Kaldenkirchen-Hülst, NRW (Mittelwerte nach PÜTZ & KLIMSA, 1991).*

Horizont	Profiltiefe [cm]	pH (CaCl <sub>2</sub> )	C <sub>org</sub> [%]	TD [g/cm <sup>3</sup> ]	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
A <sub>p</sub>	0-32	5,4	1,0	1,44	74,3	22,3	3,4
B <sub>v1</sub>	32-59	5,6	0,3	1,67	75,8	20,5	3,7
B <sub>v2</sub>	59-75	5,8	0,2	1,56	76,9	20,3	2,8
B <sub>v3</sub>	75-110	5,9	0,1	1,57	91,2	7,5	1,3

Die in den obigen Tabellen verwendeten Texturklassen sind Skelett > 2 mm, Sand 50-2000 µm, Schluff 2-50 µm und Ton < 2 µm. Auffällig ist der bei der Parabraunerde ausgeprägte Pflug-



horizont in 39 cm Tiefe sowie vertikal verlaufender Regenwurmkanäle im gesamten Unterboden bis in 1,10 m Tiefe. Eine detaillierte Beschreibung des Bodens findet sich bei PÜTZ (1993).

Der zweite verwendete Bodentyp ist ein Gley-Pseudogley vom Feldstandort Krauthausen (Parzelle nahe Krauthausen, Gemarkung Niederzier, Rheinland). Er zeigt große Ähnlichkeit zur Parabraunerde (Tab. 4), jedoch ist sein Skelettanteil deutlich höher und die Ausprägung und Mächtigkeit der Horizonte räumlich im stärkeren Maße variabel. Beide Bodentypen besitzen eine relativ hohe maximale Wasserhaltekapazität  $WK_{max}$  von ca. 41%, bezogen auf Trockenboden und bestimmt an Zylindern mit ungestörten Bodenkernen (s. Kap. 3.8, S. 47).

Der dritte eingesetzte Bodentyp ist eine schwach pseudovergleyte saure Braunerde aus Flugsand über Löß vom Feldstandort Kaldenkirchen-Hülst (Parzelle „Am Hüsgesweg“, Gemarkung Bruch, Rheinland), die aus einer intensiven Ackernutzung resultiert (Tab. 5). Der Boden zeigt einen wesentlich höheren Sandanteil von bis zu 91% eines Horizontes und erfüllt die Kriterien der Lysimeterrichtlinie (BBA, 1990). Die saure Braunerde ist in Deutschland neben der Parabraunerde ebenfalls weit verbreitet (MÜCKENHAUSEN, 1977), bedarf aber aufgrund ihres geringeren Speichervermögens bei einer landwirtschaftlichen Nutzung unbedingt einer ausreichenden und regelmäßigen Wasserversorgung.

Anhand der Belegungen der Texturklassen kann auf einer logarithmischen Skala eine mittlere Korngröße für die Horizonte bis in 110 cm Tiefe berechnet werden. Für die Parabraunerde ergibt sich eine mittlere Korngröße von 18  $\mu\text{m}$ , für den Gley-Pseudogley eine von 56  $\mu\text{m}$  und für die saure Braunerde eine von 323  $\mu\text{m}$ . Deutlich ist der zunehmend sandige Charakter zu erkennen.

## 3.2 Freilandlysimeteranlage

### 3.2.1 Versuchskonzept

Lysimeterversuche mit natürlich gewachsenen Böden unter Freilandbedingungen stellen ein geeignetes Bindeglied zwischen Labor- und Feldversuchen dar (ECPA, 1993; FÜHR ET AL., 1991; 1998a+b; LEAKE, 1991). Räumlich variable Größen werden bei Versuchen zum Stofftransport in Lysimetern wie im Feld als effektive Mittelwerte wirksam. Die im Lysimeter abgebildeten Mittelwerte liegen im allgemeinen nahe denen des Feldes. Nur die Variabilität auf großer Raumskala muß für einen Transfer vom Lysimeter auf die reale Feldsituation noch explizit berücksichtigt werden. Ein entscheidender Vorteil des Freilandlysimeters ist, daß im Gegensatz zu den Feldversuchen ein nahezu abgeschlossenes Versuchssystem verwendet wird. Hierdurch sind die experimentellen Stoffbilanzen sehr genau. Durch die Messung von Niederschlag, Evapotranspiration und Sickerwasser können vollständige Wasserbilanzen aufgestellt werden. Zur Verbesserung der analytischen Empfindlichkeit können zusätzlich radioaktiv markierte Substanzen eingesetzt werden. Mit dem abgeschlossenen Meßsystem Lysimeter ermittelte Datensätze sind somit für eine genaue Bilanzierung und fundierte Modellierung der Stoffverlagerung in den Untergrund ideal geeignet. Dieses kommt auch darin zum Ausdruck, daß für die Zulassung von PSM von behördlicher Seite Lysimeterversuche mit genauen Wasserbilanzen unter definierten Randbedingungen vorgeschrieben sind (BBA, 1990). Die Vorzüge des

Lysimeterkonzeptes sind auch von der OECD erkannt und werden momentan in entsprechende Regelwerke umgesetzt (OECD, 1999).

### 3.2.2 Lysimeteraufbau und -anlage

Die Lysimeterversuche wurden in der Freilandlysimeteranlage des Instituts für Radioagronomie der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt (6°24'35" E; 50°54'40" N). Es handelt sich bei den eingesetzten Lysimetern um massive Edelstahlbehälter (V<sub>2</sub>A-Stahl, 10 mm Wandstärke), die verfüllt sind mit natürlich gewachsenen Bodenkernen. Sie beinhalten in der Regel ein Bodenvolumen von über 1 m<sup>3</sup> bei einer 1 m<sup>2</sup> Nutzfläche (Durchmesser runder Lysimeter = 1.13 m) und 1,10 m Mächtigkeit. Die Edelstahlbehälter werden zur Befüllung mit nahezu ungestörten Bodenmonolithen nach einem speziellen Stechverfahren in den Feldboden eingebracht (STEFFENS ET AL., 1992; PÜTZ, 1993) und der Boden durch eine Siebplatte vor Herausrutschen gesichert. Anschließend werden die Behälter in der Lysimeteranlage im Kontrollbereich des Instituts in fest installierte Edelstahlwannen versenkt, so daß sich die Oberfläche der Bodenmonolithe auf gleichem Niveau wie die umgebende Kontrollparzelle befindet (Abb. 4).

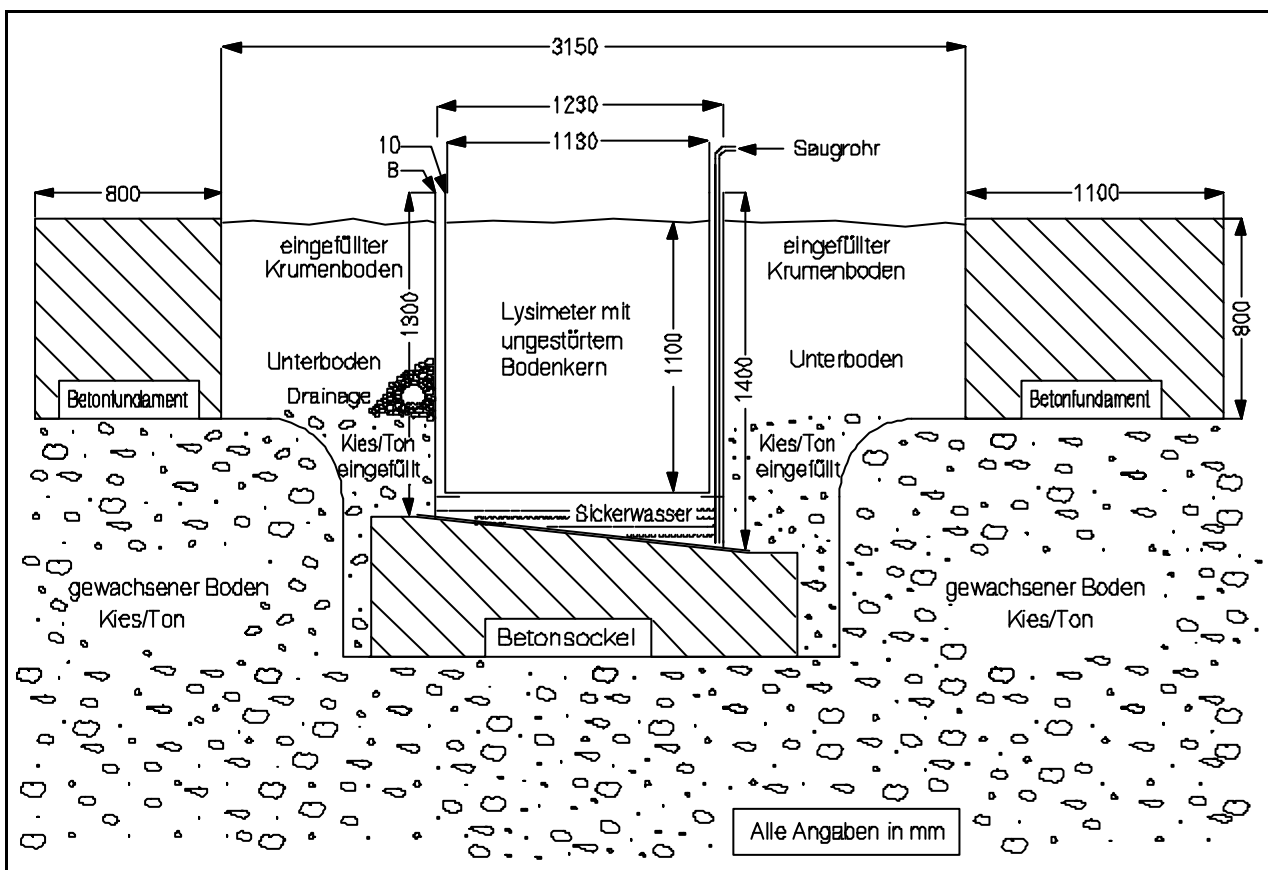


Abb. 4: Schemazeichnung der Freilandlysimeteranlage des Instituts für Radioagronomie mit einem versenkten runden 1m<sup>2</sup>-Bodenmonolithen (STEFFENS ET AL., 1992).

Der Spalt zwischen innerer und äußerer Edelstahlwandung wird am oberen Rand mit einer Abfolge von handelsüblichem PU-Schaum und Silikondichtungspaste wasserdicht verschlossen, damit eine Verdünnung des Sickerwassers durch Niederschlag sowie eine artifizielle Temperaturschwankung im Monolithen, hervorgerufen durch Luftzirkulation, ausgeschlossen

werden. Die umgebende Kontrollparzelle mit einer Fläche von  $8 \text{ m}^2$  je Lysimeter bewirkt eine Reduzierung von Randeffekten, die sonst vor allem bei Lysimetern unter Pflanzenbewuchs zu beobachten wären. Die Lysimeter sind frei dränierend installiert, ohne Sickerwasseranstau und ohne Unterdruckanschluß an der unteren Grenzfläche. Sie erlauben unter Beachtung der klimatischen Bedingungen eine systematische Beurteilung des Wasserhaushaltes und des Verbleibs von Umweltchemikalien in einem Bodenmonolithen.

### 3.2.3 Meßeinrichtungen zur Erfassung relevanter Bodendaten

In Abb. 5 sind in einzelnen Lysimetern eingebaute Meßeinrichtungen schematisiert dargestellt. Mittels eines Saugrohres kann durch den Monolithen perkoliertes Sickerwasser in 1,10 m Tiefe abgepumpt werden. Die im Perkolat gefundenen Stoffkonzentrationen dienen der Beurteilung der Versickerungsneigung. Analog kann über Saugkerzen unterschiedlichen Tiefen Bodenlösung gewonnen werden, wobei aber der Einzugsbereich einer Saugkerze in Abhängigkeit des angelegten Unterdruckes, der Bodenfeuchte und der lokalen Bodenbeschaffenheit variiert und in der Regel nicht genau bestimmbar ist. Tensiometer erfassen für ausgewählte Horizonte die Bodensaugspannung und PT100-Widerstände die Bodentemperatur. Der Verlauf der Bodenfeuchte kann zum einen diskontinuierlich mit einer Neutronensonde (NS) für ein horizontales axialsymmetrisches Gebiet als Mittelwert oder kontinuierlich mit TDR-Sonden als lokaler Wert erfaßt werden. Es wurden eine Neutronentiefensonde der Firma Berthold GmbH, Wildbad (Berthold Typ LB6654 A-2), ein TDR-System der Firma Imko GmbH, Ettlingen (TRIME-System P3Z) und Tensiometer mit elektronischem Druckaufnehmer der Firma Adolf Thies GmbH & Co KG, Göttingen verwendet.

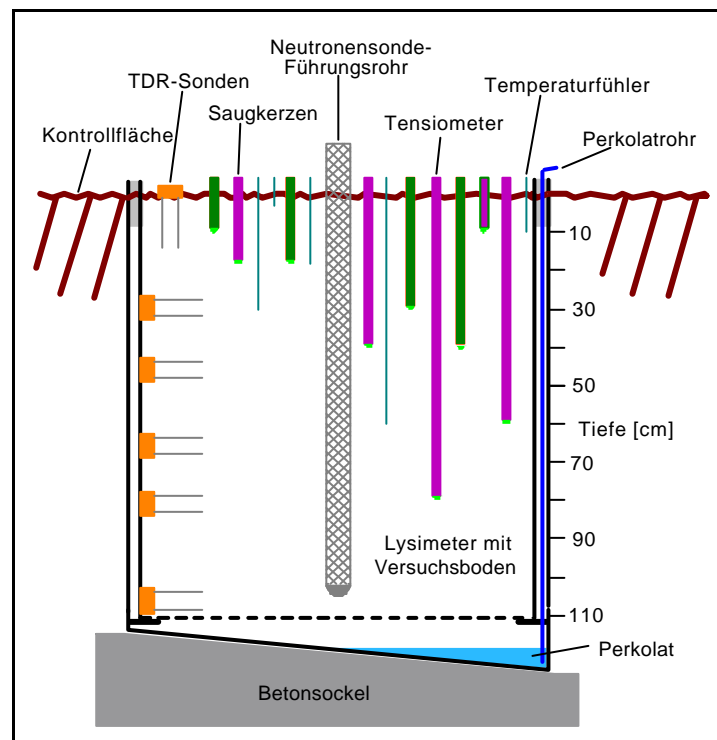


Abb. 5: Meßeinrichtungen in einem Lysimeter zur Erfassung von Wasserhaushaltsdaten und zur Gewinnung von Bodenlösungen und Perkolat.

TDR und NS nutzen jeweils für sich charakteristische Eigenschaften des Wassers aus, um den zeitlichen Verlauf der Bodenfeuchte über die Studiendauer zu erfassen. Das Funktionsprinzip der Neutronensonde beruht auf einer Abbremsung schneller Neutronen in Wasser oder mit Wasser befeuchteten Medien. Aus der Messung langsamer thermischer Neutronen, z.B. mit Hilfe eines Lithiumglas-Szintillationskristalls, kann der Bodenwassergehalt indirekt bestimmt werden. Hierzu wird eine von PÜTZ (1993) für diesen Neutronensondentyp und die obige Parabraunerde für Bodenfeuchten zwischen 12 Vol.% und 36 Vol.% ermittelte lineare Kalibrierfunktion verwendet. Die zur Bestimmung herangezogenen Einzelmeßwerte zeigen eine deutliche Streuung, so daß für die NS-Methode eine Meßunsicherheit von absolut etwa 2Vol.% resultiert. Indem die Meßsonde innerhalb des Führungsrohres in unterschiedlichen Tiefen fixiert wird, kann die Bodenfeuchte für beliebige Tiefen bestimmt werden.

Das TDR-Meßprinzip (Time Domain Reflectometry) beruht auf der bei Wasser im Vergleich zu anderen Materialien sehr hohen Dielektrizitätskonstante DK. Bei Wasser beträgt die relative statische DK bei 20°C etwa 81, für trockenen Boden und mineralisches Gestein liegt sie immer unter 5. Die TDR-Elektronik sendet über die im feuchten Boden steckenden Sonde hochfrequente elektro-magnetische Pulse aus. Durch Polarisierungseffekte im Boden entstehen am Ende des Wellenleiters Reflexionen und Laufzeitverzögerungen der ausgesendeten Wechselfelder. Diese werden vermessen und der volumetrische Wassergehalt des Bodens bestimmt (ROTH ET AL., 1992; TOPP ET AL., 1980). Mittels einer universellen, vom Sonden-Hersteller angegebenen und nicht vom Bodentyp abhängigen Kalibrierbeziehung wird für Bodenfeuchten zwischen 5 Vol.% und  $WK_{max}$  ein sehr kleiner Meßfehler von 0,5 Vol.% erzielt. Allerdings müssen die TDR-Sonden in ein Lysimeter seitlich fest eingebaut sein, so daß die Meßtiefen für die Studiendauer fixiert und ihre Anzahl begrenzt ist.

Mittels der eingebauten Tensiometer kann mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  der zeitliche Verlauf der Bodensaugspannung in unterschiedlichen Tiefen automatisch erfaßt werden. Tensiometer sind im Prinzip luftdicht abgeschlossene, mit Wasser gefüllte Rohre, die an einem Ende mit einer keramischen Fritte verschlossen sind. Die Keramikaußenseite liegt an der Bodenmatrix an, wodurch sich gemäß der im Boden herrschenden Saugspannung im Rohr ein entsprechender Unterdruck einstellt. Meßtechnisch bedingt sind während Perioden mit stärkerem Frost, wenn das Wasser im Rohr einfriert, keine Messungen möglich. Ein Vergleich der Tensiometerwerte mit den zugehörigen Bodenfeuchtwerten ermöglicht das Aufstellen der für den Bodentyp in der jeweiligen Tiefe charakteristischen pF-WG-Beziehung unter natürlichen Bedingungen.

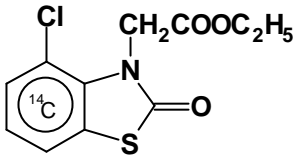
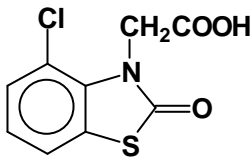
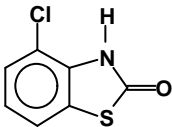
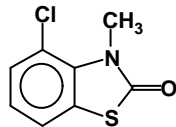
### **3.3 Charakterisierung der chemischen Testsubstanzen**

#### **3.3.1 Herbizidwirkstoff Benazolin**

Die applizierte  $^{14}C$ -markierte Testsubstanz Benazolin-Ethyl ist ein selektives, systemisch wirkendes, wachstumsregulatorisches Herbizid mit einem breiten Wirkungsspektrum. Als sehr instabiler Ester metabolisiert es über Hydrolyse mit einer Halbwertszeit  $DT_{50}$  von nur 1-2 Tagen vollständig zu Benazolin (LEAKE ET AL., 1987; LEAKE, 1989). Die Benazolin-Säure stellt die

eigentlich herbizide Wirksubstanz dar mit einem  $DT_{50}$ -Wert von über zwei Wochen (JENE ET AL., 1996), wobei zwei Metabolite, BTS 18753 und BTS 18564, bekannt sind. Detaillierte physikochemische Angaben sind in Tab. 6 aufgeführt; ausgiebige Darstellungen des Abbau- und Verlagerungsverhalten finden sich bei LEAKE (1989; 1991) und JENE (1998a). Nach BURAUDEL ET AL. (1995) gilt für die Parabraunerde aus Merzenhausen ein  $DT_{50}$ -Wert von 51 Tagen und für den Gley-Pseudogley aus Krauthausen ein  $DT_{50}$ -Wert von 43 Tagen. Es handelt sich hierbei um Mittelwerte aus Laborversuchen bei 25°C und bestimmt bei 20%, 40% und 60% der maximalen Wasserhaltekapazität. Der Wirkstoff wurde von der Hoechst Schering AgrEvo GmbH, Frankfurt a.M. mit einer spez.  $^{14}C$ -Aktivität 5,96 MBq/mg Benazolin-Ethyl bereitgestellt. Die Toxizität dieses Pflanzenschutzmittels liegt, gemessen an der mittleren tödlichen oralen Dosis bei Ratten, mit einem  $LD_{50}$ -Wert von über 6000 mg/kg unter der des unten beschriebenen Lebensmittel-farbstoffes Brilliant Blau, der einen  $LD_{50}$ -Wert von über 5000 mg/kg aufweist.

**Tab. 6:** Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften der  $^{14}C$ -markierten Testsubstanz Benazolin-Ethyl, dem Herbizidwirkstoff Benazolin und zweier bekannter Metabolite (BURAUDEL ET AL., 1995; IVA, 1990).

$[^{14}C]$ Benazolin-Ethyl	
Chemische Bezeichnung	ethyl 4-chloro-2-oxobenzothiazolin-3-yl acetate
CAS-Nummer	25059-80-7
Summenformel	$C_{11}H_{10}ClNO_3S$
Molekulargewicht	$271,7 \text{ g mol}^{-1}$
Schmelzpunkt	79°C
Dampfdruck (20°C)	$10^{-8} \text{ Pa}$
Löslichkeit (25°C)	Wasser: $0,038 \text{ g l}^{-1}$
log $K_{OW}$	2,48
sonstige Eigenschaften	kristallin bei 20°C; farb- und geruchlos
Toxizität	$LD_{50}$ Ratte, oral: $> 6000 \text{ mg kg}^{-1}$
spez. Aktivität	5,96 MBq/mg Wirkstoff
	
Benazolin / Benazolin-Säure	
Chemische Bezeichnung	4-chloro-2-oxobenzothiazolin-3-yl acetic acid
Summenformel	$C_9H_6ClNO_3S$
Molekulargewicht	$243,7 \text{ g mol}^{-1}$
Schmelzpunkt	193°C
Löslichkeit (Wasser, 25°C)	$0,60 \text{ g l}^{-1}$
Dampfdruck (20°C)	$0,4 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$
	
BTS 18753	
Chemische Bezeichnung	4-chlorobenzothiazolin-2-one
Summenformel	$C_7H_4ClNOS$
Molekulargewicht	185,6
	
BTS 18564	
Chemische Bezeichnung	N-methyl 4-chlorobenzothiazolin-2-one
Summenformel	$C_8H_6ClNOS$
Molekulargewicht	200,6
	

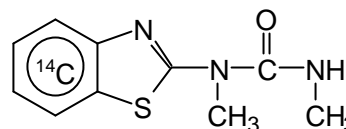
### 3.3.2 Herbizidwirkstoff Methabenzthiazuron

Der zur Gruppe der Harnstoffverbindungen gehörende Wirkstoff Methabenzthiazuron (MBT) ist ein breit wirkendes Herbizid, vor allem zum Einsatz gegen Unkräuter und Gräser im Vor- und

Nachauflauf im Getreideanbau. Er wurde im Handelsprodukt Tribunil® der Firma Bayer AG, Leverkusen, bis 1997 eingesetzt mit empfohlenen Aufwandmengen von 2 bis 5 kg/ha.

**Tab. 7:** *Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften des <sup>14</sup>C-markierten Herbizids Methabenzthiazuron (MBT) (BRUMHARD, 1991; IVA, 1990).*

	<sup>14</sup> C]Methabenzthiazuron	
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	1-Benzothiazol-2-yl-1,3-dimethylharnstoff	
CAS-Nummer	18691-97-9	
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	
Molekulargewicht	221,3 g mol <sup>-1</sup>	
Schmelzpunkt	120°C	
Dampfdruck (20°C)	5,9·10 <sup>-8</sup> Pa	
Löslichkeit (Wasser, 20°C)	0,059 g l <sup>-1</sup>	
log K <sub>OW</sub>	2,64	
sonstige Eigenschaften	kristallin bei 20°C; farb- und geruchlos	
Toxizität	LD <sub>50</sub> Ratte, oral: > 2500 mg kg <sup>-1</sup>	
spez. Aktivität	0,436 MBq/mg Wirkstoff	



MBT metabolisiert in starker Abhängigkeit von Bodenfeuchte und -temperatur mit DT<sub>50</sub>-Werten zwischen 30 und 420 Tagen zum Hauptmetabolit Desmethyl-Methabenzthiazuron (MITTELSTAEDT ET AL., 1977; PRINTZ, 1995). Es wurde als stärker sorbierende Testsubstanz (KERPEN & SCHLESER, 1977) in den Bodensäulenversuchen eingesetzt sowie auf die Lysimeter des Infiltrationsversuches ursprünglich von PRINTZ (1995) appliziert. Das verwendete [<sup>14</sup>C]Methabenzthiazuron ist, wie auch das [<sup>14</sup>C]Benazolin-Ethyl (Tab. 6), im Phenylring uniform markiert (Tab. 7). Eine ausführliche Darstellung des Wirkstoffes findet sich bei BRUMHARD (1991), wobei wesentliche physikochemische Daten Tab. 7 zu entnehmen sind.

### 3.3.3 Farbstoff Brilliant Blau

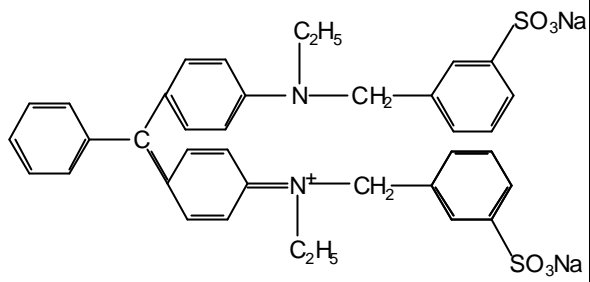
In den Infiltrationsversuchen wurde zum Identifizieren PRÄFERENTIELLER FLIEßWEGE der anionische Farbstoff Brilliant Blau mit der internationalen Color-Index-Nummer **42090** eingesetzt. Es handelt sich um einen Farbstoff zur Verwendung in Lebensmitteln, der unter den Synonymen Brilliant Blue FCF, Vitasyn-Blau AE 85, C.I. Food Blue 2 und Acid Blue 9 vertrieben wird. Nach dem Zertifikat der Firma Cassella AG, Frankfurt, entspricht die verwendete Charge „Vitasyn-Blau AE 85 (FD&C Blue No.1), Lot. 092823“ den von der amerikanischen „Food Development Administration“ geforderten Reinheitskriterien (FDA, 1993). Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften sind in Tab. 8 wiedergegeben. Weitere Angaben finden sich bei FLURY ET AL (1994) sowie im internationalen COLOUR INDEX (1971).

Der eigentliche Farbstoffgehalt der verwendeten Brilliant Blau Charge liegt über 85%. Die überwiegend anorganischen Verunreinigungen betragen, bezogen auf den Farbstoffgehalt, nicht mehr als 15% in Summe (einschließlich der Chloride und Sulfate), berechnet auf das Na-Salz. Zur Kontrolle durchgeführte Messungen bzgl. der Anionengehalte in Brilliant Blau bestätigen diese Herstellerangabe. Die gemessenen Chlorid-Werte liegen bei 10%, schwanken aber innerhalb der Charge relativ stark, so daß eine zuverlässige Konzentrationsangabe in kleinen BB-Teilungen

ohne Einzelbestimmung nicht exakt möglich ist. Aus diesem Grund wurden die Chlorid-Gehalte der Applikationslösungen, wenn erforderlich, einzeln überprüft.

**Tab. 8:** *Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften des Farbstoffs Brilliant Blau (BB) (COLOUR INDEX, 1971).*

Brilliant Blue FCF / Vitasyn-Blau AE 85 / C.I. Food Blue 2 / Acid Blue 9	
CI-Nummer	42090
Summenformel	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$
Molekulargewicht	$792,9 \text{ g mol}^{-1}$
Löslichkeit (Wasser, 20°C)	$45 \text{ g l}^{-1}$
$K_{OW}$	$< 1,0 \cdot 10^{-4}$
pH (bei $5 \text{ g l}^{-1}$ )	5,3
sonstige Eigenschaften	bei 20°C amorphes, blaues Pulver, geruchlos
Toxizität	$LD_{50}$ Ratte: $> 5000 \text{ mg kg}^{-1}$



Der Farbstoff Brillant Blau wurde in den Infiltrationsversuchen eingesetzt, da er nach dem Stand der Literatur für eine Identifizierung und Visualisierung heterogener Fließmuster für viele Bodentypen ein Optimum zwischen Sorptions- und Verlagerungsneigung zeigt (FLURY & FLÜHLER, 1995) und in den letzten Jahren in etlichen Studien erfolgreich eingesetzt worden ist (ANDREINI & STEENHUIS, 1990; BOLL ET AL., 1992; FLURY ET AL., 1994). Er erfüllt für hohe Mobilität in Böden (COREY, 1968) die drei Voraussetzungen: sehr hohe Wasserlöslichkeit, kleiner Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{OW}$  und negative Ladung. Vergleichend durchgeführte Vorversuche bestätigten insbesondere die gute Verwendbarkeit in der eingesetzten Jülicher Parabraunerde. Methyleneblau ist in Folge stärkerer Sorption an der Bodenmatrix ungünstiger und wird nur in geringere Tiefen eingewaschen.

### 3.3.4 Wassertracer

Als Wassertracer wurden in den verschiedenen Versuchen Bromid und  $D_2O$  eingesetzt. Ziel war es, die Verlagerung und Versickerung der applizierten reaktiven organischen Verbindungen durch die gleichzeitige Applikation chemisch inerte, bilanzierbarer und mit der Bodenmatrix nicht wechselwirkender Tracer zu verfolgen. Hierfür kommen Bromid und Chlorid als ideale konservative Wassertracer in Frage (FLURY, 1993; FLÜHLER ET AL., 1985; WESSOLEK, 1994) sowie schweres Wasser als optimaler, natürlicher Tracer für Wasser (FÖRSTEL, 1996).

Chlorid ist nur eingeschränkt nutzbar, da es in der landwirtschaftlichen Nutzung üblichen Düngung häufig als Anion der Mineraldünger enthalten ist. Die Untergrundkonzentration des Bodens nimmt so hohe Werte an, daß keine exakten Durchbruchkurven ermittelt werden können. Für die Parabraunerde wurden Chlorid-Gehalte bis zu 21 mg/kg Trockenboden ermittelt. Der natürliche Bromid-Gehalt in grundwasserfernen Böden ist deutlich geringer und liegt bei der Parabraunerde im gesamten Profil bis in 1,10 m Tiefe unter 2 mg/kg. Die in der Literatur häufig angeführte akute Toxizität von Bromid liegt mit einem  $LD_{50}$ -Wert von über 2700 mg/kg bei Ratten (SMITH & HAMBOURGER, 1935) zwar doppelt so hoch wie die des Lebensmittelfarbstoffes BB, ist aber als unbedenklich anzusehen (FLURY & PAPRITZ, 1993).

Als einzige störende Wechselwirkung zwischen Bromid und der Bodenmatrix ist ein möglicher Anionenausschlußeffekt infolge der negativen Oberflächenladung der Partikel natürlicher Böden zu beachten (JAMES & RUBIN, 1986; SCHEFFER ET AL., 1998). Der Effekt ist aber relativ schwach und bewirkt durch eine Reduzierung des für die Anionen aktiven Porenvolumens, insbesondere im Bereich der Mikroporen, eine symmetrische Verschiebung des Massendurchbruches zu geringeren Zeiten, bzw. perkolierten Volumina. Deuterium-Wasser zeigt diese Effekte nicht, allerdings müssen hier Isotopenaustauscheffekte beachtet werden, die das Aufstellen exakter Massebilanzen erschweren (HOLDEN ET AL., 1995). Eine genaue quantitative Abschätzung der wirksamen Austauschereffekte und ihrer Abhängigkeiten ist nach dem gegenwärtigen Stand der Literatur für langfristige Tracerversuche unter instationären Freilandbedingungen in dieser Parabraunerde nicht möglich. Ein systematischer Vergleich mit dem konservativen Tracer Bromid steht unter solchen Bedingungen noch aus.

### 3.4 Durchführung der Lysimeter-Verlagerungsstudie

Die Tab. 9 gibt eine Übersicht des Studienverlaufes und wesentlicher Bearbeitungsmaßnahmen.

*Tab. 9: Übersicht der Lysimeterhistorie, des Studienverlaufes und getroffener pflanzen- und ackerbaulicher Maßnahmen (BURAUEL ET AL., 1995).*

Datum	Art der Maßnahme
02.04.1993	Entnahme der Gley-Pseudogley-Bodenmonolithe vom Feldstandort
11.05.1993	Lysimeter 30 cm tief umgegraben; Grunddüngung (Thomaskali 1200 kg/ha, KAS 250 kg/ha)
05/93-09/93	Equilibrierungsphase unter Maiskultur (Sorte Blizzard)
10/93	Einbau der Meßeinrichtungen in die Bodenmonolithen; Entfernung von Unkraut, Moos und groben Pflanzenresten; Lysimeter 30 cm tief umgegraben und Bodenoberfläche eingeebnet
01.02.1994	Wirkstoffapplikation: Atrazin 4,8 kg/ha und [ <sup>14</sup> C]Benazolin-Ethyl 1 kg/ha appl. spez. Aktivität 1,219 MBq/mg Benazolin-Ethyl
02.02.1994	Tracerapplikation (Mengen je m <sup>2</sup> ): 100 ml D <sub>2</sub> O, 100 g KBr und 5 g Methylenblau
02/94-05/95	Lysimeter unter natürlichen Außenbedingungen ohne Pflanzenbewuchs und ohne Bodenbearbeitung; aufkommendes Unkraut wird durch Rückschnitt entfernt
05/94-06/94	Zusatzbewässerung von 90,6 mm
03/94-03/95	Bodenbeprobung bis in 30 cm Tiefe an 7 Terminen
30.03.1995	Eisensulfat gegen Mooswachstum (500 kg/ha)
16.05.1995	Aussaat der Maiskultur (Sorte Blizzard, 14 Pflanzen je m <sup>2</sup> )
09.10.1995	Ernte der gesamten oberirdische Pflanzenmasse (im Mittel 1,6 kg TM je m <sup>2</sup> )
25.03.1996	Start der Beregnungsphase mit 5,5 mm/d
20.11.1996	vollständiger Bromid-Durchbruch Versuchsende nach 34 Monaten



Die Lysimeterstudie wurde in Anlehnung an die BBA-Zulassungsrichtlinie (BBA, 1990) für Fragestellungen zum Versickerungsverhalten von PSM in Böden unter Freilandbedingungen durchgeführt. Hier liegt der Fokus nicht auf der Gewinnung von Zulassungsdaten, sondern auf einer systematischen Untersuchung der in solchen Studien typischerweise wirksamen Verlagerungsprozesse. Die Arbeiten sind Teil eines EU-geförderten Projektes (VEREECKEN ET AL., 1995; 1996). Die Tab. 9 gibt eine Übersicht des Studienverlaufes und wesentlicher Bearbeitungsmaßnahmen.

### 3.4.1 Erfassung der Boden- und Klimadaten

Zur Erfassung der relevanten Bodendaten wurden im Oktober 1993 in jeweils einem Lysimeter eines Bodentyps die vorgesehenen Einbauten vorgenommen (s. Kap. 3.2.3, S. 27). Das jeweils andere Lysimeter verblieb ohne Einbauten und wurde im Studienverlauf zur Bodenbeprobung herangezogen. Die anfallenden Meßdaten der Tensiometer und Temperatursensoren wurden zusammen mit Klimadaten am Standort der Lysimeteranlage kontinuierlich und automatisch aufgezeichnet. Hierzu wurde eine PC-gesteuertes Datenerfassungssystem PCI-20000 der Firma Intelligent Instrumentation GmbH, Leinfelden-Echterdingen, eingesetzt (PRINTZ, 1995). Tensiometer befanden sich in den Tiefen 10, 20, 30 und 40 cm, Temperaturfühler in 5, 10, 20, 30 und 60 cm sowie im Perkolat. Als relevante Klimaparameter wurden Lufttemperatur mit einer Meßgenauigkeit von  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , Windgeschwindigkeit in 2 m Höhe, rel. Luftfeuchte und integrale solare Einstrahlungsintensität mit einer Genauigkeit von  $\pm 3\%$  sowie die tägliche Niederschlagsmenge mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  mm erfaßt. Alle Meßwerte wurden im Abstand von 30 s bestimmt und je 120 Werte zu einem Stundenmittelwert verrechnet, auf dem alle weiteren Rechnungen beruhen. Die Bodenfeuchtemessungen wurden mit TDR und Neutronensonde für die sechs Tiefen 0-16, 30, 45, 65, 80 und 105 cm in Abhängigkeit der Klimabedingungen diskontinuierlich in einem Abstand von 2 bis max. 7 Tagen manuell erhoben.

Ergänzend wurde auf Daten der meteorologischen Station des Forschungszentrums Jülich zurückgegriffen. Über einen Zeitraum von 28 Jahren wurden am Versuchsstandort langjährige Klimamittelwerte gewonnen (BERGS ET AL., 1986). Die Jahresmittel betragen für den Niederschlag 695,4 mm, die Lufttemperatur  $9,5^\circ\text{C}$  und die rel. Luftfeuchte 79%. Das Jahrestemperaturmaximum liegt im Juli, das entsprechende Minimum im Januar.

### 3.4.2 Zusatzberechnung und Tracernachapplikation

Eine Randbedingung der innerhalb des EU-Projektes durchgeführten Lysimeterversuche war die Realisierung hoher, aber trotzdem natürlicher Bodenfeuchten. Grund hierfür war der Wunsch, die Entstehung artifizierlicher Schrumpfrisse als direkte Quelle eines Makroporenfluß während der ersten Sommertrockenheit bewußt zu unterdrücken und so eine bessere Modellierbarkeit der Stoffversickerung zu erzielen. Aus diesem Grund fand im ersten Halbjahr der Studie in Abhängigkeit von den beobachteten Klimabedingungen eine maßvolle Zusatzberechnung statt.

Aufgrund theoretischer Überlegungen und der aktuellen Literatur sind für die effektiv wirksamen Transportparameter deutliche Unterschiede zwischen stationären und transienten Flußexperi-

menten zu erwarten (s. Kap. 2). Deshalb wurde nach dem Abschluß der 3-jährigen Lysimeter-Verlagerungsstudie und der vollständigen Erfassung der ersten Bromid-BTC's eine zweite Tracerapplikation auf den wieder unbewachsenen Monolithen durchgeführt. Ziel war es, einen möglichst stationären Gleichgewichtsfluß im Lysimeter einzustellen. Dazu wurde im Gegensatz zum ersten Versuch unter natürlichen Klimabedingungen auf eine stärkere künstliche Beregnung mit Leitungswasser zurückgegriffen. Die Beregnungsmenge von 7,5 mm/d wurde in drei Gaben von je 2,5 mm, gleichförmig über den Tag verteilt, appliziert, wodurch die Ausbildung eines quasi-stationären Zustandes gewährleistet war. Die Beregnungsintensität entspricht dem Vierfachen des natürlichen Niederschlages. Am 21.11.1996 wurden auf jedes Lysimeter 1000 mMol Bromid ( $\text{CaBr}_2$ ), als Wassertracer, gelöst im Beregnungswasser, ausgebracht. Nach einer Versickerungsdauer von 15 Monaten mit einer totalen Beregnungsmenge von 3540 mm wurde die Messung am 18.02.1998 abgebrochen. Bezogen auf das natürliche Niederschlagsmittel von 695 mm, entspricht der Beregnungszeitraum einer Versuchsdauer von 5 Jahren.

### 3.4.3 Historie und Ausgangszustand der Lysimeter

Für die Untersuchungen wurden jeweils zwei ungestörte Bodenmonolithe der Parabraunerde (MER) und des Gley-Pseudogleyes (KRA) verwendet. Die mit der Parabraunerde gefüllten

*Tab. 10: Verwendete Lysimeterbezeichnungen der Verlagerungsstudie.*

Kürzel	Lysimeterbeschreibung
L220 MER	Parabraunerde
L223 MER	Parabraunerde mit Einbauten
L224 KRA	Gley-Pseudogley
L225 KRA	Gley-Pseudogley mit Einbauten

Lysimeter wurden etwa drei Jahre vor Versuchsbeginn gewonnen und seitdem nach Guter Landwirtschaftlicher Praxis parallel zum Feldstandort bewirtschaftet. Die Lysimeter des Gley-Pseudogleyes wurden im April 1993 vom Feld entnommen. Die Tab. 10 gibt die in diesem Bericht verwendeten Kürzel und Bezeichnungen der einzelnen Lysimeter wieder.

Bedingt durch den natürlichen Niederschlag in den Monaten vor der Applikation, konnte sich in den unbewachsenen Monolithen eine relativ hohe Bodenfeuchte von im Mittel 35,6% einstellen (Tab. 11). Zum Zeitpunkt der Applikation lagen die gemessenen Werte der Bodenfeuchteprofile im Bereich der sich unter natürlichen Freilandbedingungen einstellenden maximalen Feldkapazität von ca. 38%. Auffällig ist in Tab. 11 die bei der Parabraunerde beobachtete Stau-nässe in einer Tiefe von 105 cm. Im Fall des Gley-Pseudogleyes wird diese Stauschicht infolge hängender

*Tab. 11: Initialer Bodenfeuchteverlauf der vier Lysimeter zum Zeitpunkt der Applikation von Wirkstoffen und Wassertracern sowie der errechnete Gesamtwassergehalt (GWG) der Monolithe.*

Bodentiefe [cm]	Bodenfeuchte [Vol.%]	
	Parabraunerde	Gley-Pseudogley
0-16	30,0	30,6
30	36,9	37,0
45	35,4	36,2
65	34,2	36,7
80	37,9	36,8
105	39,3	30,7
GWG [mm]	392	382

Menisken von den separat angebrachten Drainagewannen verhindert. Im Gegensatz zu den Bodenmonolithen der Parabraunerde stehen die des Gley-Pseudogleyes nicht auf einfachen Siebplatten sondern auf speziellen Drainagewannen, welche mit einer 8 cm mächtigen Abfolge unterschiedlicher Sortierung aus Kies und Sand gefüllt sind. Ziel dieser Versuchsanordnung war es zu testen, inwieweit die einfach zu realisierende bauliche Ergänzung die für frei dränierende Lysimeter typische Stauschicht an der Unterkante des Monolithen verhindern kann. Eine Diskussion dieser Lysimetermodifikation findet sich bei THURMAN ET AL., 1998.

#### 3.4.4 Pflanzen- und ackerbauliche Maßnahmen

Beide Böden erhielten am 11.05.93 eine Grunddüngung, bestehend aus 1200 kg/ha Thomaskali und 250 kg/ha Kalkammoniumsalpeter (KAS). Nach der Equilibrierungsphase von Mai bis September 1993 unter Maiskultur wurden die Lysimeter im Oktober umgegraben, wobei Unkraut, Moos und grobe Pflanzenreste entfernt und die Bodenoberfläche leicht eingeebnet wurde, um störende grobe Struktur- und Niveauunebenheiten der Applikations-Zielfläche zu beseitigen. Danach und während der ersten 15-monatigen Phase der Studie verblieben die Lysimeter ohne Kultur, aufkommendes Unkraut wurde durch Rückschnitt entfernt und es fand keine Bodenbearbeitung statt (Tab. 9). Starkes Mooswachstum wurde am 30.03.95 erfolgreich mit 500 kg/ha Eisensulfat behandelt. Am 16.05.95 erfolgte die Aussaat der Maiskultur (Sorte Blizzard) mit 14 Pflanzen je m<sup>2</sup> und am 09.10.95 die Ernte der gesamten oberirdischen Pflanzenmasse mit im Mittel 1,6 kg TM je m<sup>2</sup>. Die Wurzelmasse verblieb, wie gewachsen, im Boden; es erfolgte bis zum Studienende keine Bodenbearbeitung und die Böden blieben ohne Nachfolgekultur.

#### 3.4.5 Applikation der Testsubstanzen

Am 01.02.94 wurden auf die Lysimeter die Wirkstoffe Atrazin mit 4,8 kg/ha und <sup>14</sup>C-markiertes Benazolin-Ethyl mit 1 kg/ha appliziert. Tab. 12 gibt eine Übersicht der auf der Zieloberfläche realisierten tatsächlichen Aufwandmengen, die sich nach Dekontamination der Arbeitsgeräte und Bestimmung der Applikationsverluste ergaben.

*Tab. 12: Applikationsbilanz nach Spritzung von [<sup>14</sup>C]Benazolin-Ethyl am 01.02.94 mit einer Bruttoapplikationsmenge von 112,0 MBq bzw. 91,9 mg WÄ je 1m<sup>2</sup>-Lysimeter (Wirkstoffmenge in WÄ, da der Wirkstoffgehalt der <sup>14</sup>C-markierten Charge nur über die spezifische Aktivität bestimmt werden konnte).*

Lysimeter	Applizierte Aufwandmengen [MBq]	Applizierte Aufwandmengen [mg WÄ]	Applikationsverlust [%]
L220 MER	101,57	83,32	9,3
L223 MER	100,96	82,82	9,9
L224 KRA	91,72	75,24	18,1
L225 KRA	93,39	76,61	16,6

Das vom Hersteller gelieferte <sup>14</sup>C-markierte Benazolin-Ethyl mit einer spezifischen Radioaktivität von 5,96 MBq/mg Wirkstoff wurde mit unmarkiertem Wirkstoff auf 1,219 MBq/mg verblendet, so

daß zur Erzielung praxisrelevanter Aufwandmengen je Lysimeter 112,0 MBq bzw. 91,9 mg WÄ, gelöst in 80 ml Wasser, mit einer Handspritze ausgebracht wurden. Eine Abdrift während der Handapplikation konnte durch aufgebaute Abschirmungen weitestgehend vermieden werden.

Etwa 24 Stunden nach der Wirkstoffausbringung erfolgte die Applikation der Wassertracer. Es wurden je Lysimeter 1l Wasser mit 100 ml D<sub>2</sub>O (95% Anreicherung), 100 g KBr und 5 g Methylenblau manuell ausgebracht. Die Applikationsgefäße wurden gereinigt und die Lysimeter mit der 1 l Spüllösung 2 h nach der Tracerapplikation nachbewässert. Hierdurch resultierte ein etwas tieferes Einwaschen der Tracer, welches für die Verwendung des deuterierten Wassers wichtig ist, da sonst die Verdunstung des Deuterium-Wassers und ein Isotopenaustausch mit der Luftfeuchtigkeit zu einem zu großen, nicht bilanzierbaren Verlust führen kann (FÖRSTEL, 1996).

### 3.4.6 Probennahme und Probenaufbereitung

Zur Beurteilung der zeitlichen Tiefenverlagerung wurde je ein Lysimeter eines Bodentyps an sieben Terminen bis in 30 cm Tiefe beprobt. Hierzu wurden mit einem Hülsen-Handbohrer der Firma Hug, Luzern, Bodenkerne mit 3,5 cm Durchmesser jeweils an fünf randomisierten Stellen in PVC-Hülsen gestochen. Für die Analyse wurde die einzelnen Proben für jede zu untersuchende Schicht vereinigt. Die Gehalte der Testsubstanzen wurden durch eine gestaffelte Desorption, zuerst 24 h mit 10 mMol CaCl<sub>2</sub>-Lösung, dann 1 h mit Aceton und zuletzt 1 h mit Ethylacetat, bei einem Boden-Lösungsmittel-Verhältnis von 1:2 als auch durch Veraschung analysiert (BURAUEL ET AL., 1995). Eine Abschlußbeprobung, d.h. eine genaue schichtweise Bodenbeprobung am Studienende, fand nicht statt, da der Bromid-Durchbruch vollständig erfaßt werden und eine nachfolgende weitere Tracerapplikation unter definierten, quasi-stationären Flußbedingungen durchgeführt werden sollte.

Die Sickerwässer wurden, wenn angefallen, regelmäßig in wöchentlichen Abständen gewonnen und bis zum Vermessen bei -18°C eingefroren, bzw. kurzfristig bei 4°C gelagert. Mittels LSC wurde die Radioaktivität, mit HPLC-IC die Anionenkonzentrationen, mit MS die Deuterium-Gehalte sowie mit Radio-DC für die erste Sickerperiode der Anteil unveränderten Wirkstoffs bestimmt. Für eine Erstellung vollständiger Stoffbilanzen und eine Erfassung der Tracer- und Wirkstoffaufnahme durch den Mais wurden Proben des geernteten Pflanzenmaterials, getrennt nach den Fraktionen Kolben, Stengel und Blätter, zur Analyse verascht bzw. mit Aquabidest extrahiert (s. Kap. 3.7.2, S.41).

## 3.5 Infiltrationsversuche zur Charakterisierung präferentieller Fließpfade

Aufgrund von Resultaten durchgeführter Lysimeterversuche (PRINTZ, 1995; PÜTZ, 1993) wird in der strukturierten Parabraunerde ein **PRÄFERENTIELLES FLIEßREGIME** postuliert. Zur Identifizierung bevorzugter Fließwege und Charakterisierung der kurzfristigen Flußdynamik wurden Farbstoff-infiltrationsversuche am Feldstandort Merzenhausen und parallel in Lysimetern durchgeführt.

### 3.5.1 Handapplikation auf Lysimeter

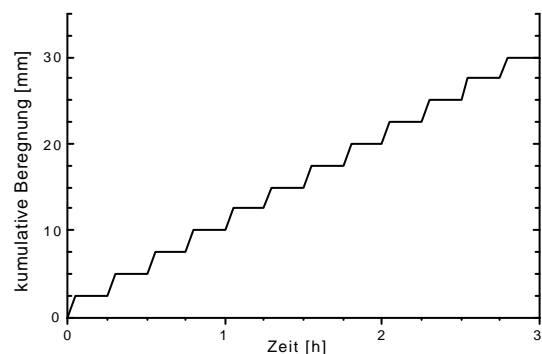
Im April 1995 wurden auf zwei zusätzliche Parabraunerde-Lysimeter (Bezeichnung: L221 & L222) aus der Dissertation PRINTZ (1995) Infiltrationsversuche bei manueller Tracerapplikation gestartet. Eine drittes Lysimeter (L226) gleicher Historie diente der Messung der Bodenfeuchte mittels TDR und NS. Die Monolithe wurden seit 1988 nach Guter Landwirtschaftlicher Praxis parallel zum Feldstandort Merzenhausen bearbeitet. Die Lysimeter standen auf Siebplatten und blieben nach erfolgter Ernte der Wintergerste im Oktober 1994 ohne Kultur. Im November 1994 wurden Moos und Unkräuter entfernt und es fand eine leichte, oberflächliche, etwa 5 cm Tiefe Bodenbearbeitung statt.

Tab. 13 gibt den Verlauf der initialen Bodenfeuchte sowie den als Summe der einzelnen Meßschichten errechneten Gesamtwassergehalt des Bodenmonolithen bzw. im Bodenkörper bis in 1,10 m Tiefe wieder. Infolge des natürliche Niederschlags (Abb. 19, S. 57) resultierte in den unbewachsenen Bodenkörpern eine relativ hohe volumetrische Bodenfeuchte.

*Tab. 13: Initialer Bodenfeuchteverlauf der Lysimeter und der Feldplots vor der Tracerapplikation und errechneter Gesamtwassergehalt (GWG) im Bodenkörper bis in 1,10 m Tiefe.*

Bodentiefe [cm]	Bodenfeuchte [Vol.%]			
	21.02.1995	Lysimeter L226 09.05.1995	04.07.1995	Feldplots 07.07.1995
0-16	22,8	23,8	15,3	13,2
22	24,3	24,5	23,8	19,8
27	30,2	29,2	28,3	21,3
37	33,1	31,8	34,0	22,4
57	32,3	32,8	33,5	24,3
72	33,1	34,0	34,7	27,9
87	38,0	38,3	39,2	29,6
GWG [mm]	351	354	345	261

Appliziert wurde in Form einer quasi-kontinuierlichen Beregnung von 30 mm Applikationslösung in 3 h. Die Beregnungsmenge wurde im Abstand von 15 Minuten in Einzelgaben von 2,5 mm mit einer Gießkanne möglichst gleichmäßig über die 1 m<sup>2</sup> Fläche ausgebracht (Abb. 6). Die hydraulische Leitfähigkeit der Parabraunerde wurde so nicht überschritten, und es trat keine Überstauung der Bodenoberfläche auf. Als Tracer waren im Beregnungswasser 150 g CaCl<sub>2</sub> und 300 g Brilliant Blau enthalten. Etwa drei Stunden vor dieser Beregnung fand eine Pulsapplikation von 100 g CaBr<sub>2</sub> und 500 ml D<sub>2</sub>O (95% Anreicherung) in insgesamt 2 l Wasser statt. Die Sickerwasserspenden



*Abb. 6: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Beregnung bei quasi-kontinuierlicher Handapplikation.*

wurde über 10 Tage regelmäßig erfaßt und dann mit der Bodenbeprobung begonnen.

### 3.5.2 Spritzapplikation auf Feldplots und Lysimeter

In einem zweiten Infiltrationsexperiment wurde im Juli 1995 die Handapplikation durch eine automatisierte Sprinklerapplikation ersetzt. Die eingesetzte Applikationsspritze wurde in der Fachgruppe Bodenphysik der ETH Zürich entwickelt. Sie ist praxiserprobt und bietet insbesondere den Vorteil der sehr gleichmäßigen, kontinuierlichen Beregnung bei einer variabel vorgebbaren Bewässerungsintensität. Da die Beregnungsintensität bei kontinuierlichem Betrieb bei 100 mm/h liegt, muß für die Simulation von natürlichen Niederschlägen intermittierend gespritzt werden. Für die Applikation ergibt sich so ein zur Abb. 6 analoger Verlauf der kumulativen Beregnung. Der Variationskoeffizient der Flächenbelegungsichte beträgt, bezogen auf 100 cm<sup>2</sup> Flächen, je nach Geräteeinstellung zwischen 5% und 9% (FLURY ET AL., 1994).

Appliziert wurde eine zum Versuch im April 1995 analoge Tracerlösung mit einer Rate von 30 mm in 3 h auf zwei quadratische ca. 2,2 m<sup>2</sup> große Flächen am Standort Merzenhausen sowie das Lysimeter L226. Etwa 3 Monate vor der Applikation wurde der Weizenbestand auf den beiden nebeneinander liegenden Flächen entfernt und die beiden Plots (bezeichnet als A und B) seitlich mit jeweils einem Führungsrohr für die Neutronensonde bestückt. Infolge des späteren Applikationstermines und des Weizenbestandes auf dem Flurstück zeigten die Böden am Feldstandort eine deutlich geringere initiale Bodenfeuchte als in den Lysimetern des ersten Versuchs (Tab. 13). Der im Bodenprofil des Feldstandortes bis in 1,10 m Tiefe gespeicherte Gesamtwassergehalt GWG von 261 mm war im Vergleich zum unbewachsenen Lysimeter L226 mit einem Bodenvorrat von 345 mm um 24% reduziert. Im Vergleich zum ersten Infiltrationsversuch war im L226 infolge sommerlicher Evaporation die Feuchte in der obersten 20 cm tiefen Bodenschicht auf 15,3 Vol.% vermindert. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung findet sich in der Diplomarbeit WALDISPÜHL (1996).

### 3.5.3 Bodenbeprobung und Fotografische Erfassung

Der Boden der Lysimeter nach Handapplikation wurde schichtweise abgetragen. Die Dicke der horizontalen Schichten variierte zwischen 5 cm und 20 cm in Abhängigkeit von der Tiefe und der weiteren Probennahme. Die gesamte Bodenmenge einer Schicht wurde in einem Gewächshaus schrittweise getrocknet und in einem Zementmischer homogenisiert. Des weiteren wurden aus verschiedenen Bodenschichten für chemische Analysen und bodenphysikalische Messungen lokale Bodenproben (3,5 cm Durchmesser, 2 cm Mächtigkeit) sowie ungestörte Bodenzylinder (8 cm Durchmesser, 6 cm Mächtigkeit) für hydraulische Messungen randomisiert sowie gezielt anhand des Färbemusters gewonnen. Die Böden der Spritzapplikation wurden im Gegensatz dazu vertikal aufgegraben und in einem starren Raster von 10 cm x 10 cm für drei exemplarische Profilwände beprobt. Die Infiltrationsmuster beider Versuche wurden auf einen Diafilm Ektachrome 100 für Tageslicht, ISO 100/21° der Firma Kodak AG, Stuttgart aufgenommen und zur weiteren Auswertung auf KODAK Photo CD Master Disk gebrannt. Für die Aufnahmen wurde eine Nikon F4 mit Weitwinkelobjektiv (25/75 mm) eingesetzt, wobei störender Schattenwurf vermieden und die integrale Belichtung mit einem elektronischen Blitz eingestellt wurde. Die bildanalytische

Auswertung geschah an einem PC unter Verwendung der Software PHOTOSHOP 4.0 der Firma Adobe Systems Inc. USA und selbst programmierter MATHCAD-Programme. Eine grundlegende Darstellung bildanalytischer Methoden finden sich bei WALDISPÜHL (1996).

### 3.6 Bodensäulenversuche

Mit dem Ziel, die Aussagemöglichkeiten und Übertragbarkeit von Bodensäulenversuchen sowie Fragen des Skalentransfers zu untersuchen, wurden zusätzlich Transportversuche mit ungestörten Bodensäulen durchgeführt.

#### 3.6.1 Ausgangs- und Versuchsbedingungen

Im Dezember 1994 wurden vom  $A_p$ -Horizont am Standort Merzenhausen ungestörte Bodenkerne der Parabraunerde mit einer hydraulischen Stechapparatur gewonnen. Die Edelstahlzylinder mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Länge von 40 cm wurden hierzu vorsichtig und stetig langsam in den Boden gepreßt. Bis auf eine leichte Bodenverdichtung von ca. 1 cm blieb in den Kernen so die natürliche Bodenstruktur erhalten. Im Boden des  $A_p$ -Horizontes fanden sich Reste der Vorfrucht Kartoffel (überwiegend Wurzelmasse aber auch vereinzelte Knollen), welche im Herbst zuvor geerntet worden war. Die Bodensäulen wurden in einem Gewächshaus oberirdisch aufgestellt und bis April 1995 mit simulierter natürlicher Niederschlagsintensität equilibriert. Mittels eines leichten, kontinuierlich anliegenden Unterdrucks von 40 mbar wurde Sickerwasser am unteren Säulenende gewonnen. Der Unterdruck diente zur Simulation der Situation der Bodenkerne im ungestörten Feldprofil. Das maximal nutzbare Porenvolumen der Säulen beträgt, berechnet anhand der maximalen Wasserhaltekapazität von 41%, etwa 5,1 l.

Bewässert wurde mit Regenwasser, das in der Zeit von Januar bis März 1995 in einem Tank gesammelt wurde. Es hatte einen pH-Wert von 7,1 sowie einen geringen Chlorid-Gehalt von 0,07 mMol/l. Jede Säule erhielt von April bis Oktober einmal je Woche eine Gabe von 1050 ml, entsprechend einer Beregnung von 33 mm und, bezogen auf das langjährige Mittel, etwa dem doppelten des natürlichen Niederschlags. Um eine zu starke Bodenverschlammung und vor allem eine Überstauung des Bodens zu vermeiden, wurde eine spezielle Tröpfchenbewässerungsapparatur verwendet (ADERHOLD & NORDMEYER, 1993b). Über ein Feld von 100 feinen Injektionsnadeln konnte die Wassermenge so, räumlich fein verteilt, über einen Zeitraum von etwa 3h ausgebracht werden. Zur Simulation einer Trockenperiode wurde die Beregnung in den Monaten Juli/August unterbrochen.

Wenige Tage vor der Applikation wurde in einige der Bodensäulen jeweils 28,3 g Haferstroh intensiv in die oberen 5 cm eingearbeitet. Das in Stücke kleiner als 10 mm zerhackte Stroh hatte einen organischen Kohlenstoffgehalt von 40%. Die eingearbeitete Strohmenge entsprach einer Gabe von 9 t/ha. Dies liegt in der Größenordnung, in der in der landwirtschaftlichen Praxis oft Erntereste in die Ackerkrume eingearbeitet werden (RUHR-STICKSTOFF AG, 1988).

### 3.6.2 Applikation und Beprobung

Zur Untersuchung der Wasserbewegung wurden auf jede Säule als Tracer je 3 g  $\text{CaBr}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  sowie 10 g Brilliant Blau, gelöst in einer Beregnungsgabe von 1050 ml Wasser, appliziert. Als stärker sorbierende Testsubstanz wurde  $^{14}\text{C}$ -markiertes Methabenzthiazuron (MBT) mit einer Airbrush-Pistole zwei Tage vor Tracerapplikation gleichmäßig ausgebracht, wobei eine praxisgerechte Aufwandmenge von 2,8 kg/ha gewählt wurde. Je Säule wurden 3,837 MBq des Wirkstoffes mit einer spez. Aktivität von 436 kBq/mg ausgebracht. Die Wirkstoffverlagerung wurde anhand der  $^{14}\text{CO}_2$ -freien Radioaktivitätswerte bilanziert. Wassertracer und Wirkstoff wurden kombiniert, allerdings Farbstoff und Wirkstoff aus analytischen Gründen nicht zusammen in einer Säule eingesetzt.

Beprobt und analysiert wurden regelmäßig die anfallenden Sickerwässer, wobei eine mittlere Chlorid-Untergrundkonzentration von 1,0 mMol/l vor Applikation eine belastbare Auswertung der Chlorid-Verlagerung erschwerte. Am Versuchsende wurde der Boden einzelner Säulen in Schichten von 5 cm Dicke abgetragen und bei BB-Infiltration die Schnittflächen jeweils fotografiert. Zur Beurteilung der Tracerverlagerung wurden die Bodenproben chemisch analysiert.

## 3.7 Analytische Methoden und Randbedingungen

### 3.7.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Für eine belastbare Beschreibung des Umweltverhaltens der untersuchten Substanzen sind die analytischen Randbedingungen und Meßgrenzen zu beachten. Mit abnehmendem Gehalt eines Bestandteils in einer Analysenprobe wird es aufgrund des steigenden Einflusses zufälliger Abweichungen immer schwieriger, eine angestrebte relative Präzision zu erhalten. Insbesondere sollen nicht Laborstandards, sondern reale Umwelt- und Analysenproben mit Verunreinigungen und oft störender Matrix bzgl. einzelner Substanzen quantitativ charakterisiert werden. Es ist hierzu zwischen der Nachweisgrenze (NG), bei der das Vorhandensein eines Stoffes noch feststellbar ist, und der Bestimmungsgrenze (BG), bis zu der ein Stoffgehalt im Rahmen der Fehlerschranken quantifizierbar ist, zu unterscheiden.

Die Arbeitsgruppe „Analytik“ der Senatskommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschuttmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft stellte 1991 ein Konzept zur Ableitung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach dem Eichkurvenverfahren vor (DFG, 1991). Wesentliches Ziel war es, den schwammigen, aber für Routineanalysen oft verwendeten Begriff von der „Grenze des praktischen Arbeitsbereiches“ (GPA) durch fundierte, aber doch einfach zu erfassende Angaben zu ersetzen. Nach dem DFG-Konzept werden NG und BG auf der Basis der sich aus Kalibrier- und Eichmessungen ergebenden Prognoseintervalle graphisch abgeleitet. In Übereinstimmung mit DIN 32645 (1994), FREHSE & THIER (1991) und VANDECASTEELE & BLOCK (1993) werden neben üblichen statistischen Forderungen, wie eingipfelige Streuung der Meßwerte sowie Normalverteilung und Homogenität der Varianzen, an die BG drei Bedingungen gestellt:



1. BG ist größer als NG und von NG signifikant unterscheidbar.
2. Wiederfindungsrate des Analyseverfahrens im Meßbereich > 70%.
3. Variationskoeffizient (relativer mittlerer Fehler) aus Mehrfachmessungen oberhalb der BG < 20%.

Liegt ein zu bestimmender Gehalt unterhalb der NG der Analysenmethode, so gilt die Substanz als nicht nachweisbar (n.n.) und unterhalb der BG als nicht bestimmbar (n.b.). Alle analytischen Messungen dieser Arbeit erfolgen mit mindestens einer Wiederholung.

### 3.7.2 Aufbereitung von Pflanzen- und Bodenproben

Als Vorbereitung für nachfolgende chemische Analysen und Veraschung wurden die Bodenproben bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, homogenisiert, < 2 mm gesiebt und, wenn erforderlich, mit einer Planetenschnellmühle der Firma Retsch GmbH & Co KG, Haan (Retsch PM4) gemahlen.

Zur Anionen- und Farbstoffbestimmung wurde mit Aquabidest, zur Wirkstoffbestimmung zuerst mit simulierter Bodenlösung (10 mM CaCl<sub>2</sub>) desorbiert. Nach Einstellung der jeweiligen Boden/Wasser-Verhältnisse wurden die Suspensionen 3 bzw. 24 h auf einer Universal Schüttelmaschine Typ SM25 der Firma Edmund Buehler, Bodelshausen, bei 150 UpM geschüttelt. Die Trennung von fester und flüssiger Phase erfolgte durch 60minütige Zentrifugation in einer Beckmann GPKR Zentrifuge mit GH-3.7 Horizontal Rotor der Firma Beckmann Instruments GmbH, Düsseldorf, bei 2000 UpM, d.h. mit etwa 1000 g, bezogen auf den inneren Gefäßboden. Die abdekantierten Überstände wurden filtriert, um störende Schwebstoffe zu entfernen (PORAFILE Celluloseacetat-Membranfiltern CA 0.45 µm der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co KG, Düren).

Das geerntete Pflanzenmaterial wurde bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in Haushaltsmühlen homogenisiert. Um die Zellstrukturen zu zerstören und eine vollständige Bromid-Desorption sicherzustellen, wurde das Probenmaterial zuerst in einem Ultra-Turrax® Typ 18/10 der Firma Janke & Kunkel, IKA-Werk bei 20000 UpM unter Zugabe von Aquabidest 15 min zerkleinert. Die so vorbereiteten Proben wurden für die Desorption im 25-fachen Bidest-Überschuß 15 h auf einer Universal Schüttelmaschine geschüttelt. Anschließend wurden die Suspensionen wie die Bodenproben mit etwa 1000 g 60 min zentrifugiert. Die abdekantierten Überstände waren als Zeichen für die erfolgte Zerstörung der Zellmembranen stark grün gefärbt und wurden ebenfalls, wie oben angeführt filtriert.

### 3.7.3 Radioanalytik

Alle Geräte der Radioanalytik werden nach den Vorgaben der GLP (Good Laboratory Practice) betrieben und unterliegen demnach regelmäßiger Wartung, Kalibrierung und externer Überprüfung. Für die Messungen wurde auf diese Daten sowie die Herstellerangaben zurückgegriffen und keine systematische Gerätekalibrierung zusätzlich durchgeführt. Die verwendeten Geräte sowie die Szintillatorflüssigkeiten stammen von der Firma Canberra-Packard GmbH, Frankfurt a.M..

### 3.7.3.1 LSC

Die Radioaktivität wässriger Proben, Sickerwässer und Perkolate, wird in einem Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (LSC) vom Typ Packard LSC Tri-Carb<sup>®</sup> 2500 TR bestimmt. Hierzu wird ein Probenvolumen von max. 10 ml auf 10 ml mit Aquabidest aufgefüllt und mit 10 ml INSTANT SCINT-GEL PLUS<sup>™</sup> versetzt. Anteile an gelöstem <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> werden bestimmt, indem Proben mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert und anschließend 45 min mit CO<sub>2</sub>-freier Luft ausgestrippt werden. Nach guter Durchmischung der Meßcocktails und einer Verweilzeit von ca. 12 h im Dunkeln bei 4°C zur Abschwächung störender Lumineszenzprozesse werden die Proben im LSC vermessen. Das durch Matrixbestandteile oder Begleitstoffe auslösbare Phänomen des Quenching kann die Ausbeute der Lichtumwandlung reduzieren (GIBSON, 1980). Bei gefärbten Proben wurden deshalb spezielle Quenchkurven ermittelt und verwendet. In der Regel wurden Proben bis zum Erreichen einer statistischen Genauigkeit von 1% vermessen, wobei die Meßzeit auf maximal zwei Stunden begrenzt war. Der Variationskoeffizient der Radioaktivitätsbestimmung durch LSC liegt unter 1%. Eine genaue Übersicht und Beschreibung der Szintillationsmessung findet sich bei COOPER (1981).

### 3.7.3.2 Veraschung

Die Bestimmung der Radioaktivitätsgehalte fester Pflanzen- und Bodenproben geschieht über eine definierte Verbrennung in einem Verbrennungsgerät vom Typ Packard Oxidizer Modell 306. Hierzu werden 0,5 g des getrockneten und gut homogenisierten Probenmaterials zusammen mit 0,6 g mikrokristalliner Zellulose in einem Zellulose Tuch von ca. 0,3 g als Pille verpreßt. Diese Pillen werden im Verbrennungsofen unter geschlossener Atmosphäre mit reinem Sauerstoff oxidiert und das entstehende CO<sub>2</sub> quantitativ in 9 ml CARBO-SORB<sup>®</sup>E aufgefangen und mit 11 ml des Szintillators PERMAFLOUR<sup>®</sup>E<sup>+</sup> versetzt. Die anschließende <sup>14</sup>C-Bestimmung erfolgt im LSC nach obiger Beschreibung. Der Variationskoeffizient der Meßkette aus Pillierung, Veraschung und LSC-Vermessung wurde mit etwa 5% ermittelt. Für die Bestimmung der <sup>14</sup>C-Aktivität werden Mittelwerte aus mindestens drei Einzelmessungen verwendet.

### 3.7.3.3 Radio-Dünnschichtchromatographie

Eine Identifizierung des <sup>14</sup>C-markierten Wirkstoffes Benazolin und seiner Metabolite erfolgte mittels einer speziellen Methode der Radio-DC, die in Anlehnung an eine von HEITMANN-WEBER (1992) beschriebenen Atrazin-Methode adaptiert wurde (BURAUDEL ET AL., 1995). Eine solche Charakterisierung ist vor allem für eine Interpretation des Abbau- und Mineralisierungsverhaltens unerlässlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Radio-DC nur benötigt, um den unveränderten Wirkstoff in den Perkolaten der ersten Sickerperiode zu bestätigen.

### 3.7.4 Anionenbestimmung über HPLC-IC

Es wird die Methode der Anionenchromatographie, basierend auf Standard HPLC-Technik, unter Verwendung zweier unterschiedlicher Säulen/Eluent-Kombinationen eingesetzt. Tab. 14 gibt eine Übersicht der verwendeten apparativen Komponenten und Meßbedingungen. Detaillierte Beschreibungen der HPLC-IC finden sich bei MEYER (1986) und BOGENSCHÜTZ ET AL (1990).

Tab. 14: Technik und Meßbedingungen der zur Anionenchromatographie eingesetzten HPLC-IC.

HPLC:	Berthold HPLC-Software Version 1.51 unter DOS auf PC <sup>a</sup> Merck & Hitachi L-6200 Intelligent Pump <sup>b</sup> Gynkotec GINA 50 Probengeber/Injektor <sup>c</sup> Gynkotec UVD 160-2 UV-Spektralphotometer als Detektor Gynkotec STH 585 Thermostat HPLC-Degasser X-ACT™ <sup>d</sup>
Säule:	Merck POLYSPHER® IC AN-1 <sup>b</sup> Fertigsäule RT 100-4,6 und Vorsäule RT 10-4,6 Hydrophiles Polymethacrylat mit quaternären Ammoniumgruppen Partikeldurchmesser 12 µm und pH Stabilität von 2-10
1. Eluent:	2,5 mM Phthalsäure, pH 4,0 mit TRIS-Puffer eingestellt gelöst und entgast im Ultraschallbad; 0,45 µm filtriert
Methode:	Indirekte UV-Absorption bei 279 nm Flußraten von 0,8 und 1,2 ml/min bei 25°C Injektionsvolumina zwischen 10 und 200 µl
Detektion:	Phosphat, Chlorid, Nitrit, <b>Bromid</b> , Nitrat, Sulfat
Retentionszeiten (min:sek):	2:22, 3:48, 4:26, <b>5:44</b> , 7:12, 8:20 (für 1,2 ml/min)
2. Eluent:	6,5 ml Methansulfonsäure in 700 Aquabidest, auf 1l aufgefüllt mit 0,1 N LiOH; pH 4,0; 0,45 µm filtriert
Methode:	Direkte UV-Absorption bei 200 nm Flußraten von 0,8 und 1,2 ml/min bei 25°C Injektionsvolumina von 10 und 50 µl
Detektion:	Bromid (Retentionszeit von 3:13 bei 1,2 ml/min)
<sup>a</sup> LABORATORIUM PROF. DR. BERTHOLD GmbH & Co, Wildbad. <sup>b</sup> MERCK DEUTSCHLAND, Darmstadt. <sup>c</sup> GYNKOTEK, Germering bei München. <sup>d</sup> CHROMATOGRAPHIE HANDEL MÜLLER GmbH, Fridolfing.	

Verwendet wird eine spezielle Anionen-Tennsäule von Merck POLYSPHER® IC AN-1. Zusammen mit dem Phthalsäure-Tris-Eluenten ergibt sich der Vorteil, in einem Lauf gleichzeitig Phosphat, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat und Sulfat in der angegebenen Elutionsfolge bestimmen zu können. Die Abb. 7 gibt den typischen Verlauf eines Chromatogrammes wieder.

Die relevanten Peaks wurden manuell ausgewertet, da eine automatische Baseline-Korrektur nicht realisiert werden konnte. Der zweite Eluent auf Basis von Methansulfonsäure gestattet über eine direkte Messung der UV-Absorption nur die Bestimmung von Bromid, allerdings bei deutlich gesteigerter Empfindlichkeit, reduziertem Untergrundrauschen und etwa halbiertes Retentionszeit. Je

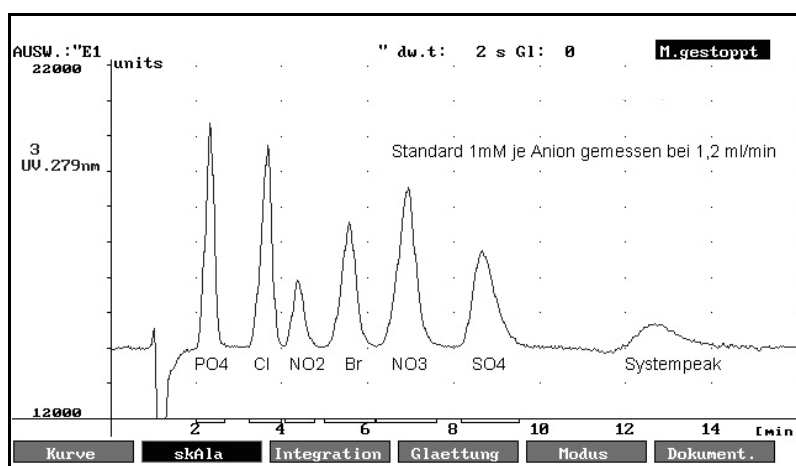
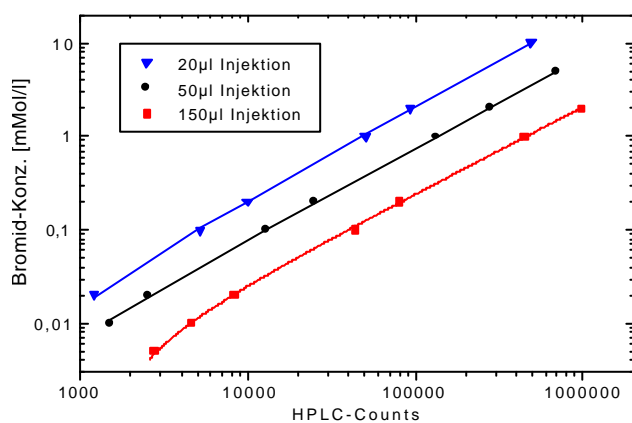


Abb. 7: Exemplarisches HPLC-IC-Chromatogramm eines 1mM-Cocktails, gemessen mit Tris-Puffer bei 1,2 ml/min und 279 nm.

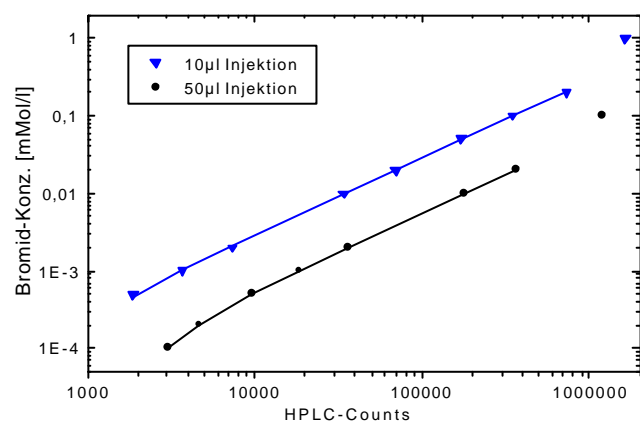
nach Notwendigkeit wurde für die Analysen eine der beiden Methoden eingesetzt. Bei kritischen Proben, z.B. mit extrem starken Untergrund durch gelöste Huminanteile oder bei Verschiebung der Retentionszeiten bei Überfrachtung der Säule, wurde zusätzlich exemplarisch eine Co-Chromatographie eingesetzt, um die Quantifizierung sicherzustellen. Vermessen wurden ausschließlich 0,45 µm filtrierte wäßrige Proben.

Abb. 8 und Abb. 9 geben für unterschiedliche Injektionsvolumina typische Kalibrierfunktionen der Bromid-Bestimmung im Bereich der verwendeten Stützpunkte an. Angepaßt wurden Potenzfunktionen der Form  $y=a*(x-x_0)^b$ , wobei sich immer Korrelationsfaktoren  $R^2$  bei 0,999 ergaben. Mittels einer regelmäßig erfolgten Messung interner Standards wurden Veränderungen der Empfindlichkeit, z.B. durch Veränderung der Säule oder Alterungsprozesse der UV-Lampe, laufend korrigiert. Ab etwa 800.000 Counts läuft der verwendete UV-Detektor in Sättigung, so daß eine Quantifizierung mittels der aufgestellten Kalibrierfunktionen nicht mehr möglich ist.

Für den 1. Eluenten ergibt sich bei der Bromid-Analytik eine NG von 0,005 mMol/l und eine BG von 0,02 mMol/l, bei der direkten UV-Methode hingegen eine NG von 0,0001 mMol/l und eine BG von 0,0002 mMol/l. Damit gestattet der 2. Eluent eine bis um den Faktor 100 gesteigerte Empfindlichkeit. Die NG wird bei der Ionenchromatographie im wesentlichen durch das Rauschmaß oder Signal/Untergrund-Verhältnis limitiert. Für die Bestimmung anderer Anionen gelten analoge Kalibrierfunktionen und ähnliche Meßgrenzen. Aus Wiederholungsmessungen des 1mM- bzw. 0,01mM-Cocktails ergibt sich für beide Methoden ein mittlerer Variationskoeffizient von  $\pm 1,5\%$ , der sich auch bei der Messung realer Sickerwässer bestätigte.



**Abb. 8:** *Eichfunktion für Bromid-Bestimmung mittels Phthalsäure-Tris-Eluent und Trennsäule Merck IC AN-1.*



**Abb. 9:** *Eichfunktion für Bromid-Bestimmung mittels Methansulfonsäure-Eluent und Trennsäule Merck IC AN-1.*

Die Anionengehalte in Bodenproben wurden durch Desorption mit Aquabidest bestimmt. Wie exemplarisch durchgeführte Kontrollmessungen zeigten, konnte von einer erschöpfenden Desorption, d.h. vollständigen Erfassung der Anionen in der flüssigen Wasserphase, ausgegangen wurde. Desorbiert wurde mit einem engen Boden/Wasser-Verhältnis von 1:1, so daß sich NG und BG analog zu oben ergeben. Allerdings ist zu beachten, daß sich, bedingt durch Bodenheterogenitäten, der Variationskoeffizient in Abhängigkeit der Anionengehalte deutlich erhöht und bei etwa  $\pm 5\%$  liegt.

### 3.7.5 Farbstoffanalytik

Die Bestimmung der Brilliant Blau-Konzentrationen in wäßrigen Proben (Perkolate, Sickerwässer und Desorptionslösungen) wurde über UV/VIS-Photometrie realisiert (Tab. 15). Für die Eichreihe wurde der um den Untergrund korrigierte Absorptionspeak von Brilliant Blau zwischen den Integrationsgrenzen von 530 bis 710 nm bestimmt. Es ist zu beobachten, daß sich die Peakbreite mit abnehmender Konzentration verringert. Bei den Standards und den Perkolaten konnten die Integrationsgrenzen festgehalten werden. Bei Desorptionslösungen mußte das Integrationsgebiet aber aufgrund des teilweise hohen Gehaltes an DOC angepaßt werden (BB-Peak auf absteigender Flanke der Huminstoffmatrix). Dazu wurde für alle Desorptionslösungen, die unverdünnt Area-Werte von unter 2 zeigten, ein separates Absorptionsspektrum aufgenommen, anhand dessen neue, individuelle Integrationsgrenzen bestimmt und eine neue Peakintegration durchgeführt wurden. Ohne diese Vorgehensweise kommt es bei einer geringen Farbstoffkonzentration zu Fehlbestimmungen. Die Peakhöhe wurde aufgrund schlechterer Meßstatistik in keinem Fall verwendet. Alle Proben wurden vorab filtriert (0,45 µm) und bei zu hoher Konzentration mit Aquabidest verdünnt vermessen.

Tab. 15: *Meßmethode und -parameter der Farbstoffquantifizierung in wäßrigen Proben.*

Photometer:	PERKIN ELMER UV/VIS-Spectrometer Lambda 2 <sup>a</sup>
Meßmodus:	Peakintegration zwischen 530 und 710 nm bei Basisliniendrift mit linearer Untergrundkorrektur
Lampe:	UV <u>und</u> VIS
<sup>a</sup> PERKIN-ELMER & Co GmbH, Ueberlingen.	

Abb. 10 gibt die ermittelte Kalibriermessung der BB-Bestimmung wieder. Die Nachweisgrenze beträgt bei den Standards etwa 0,003 mg/l. Die Bestimmungsgrenze der Proben kann sicher mit 0,01 mg/l abgeschätzt werden. Im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 mg/l und 20 mg/l ergibt sich ein exakt linearer Zusammenhang ( $R^2=0,999$ ); der Variationskoeffizient des Photometers liegt für diese Methode bei  $\pm 0,6\%$ .

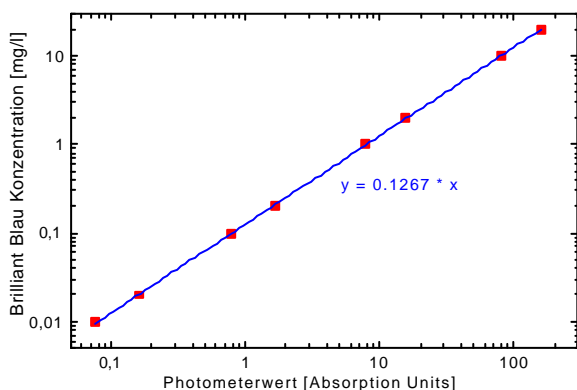


Abb. 10: *Photometer-Eichgerade wäßriger Brilliant Blau-Lösungen.*

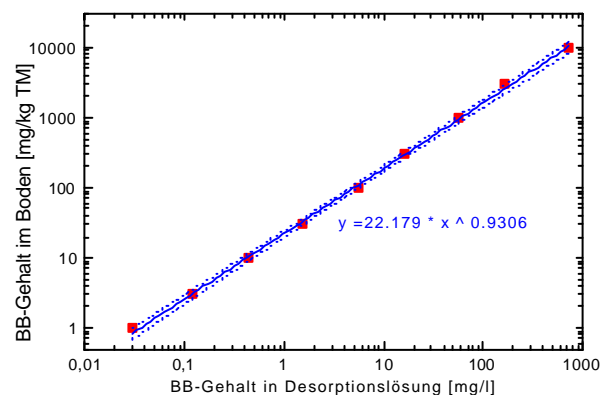


Abb. 11: *Desorptionsisotherme von BB bei einem Boden-Wasser-Verhältnis von 1:10.*

Die Abb. 11 zeigt die Desorptionsisotherme bei 20°C für ein Boden-Wasser-Verhältnis von 1:10 und einen Farbstoffkonzentrationsbereich von 1 bis 10000 mg/kg Trockenboden des A<sub>p</sub>-

Horizontes der Parabraunerde. Es sind die Kalibrierfunktion sowie die Vertrauensintervalle der Anpassung, bezogen auf ein Konfidenzniveau von 0,98, abgebildet. Die gewählte Potenzfunktion der Form  $y=a*(x-x_0)^b$  konnte mit einem Korrelationsfaktor  $R^2$  von 0,997 gut angepaßt werden. Die vorbereiteten Bodenproben mit einer Trockeneinwaage von 3 g wurden für die Desorption in horizontaler Lage 3 h auf der Universal Schüttelmaschine geschüttelt und anschließend 60 min mit etwa 1000 g zentrifugiert (s. Kap. 3.7.2, S. 41). Der Variationskoeffizient der Bestimmung von BB-Gehalten im Boden liegt im Mittel bei  $\pm 3\%$ , erhöht sich aber bei geringen Gehalten und liegt beim Standard mit 10 mg/kg schon bei 20%. Ursachen hierfür sind Heterogenitäten im BB-Gehalt und die Schwankung der lokalen Sorptionsstärke.

### 3.7.6 Deuterium-Bestimmung mittels MS

Zur Bestimmung der H/D-Verhältnisse wurde ein spezielles Massenspektrometer der Firma Micromass UK Limited, Manchester, UK eingesetzt. Das Isotope Ratio Mass Spectrometer vom Typ SIRA Series II ist mit einem doppelten Einlaßsystem sowie zwei umschaltbaren Meßköpfen ausgestattet. Ein Meßkopf ist für Standardmessungen, z.B.  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ , konzipiert, der andere für H/D-Bestimmungen. Normale MS sind im Regelfall nicht in der Lage, das im Vergleich zu allen anderen Stabilisotopen bei H/D extreme Massenverhältnis von 2 zu erfassen. Da solche MS üblicherweise optimiert sind, um die natürliche Variation der Stabilisotopzusammensetzung zu messen, wurde für die Messung der mit dem Tracer Deuterium stark angereicherten Proben eine separate Kalibriermessung durchgeführt. Es sind in Abb. 12 neben den Werten der Verdünnungsreihe die Meßwerte dreier international gebräuchlicher Kalibrier-Standards (SLAP, GISP, SMOW), eines internen Laborstandards sowie des Jülicher Aquabidest abgebildet.

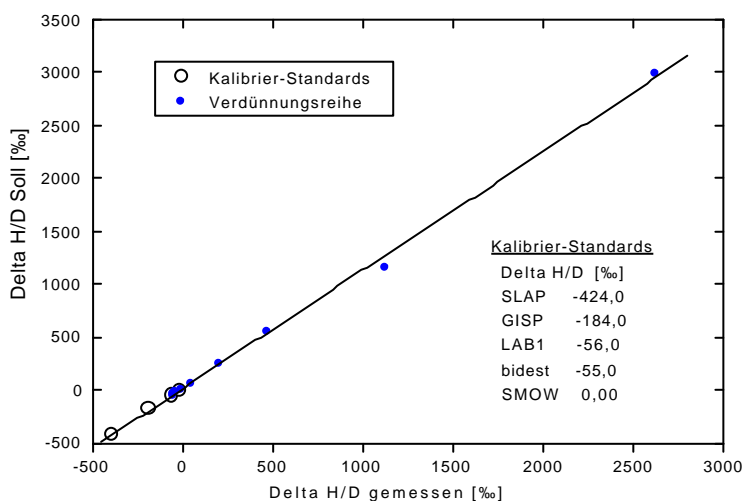


Abb. 12: Kalibriergerade des verwendeten MS zur Messung der H/D-Verhältnisse angereicherter wässriger Proben.

GISP, SMOW), eines internen Laborstandards sowie des Jülicher Aquabidest abgebildet.

Im Meßbereich gilt ein exakt linearer Zusammenhang mit  $R^2=0,999$ . Der Delta-Wert zeigt eine Meßunsicherheit von relativ etwa 4% und absolut etwa 3%. Die einzelnen Werte der Verdünnungsreihe liegen im Rahmen der Meßunsicherheit gut auf der Kalibriergeraden, welche somit zum Aufstellen der  $\text{D}_2\text{O}$ -Massenbilanzen geeignet ist.

International ist es üblich, bei der Angabe natürlicher Stabilisotopverhältnisse den Delta-Wert  $\delta D$ , angegeben in ‰, zu verwenden. Der Deuterium-Gehalt einer Probe  $R_{Probe}$  ist dann unter der Verwendung des internationalen Standards SMOW (Standard Mean Ocean Water), der ein H/D-Verhältnis  $R_{SMOW} = 0,015576$  Atom% besitzt, definiert über die Beziehung:

$$R_{Probe} = R_{SMOW} + dD \times R_{SMOW} \times 10^{-3}. \quad (33)$$

### 3.7.7 Bestimmung des organischen Kohlenstoffs im Boden

Die Bestimmung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff in Bodenproben geschah mit einer modifizierten Titrationsmethode nach WALKLEY (1947). Es handelt sich um eine nasse Aufschlußreaktion durch Oxidation mit Chromschwefelsäure ohne Zufuhr äußerer Hitze. Genaue Details wurden publiziert (REINKEN ET AL., 1996).

Die Abb. 13 zeigt die mit Glukose-Standards ermittelte Kalibriergerade, die die aus der Stöchiometrie resultierende theoretische TOC-Ausbeute an die realen chemischen Verhältnisse anpaßt. Bis zu  $C_{org}$ -Gehalten von 2% gilt ein exakt linearer Zusammenhang mit  $R^2=0,997$ . Aus Wiederholungsmessungen natürlicher Bodenproben ergibt sich ein methodischer Variationskoeffizient von 2,4%. Die in den Proben vorhandenen BB-Gehalte von bis zu 2000 mg/kg TB beeinflussen die chemische Nachweisreaktion nicht, verschlechtern aber die Erkennbarkeit des Farbumschlagpunktes des verwendeten Indikators Diphenylamin in der Schwefelsäure-Umgebung. Deshalb wurden mit Brilliant Blau stark gefärbte Bodenproben (> 500 mg/kg) zuvor mit einem 10fachen Wasserüberschuß gewaschen. Der  $C_{org}$ -Gehalt wurde hierdurch nachweislich nur unwesentlich beeinflusst.

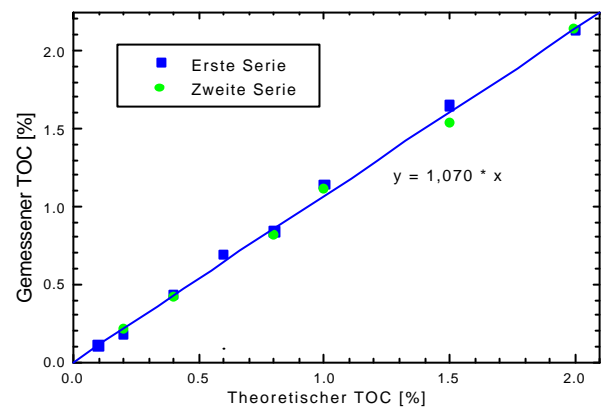


Abb. 13: Kalibriergerade für die Bestimmung der TOC-Gehalte in Bodenproben.

## 3.8 Bestimmung hydraulischer Bodenparameter

An 58 Bodenzylindern der Parabraunerde aus Merzenhausen wurden die Wasserspannungskurve  $h(q)$ , die hydraulische Leitfähigkeitskurve  $K(h)$ , die gesättigte Wasserleitfähigkeit  $K_{sat}$  und weitere bodenphysikalische Parameter bestimmt. Die Bodenkerne wurden in fünf unterschiedlichen Tiefen (10, 20, 35, 60 und 75 cm) aus den Lysimetern des Farbstoffinfiltrationsversuches mit einer hydraulischen Presse, analog zu den Bodensäulen, ungestört gestochen.

### 3.8.1 Gesättigte Wasserleitfähigkeit

Die Bodenkerne mit einem Volumen von  $302 \text{ cm}^3$  befanden sich in PVC-Hülsen mit einem Innendurchmesser von 80 mm und einer Höhe von 60 mm (Abb. 14). Die PVC-Zylinder wurden anstelle der Edelstahlzylinder der ursprünglichen Konstruktion (VAN DAM ET AL., 1990) eingesetzt, da die gewonnen Bodenkerne auch für tomographische Messungen verwendet werden sollten. Eine äußere Hülle aus Stahl ist hierfür wegen der zu starker Abschwächung von Röntgenstrahlung ungünstig. Für die Stechprozedur waren infolgedessen spezielle Schneidringe erforderlich, die die

PVC-Hülsen mechanisch schützen. Sie verhinderten auch eine Bodenverdichtung während des Stechens. Nach der Gewinnung aus den Lysimetern wurden die Bodenkerne bis zur Messung bei 4°C im Dunkeln gelagert.

Voraussetzung für eine unverfälschte Bestimmung der gesättigten Wasserleitfähigkeit  $K_{sat}$  ist ein vollständig gesättigter Porenraum, möglichst ohne eingeschlossene Porenluft. Vor der Sättigung wurden deshalb die Bodenzylinder über einen Zeitraum von etwa einer Woche einer hoch angereicherten CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgesetzt. Ziel war es, die Bodenluft durch das CO<sub>2</sub> zu ersetzen, welches bei der anschließenden Bodensättigung besser in Lösung geht. Während der Sättigung mit 10 mM CaCl<sub>2</sub>-Lösung standen die Bodenkerne auf keramischen Platten. Das Befeuchtungswasser wurde von unten langsam zugeführt und der Wasserspiegel im Boden stufenweise bis zur vollständigen Sättigung, angehoben. Bezogen auf die Unterkante des Bodens, entspricht dies einer Wassersäule von 6 cm. Nach einer Sättigungszeit von insgesamt 10 Tagen wurde die vollständige Sättigung des Bodens angenommen, da Gewichtskonstanz erreicht war. Aus der Differenz der Sättigung bei 6 und 0 cm WS wurde der Volumenanteil der Makroporen ermittelt.

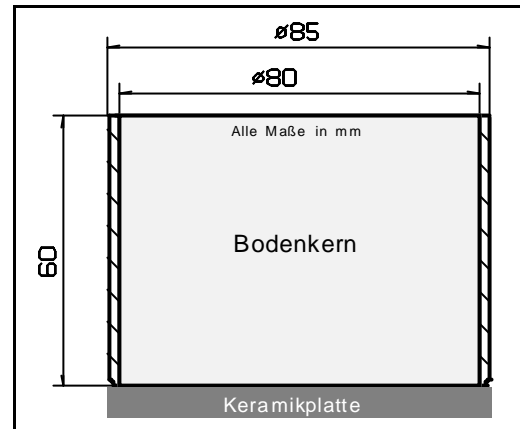


Abb. 14: PVC-Zylinder mit Bodenkerne für Multistep-Messung.

Die gesättigte Leitfähigkeit  $K_{sat}$  der verwendeten 19 keramischen Platten der Firma Soil Moisture Equipment Corp., Santa Barbara, CA USA, lag im Mittel bei 0,043 cm/h mit einem Variationskoeffizienten VK von 11,6%. Der relative Wassergehalt der gesättigten, 7 mm dicken Keramikplatten betrug 55,8% mit einem VK von 1,3%. Die Platten wurden für die Messung im Wasserbad unter Vakuum 24 h gesättigt und die Bestimmung von  $K_{sat}$  bei einer Wassersäule von 76 cm durchgeführt.

Zur Bestimmung von  $K_{sat}$  des ungestörten Bodens wurden die Bodenzylinder, auf einer keramischen Platte stehend, in eine modifizierte Multistep-Ausflußzelle nach VAN DAM ET AL. (1990) eingebaut (Abb. 15). Die Wasserleitfähigkeit wurde bestimmt, indem an den eingebauten, gesättigten Bodenkörper von unten Wasser mit einem relativ geringen Druck von etwa 100 cm Wassersäule angelegt wurde und die resultierende Durchflußrate durch Keramikplatte und Bodensäule als Mittelwert aus vier Einzelmessungen von je 30 min bestimmt wurde. Im Bereich zwischen 50 und 200 cm ergab sich keine Abhängigkeit der gesättigten Leitfähigkeit vom verwendeten Druckpotential. Die Leitfähigkeit des Bodens  $K_{Boden}$  konnte mit dem Ansatz in Reihe geschalteter Widerstände aus den Leitfähigkeitsbeiwerten der Keramikplatte  $K_{Platte}$  und der Gesamtanordnung  $K_{Gesamt}$  ermittelt werden:

$$K_{Boden} = \frac{(D - d_p) \cdot K_{Platte} \cdot K_{Gesamt}}{K_{Platte} \cdot D - K_{Gesamt} \cdot d_p} \quad (34)$$



Hierbei ergibt sich  $D=67\text{mm}$  aus der Summe von Bodendicke  $d_B$  und Plattendicke  $d_P$ . Das den hydraulischen Widerstand beschreibende Verhältnis  $d/K$  liegt für die Keramikplatten und Boden in ähnlichem Bereich, so daß die Gleichung (34) ohne Schwierigkeit verwendbar ist.

### 3.8.2 Multistep-Ausflußversuche

Die hydraulischen Eigenschaften wurden durch Multistep-Ausflußmessungen charakterisiert und über inverse Modellierung Parametersätze empirischer Materialfunktionen bestimmt und statistisch ausgewertet. Beim verwendeten Aufbau (Abb. 15) handelt es sich um eine modifizierte Variante der Konstruktion von VAN DAM ET AL. (1990).

Das Meßprinzip beruht darauf, daß die vollständig gesättigten Bodenzylinder durch eine Saugspannung in Form einer hängenden Wassersäule schrittweise entleert werden. Hierzu wurden, bezogen auf die Bodenunterkante, Sauspannungen zw. 0,3 und 700 cm WS in mindestens 9 Stufen angelegt. Ab 200 cm WS wurde die hängende Wassersäule mit einer Unterdruckpumpe simuliert. Im Gegensatz zu VAN DAM ET AL., (1990) und VEREECKEN ET AL. (1997) wurde in keinem Fall mit Überdruck anstelle des Unterdrucks gearbeitet und somit eine bessere Übertragbarkeit auf natürliche Verhältnisse erzielt. Für jede einzelne Druckstufe wurde das Erreichen des Gleichgewichtes abgewartet. Hierzu waren je Ausflußstufe Meßzeiten von bis zu 3 Tagen erforderlich. Nur bei der letzten Druckstufe wurde die Messung vor dem Erreichen des Gleichgewicht-Endzustandes nach einer Ausflußzeit von maximal 4 Tagen abgebrochen. Vor und nach der Multistep-Messung wurden die Massen der feuchten Bodenkerne erfaßt und nach der letzten Druckstufe die Trockenraumdicke jedes Zylinders bestimmt.

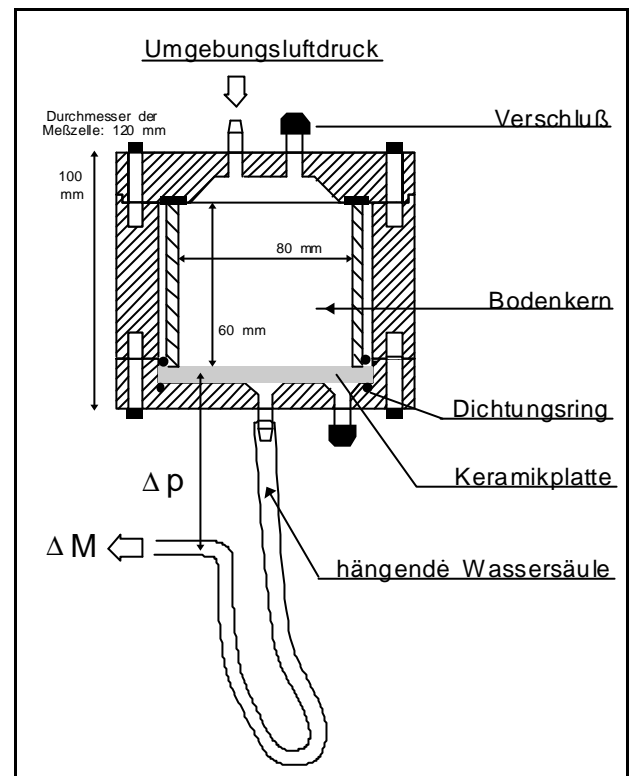


Abb. 15: Schematisiertes Meßprinzip und modifizierter Aufbau der Multistep-Ausfluß-Druckzelle nach VAN DAM ET AL. (1990).

Aus den Gleichgewichtsendwerten konnten die für den Boden lokal gültigen pF-WG-Beziehungen direkt angefitet werden. Die hydraulische Leitfähigkeit wurde über inverse Modellierung mit dem Programm ESHPIIM V2.0a von ZURMÜHL (1994b) bestimmt. Für die inverse Simulation wurden uni- und bimodale Porensysteme berücksichtigt und die Materialgleichungen  $q(h)$  und  $K(q)$  unabhängig sowie gekoppelt angepaßt. Insgesamt standen für jeden vermessenen Bodenzylinder die Größen BB-Gehalt, Dichte,  $WK_{max}$ ,  $q_{sat}$ , Makroporen-Volumenanteil,  $K_{sat}$ , pF-WG-Kurve sowie die Parameter der  $q(h)$ - und  $K(q)$ -Anpassung für eine statistische Auswertung zur Verfügung. Für die Modellierung des Wasserhaushaltes und der Bromid-Versickerung der Lysimeterversuche wurden

die Parameter der mittleren Ausflußkurven als Eingabewerte für die jeweilige Bodentiefe mit verwendet.

### 3.9 Numerische Verfahren und Statistik

Da numerische Lösungsverfahren nur angewendet und nicht selbst entwickelt werden, wird hier nur ein knapper Überblick gegeben und es werden die wesentlichen Zusammenhänge erläutert. Eine gute Darstellung der bodenphysikalisch bedeutsamen numerischen Algorithmen findet sich bei ZURMÜHL (1994b).

#### 3.9.1 Statistische Versuchsauswertung

Die Laborversuche werden mit dem Statistikpaket Microcal<sup>®</sup> Origin<sup>®</sup> Version 4.1 der Firma Microcal Software, Inc., Northampton, MA, USA ausgewertet. Die „least squares“ der Fits werden in dieser Software iterativ unter Verwendung des Levenberg-Marquardt Algorithmus minimiert (PRESS ET AL., 1988). Als zu minimierende Fehlerfunktion wird ein Chi-square  $\chi^2$  als Summe der Fehlerquadrate in der Form

$$\chi^2(\mathbf{p}) = \sum_i w_i (y_i - f_i(\mathbf{p}))^2 \quad (35)$$

verwendet. Gaußsche Verteilung ist dabei postuliert. Die Differenzquadrate zwischen Meßwert  $y_i$  und Wert des Fits  $f_i$  werden für jede Stützstelle  $i$  mit einem Wichtungsfaktor  $w_i$  gewichtet und aufsummiert. Hierbei steht  $\mathbf{p}$  für den Parametervektor der beschreibenden Materialfunktion  $f$ . Des Weiteren wird als Korrelationsfaktor für die Güte der Anpassung  $r$  und  $R^2$  nach folgender Definition verwendet:

$$r = \frac{\sum_i (y_i - \langle y \rangle)(f_i - \langle f \rangle)}{\sqrt{\sum_i (y_i - \langle y \rangle)^2} \sqrt{\sum_i (f_i - \langle f \rangle)^2}} \quad (36)$$

Die Vertrauensintervalle der Anpassungen werden, bezogen auf ein Konfidenzniveau von 0,98, berechnet, die Vorhersagebänder der Korrelationsplots (s. Kap. 4.2.5, S. 88) hingegen zu einem Konfidenzwert von 0,66.

#### 3.9.2 Parameterbestimmung durch inverse Modellierung

Die hydraulischen Eigenschaften werden in dieser Arbeit durch Multistep-Ausflußmessungen charakterisiert (Kap. 3.8.2) und über inverse Modellierung Parametersätze der empirischen Materialfunktionen bestimmt. Multistep-Messungen sind zwar sehr zeitaufwendig (typische Meßdauer für einen Datensatz: ca. 2 Wochen für Sättigung und bis zu 3 Wochen für Ausflußmessung), sie ermöglichen aber eine sehr zuverlässige und vor allem eine unabhängige Bestimmung der hydraulischen Flußparameter (VAN DAM ET AL., 1990; ZURMÜHL, 1994a+b). Das

Prinzip der inversen Modellierung oder inversen Anpassung beruht darauf, daß der zu bestimmenden Parametersatz zuerst geschätzt wird und die einzelnen Werte dann systematisch schrittweise variiert werden, bis die Abweichung zu den zu fittenden Meßdaten eine vorgegebene Schwelle unterschreitet. Verwendet wird das Programm ESHPIIM Version 2.0a von ZURMÜHL (1994). Es ermöglicht, bei der inversen Simulation uni- und bimodale Porensysteme zu berücksichtigen und die Materialgleichungen  $q(h)$  und  $K(q)$  unabhängig sowie gekoppelt anzupassen. Minimiert wird beim Fit eine Fehlerfunktion  $\epsilon^2$  gemäß Gleichung (35). Der Programmcode von ESHPIIM wurde hierzu auf eine Dec Alpha 1000 4/233 Workstation sowie einen handelsüblichen PC unter SuSE Linux 5.2 portiert.

### 3.9.3 Modellierung des Stofftransportes

Die gemessenen Versickerungskurven und Durchbruchkurven werden mittels selbst entwickelter Programme auf Basis des MATHCAD Systems Version 7 der Firma Mathsoft Inc., USA ausgewertet. Hierzu werden die unter Kapitel 2.2.3 beschriebenen Gleichungen und analytischen Lösungen verwendet. Die zur Lösung erforderlichen numerischen Routinen werden von MATHCAD angeboten. Zur Minimierung der Fehlerfunktion  $\epsilon^2$  gemäß Gleichung (35) wird wiederum der Levenberg-Marquardt Algorithmus verwendet. Zum Test wurden exemplarische Datensets mit den Ergebnissen des Programmpaketes CXTFIT Version 2.0 (PARKER & VAN GENUCHTEN, 1984; TORIDE ET AL., 1995) verglichen. Der verwendete MATHCAD-Code ist zusammen mit einem exemplarisch eingelesenen Bromid-Datensatz dem Anhang (Anhang 8, S. A5) beigefügt.

Als eindimensionales Stoffverlagerungsmodell wird LEACHM Version 3 (HUTSON & WAGENET, 1992) zur Interpretation der Freilandversickerung ergänzend herangezogen. LEACHM gehört zur Klasse der deterministisch, mechanistischen Transportmodelle und löst die transiente Flußgleichung (Richards-Gleichung) und die Konvektions-Dispersionsgleichung für beliebige Randbedingungen über optimierte numerische Verfahren. Es wurde entwickelt für die Beschreibung des Transportes und der Transformation von Wassertracern, Pflanzenschutzmitteln und Nitrat. Es kann als erfolgreich validiert angesehen werden (WAGENET & HUTSON, 1986; WAGENET ET AL., 1989). Eine große Zahl unterschiedlicher Teilprozesse ist berücksichtigt, wobei für die PSM-Modellierung vor allem folgende Implementierungen relevant sind:

- Adsorption/Desorption ( $K_D$ , Freundlich, Kinetik, Hysterese)
- Mikrobieller Abbau 1. Ordnung mit Metaboliten
- Pflanzenbewuchs (Wachstumodynamik, Aufnahme von Wasser und Chemikalien)
- Evapotranspiration (Boden und Pflanze)
- Wärmetransport
- Parametrisierung der Wasserspannungskurve und Wasserhydraulik nach CAMPBELL (1974)
- Stofftransport durch Konvektion und Diffusion in Bodenwasser und Gasphase

Wichtige Eingabegrößen sind:

- Klimadaten (Temperatur, Niederschlag, Beregnung, Wind, Luftfeuchte)

- Dynamische Bodendaten (Temperatur, Bodenfeuchte, Saugspannung)
- Physikalisch-chemische Parameter der Chemikalien
- Parameter der Materialfunktionen des Bodens
- Gemessene Stoffkonzentrationen in Bodenprofil, Bodenlösung und Sickerwasser

### 3.10 Die Röntgenmikrotomographie

In der Literatur wird der **PRÄFERENTIELLE FLUß** als ein Effekt von Makroporen oder als ein Transport durch den Boden über fingerartige Strukturen diskutiert (ADERHOLD & NORDMEYER, 1995; BEVEN & GERMANN, 1981; FLURY ET AL., 1994; GISH ET AL., 1991; RITSEMA ET AL., 1998; STEENHUIS ET AL., 1996; ZACHMANN ET AL., 1987). Demnach sollte es nützlich sein, die dreidimensionalen Porenstruktur für eine Analyse der Flußdynamik durch Bodenkerne heranzuziehen. Notwendig ist hierfür eine zerstörungsfreie Abbildungsmethode.

#### 3.10.1 Tomographie in der Bodenforschung

In der Bodenforschung sind deshalb in den letzten 10 Jahren einige unterschiedliche tomographische Methoden untersucht und angewendet worden (ACKERMANN & ELLINGSON, 1991; ANDERSON & HOPMANS, 1994). Mit den beschriebenen Verfahren können die statische Bodenstruktur abgebildet, aber auch dynamische Prozesse untersucht werden. Die Verfahren lassen sich in unterschiedliche Anwendungsfälle einteilen:

1. Erfassung der Makroporen in ihrer räumlichen Anordnung, Struktur und Konnektivität (ANDERSON ET AL. 1990; BRANDSMA ET AL., 1999; GREVERS ET AL., 1989; PEYTON ET AL., 1992 & 1994; WARNER ET AL., 1989).
2. Gezielte Untersuchung der Regenwurmaktivität (JOSCHKO ET AL., 1991; 1993).
3. Charakterisierung des Bodengefüges mit Bodenverdichtung und -verschlämmung (BERKENHAGEN, ET AL., 1994; 1995; ROGASIK ET AL., 1993; 1994; 1995; VAZ ET AL., 1989).
4. Erfassung der kleinräumigen Verteilung und Schwankung lokaler Bodendichten (PETROVIC ET AL., 1982; JENSSEN & HAYERDAHL, 1988).
5. Erfassung der Verteilung des Bodenwassergehaltes (CRESTANA ET AL., 1985; 1986; HAINSWORTH & AYLMOORE, 1983; 1988; PHOGAT ET AL., 1991; TOLLNER & VERMA, 1989).
6. Untersuchung dynamischer Prozesse, z.B. bei Multistep-Ausflußversuchen, Tracer-Experimenten oder Wasseraufnahme durch Wurzeln (AYLMORE, 1993; HOPMANNS ET AL., 1992; OLSEN ET AL., 1999; STEUDE ET AL., 1990).

Die strukturaufklärenden, zerstörungsfreien Verfahren gliedern sich experimentell in zwei Phasen. Im ersten Schritt wird die Bodenprobe von der radioaktiver Strahlung, Röntgen- oder Gammastrahlung, durchdrungen und durch ihr spezifisches Absorptionsverhalten charakterisiert. Im zweiten Schritt werden aus den zweidimensionalen Projektionsdaten mit speziellen mathematischen Algorithmen die Dichteverteilungen in den Proben rekonstruiert. Limitierende Faktoren für eine erfolgreiche Anwendung in der Bodenforschung sind die vermeßbare Proben-

größe, die erforderliche Meßzeit sowie, insbesondere für bodenphysikalische Fragestellungen, die erzielbare Auflösung. Gemeinsam ist allen Verfahren, daß die Bodenkerne Schicht für Schicht nacheinander abgescannt werden. Infolge begrenzter Meßzeit können die Untersuchungsobjekte oft nicht vollständig über das ganze Volumen tomographisch erfaßt werden.

### 3.10.2 Technischer Aufbau und Funktionsprinzip

Die Abb. 16 gibt den technischen Aufbau der eingesetzten Röntgenmikrotomographie wieder, die für die bodenphysikalische Fragestellung angepaßt und optimiert wurde (REINKEN ET AL., 1995). Es handelt sich um eine nicht-medizinische Apparatur, die ursprünglich als Erweiterung für Elektronenmikroskope in der Materialwissenschaft entwickelt wurde (FUHRMANN, 1993).

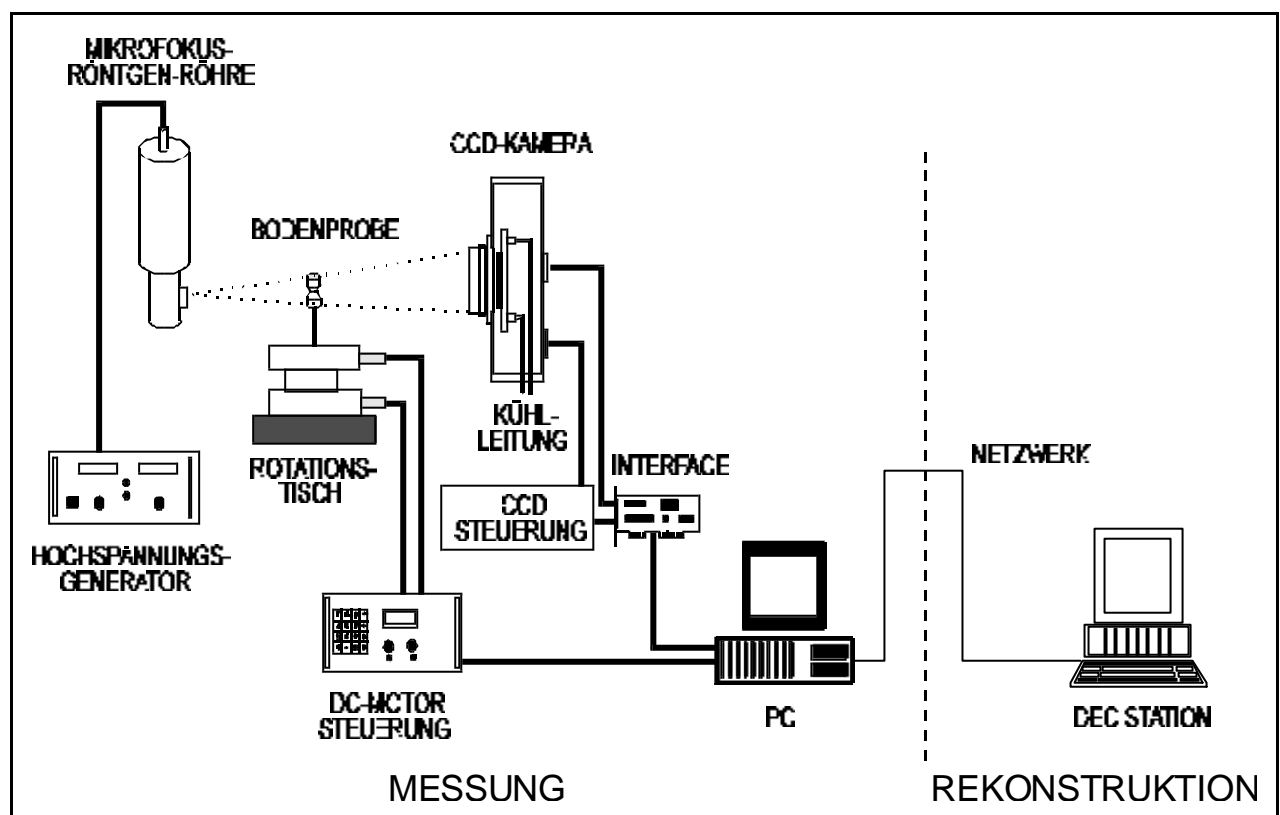


Abb. 16: Technischer Aufbau der nach FUHRMANN (1993) modifizierten und für die Untersuchung der Bodenproben optimierten Röntgenmikrotomographieanlage.

Im Gegensatz zu anderen in der Bodenforschung eingesetzten tomographischen Verfahren werden die Bodenproben hier nicht schichtweise abgescannt, sondern als Projektion des ganzen Festkörpers abgebildet. Die Kontinuität der Poren wird somit im Rahmen der Auflösung vollständig und lückenlos erfaßt. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird ein Mikrofokusröntgensystem von KEVEX verwendet, das zwei wählbare Spotdurchmesser besitzt (10 oder 45  $\mu\text{m}$ ). Die Targetspannung kann bis zu 100 kV und der Elektronenstrom bis zu 0,5 mA betragen. Somit erzielt diese Röntgenröhre einen hohen Quantenfluß und extrem scharfe Projektionen auf einer speziellen CCD-Kamera als Bilddetektor (Abb. 17).

Der CCD-Chip in der Kamera von PRINCETON INSTRUMENTS ist in 512 x 512 Pixel eingeteilt. Jedes Pixel besitzt eine Kantenlänge von 20  $\mu\text{m}$  und eine Grauwertabstufung von 16 Bit oder 32.768 Einzelwerten. Diese Grauwertabstufung ist ein besonderer Vorteil dieses CCD-Chips und unbedingt erforderlich, um im porösen Boden den relativ schwachen Dichtekontrast hinreichend genau erfassen und so die gewünschte hohe Auflösung erzielen zu können. Um Störungen durch einfallende Röntgenstrahlung in der Kameraelektronik zu vermeiden, wird das vom Szintillator ausgesendete Licht über einen Spiegel

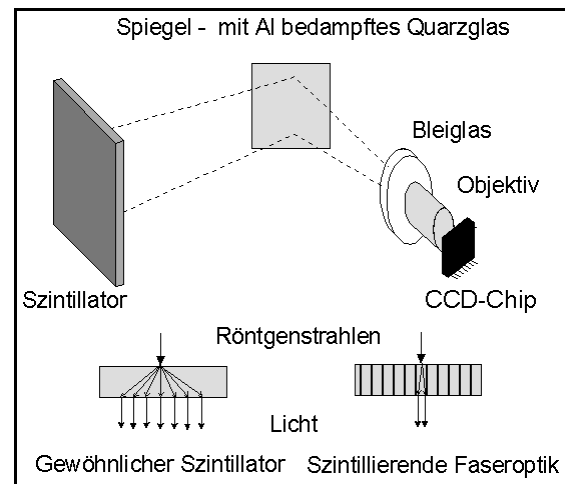


Abb. 17: *Meßanordnung und Aufbau der CCD-Kamera.*

in einem 90° Winkel in die Optik geleitet, welche zusätzlich im Strahlengang mit Bleiglas abgeschirmt ist (Abb. 17). Als Szintillator wurde ein gewöhnlicher, in der Fläche homogener Szintillator eingesetzt. Eine Verbesserung der Auflösung wäre durch die Verwendung einer szintillierenden Faseroptik möglich; sie stand aber für die Messungen noch nicht zur Verfügung.

### 3.10.3 Gewinnung der Projektionsdaten

Zur Reduzierung des Untergrundrauschens wird die Kamertemperatur während der Messung von einem wassergekühlten thermoelektrischen Peltierelement auf  $-50^{\circ}\text{C}$  reduziert. Für die Rekonstruktion der dreidimensionalen Porenstruktur sind Projektionen unter verschiedenen Projektionswinkeln erforderlich. Hierfür wird die Bodenprobe auf einen steuerbaren Rotationstisch plaziert und ein geeigneter Abbildungsmaßstab geometrisch eingestellt. Ziel ist es, die Fläche des CCD-Chips möglichst gut auszunutzen, wobei aber unbedingt darauf geachtet werden muß, daß für jede Projektion der vollständige Schattenwurf erfaßt wird. Ein Personalcomputer (PC) steuert und kontrolliert die gesamte Meßprozedur. Nach der Messung aller erforderlichen Projektionen werden die Datensätze für die Rekonstruktion auf eine DECstation 5000/240 mit 128 MB bzw. eine DecAlpha 1000 4/233 Workstation mit 192 MB Hauptspeicher kopiert. Das eingesetzte Betriebssystem ist Digital UNIX V.3.2c.

### 3.10.4 Mathematische Rekonstruktion und Visualisierung

Als mathematischer Rekonstruktionsalgorithmus für die in Kegelstrahlgeometrie gewonnenen Datensätze wird eine spezielle Variante der „convolution back-projection“ nach Feldkamp verwendet (FELDKAMP ET AL., 1984; FUHRMANN, 1993). Dieser Algorithmus bietet für kreisförmige Punktquellengeometrie den Vorteil ausgezeichneter Computerimplementierbarkeit und wird deshalb häufig verwendet. Zuerst werden die Rohbilder einer Untergrundkorrektur unterzogen und in ihrer Intensität normiert. Die so erzeugten zweidimensionalen Felder der Transmissionswerte werden anschließend dem implementierten Algorithmus zugeführt.

Der Algorithmus (Abb. 18) führt für jede einzelne Projektion zeilenweise eine eindimensionale Faltung sowie eine bilineare Interpolation aus. Jedes der unter einem bestimmten Winkel

aufgenommenen Projektionsbilder gibt dabei seinen Beitrag zur resultierenden, durch Rückprojektion errechneten Dichteverteilung. Für eine richtige Rekonstruktion muß die bei der Messung eingestellte Rotationsachse iterativ ermittelt werden. Eine falsch angenommene Rotationsachse hat charakteristische Artefakte in den rekonstruierten Daten zur Folge. Die Rotationsachse gilt dann als korrekt ermittelt, wenn die Artefakte nicht mehr zu beobachten sind. Es resultiert eine dreidimensionale Datenmatrix mit Zahlenwerten relativer Schwächungskoeffizienten  $\mu$ . Unter der Annahme, daß sich  $\mu$  proportional zur mittleren Dichte eines Voxels verhält, ergibt sich die gewünschte Dichteverteilung, und die Porenstruktur der Probe ist abgebildet.

Da die resultierenden Voxelfelder bei steigender Rekonstruktionsauflösung schnell an Größe gewinnen, wurde von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, nur ausgewählte Gebiete zu rekonstruieren. Die maximale Datengröße wurde so auf handhabbare 150 MByte beschränkt. Zweidimensionale Schnitte der Porenstruktur wurden aus den dreidimensionalen Daten generiert. Für die Visualisierung wurde die Public-Domain Software „XDS“ sowie das IDL<sup>®</sup>-Paket V4.0 der Firma Research Systems, Inc., Boulder, UK, herangezogen.

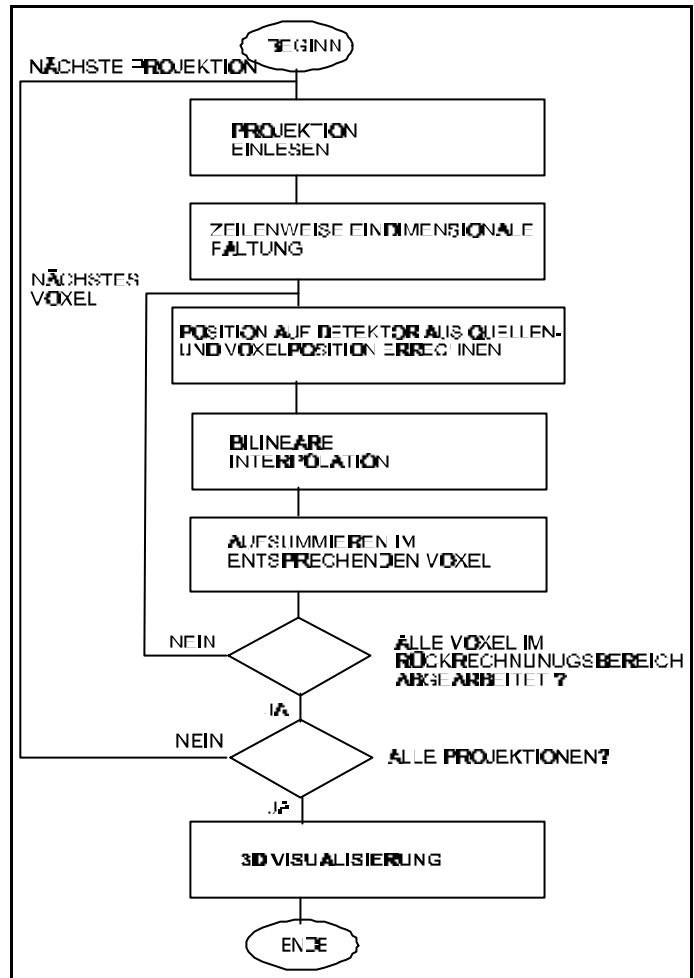


Abb. 18: Algorithmus der „convolution back-projection“ nach FELDKAMP ET AL. (1984).





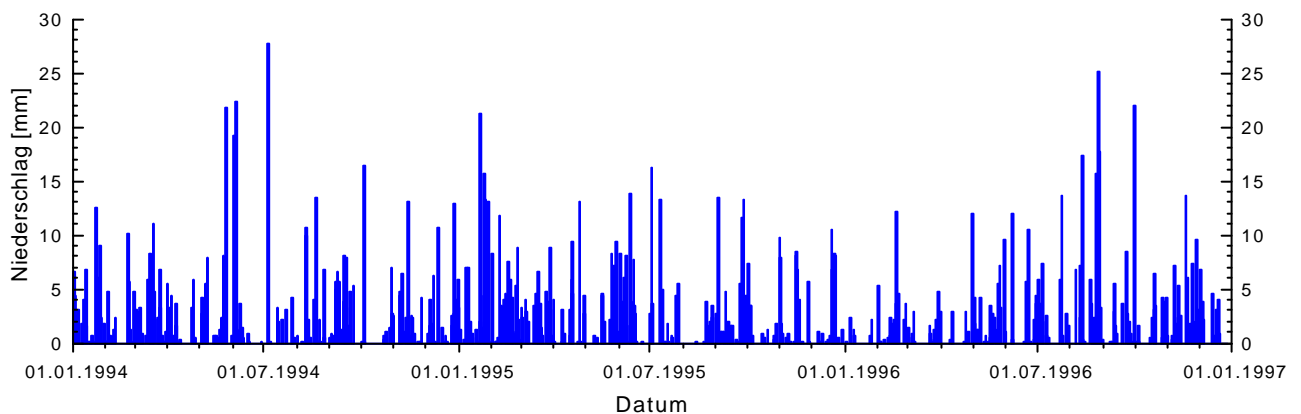
## 4. ERGEBNISSE

### 4.1 Lysimeter-Verlagerungsversuch

Der Lysimeter-Verlagerungsversuch gliedert sich in drei zeitliche Abschnitte, die eigentliche zweijährige Lysimeterstudie, einer Nachberechnungsperiode zur vollständigen Erfassung der Tracer-BTC (10 Monate) und einen anschließenden 2. Tracerversuch unter quasi-stationären Bedingungen (15 Monate).

#### 4.1.1 Klima- und Bodenbedingungen

Die für die gesamte Dauer des 3-jährigen Hauptversuches am Standort der Freilandlysimeteranlage gemessene Intensitätsverteilung des täglichen natürlichen Niederschlags ist in Abb. 19 dargestellt. Der Jahresniederschlag beträgt im ersten Studienjahr (01.02.1994 bis 31.01.1995) 645,4 mm, im zweiten Jahr (01.02.1995 bis 31.01.1996) 562,5 mm und in der 10-monatigen Berechnungsphase (01.02.1996 bis 20.11.1996) 481,8 mm.



**Abb. 19:** Intensitätsverteilung des täglichen natürlichen Niederschlages im relevanten Zeitraum von Anfang 1994 bis Ende 1996, gemessen am Standort der Freilandlysimeteranlage.

Auffällig ist, daß der natürliche Niederschlag in allen drei Versuchsjahren unter dem langjährigen Jülicher Mittelwert (BERGS ET AL., 1986) liegt. Das langjährige Mittel wird im ersten Jahr um 50 mm (7%), im zweiten um 133 mm (19%) und während der Berechnungsphase um 104 mm (18%) unterschritten. Durch die Zusatzberechnung von insgesamt 90,6 mm wird das Niederschlagsdefizit zwar anfänglich gut kompensiert. Allerdings werden in den ersten beiden Versuchsjahren die nach der Lysimeterrichtlinie (BBA, 1990) angestrebten 800 mm/a deutlich um insgesamt 302 mm oder 19% unterschritten. Die zeitliche Niederschlagsverteilung dieser relativ trockenen Jahre zeigt keine Anomalien im Vergleich zu den Verteilungen anderer Jahre. An sechs Tagen des 3-jährigen Versuches traten Starkniederschlagsereignisse mit einer maximalen täglichen Niederschlagsmenge von  $25 \text{ mm} \pm 3 \text{ mm}$  auf. Aufgrund dessen wurde im Infiltrationsversuch zur Simulation der Transportsituation nach einem solchen Starkniederschlagsereignis eine Berechnungsmenge von 30 mm gewählt.

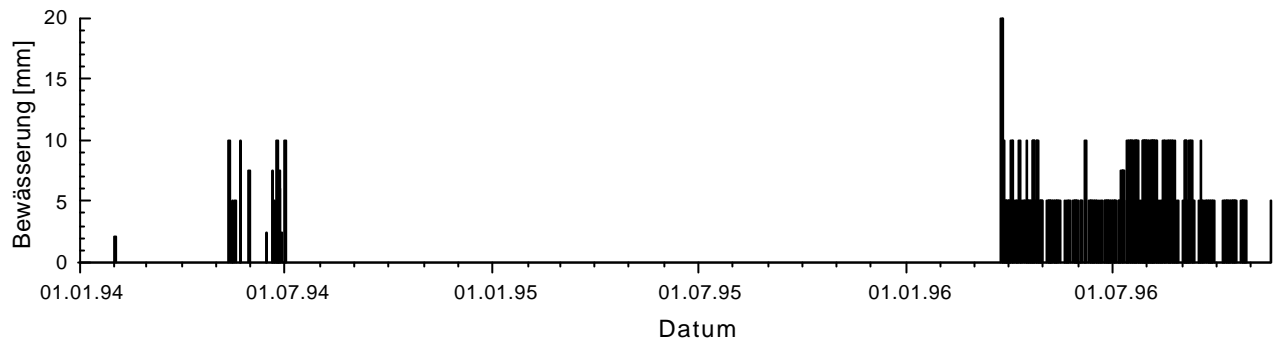
Tab. 16 gibt die für die Lysimeterrichtlinie (BBA, 1990) wichtigen Monatssummen von Niederschlag und Beregnung während des 3-jährigen Lysimeterversuches an. Die mittlere monatliche Niederschlagsintensität schwankt in den ersten beiden Jahren deutlich zwischen 0,2 und 3,5 mm/d, ohne einen ausgeprägten jahreszeitlichen Gang zu besitzen.

*Tab. 16: Monatssummen von Niederschlag und Beregnung während des 3-jährigen Hauptversuches vom Zeitpunkt der Wirkstoffapplikation am 01.02.1994 bis zum 20.11.1996.*

	Monat	langjähriges Niederschlags- mittel [mm]	Niederschlag [mm]	Beregnung [mm]	Summe [mm]	mittlere Intensität [mm/d]	
1994	Februar	42,6	32,1	2,1	34,2	1,2	
	März	58,0	74,4	0	74,4	2,4	
	April	48,9	26,2	0	26,2	0,9	
	Mai	68,7	62,7	37,5	100,2	3,2	
	Juni	71,2	51,2	41	92,2	3,1	
	Juli	71,8	42,9	10	52,9	1,7	
	August	63,0	51,5	0	51,5	1,7	
	September	51,0	63,3	0	63,3	2,1	
	Oktober	51,3	32,4	0	32,4	1,0	
	November	59,6	43,5	0	43,5	1,5	
	Dezember	58,2	57,3	0	57,3	1,8	
	1995	Januar	51,1	107,9	0	107,9	3,5
	<b>Summe 1</b>	<b>695,4</b>	<b>645,4</b>	<b>90,6</b>	<b>736,0</b>	<b>2,0</b>	
1995	Februar	42,6	76,6	0	76,6	2,7	
	März	58,0	64,5	0	64,5	2,1	
	April	48,9	47,9	0	47,9	1,6	
	Mai	68,7	40,2	0	40,2	1,3	
	Juni	71,2	64,8	0	64,8	2,2	
	Juli	71,8	53,9	0	53,9	1,7	
	August	63,0	16,2	0	16,2	0,5	
	September	51,0	67,6	0	67,6	2,3	
	Oktober	51,3	31,5	0	31,5	1,0	
	November	59,6	45,4	0	45,4	1,5	
	Dezember	58,2	46,6	0	46,6	1,5	
	1996	Januar	51,1	7,3	0	7,3	0,2
	<b>Summe 2</b>	<b>695,4</b>	<b>562,5</b>	<b>0</b>	<b>562,5</b>	<b>1,5</b>	
1996	Februar	42,6	41,1	0	41,1	1,4	
	März	58,0	21,5	65	86,5	2,8	
	April	48,9	7,3	155	162,3	5,4	
	Mai	68,7	63,4	80	143,4	4,6	
	Juni	71,2	40,4	85	125,4	4,2	
	Juli	71,8	49,9	187,5	237,4	7,7	
	August	63,0	110,4	165	275,4	8,9	
	September	51,0	29,9	110	139,9	4,7	
	Oktober	51,3	51,9	70	121,9	3,9	
	November	59,6	66,0	61,0	127,0	4,2	
		<b>Summe 3</b>	<b>586,1</b>	<b>481,8</b>	<b>978,5</b>	<b>1460,3</b>	<b>4,8</b>

Im Anschluß an die reguläre Studiendauer von 2 Jahren wurde eine 10-monatige Beregnungsphase mit insgesamt 1460,3 mm Gesamtniederschlag (künstlich u. natürlich) gestartet (Abb. 20). Im Mittel wurden 4,8 mm/d, d.h. das 2,5-fache der natürlichen Niederschlagsintensität erreicht. Ziel war es, die primär von der Bodenhydraulik gesteuerte Tracerverlagerung zu beschleunigen und die Bromid-BTC in einer realistischen Zeitspanne vollständig zu erfassen. Der im Studienverlauf von 34 Monaten (1023 Tage) wirksame Gesamtniederschlag von 2758,8 mm (2,7 mm/d) entspricht, bezogen auf das natürliche Niederschlagsmittel von 695 mm/a, einem

extrapolierten Versuchszeitraum von 48 Monaten, d.h. die experimentell notwendige Beobachtungsdauer konnte um mehr als ein Jahr verkürzt werden. Die untersuchte Wirkstoffversickerung war hiervon nicht betroffen, da nach den ersten beiden Jahren nur noch nicht-identifizierbare Radioaktivität gefunden wurde. Berechnet wurde mit Leitungswasser (Chlorid-Gehalt 1,4 mMol/l) in Einzelgaben von maximal 2,5 mm.



**Abb. 20:** Intensitätsverteilung der auf jedes Lysimeter ausgebrachten täglichen Zusatzberegnung im Verlauf der 3-jährigen Lysimeterstudie.

Für die gesamte Dauer des 3-jährigen Hauptversuches wurden die vorherrschenden Klimabedingungen in Luft und Boden als Stundenwerte sowie Tagesmittelwerte erfaßt. Die sich unter natürlichen Klimabedingungen einstellenden Bodenbedingungen (Feuchte, Tension, Temperatur) sind wichtige Eingabedaten zur Validierung von Transportmodellen. Die Verläufe ähneln sich für die drei Jahre. Wegen der besseren Darstellungsmöglichkeit und der Fülle der Daten sind die Meßwerte nur auszugsweise und exemplarisch für die Parabraunerde wiedergegeben.

Die Abb. 21 gibt einen Überblick über die für die Parabraunerde-Monolithen gemessenen Klima- und Bodenbedingungen während der ersten beiden Versuchsjahre. Für die beiden parallel betriebenen Bodenmonolithen aus Gley-Pseudogley ergaben sich für die Tagesmittelwerte entsprechende Meßkurven. Die auftretenden Meßlücken sind technisch bedingt und wurden, wenn möglich, für die Modellierung stetig ergänzt. Die Bodentemperatur zeigt typische Jahressgänge, welche sich nach der eintreffenden integralen solaren Strahlungsintensität und der Lufttemperatur einstellen. Vor allem in 60 cm Bodentiefe ist eine deutliche Verzögerung zwischen resultierender Bodentemperatur und steuernder Lufttemperatur zu beobachten. In den Sommermonaten stellte sich in beiden Jahren im Oberboden eine maximale Temperatur im Bereich von 24°C und in den Wintermonaten entsprechend ein Minimum von -1°C ein. Die Jahresmittel der Bodentemperaturen des 1. Versuchsjahres betragen in 5 cm Tiefe 10,6°C, in 20 cm und in 30 cm 10,9°C und in 60 cm 11,1°C und liegen somit dicht beieinander.

Wie Tab. 11 (S. 34) zeigt, lagen die gemessenen Werte der Bodenfeuchteprofile zum Studienbeginn knapp unter der sich unter natürlichen Freilandbedingungen einstellenden maximalen Feldkapazität von ca. 38 Vol.%. Infolge der hohen initialen Bodenfeuchte, der erfolgten Zusatzberegnung und des nicht vorhandenen Pflanzenbewuchses blieb die jahreszeitliche Schwankung der Bodentensionen, wie gewünscht, deutlich reduziert. Im Sommer traten nur kurzfristig Werte um 350 cm auf. Erst im zweiten Jahr ergab sich als direkte Folge der Maiskultur der für Feldbedingungen typische Verlauf mit Tensionen bis zu 700 cm. Infolge des starken

Wurzelwachstums, der gesteigerten Wasseraufnahme und der daraus resultierenden Bodentrockenheit konnten vom August bis zur Maisernte Mitte Oktober 1995 keine Saugspannungen des Bodens ermittelt werden.

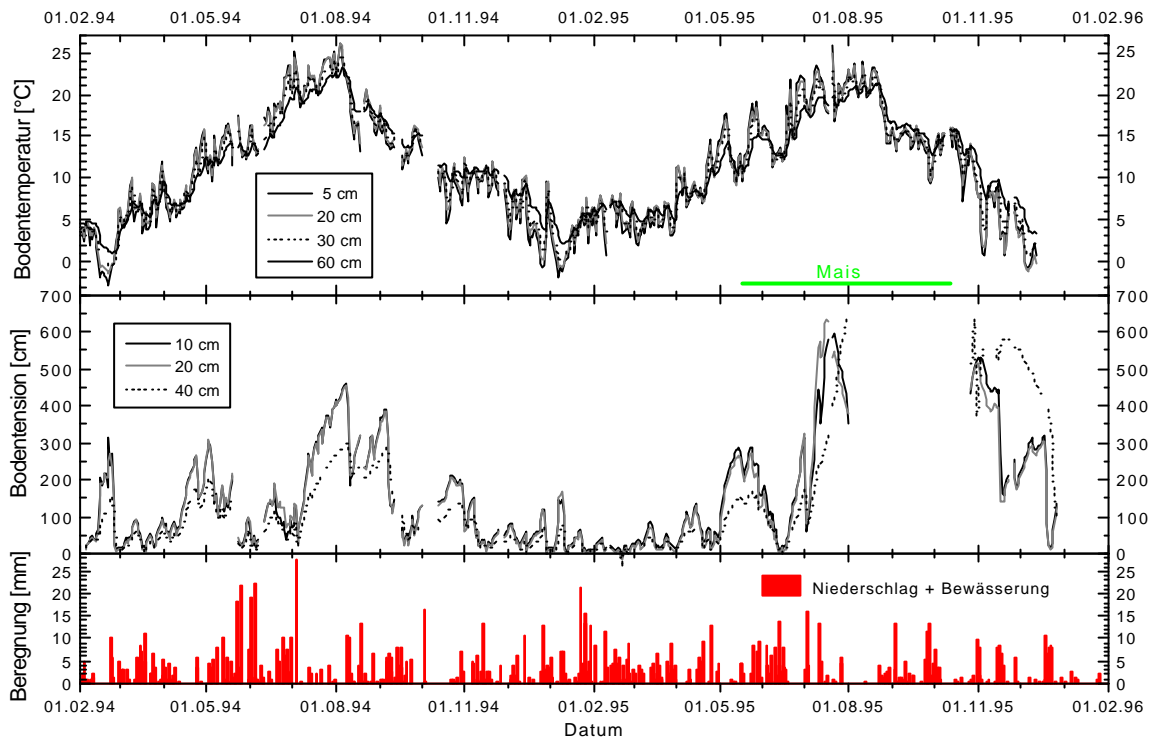


Abb. 21: Klima- und Bodenbedingungen im Verlauf der ersten beiden Versuchsjahre. Angegeben sind die Gesamtberegnung sowie die Tagesmittel der Bodentemperatur in 5, 20, 30 und 60 cm Tiefe und der Bodentension in 10, 20 und 40 cm Tiefe, gemessen an der Parabraunerde.

Die Tab. 17 gibt den Bodenfeuchteverlauf als Mittel über den gesamten 3-jährigen Versuchszeitraum an. Der Unterschied im mittleren Bodenvorrat oder Gesamtwassergehalt wird im wesentlichen durch die nur beim Gley-Pseudogley eingesetzten Drainagewannen hervorgerufen. THURMAN ET AL. (1998) finden einen analogen Zusammenhang. Der genaue Wassergehalt des Sandes in den Drainagewannen ist unbekannt, sollte aber unbedingt berücksichtigt werden.

Tab. 17: Mittlerer Bodenfeuchteverlauf der vier Lysimeter sowie der mittlere Gesamtwassergehalt (GWG) der Monolithen, errechnet für den Gesamtzeitraum der 3-jährigen Studie.

Bodentiefe [cm]	Bodenfeuchte [Vol.%]	
	Parabraunerde	Gley-Pseudogley
0-16	25,4	24,2
30	37,6	33,4
45	33,7	35,6
65	33,6	36,6
80	36,7	36,8
105	38,7	30,0
GWG [mm]	378	361 (376) <sup>1</sup>

<sup>1</sup> ohne bzw. mit Drainagewannenkorrektur, Erläuterung siehe Text

Wird bei der Berechnung der mittleren Bodenfeuchte die in 105 cm Tiefe bestimmte Bodenfeuchte der Parabraunerde auch für den Gley-Pseudogley angesetzt, so ergibt sich anstelle eines GWG von 361 mm ein Wert von 376 mm. Bei der Parabraunerde beträgt das 3-jährige Mittel der mittleren Bodenfeuchte des Gesamtmonolithen 34,4 Vol.% und beim Gley-Pseudogley 32,8 Vol.%, bzw. korrigiert 34,2 Vol.%. Die mittlere Porosität oder maximale Wasserhaltekapazität beträgt für beide Böden etwa 41%. Unter ungesättigten,

natürlichen Bedingungen wird nur ein Teil dieses für einen Transport maximal zur Verfügung stehenden Porenvolumens effektiv genutzt. Aus dem mittleren GWG der Bodenmonolithe ergibt sich für das während der drei Versuchsjahre zur Versickerung genutzte aktive Porenvolumina für beide Böden ein Mittelwert von ca. 34,3 Vol.% oder 377 l, bezogen auf das Volumen der Gesamtmonolithe.

#### 4.1.2 Wasserhaushalt

In Abb. 22 ist die gemessene Perkolatsituation der vier Lysimeter im Vergleich zur wirksamen Gesamtberechnung dargestellt. Der Sickerwasserfluß ist für die beiden Bodentypen in der Dynamik zwar ähnlich, unterscheidet sich jedoch in der absoluten Höhe. Die Parallel-Lysimeter eines Bodentyps liegen in der Perkolatbildung sehr dicht zusammen. Signifikante Unterschiede zwischen den Varianten mit und ohne Einbauten treten nicht auf. Deutlich sind aber der Unterschied zwischen den beiden Bodentypen zu erkennen (Tab. 18). Bei den beiden Monolithen der Parabraunerde ist im ersten Studienjahr eine leicht erhöhte Sickerwasserdifferenz von 23 l oder 15% feststellbar. Als Ursache hierfür sind die für die beiden Lysimeter unterschiedlichen Vorfrüchte im Zeitraum vor dem Studienbeginn zu sehen. Trotz der für alle vier Lysimeter identischen Equilibrierungsphase unter Maiskultur ist so zum Zeitpunkt der Applikation ein leicht unterschiedlicher Feuchtezustand möglich.

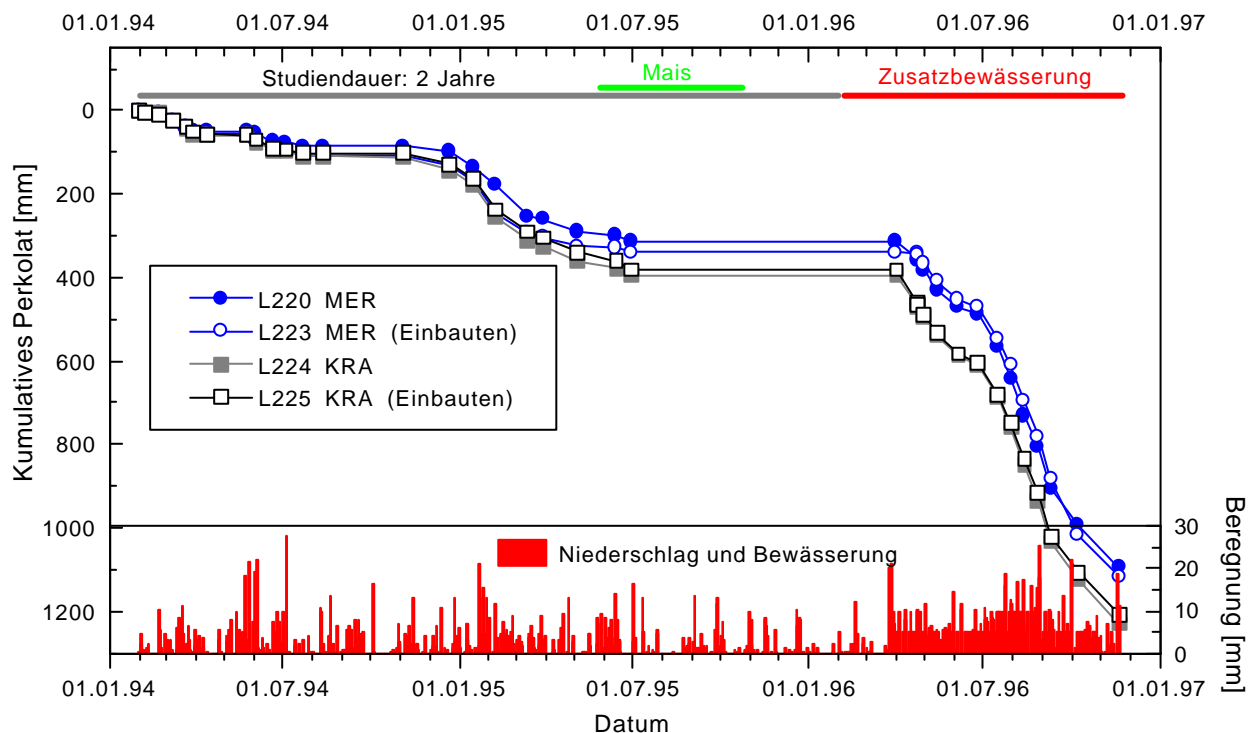


Abb. 22: Zeitlicher Verlauf des kumulativen Sickerwasserflusses der vier Lysimeter und Vergleich mit der wirksamen Gesamtberechnung.

Die Parabraunerde zeigt im Vergleich zum Gley-Pseudogley in den drei Meßperioden eine um 19, 42,5 bzw. 51,5 mm geringere Sickerwassermenge. Insgesamt beträgt das Perkolatdefizit 113 mm oder 9%. Direkte Ursache hierfür scheint eine für beide Böden verschiedene starke effektive Evapotranspiration zu sein (Tab. 19). So verdunsten über die Bodenoberfläche und den

angebauten Mais bei der Parabraunerde in den drei Meßperioden 4, 53,5 bzw. 54,5 mm, d.h. insgesamt 112 mm mehr. Diese Differenz kann durch das bessere Wasserleitvermögen der Parabraunerde verstanden werden. Bei austrocknender Bodenoberfläche ist die Parabraunerde, bedingt durch ihren höheren Schluff-Anteil (Tab. 3 u. Tab. 4, S. 24), besser in der Lage, Bodenfeuchte aus größeren Bodentiefen für eine Verdunstung nachzuliefern.

**Tab. 18:** *Mittlere Perkolatmenge, errechnet für die beiden jeweils parallel laufenden, mit gleichem Boden verfüllten Lysimeter. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung in mm.*

Periode		mittleres, kumuliertes Perkolat [mm]			
		Parabraunerde		Gley-Pseudogley	
		Mittel	STABW	Mittel	STABW
1. Studienjahr	01.02.94 - 31.01.95	152,7	22,5	171,7	10,0
2. Studienjahr	01.02.95 - 31.01.96	173,7	4,9	216,2	1,0
Bewässerungsphase	01.02.96 - 20.11.96	778,0	2,5	829,5	7,1

Gemäß der Gleichung (37) kann eine klimatische Wasserbilanz aufgestellt werden:

$$DGWG = NS - SW - ET \quad (37)$$

Die Veränderung des im gesamten Monolithen gespeicherten Bodenvorrates an Wasser  $DGWG$  resultiert aus der Differenz der gesamten Beregnung  $NS$ , der Sickerwassermenge  $SW$  und der wirksamen Evapotranspiration  $ET$ . Zu beachten ist, daß der direkte Vergleich zwischen Beregnung und Perkolat eines gleichen Jahres ein leicht verzerrtes Bild liefern kann. Die Sickerwasserspende ist eine sich verzögert einstellende Antwortfunktion auf Bodenvorrat, Beregnung, Kultur und Bodenhydraulik. Um die resultierende aktuelle Evapotranspiration und ihre Dynamik experimentell genauer zu bestimmen, müßten wägbare Lysimeter verwendet werden. Für Tab. 19 wurde  $ET$  anhand der restlichen drei Größen als Jahreswert ermittelt.

**Tab. 19:** *Status der klimatischen Wasserbilanz der vier Lysimeter für die drei Versuchsjahre, berechnet zum angegebenen Datum. Der Gesamtwassergehalt  $GWG$  der Monolithen sowie die Jahreswerte für Wasserspeicherung  $DGWG$ , gesamte Beregnung  $NS$ , Sickerwasser  $SW$  und resultierende Evapotranspiration  $ET$  sind als Belegungsdichte in mm angegeben.*

Lysimeter	Datum	Studien-Tage	GWG [mm]	DGWG [mm]	Beregnung [mm]	Sickerwasser [mm]	Evapotranspiration [mm]
L220 MER	01.02.94		392				
	01.02.95	365	393	1	736,0	136,8	598,2
	01.02.96	365	315	-78	562,5	177,2	463,3
	20.11.96	293	402	87	1333,3	779,8	466,5
L223 MER	01.02.94		392				
	01.02.95	365	393	1	736,0	168,6	566,4
	01.02.96	365	315	-78	562,5	170,2	470,3
	20.11.96	293	402	87	1333,3	776,2	470,1
L224 KRA	01.02.94		382				
	01.02.95	365	368	-14	736,0	178,7	571,3
	01.02.96	365	301	-67	562,5	215,5	414,0
	20.11.96	293	391	90	1333,3	834,5	408,8
L225 KRA	01.02.94		382				
	01.02.95	365	368	-14	736,0	164,6	585,4
	01.02.96	365	301	-67	562,5	216,9	412,6
	20.11.96	293	391	90	1333,3	824,5	418,8

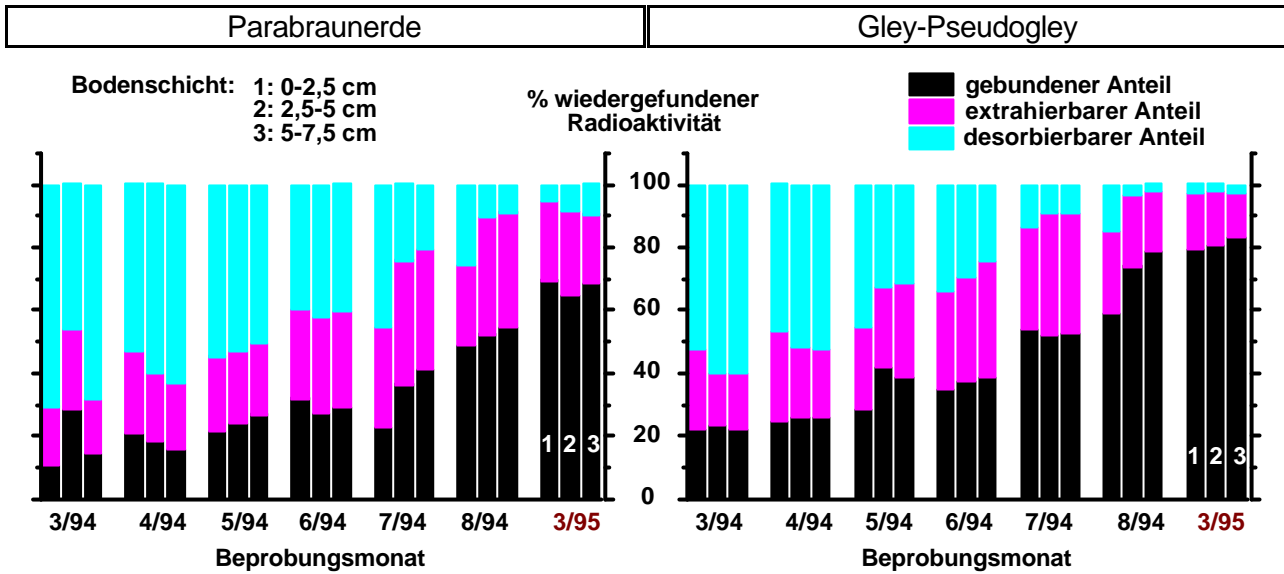
Auffällig ist, daß die errechnete Evapotranspiration im 2. Jahr trotz Pflanzenbewuchs (Mais) im Vergleich zum Vorjahr bei allen vier Lysimetern im Mittel um 140 mm oder 24% reduziert ist. Während der anschließenden Zusatzbewässerung erreicht die mittlere tägliche Evaporation mit 1,5 mm/d wieder das Niveau des ersten Jahres. Die Maiskultur bewirkt zwar im Spätsommer und Herbst eine starke Austrocknung des Bodens (Abb. 22), die für das Gesamtjahr gültige Verdunstung ist aber reduziert. Mit 79% geht der überwiegende Teil der Beregnung durch die Evaporation unter natürlichen Klimabedingungen wieder verloren.

#### 4.1.3 Wirkstoffverlagerung, -verfügbarkeit und Pflanzenaufnahme

Als Resultat der klimatischen Bedingungen und der Bodenbeschaffenheit ist der Wirkstoff Benazolin nach Applikation einer ständigen Transformation und Translokation unterworfen. Die begleitenden Laborversuche zu Abbau und Sorption wurden im Rahmen des EU-Projektes von anderen Projektteilnehmern durchgeführt. Genauere Darstellungen finden sich bei BURAUDEL ET AL. (1995) und VERECKEN ET AL. (1995; 1996). Die sich im Verlauf der Lysimeterstudie ergebenden Werte der Wirkstoffverlagerung und Wirkstoffverfügbarkeit im Boden sowie der Pflanzenaufnahme sind jedoch für eine vollständige Bilanzierung und umfassende Beurteilung der Gesamtsituation erforderlich. Die wesentlichen Ergebnisse des Lysimeterversuches sind deshalb hier angeführt. In Anhang 11 befinden sich die Daten der Pflanzenaufnahme (Wirkstoff und Tracer) sowie des Pflanzenertrages.

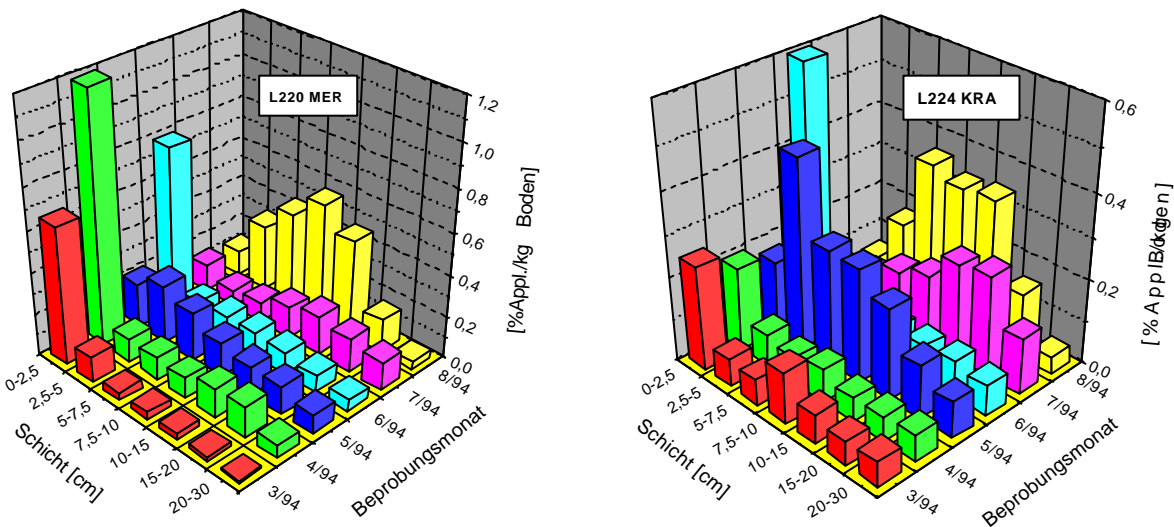
Anhand von Desorption mit simulierter Bodenlösung, Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und Veraschung wurde im Verlauf des ersten Versuchsjahres die Wirkstoffverfügbarkeit im Oberboden bis in 7,5 cm Tiefe bestimmt (Abb. 23). Es zeigt sich, daß zwischen den drei vermessenen Krumenschichten zu keinem Zeitpunkt ein signifikanter Unterschied in der Radioaktivitätsverteilung besteht. Der durch Desorption bestimmte pflanzenverfügbare Anteil nimmt im Laufe der Zeit kontinuierlich ab. Der Anteil gebundener Rückstände steigt gleichzeitig an und erreicht 14 Monate nach Versuchsbeginn bei der Parabraunerde etwa 68%, beim Gley-Pseudogley etwa 80% der in der einzelnen Schicht jeweils gefundenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität. Der zeitliche Verlauf ist für beide Böden recht ähnlich. Allerdings ist bei der Parabraunerde ständig ein gleichbleibend höherer Anteil der Benazolin-Säure pflanzenverfügbar; im Mittel sind es etwa 7% WÄ mehr. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit der für die Parabraunerde deutlich erhöhten Wirkstoffaufnahme durch den Mais (Anhang 11). Trotz identischen Ertrags von ca. 1,6 kg TM je Lysimeter haben die Maispflanzen der Parabraunerde insgesamt 0,11% des applizierten  $^{14}\text{C}$  des Wirkstoffes Benazolin aufgenommen, beim Gley-Pseudogley hingegen nur 0,04%.

Der im Verlauf hohe Anteil gebundener Rückstände zeigt, daß zur Modellierung der Wirkstoffverlagerung von einem zweigeteilten Adsorptionsprozeß ausgegangen werden muß, nämlich einem reversiblen spontanen und einem irreversiblen kinetischen Anteil. Diese Beobachtung reduziert die Anzahl der für eine Modellierung zur Verfügung stehenden Transportmodelle für nicht-stationäre Fließzustände. Im Regelfall sind in den Simulationsmodellen nur die Mechanismen der spontan reversiblen Sorption implementiert, und die langsame Bildung gebundener Rückstände wird vernachlässigt.



**Abb. 23:** Beurteilung der Wirkstoffverfügbarkeit im Oberboden der beiden Versuchsböden im Verlauf des ersten Versuchsjahres anhand der wiedergefundenen Radioaktivität des Benazolin.

Die Wirkstoffverlagerung wurde an sechs Beprobungsterminen für 7 Schichten bis in 30 cm Tiefe bestimmt. Angegeben ist in Abb. 24 der Konzentrationsverlauf des Wirkstoffprofils im Boden, wobei die Gesamtwiederfindung eines Termins jeweils gleich 100% gesetzt wurde.



**Abb. 24:** Vergleichende Darstellung der Wirkstoffverlagerung im Krumbereich der beiden Versuchsböden. Angegeben ist der Verlauf der auf 100% Gesamtwiederfindung normierten Wirkstoffäquivalentkonzentration (WÄ) im Bodenprofil in %Appl./kg Trockenboden.

Auffällig ist die hohe Schwankung. Die typische Form eines klassischen Verlagerungsprofils ist nur schwach ausgeprägt und am ehesten beim Gley-Pseudogley zu erkennen. Dieses deutet darauf hin, daß die Verlagerung in beiden Böden räumlich sehr ungleichförmig stattgefunden haben muß. Selbst das für diese Messung gewählte aufwendige Verfahren der randomisierten Probengewinnung an fünf unterschiedlichen Stellen der Bodenmonolithe mit anschließender Mischung der sich entsprechenden Proben hat eine deutliche Streuung der Meßwerte zur Folge. Die ausgeprägte Heterogenität der Wirkstoffkonzentrationen im Boden ist ein starkes Indiz für das Auftreten PRÄFERENTIELLER FLIEßPROZESSE.



Der in Tab. 20 aufgelistete zeitliche Verlauf der als Massenschwerpunkt berechneten mittleren Wirkstoffverlagerungstiefe läßt nur für die Parabraunerde die Tendenz erkennen, mit voranschreitender Zeit anzusteigen. Mögliche Ursachen hierfür können zum einen in der Probenahme

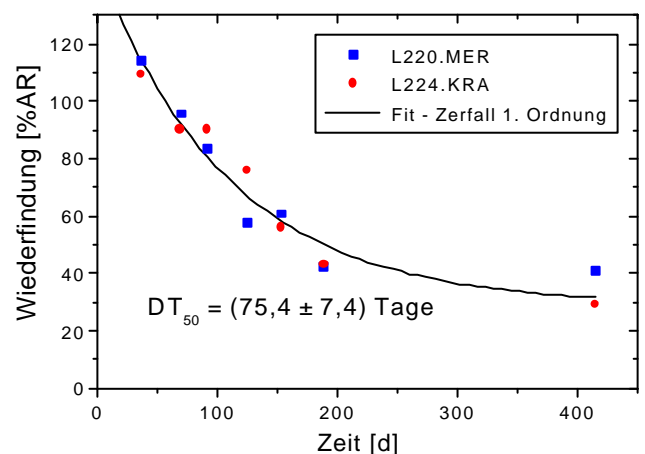
**Tab. 20:** *Mittlere Verlagerungstiefe von Benazolin (WÄ), errechnet als Massenschwerpunkt aus der Bodenbeprobung in 0-30 cm Tiefe.*

Monat	mittlere Verlagerungstiefe [cm]	
	Parabraunerde	Gley-Pseudogley
3/94	4,6	12,3
4/94	8,5	13,0
5/94	12,4	11,3
6/94	9,2	10,6
7/94	16,0	15,8
8/94	10,7	11,5
Mittel	10,2	12,4

(Tageszeit der Beprobung; Verschleppung in den Bohrhülsen) zum anderen in den Freilandbedingungen (auf- und absteigende Wasserbewegung im Oberboden durch Evapotranspiration und Niederschlag) liegen. Gerade in räumlicher und zeitlicher Nähe zum Applikationsort und -zeitpunkt liegt noch ein relativ hoher Anteil des applizierten Benazolin wassergelöst vor (Abb. 23); die Tiefenverlagerung ist dann den klimatischen Bedingungen stark unterworfen und zeigt im

allgemeinen einen ausgeprägten Tagesgang. Bei der Parabraunerde wurde Benazolin im Mittel 10,2 cm und beim Gley-Pseudogley 12,4 cm tief verlagert. Der Unterschied ist statistisch nicht signifikant. Es wird aber deutlich, daß der überwiegende Teil des applizierten Wirkstoffes über den Studienverlauf im Oberboden lokalisiert bleibt und nicht in tiefere Bodenschichten transloziert wird. Anhand der sich zu den sechs Beprobungsterminen ergebenden Wiederfindungsrate der Radioaktivität kann der unter den natürlichen Freilandbedingungen effektiv wirksame Abbau charakterisiert werden (Abb. 25). Das für die Beprobungstiefe gültige Jahresmittel der Temperatur betrug 10,8°C und der analoge Wert der mittleren Bodenfeuchte 28,4 Vol.% oder 69%, bezogen auf die maximale Wasserhaltekapazität von 41%. Die Abnahme der wiedergefundenen Radioaktivität stimmt für beide Böden gut mit einem mikrobiologischen Abbau 1. Ordnung überein. Der Unterschied zwischen den beiden Böden ist statistisch nicht signifikant, im Mittel ergibt sich eine Halbwertszeit  $DT_{50}$  von  $(75,4 \pm 7,4)$  Tagen.

Die so ermittelte Halbwertszeit charakterisiert die Zeit bis zur vollständigen Mineralisierung, d.h. der gesamte Abbauprozess von der Benazolin-Säure über die beiden Hauptmetabolite, BTS 18753 und BTS 18564, und die Nebenmetabolite bis hin zum CO<sub>2</sub>. Im Vergleich zu den bei 25°C durchgeführten Laborversuchen (s. Kap. 3.3.1, S. 28) mit einem mittleren  $DT_{50}$  von  $(47 \pm 4)$  Tagen ist der Abbau als Konsequenz der tieferen Bodentemperatur (s. Kap. 4.1.1, S.57) verlangsamt, in Folge einer unter natürlichen Freilandbedingungen erhöhten mikrobiologischen Aktivität allerdings nicht in dem Maße, wie die Temperaturdifferenz von 14°C erwarten ließe. Würde anhand der Laborwerte direkt auf die Halbwertszeit unter

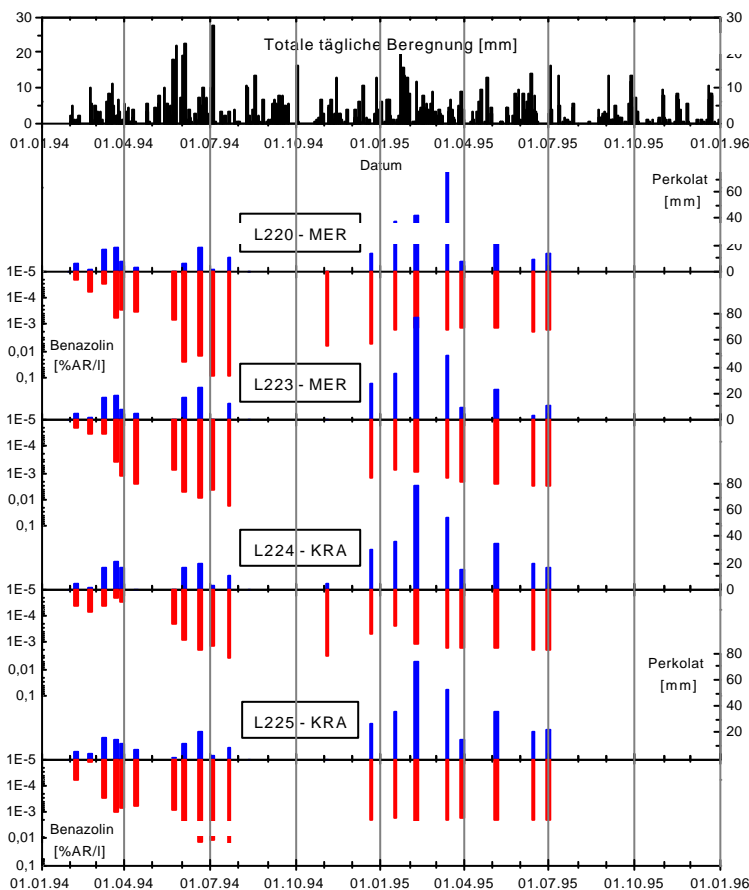


**Abb. 25:** *Ermittlung der Halbwertszeit  $DT_{50}$  des [<sup>14</sup>C]Benazolin für einen Abbau 1. Ordnung anhand der Gesamtwiederfindung zu den einzelnen Bodenbeprobungsterminen.*

Freilandbedingungen geschlossen werden, so gäbe sich nach dem oft in Simulationsmodellen implementierten Q10-Konzept (BERG & BOESTEN, 1998; CARSEL ET AL, 1998; JENE, 1998b+c; KLEIN, 1995), hinter dem sich im Prinzip ein Arrhenius-Verhalten verbirgt, ein Wert von im Mittel von 142 Tagen, bezogen auf einen Q10-Faktor von 2.2, der auch von der europäischen FOCUS Gruppe als Näherungswert empfohlen wird (FOCUS, 1996; 1999) und einer Arrhenius-Aktivierungsenergie von 55 kJ/mol entspricht. Diese verdeutlicht erneut die Unwägbarkeit beim Skalentransfer und bei der Bestimmung der im Mittel effektiv wirksamen Prozeßparameter.

#### 4.1.4 Wirkstoffversickerung

Regelmäßig durchgeführte Wirkstoffidentifizierungen per HPLC und TLC bestätigten, daß in der ersten Sickerwasserperiode (01.02.-01.11.1994) der Anteil an unverändertem Wirkstoff im Perkolat ständig über 85% lag. Bei den Perkolaten ab 1995 war die verwendete Analysenmethode in Folge einer stark veränderten organischen Matrix nicht mehr in der Lage, zuverlässige Ergebnisse zu liefern. Die bestimmte Halbwertszeit von 75 Tagen legt aber nahe, daß in der 2. Sickerwasserperiode und danach Metabolite den Hauptanteil der gemessenen Radioaktivitätsfracht ausmachten. Die Summe der wiedergefundenen CO<sub>2</sub>-freien Rückstandskonzentrationen



**Abb. 26:** Zeitliche Verteilung der Benazolin-Konzentration in den Perkolaten der ersten beiden Sickerperioden der 4 Lysimeter.

wurde herangezogen, um einen Gehalt an Wirkstoffäquivalenten WÄ zu errechnen.

In Abb. 26 ist die zeitliche Verteilung der Benazolin-Konzentration in den Perkolaten der ersten beiden Sickerperioden angegeben. Es fällt auf, daß bereits in der ersten Sickerwasserspende, 6 Tage nach Applikation, der Wirkstoff Benazolin-Säure identifizierbar ist. Er tritt zwar nur in einer geringen Konzentration auf, ist aber durch die empfindliche <sup>14</sup>C-Markierungstechnik in den Perkolaten aller vier Lysimeter eindeutig mit LSC, TLC und HPLC nachweisbar. Exakte Zahlenwerte der bestimmten Konzentrationen finden sich im Anhang 7. Das zeitliche Muster der Verteilung ist für alle vier Lysimeter ähnlich, nur die absolute Höhe der Wirkstoffgehalte

zu gleichen Terminen unterscheiden sich. Die meßtechnischen Einbauten in den beiden Lysimetern L223 und L225 haben keine verfälschende Auswirkung. Ebenso kann ausgeschlossen

werden, daß die schnell einsetzende Versickerung bis in das Perkolat in 1,10 m Tiefe durch einen artifiziellen 'Lysimeteffekt' in Folge einer Störung des Bodenmonolithen bei der Gewinnung verursacht wird. Statt dessen muß ein spezifischer bodenimmanenter Transportprozeß in der Art des **SCHNELLEN MASSENFLUSSES** oder **PRÄFERENTIELLEN FLUSSES** vorliegen, der das unvermutet frühe Auftreten der Rückstandskonzentrationen ursächlich bewirkt.

Für eine systematische Auswertung der Wirkstoffversickerung ist eine zeitinvariante Darstellung gegen das kumulative, perkolierte Volumen nach Art einer klassischen BTC nützlich. Die für die Prozeßanalyse entscheidende Stofffracht ist dann als Produkt aus Konzentration und perkolierem Volumen auch grafisch direkt zugänglich. In Abb. 27 ist die Benazolin-Versickerung für die vier eingesetzten Lysimeter in einer solchen Form abgebildet.

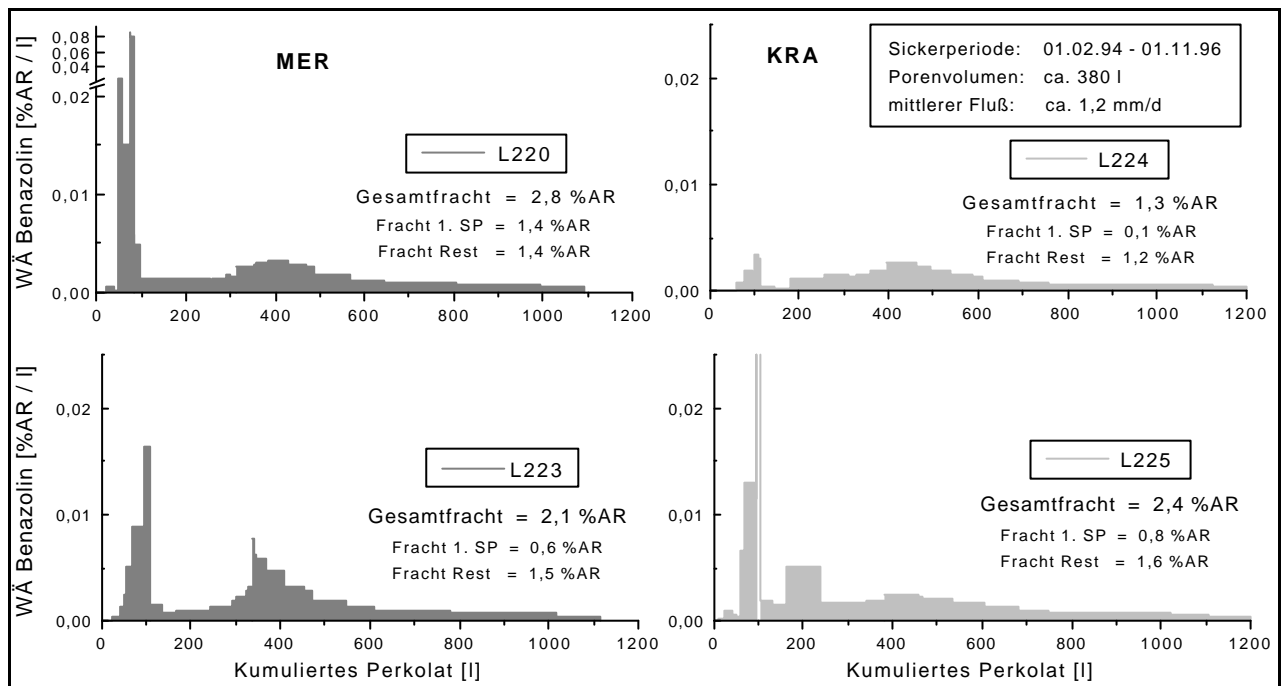


Abb. 27: Versickerung des Benazolin, gemessen als [ $^{14}\text{C}$ ]-Durchbruchkurven der vier im Langzeitversuch eingesetzten  $1\text{m}^2$ -Lysimeter und angegeben in %AR/l.

Auffällig ist in Abb. 27 die zweigipfelige Konzentrationsverteilung. Die prinzipielle Form ist für alle vier Lysimeter ähnlich, wobei aber insbesondere die quantitative Ausprägung des ersten Maximums stark unterschiedlich ausfällt. Der erste Konzentrationspeak deckt sich mit der Sickerperiode des ersten Studienjahres (01.02.1994-01.02.1995). Das Maximum des zweiten Peaks liegt im Bereich des effektiven Porenvolumens von 377 l. Die insgesamt versickerte äquivalente Wirkstofffracht beträgt im Mittel aller Lysimeter im ersten Jahr ( $0,7 \pm 0,6$ ) %AR, in den beiden letzten Versuchsjahren ( $1,4 \pm 0,2$ ) %AR und insgesamt ( $2,1 \pm 0,6$ ) %AR. Der Unterschied in der Stofffracht zwischen den Lysimetern wird somit fast ausschließlich durch den unterschiedlich stark ausgebildeten **PRÄFERENTIELLEN VERLAGERUNGSPeAK** der ersten Sickerperiode hervorgerufen. Der Stoffaustag durch Matrixfluß ist hingegen annähernd konstant.

Festzustellen bleibt auch, daß die im Studienverlauf aufgetretenen Konzentrationen insgesamt recht hoch sind. Im dreijährigen Mittel wurden in der Parabraunerde ( $1,8 \pm 0,4$ )  $\mu\text{g/l}$  erreicht, beim Gley-Pseudogley waren es ( $1,2 \pm 0,5$ )  $\mu\text{g/l}$ . Der Unterschied zwischen den beiden Böden ist

statistisch nicht signifikant. Die hohen durchschnittlichen Konzentrationen haben vor allem zwei Ursachen. Zum einen war die initiale aber auch die durchschnittliche Bodenfeuchte in der Studie ungewöhnlich hoch (35,6% bzw. 34,3%) und induzierte so einen schnelleren Transport. Zum anderen wurde für die Berechnung nicht zwischen der Benazolin-Säure und ihren Metaboliten unterschieden. Diese methodische Schwäche ist aber nur von untergeordneter Bedeutung, da in der ersten Sickerperiode bereits 1/3 der bilanzierten Fracht auftrat bei einem durchschnittlich Gehalt von über 90% unverändertem Wirkstoff. Im **PRÄFERENTIELLEN VERLAGERUNGSPeAK** lag die mittlere Benazolin-Konzentration sogar bei  $(3,7 \pm 3,5) \mu\text{g/l}$ , wobei beim Lysimeter L220, das im Versickerungsverhalten extrem war, ein einzelner Spitzenwert von  $70 \mu\text{g/l}$  auftrat.

Für alle angefallenen Perkolate wurde auch der pH-Wert gemessen, da eine Veränderung im pH auch auf eine mögliche Veränderung in der gelösten organischen Matrix, die Einfluß auf Transportprozesse haben kann (PÜTZ, 1993), hindeutet. Die einzelnen Werte sind zusammen mit den Gehalten der applizierten Testsubstanzen im Anhang 7 aufgeführt. Der pH war im gesamten Studienverlauf sehr stabil; der mittlere pH lag bei den Perkolaten der Parabraunerde bei 7,9, beim Gley-Pseudogley bei 8,0. Ein gravierender Einfluß auf den Stofftransport und seine Dynamik kann ausgeschlossen werden.

#### 4.1.5 Verhalten des Wassertracers Bromid im Langzeitversuch

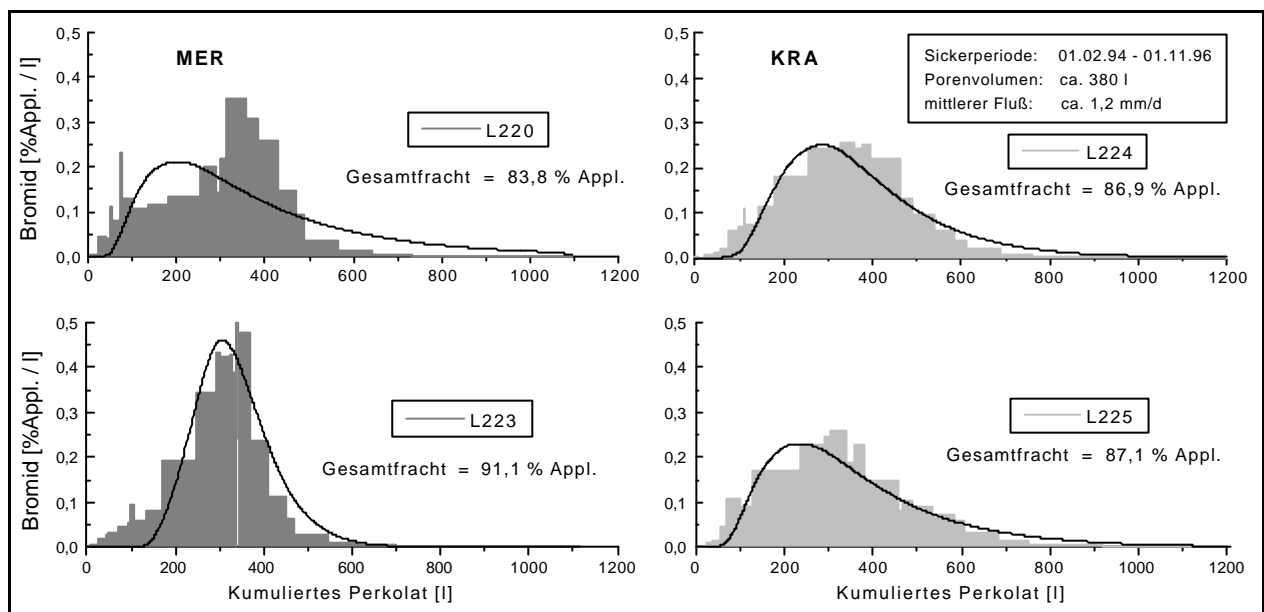
Zur Charakterisierung der hydraulischen Verhältnisse unter den gegebenen natürlichen Klimaverhältnissen wurden Bromid und schweres Wasser als Wassertracer eingesetzt. Bromid kann als konservativer und chemisch stabiler Wassertracer über alle Probenfraktionen bilanziert werden. Die Tab. 21 gibt die Bromid-Bilanz für alle vier eingesetzten Lysimeter an.

Tab. 21: *Abschließende Bromid-Bilanz für den 3-jährigen Lysimeterversuch.*

Probenfraktion	Bromid-Wiederfindung [%Appl.]			
	MER		KRA	
	L220	L223	L224	L225
Summe Perkolat	83,8	91,1	86,9	87,1
Gehalt im Mais	11,4	6,8	6,5	7,4
Bodenproben	1,8	-	1,6	-
Restgehalt im aktiven Porenwasser der Lysimeter	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Totale Summe</b>	<b>97,5</b>	<b>98,4</b>	<b>95,6</b>	<b>95,0</b>

Anhand der letzten im Perkolat gefundenen Bromid-Konzentrationen konnte der Restgehalt im aktiven Porenwasser der Lysimeter grob abgeschätzt werden. Bei den beprobten Lysimetern L220 und L224 wurde die mit den Bodenproben entnommene Bromid-Menge berücksichtigt. Die Bilanzierung ist für alle Lysimeter sehr gut, die Bilanzlücke ergibt sich im Mittel nur zu  $(3,4 \pm 1,6)$  % der applizierten Menge. Die Pflanzenaufnahme liegt im Mittel bei  $(8,0 \pm 2,3)$  %Appl. und muß so unbedingt berücksichtigt werden, obwohl der Mais erst spät, im Sommer des zweiten Studienjahres angepflanzt wurde. Ein möglich Ursache der Bilanzlücke kann das im Bodenmonolithen inaktive (eingeschlossene) Porenwasser sein. Dieses nimmt an den Transportprozessen nicht teil, durch Diffusion können aber im Studienverlauf langsam Bromid-Ionen einwandern und bei der abschließenden Bilanz fehlen.

Die Abb. 28 gibt analog zur Abb. 27 die Versickerungs-BTC's des Bromid als Flächen wieder. Zusätzlich sind die anhand von Simulationsrechnungen ermittelten Verläufe als Kurven überlagert. Die während der Versickerung transportierte Bromid-Fracht beträgt im Mittel ( $87,2 \pm 3,0$ ) % der applizierten Menge. Die Werte der einzelnen Bodenmonolithe liegen dicht zusammen. Die Verläufe der Kurven ähneln denen klassischer BTC's unter Gleichgewichtsbedingungen, wobei die Konzentrationsmaxima, wie zu erwarten, vor einem Porenvolumina auftreten. L220 zeigt wie bei der Wirkstoffversickerung auch die größte Abweichung in der Bromid-Versickerung. Die Spitzenkonzentrationen der Parabraunerde sind mit ca. 0,4 %Appl. deutlich höher als beim Gley-Pseudogley mit nur 0,25 %Appl. Der Zeitraum von drei Porenvolumina reicht, wie auch Tab. 21 zeigt, aus, um die Bromid-BTC's vollständig zu erfassen und zu bilanzieren.



**Abb. 28:** Bromid-Versickerung der vier im Langzeitversuch unter natürlichen Klimabedingungen eingesetzten  $1\text{m}^2$ -Lysimeter, angegeben in %Appl./l. Dargestellt sind die gemessenen Durchbruchkurven als Fläche sowie die Ergebnisse mathematischer Fits als Kurven.

Setzt man für jedes Lysimeter hypothetisch ein stationäres Fließregime an und nimmt hierfür die mittlere Flußrate als Schätzer, so kann die transiente Transportsituation nach einer stetig, nicht-linearen Transformation auf eine simulierte fiktive Prozeßzeit einer Simulationsrechnung mit der Transportgleichung (17) zugänglich gemacht werden. Hierzu wurde das im Anhang 8 abgedruckte MATHCAD-Programm entwickelt und nach Validierung eingesetzt. Mittels des zeitabhängigen Konzentrationsverlaufes werden in diesem Programm für den Tracer Bromid die effektiven Werte der beiden Transportparameter Dispersionskoeffizient  $D$  und mittlere Porenfließgeschwindigkeit  $V_f$  bestimmt. Die Annahme eines stationären Fließfeldes ist für die Analyse des Bromid-Transportes möglich, da Bromid annähernd keine Wechselwirkungen mit der Bodenmatrix zeigt, insbesondere keine zeitabhängigen Prozesse wie Ad-/Desorption oder mikrobieller Abbau. Mögliche Diffusionseffekte, die Ursache für die in Abb. 28 auftretenden Konzentrations sprünge nach längeren Fließpausen, z.B. nach der Sommertrockenheit, sein können, werden vernachlässigt.

Die Ergebnisse der mathematischen Modellrechnung sind im Anhang 12 und in den Kurven der Abb. 28 aufgeführt. Die Simulationsläufe wurden unter Verwendung einer Pulsapplikation von 67 g Bromid, gelöst in 2 l Wasser, sowie der im Anhang 7 angeführten Konzentrationsverläufe

durchgeführt. In den Rechnungen wurde eine effektive Tracerfließgeschwindigkeit  $V_t$  unabhängig von der gemessenen mittleren Porenwasserfließgeschwindigkeit  $V_p$  bestimmt. Die errechneten Versickerungskurven stimmen gut mit den gemessenen Verläufen überein (Ausnahme L220). Allerdings werden die zu Beginn einer jeden BTC auftretenden Bromid-Konzentrationen immer unterschätzt. Das frühe Auftreten solcher Stoffkonzentrationen kann ursächlich mit einem **PRÄFERENTIELLEN TRANSPORT** erklärt werden, der durch den bei der mathematischen Modellierung verwendeten Ansatz der Richards-Gleichung und der klassischen CDE nicht beschrieben werden kann. Die gemittelten effektiven Transportparameter erlauben trotz der Schwankung der Ergebnisse eine klare Unterscheidung der beiden Versuchsböden (s. Tab. 24, nächstes Kapitel).

#### 4.1.6 Vergleich mit der Bromid-Versickerung unter quasi-stationären Bedingungen

Tab. 22 belegt, daß sich über den gesamten Versuchszeitraum in den unbewachsenen Monolithen, bedingt durch die intensive Beregnung, eine relativ hohe Bodenfeuchte einstellen konnte. Die über 15 Monate gemittelten Bodenfeuchteprofile entsprechen der sich unter natürlichen Freilandbedingungen einstellenden maximalen Feldkapazität von ca. 38%. Auffällig ist bei der Parabraunerde wieder die Staunässe in 105 cm Tiefe. Wird der Bodenvorrat des Gley-Pseudogleyes um die Feuchte der Drainagewannen korrigiert (s. Tab. 17, S. 60), so ergibt sich anstelle eines GWG von 425 mm ein Wert von 431 mm. Bei der Parabraunerde beträgt das Zeitmittel der mittleren Bodenfeuchte des Gesamtmonolithen 37,5 Vol.% und beim Gley-Pseudogley 38,7 Vol.%, bzw. korrigiert 39,2 Vol.%.

*Tab. 22: Mittlerer Bodenfeuchteverlauf der vier Lysimeter während der zweiten Tracer-BTC sowie der errechnete Gesamt-wassergehalt (GWG) der Monolithen.*

Bodentiefe [cm]	Bodenfeuchte [Vol.%]	
	Parabraunerde	Gley-Pseudogley
0-16	35,8	36,7
30	37,4	40,1
45	37,0	39,8
65	37,2	39,4
80	37,7	39,3
105	39,7	36,5
GWG [mm]	412	425 (431) <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Erläuterung siehe Text und Tab. 17, S. 60.

Die Bromid-Versickerung unter quasi-stationären Fließbedingungen ist in Abb. 29 dargestellt. Im Versuch wurden je Lysimeter 69 g Bromid, gelöst in 2 l Wasser, puls förmig appliziert. Im Vergleich zu den unter transienten Bedingungen ermittelten Tracer-BTC's zeigen die unter quasi-stationären Bedingungen ermittelten insgesamt eine deutlich geringere Schwankung der Einzelmeßwerte vom idealen Verlauf. Die Verläufe der gemessenen Kurven entsprechen exakt denen klassischer BTC's

unter Gleichgewichtsbedingungen. Die während der Versickerung bilanzierte Bromid-Fracht ist höher und beträgt im Mittel  $(96,9 \pm 1,3)$  % der applizierten Menge. Die Werte der einzelnen Monolithe eines Bodentyps liegen eng zusammen. Allerdings werden die zum Beginn einer jeden BTC auftretenden Bromid-Konzentrationen wieder unterschätzt. Die **PRÄFERENTIELLEN TRANSPORTPROZESSE** treten somit sowohl bei transienten als auch bei quasi-stationären Verhältnissen auf.

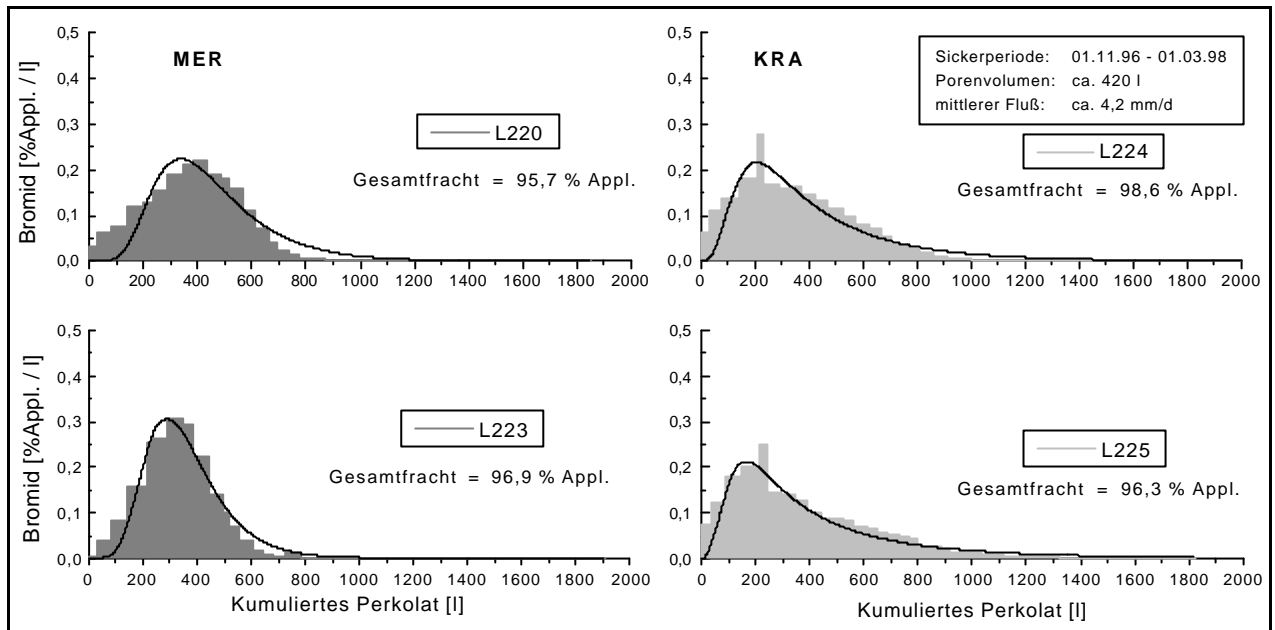


Abb. 29: Bromid-Versickerung in den vier Lysimetern während des Nachversuches unter quasi-stationären Fließbedingungen, angegeben in %Appl./l. Dargestellt sind die gemessenen Durchbruchkurven als Fläche sowie die Ergebnisse mathematischer Fits als Kurven.

Die kumulative Darstellung der Abb. 30 verdeutlicht diese systematische Abweichung in der Modellanpassung der Bromid-Versickerung. Angegeben sind für die vier Versuchsszenarien jeweils das Gesamtmittel der Messungen und der durchgeführten Simulationsläufe. Die Kurven der mathematischen Transportanpassung sind in allen vier Fällen systematisch nach rechts zu höheren perkolierten Volumina verschoben. Der frühzeitige Anstieg der Bromid-Konzentration im Perkolat kann vom Modellansatz nicht wiedergegeben werden.

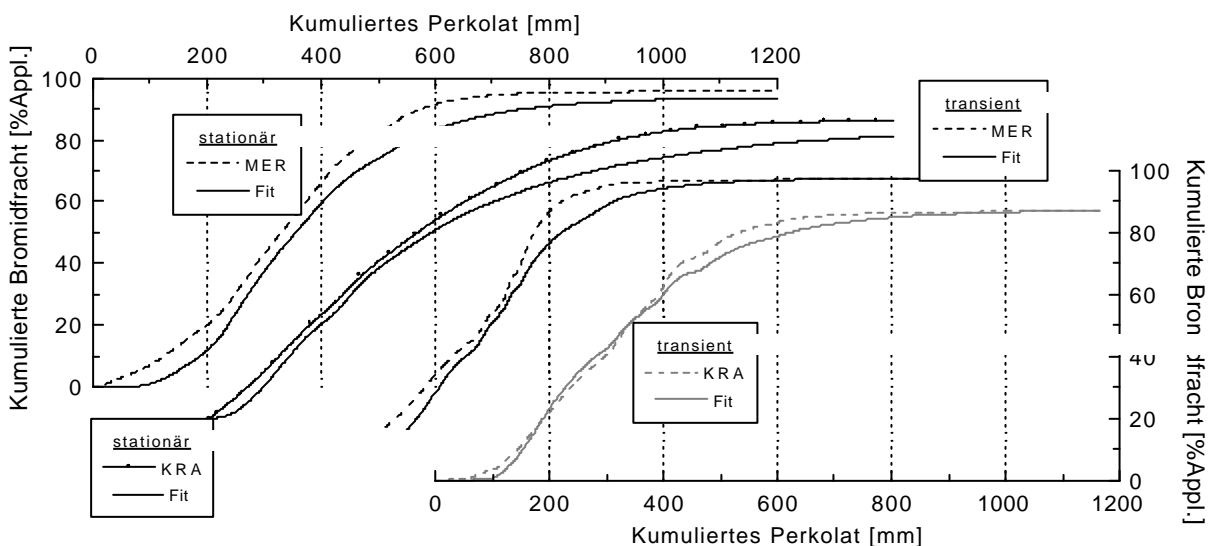


Abb. 30: Vergleichende Darstellung der Bromid-Versickerung in den beiden Versuchsböden unter den transienten sowie quasi-stationären Bedingungen. Angegeben ist der Verlauf der gemessenen und der errechneten kumulierten Bromid-Fracht in %Appl..

In der Tab. 23 wird die unter beiden Versuchsbedingungen beobachtbare **PRÄFERENTIELLE BROMID-TRANSLOKATION** quantitativ abgeschätzt. Die Anteile wurden errechnet aus der Differenz zwischen gemessenem und simuliertem Bromid-Austrag im Sickerwasser der ersten 0,4 Porenvolumina.

**PRÄFERENTIELLER TRANSPORT** ist bei jeder einzelnen Durchbruchskurve eindeutig durch den Vergleich mit der Modellrechnung feststellbar. Der vom Modellansatz nicht beschreibbare **SCHNELLE MASSENFLUß** ist unter den quasi-stationären Bedingungen eindeutig und in der strukturierten Parabraunerde tendenziell stärker ausgeprägt. Im Mittel aller Versuchsvarianten werden ca. 5% des konservativen Wassertracers Bromid über die Mechanismen des bevorzugten Transportes mit dem Sickerwasser ausgetragen.

*Tab. 23: Quantitative Ausprägung der präferentiellen Bromid-Translokation im Sickerwasser der vier Lysimeter unter transienten sowie quasi-stationären Bedingungen. Die Anteile wurden errechnet aus der Differenz zwischen gemessenem und simuliertem Stoffaustrag im Sickerwasser der ersten 0,4 Porenvolumina.*

Lysimeterversuch	präferentieller Bromid-Austrag [%Appl.]			
	MER		KRA	
	L220	L223	L224	L225
transient	2,9	5,6	2,9	2,9
quasi-stationär	9,9	7,0	6,4	4,0

Im Anhang 13 sind die Parametersätze und Ergebnisse der Simulationsrechnungen detailliert aufgelistet. Für einen Vergleich der beiden Bodentypen und der beiden Flußbedingungen sind in Tab. 24 die unterschiedlichen Parameter der vier Versuchsszenarien jeweils als Gesamtmittel aus den drei für jeden Boden durchgeführten Simulationsläufen angegeben.

In den Rechnungen wurde eine effektive Tracerfließgeschwindigkeit  $V_t$  unabhängig von der gemessenen mittleren Porenwasserfließgeschwindigkeit  $V_p$  bestimmt. Es resultiert dann der sogenannte **Bypass-Faktor**  $BSW$ :

$$BSW = \left( 1 - \frac{V_t}{V_p} \right) \cdot 100 . \quad (38)$$

Er ist ein Maß für den Anteil des Porenwassers, der vom Tracer für seinen Transport nicht benutzt wurde, z.B. durch Anionenausschluß beim Bromid. Ergeben sich bei einem Fit negative Werte für  $BSW$ , dann besagt das, daß mehr Porenwasser am Tracertransport teilhatte, als für die Rechnung aufgrund der Bodenfeuchtemessung angenommen wurde. Hier ergeben sich für alle vier Versuchsszenarien positive Bypass-Faktoren zwischen 1,0 und 5,9. Bei der Parabraunerde scheint der Anionenausschlußeffekt stärker ausgeprägt zu sein als beim Gley-Pseudogley, da vom Bromid im Mittel 4% des aktiven Porenvolumens im Vergleich zu nur 1,9% nicht genutzt werden. Mit zunehmender Flußdichte bleibt ein geringerer Anteil des zur Verfügung stehenden Porenvolumens ungenutzt. Bei 1,2 mm/d sind es 4,4%, bei 4,2 mm/d nur noch 1,5%. Bei höherer Strömungsgeschwindigkeit reicht die kinetische Energie aus, um die abstoßende Wirkung der elektrischen Doppelschicht (Zetapotential) teilweise zu überwinden.

Da die hydrodynamische Dispersion  $D$  in der Regel keine Materialkonstante ist, sondern von etlichen Parametern wie Wassergehalt, Flußrate und Porengeometrie abhängt, wurde auch die Dispersivität des Bodens  $I$  ermittelt, welche idealisiert nur von der Porengeometrie bestimmt



werden sollte (s. Gl. (14), S. 16). Es zeigt sich, daß in den vier Versuchsszenarien aber auch  $I$  nicht konstant ist. Beim Gley-Pseudogley unter quasi-stationären Bedingungen ergibt sich für  $I$  ein Wert von 39 cm, für die drei anderen Versuchsszenarien gilt ein Mittelwert von 13 cm. Die in der Literatur teilweise beschriebene Unabhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit (s. Kap. 2.2.3, S. 15) scheint somit nur für sehr spezielle Versuchsbedingungen, wie bei der Verwendung künstlicher poröser Medien, gültig zu sein.

**Tab. 24:** Vergleich der ermittelten effektiven Transportparameter bei der Bromid-Versickerung unter natürlichen Klimabedingungen (transient) sowie unter quasi-stationären Fließbedingungen. Angegeben sind jeweils das Mittel und die Standardabweichung aus drei durchgeführten Simulationsrechnungen für die beiden einzelnen Lysimeter der beiden Böden MER und KRA sowie deren Mittel.

Parameter	MER		KRA		Mittel	
	transient	stationär	transient	stationär	transient	stationär
mittlere Bodenfeuchte $q$ des Monolithen [Vol.%]	34,4	37,5	34,2	39,2	34,3 ± 0,1	38,4 ± 1,2
aktives Porenvolumen PV [mm]	378	412	376	431	377 ± 1	422 ± 9
mittlere Darcy-Flußdichte $q$ [cm/d]	0,1080 ± 0,0011	0,4142 ± 0,0056	0,1190 ± 0,0011	0,4446 ± 0,0424	0,114 ± 0,008	0,429 ± 0,022
mittlere Porenwassergeschwindigkeit $V_p=q/q$ [cm/d]	0,314 ± 0,003	1,105 ± 0,015	0,349 ± 0,004	1,134 ± 0,108	0,331 ± 0,025	1,119 ± 0,021
Reynolds-Zahl [ $10^{-7}$ ]	7	23	24	76	15	50
Bromid-Wiederfindung in BTC [%]	87,4 ± 3,7	96,3 ± 0,6	87,0 ± 0,1	97,5 ± 1,2	87,2 ± 0,3	96,9 ± 0,8
hydrodynamische Dispersion $D$ [cm <sup>2</sup> /d]	4,2 ± 3,8	11,6 ± 0,9	5,4 ± 1,2	44,5 ± 5,0	4,8 ± 0,8	28,1 ± 23,3
effektive Tracerfließgeschwindigkeit $V_t$ [cm/d]	0,335 ± 0,029	1,138 ± 0,144	0,358 ± 0,001	1,147 ± 0,126	0,347 ± 0,016	1,143 ± 0,006
Dispersivität des Bodens $I=D/V$ [cm]	13,3 ± 13,0	10,3 ± 1,6	14,9 ± 3,4	39,4 ± 8,6	14,1 ± 1,2	24,9 ± 20,6
Bypass-Faktor $BSW$ [%]	5,9 ± 7,5	2,0 ± 11,2	2,8 ± 0,9	1,0 ± 1,4	4,4 ± 2,2	1,5 ± 0,7
makroskopische Peclet-Zahl $P_e$ [-]	16,2 ± 14,0	10,9 ± 1,9	7,6 ± 1,8	2,9 ± 0,7	11,9 ± 6,1	6,9 ± 5,7
Korrelationskoeffizient $R^2$	0,46 ± 0,30	0,87 ± 0,07	0,75 ± 0,01	0,81 ± 0,02	0,60 ± 0,20	0,84 ± 0,04
BTC-Schwerpunkt [mm]	306,1 ± 3,7	359,6 ± 25,8	339,2 ± 5,0	363,1 ± 1,4	322,7 ± 23,4	361,4 ± 2,5
BTC-Schwerpunkt [PV]	0,81 ± 0,01	0,87 ± 0,06	0,90 ± 0,02	0,84 ± 0,01	0,86 ± 0,05	0,85 ± 0,02
maximale Konzentration [%Appl./l]	0,48 ± 0,19	0,26 ± 0,04	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,37 ± 0,16	0,26 ± 0,01

Zur Berechnung der **Reynolds-Zahl** nach Gleichung (5) wurde aus den Bodendaten (Tab. 3 und Tab. 4 auf S. 24) für die Parabraunerde eine mittlere Korngröße von 18  $\mu\text{m}$  und für den Gley-Pseudogley entsprechend 56  $\mu\text{m}$  abgeleitet. Die **Reynolds-Zahl** liegt für alle Versuchs-

bedingungen bei  $10^6$ , d.h. es kann eindeutig von einem im Mittel laminarem Transport ausgegangen werden. Nach BEAR (1972) ist bei der starken Porenvernetzung im Boden ein Grenzwert von  $R_e = 1$  anzunehmen. Die Strömung bleibt aber selbst dann noch laminar, wenn in den **PRÄFERENTIELLEN FLIEßPFADEN** die effektive Porenwassergeschwindigkeit um den Faktor 1000 erhöht sein sollte, und man einen Makroporendurchmesser von 1 mm postuliert. Die nach Gleichung (12) bestimmte makroskopische **Peclet-Zahl** deutet an, daß ein aktiver Transport über Konvektion dominiert. Allerdings beträgt die errechnete Peclet-Zahl beim Lysimeterversuch unter Freilandbedingungen für den Gley-Pseudogley nur etwa 3 und liegt somit relativ nahe am Grenzwert von 1. Aus diesem Grund wurden separate Rechnungen durchgeführt, um einen möglichen Diffusionsanteil größenordnungsmäßig abzuschätzen (s. Kap. 4.1.8, S. 75).

Die Bedeutung des aktiven Porenvolumens wird auch bei der Berechnung der Massenschwerpunkte der Durchbruchkurven deutlich. Die mittlere Porosität oder maximale Wasserhaltekapazität beträgt für beide Böden etwa 41%. Unter ungesättigten, natürlichen Bedingungen wird nur ein Teil dieses für einen Transport maximal zur Verfügung stehenden Porenvolumens effektiv genutzt. Aus den gemessenen Bodenfeuchteprofilen der Bodenmonolithe ergeben sich die während der drei Versuchsjahre zur Versickerung genutzten aktiven Porenvolumina PV. Bei den transienten Bedingungen sind es im Mittel 377 l, bei den quasi-stationären 422 l (Tab. 24). Wird der BTC-Schwerpunkt nun anstelle in mm in Einheiten von PV ausgedrückt, so ergibt sich für alle vier Versuchsszenarien ein konstanter Massenschwerpunkt der BTC's von  $(0,85 \pm 0,04)$  PV.

Obwohl die errechneten Kurven insgesamt gut an die Meßwerte angepaßt werden konnten, zeigt sich bei einzelnen Transportparametern eine starke Streuung (Tab. 24). Zum Teil kann dies mit dem abweichenden Verhalten des Lysimeter L220 erklärt werden. So liegen die maximalen Konzentrationen sowohl für die gemessenen BTC's als auch für deren errechneten Verläufe typischerweise bei 0,26 %Appl./l. Nur L220 zeigt unter den natürlichen Klimabedingungen Maximalwerte von 0,48 %Appl./l. Die Korrelationskoeffizienten  $R^2$  der mathematischen Anpassungen liegen durchweg bei etwa 0,8, nur L220 zeigt eine deutlich schlechtere Anpassungsgüte.

#### 4.1.7 Verhalten des Wassertracers Deuterium im Langzeitversuch

Zur genaueren Untersuchung der Brauchbarkeit des Deuterium-Wassers als Wassertracer in langfristigen Transportversuchen unter natürlichen Freilandbedingungen wurde im 3-jährigen Lysimeterversuch zeitgleich mit Bromid auch schweres Wasser appliziert, da dieses nicht den Ionenaustauscheffekt des Bromid zeigen sollte. Die gemessenen Versickerungskurven des Deuteriums sind in Abb. 31 als Stufenfunktion dargestellt. Zum direkten Vergleich wurden die Fits der entsprechenden Bromid-Versickerung (s. Abb. 28) als Kurven überlagert.

Die gemessene Deuterium-Versickerung ähnelt in ihrem Verlauf recht stark dem Verhalten des Pflanzenschutzwirkstoffes Benazolin (S. Abb. 27). Bei allen Lysimetern ist eine zweigipfelige Konzentrationsverteilung mit unterschiedlich stark ausgeprägtem **PRÄFERENTIELLEN KONZENTRATIONSPeAK** zu erkennen. Die relativen Unterschiede zwischen den Lysimetern entsprechen in etwa denjenigen, die bei der Wirkstoffversickerung auftraten. Auffällig ist, wie exakt

das zweite Konzentrationsmaximum mit dem der Bromid-BTC zusammenfällt. Allerdings wird das Deuterium im Vergleich zum Bromid nur mit um einen Faktor 20 erniedrigten Konzentration im Matrixpeak gemessen. Der Faktor ergibt sich auch aus den entsprechenden Transportfrachten und ist für alle Lysimeter universell gültig.

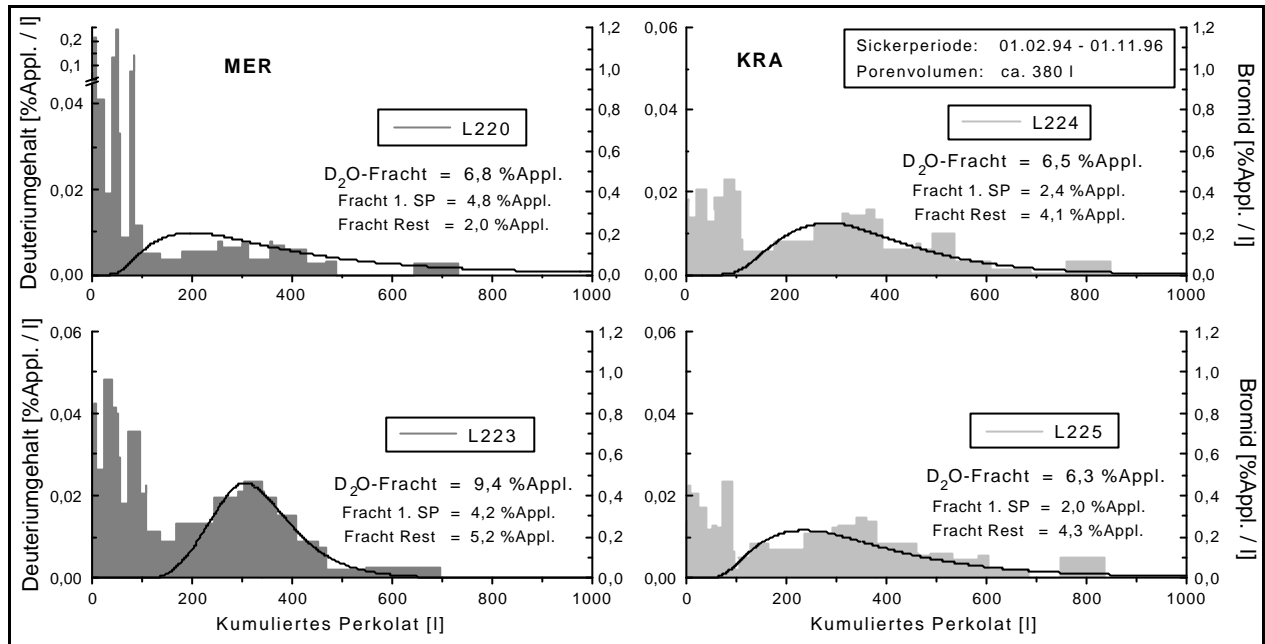


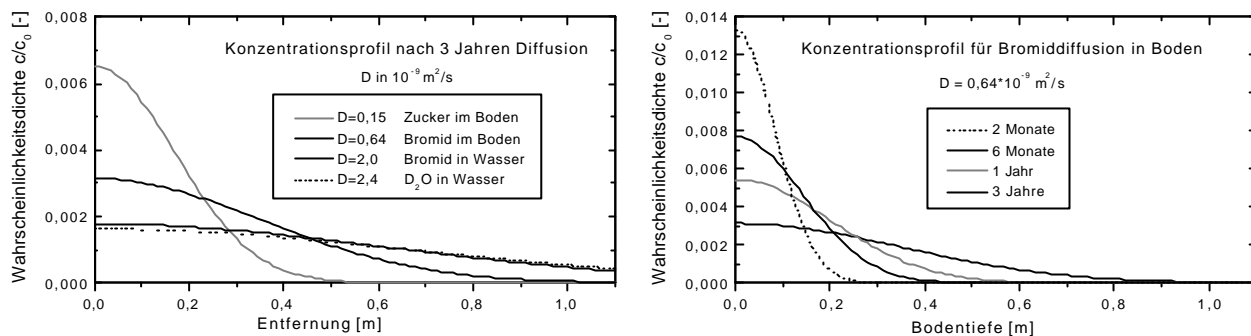
Abb. 31: Deuterium-Versickerung, gemessen während der 3-jährigen Lysimeterstudie unter natürlichen Klimabedingungen, dargestellt als Stufenfunktion und überlagert mit den Fits der Bromid-Versickerung als Kurve mit einer um den Faktor 20 gestauchten Skala (rechte Seite).

Das deutet auf einen von den äußeren Randbedingungen gesteuerten Wechselwirkungsprozess. Deuterium-Wasser zeigt nicht den Ionenaustauscheffekt des Bromid, allerdings müssen Isotopenaustauscheffekte beachtet werden, die das Aufstellen exakter Massebilanzen erschweren. Die insgesamt versickerte Deuterium-Fracht beträgt im Mittel aller Lysimeter im ersten Versuchsjahr ( $3,4 \pm 1,4$ ) %Appl., in den beiden letzten Versuchsjahren ( $3,9 \pm 1,4$ ) %Appl. und insgesamt ( $7,3 \pm 1,4$ ) %Appl. Deuterium kann somit als gutes Analogon zu den im Versuch verwendeten organischen Umweltchemikalien angesehen werden. Es stellt einen mehr oder weniger reaktiven Stoff dar mit stark ausgebildetem **PRÄFERENTIELLEN VERLAGERUNGSPeAK**. Es ist somit kein idealer konservativer Wassertracer. Die Bodenhydraulik wird allerdings durch den Matrixpeak der Deuterium-Versickerung gut wiedergegeben.

#### 4.1.8 Abschätzung des Diffusionsanteils an der Tracer- und Wirkstoffversickerung

Die für den Lysimeterversuch unter Freilandbedingungen nach Gleichung (12) berechnete **Peclet-Zahl** beträgt beim Gley-Pseudogley nur etwa 3 (Tab. 24) und liegt somit relativ nahe am Grenzwert von 1. Es kann somit nicht sicher abgeschätzt werden, ob ein rein aktiver Transport vorliegt ohne diffusionsgesteuerten Anteil. Es wurden separate Rechnungen durchgeführt, um den möglichen Diffusionsanteil größenordnungsmäßig abzuschätzen. Da alle relevanten Substanzen in Form einer Pulsapplikation auf die Bodenoberfläche ausgebracht wurden, kann die in Gleichung (10) gegebene Wahrscheinlichkeitsdichte verwendet werden, um die aus passivem Transport resultierenden Konzentrationsverläufe zu bestimmen. In Abb. 32 sind entsprechende Verläufe für

D<sub>2</sub>O, Bromid und Zucker (Glukose) angegeben. Verwendet wurden die Zahlenwerte für  $D$  gemäß Anhang 1.



**Abb. 32:** Diffusionskontrollierter passiver Transport für unterschiedliche Medien nach verschiedenen Zeiträumen, dargestellt als normierte Wahrscheinlichkeitsdichte.

Im ungesättigten Boden ist das effektive  $D^*$  im allgemeinen um den Faktor 3 zu den in Wasser ermittelten Werten reduziert. In den Kurvenverläufen ist erkennbar, daß in 40 cm Bodentiefe nach 6 Monaten relative Konzentrationen im Bereich von  $10^{-4}$  auftreten, in 110 cm Tiefe jedoch auch nach 3 Jahren keine nennenswerten Konzentrationen zu erwarten sind. In Tab. 25 sind die für eine Massenbilanz entscheidenden, durch diffusionsgesteuerten Transport verursachten Stofffrachten für die beiden Referenzsubstanzen Bromid und Glukose angegeben.

**Tab. 25:** Diffusionsgesteuerter Transport der Referenzsubstanzen Bromid und Glukose in einem ungesättigten Bodenmonolithen. Angegeben ist der relative Stoffaustrag in %Appl. für eine Transportstrecke von 40 bzw. 110 cm und eine Transportzeit von 6 Monaten bzw. 3 Jahren.

Bodentiefe [cm]	Stoffaustrag [%Appl.]			
	Bromid		Zucker (Glukose)	
	6 Monate	3 Jahre	6 Monate	3 Jahre
40	0,48	25,04	0,00	1,76
110	0,00	0,16	0,00	0,00

Glukose steht hier stellvertretend für größere Moleküle, wie z.B. Pflanzenschutzmittel, die einen im Vergleich zu anorganischen Anionen kleineren Diffusionskoeffizienten besitzen. Im 3-jährigen Lysimeterversuch ist nur eine unbedeutende diffusionsinduzierte Bromid-Fracht von 0,2 %Appl. aber keine PSM-Fracht zu erwarten. In 40 cm Bodentiefe treten hingegen nach 3 Jahren für die Bilanzierung signifikante Stofffrachten auf. Der für die durchgeführten Bodensäulenversuche relevante Zeitraum von 6 Monaten läßt eine Bromid-Versickerung von 0,5 %Appl. nach 40 cm Bodensäule erwarten. Insgesamt läßt sich festhalten, daß Diffusion in den durchgeführten Experimenten kein entscheidender Transportmechanismus ist und vernachlässigt werden kann.

## 4.2 Infiltrationsversuche

Zur Identifizierung bevorzugter Fließwege und Charakterisierung der kurzfristigen Flußdynamik in ungestörten Böden ohne Pflanzenbewuchs wurden am Feldstandort Merzenhausen und parallel in Lysimetern Farbstoffinfiltrationsversuche durchgeführt. Alle Versuchsvarianten sind in Tab. 26 aufgelistet. Der Schwerpunkt der Experimente lag in der Untersuchung der strukturierten

Parabraunerde. Es wurde in allen Versuchen eine Beregnungsmenge von 30 mm in 3 h gewählt, um die extreme Transportsituation nach typischen Starkniederschlagsereignissen zu untersuchen.

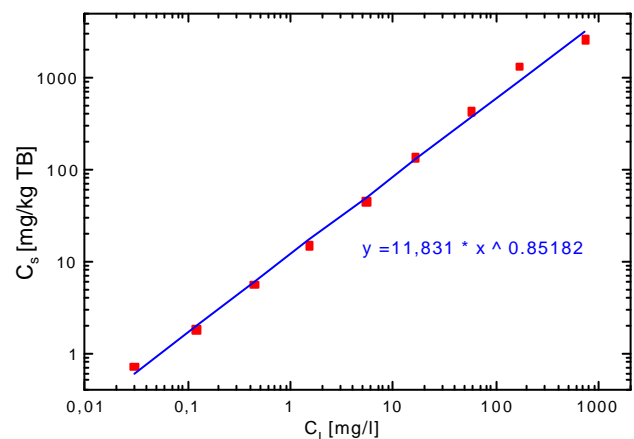
**Tab. 26:** *Versuchsbedingungen der Farbstoffinfiltration auf den Lysimetern und Feldplots. Die angegebene Bodenfeuchte wurde für die Bodentiefen 0-110 cm und 0-55 cm gemittelt.*

Variante	Anzahl	Bezeichnung	Bodentyp	mittlere Bodenfeuchte		Art der Applikation
				0-110 cm	0-55 cm	
Lysimeter 1	2	L221 / L222	Parabraunerde	32,1 %	27,4 %	Handapplikation
Lysimeter 2	2	L117 / L118	sandige saure Braunerde	n.b.	23,2 %	Handapplikation
Lysimeter 3	1	L226	Parabraunerde	31,4 %	24,5 %	Spritzapplikation
Feldplot	2	Plot A / B	Parabraunerde	23,7 %	18,4 %	Spritzapplikation

#### 4.2.1 Sorptionsverhalten von Brillant Blau

Für die Experimente wurde der anionische Farbstoff Brillant Blau eingesetzt, da er nach dem Stand der Literatur für eine Identifizierung und Visualisierung heterogener Fließmuster für viele Bodentypen ein Optimum zwischen Sorptions- und Verlagerungsneigung zeigt (FLURY & FLÜHLER, 1995) und in den letzten Jahren in etlichen Studien erfolgreich eingesetzt worden ist (ANDREINI & STEENHUIS, 1990; BOLL ET AL, 1992; FLURY ET AL, 1994; PERILLO, 1995). Er erfüllt für hohe Mobilität in Böden (COREY, 1968) die drei Voraussetzungen: sehr hohe Wasserlöslichkeit, kleiner Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{OW}$  und negative Ladung.

Das für den  $A_p$ -Horizont der Parabraunerde bestimmte Sorptionsverhalten lässt sich sehr gut mit einer Freundlich-Isotherme beschreiben (Abb. 33 und Abb. 11, S. 45). Beim mathematischen Fit wurde die Konzentration in der festen Phase in mg/kg und in der flüssigen Phase in mg/l angegeben und so implizit eine normierende Referenzkonzentration  $c_{ref} = 1$  mg/l verwendet. Es resultiert dann der Verteilungskoeffizient  $K_D$  zu 11,8 l/kg. Bezogen auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff von 1,2% (s. Tab. 3, S. 24) ergibt sich daraus ein  $K_{OC}$  von 983 l/kg.



**Abb. 33:** *Freundlich-Isotherme von BB, gemessen am  $A_p$ -Horizont der Parabraunerde durch 24-stündige Desorption bei 20°C mit einer 10 mM  $CaCl_2$ -Lösung ( $c_{ref} = 1$  mg/l).*

#### 4.2.2 Infiltrationsdynamik nach Simulation eines Starkniederschlagsereignisses

An den fünf ungestörten Bodenmonolithen in Lysimetern wurde die sich als Reaktion auf das simulierte Starkniederschlagsereignis einstellende kurzfristige Versickerungsdynamik untersucht. Dazu wurde nach der erfolgten Applikation das Perkolat, sofern angefallen, erfasst und analysiert. Appliziert wurde in den Varianten Lysimeter 1 und 2 in Form einer quasi-kontinuierlichen Handapplikation und in der Variante Lysimeter 3 unter Verwendung einer automatischen

Applikationsspritze jeweils 30 mm Tracerlösung in 3 h. Bezogen auf die Bodentiefe von 0-55 cm, entspricht die applizierte Wassermenge einer Erhöhung der mittleren Bodenfeuchte um 5,5%. Zum Zeitpunkt der Applikation lag gemäß Tab. 26 in den Bodenmonolithen eine unterschiedliche Feuchtesituation vor.

In Abb. 34 ist die für die drei mit Parabraunerde gefüllten Lysimeter die gemessene Versickerungsdynamik abgebildet. Bei den beiden mit der sandigen Braunerde gefüllten Lysimetern fiel kein Sickerwasser an. Die Ergebnisse zeigen, daß die Bodenmonolithe in

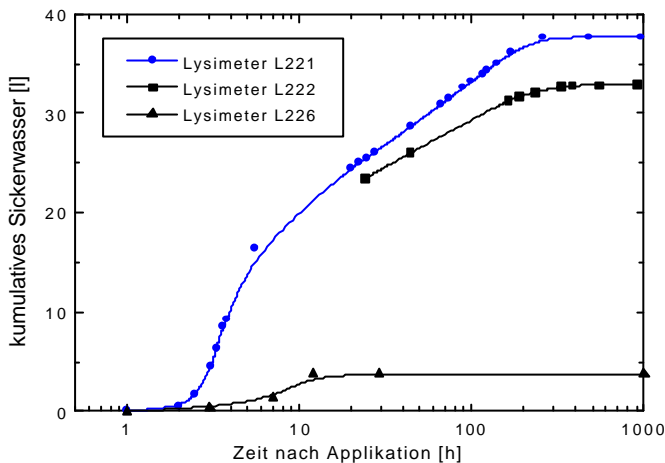


Abb. 34: Versickerungsdynamik im Infiltrationsversuch nach Applikation von 30 l Tracerlösung.

Abhängigkeit ihrer Bodenfeuchtesituation mit einer nur kurzen Verzögerung auf das simulierte Starkniederschlagsereignis reagieren. Die Sickerwasserbildung springt in allen drei Fällen wenige Stunden nach Applikation an. 50% des insgesamt anfallenden Perkolates werden in der feuchten Parabraunerde bereits nach 9 Stunden erreicht. Beim ersten Versuch mit L222 wurde nicht mit einer solch schnellen Dynamik gerechnet, so daß das erste Perkolat erst 24 Stunden nach der Beregnung

abgepumpt wurde. Eine entscheidende Rolle spielt bei der Versickerung die initiale Bodenfeuchte im Oberboden. So erhöht der relativ geringe Feuchteunterschied von 2,9% das Wasserspeichervermögen in einem solchen Maße, daß von den 30 mm Beregnung unter der feuchten Situation (L221, L222) alles und im trockneren Fall (L226) hingegen nur 12% als Perkolat erscheinen. Die Lysimeter der sandigen Braunerde hatten beim Start der Beregnung eine um 4,2% deutlich erniedrigte Bodenfeuchte (Tab. 26). Dieses dürfte der Grund dafür sein, daß im Beobachtungszeitraum von 3 Wochen kein Perkolat anfiel.

In Abb. 35 sind die bei der Sickerwasserbildung in L221 und L222 anfallenden Konzentrationsverläufe der unterschiedlichen Tracer abgebildet. Die detaillierten Meßwerte finden sich im Anhang 4. Nachdem die applizierte Chlorid-Menge um den im Farbstoff enthaltenen Chlorid-Gehalt korrigiert wurde, zeigen Bromid und Chlorid zu gleichen Meßzeitpunkten fast identische Konzentrationen. Angegeben ist deshalb die errechnete mittlere Durchbruchkurve der beiden konservativen Wassertracer.

Der Gesamtaustrag an Tracer ist für die beiden Parallelversuche (L221+L222) beinahe identisch. Bezogen auf die applizierten Mengen werden im Mittel 3,1% des Bromid (Chlorid), 1,6% des Deuterium und 1.3% des Tracerfarbstoffes ausgetragen. Beim trockneren Lysimeter L226 wurden insgesamt 0,3% der konservativen Tracer mit der deutlich geringeren Perkolatmenge ausgewaschen. Das relative Verhältnis zwischen der Bromid-Fracht in trockenem und feuchten Zustand beträgt 0,10 und entspricht dem Verhältnis der angefallenen Perkolatmenge. Der Anteil der tranzlozierten Tracerfracht gibt so den Anteil des simulierten Starkniederschlags an, der nach wenigen Tagen bis in 1,1 m Bodentiefen versickert ist. Bei der Versickerung von Deuterium und

Brilliant Blau wirken wieder die Wechselwirkungsprozesse mit der Bodenmatrix. Durch Austauscheffekte und Sorption ist der Austrag in beiden Fällen etwa halbiert. Deuterium-Wasser erscheint somit wieder als gutes Analogon zu sorbierenden Chemikalien.

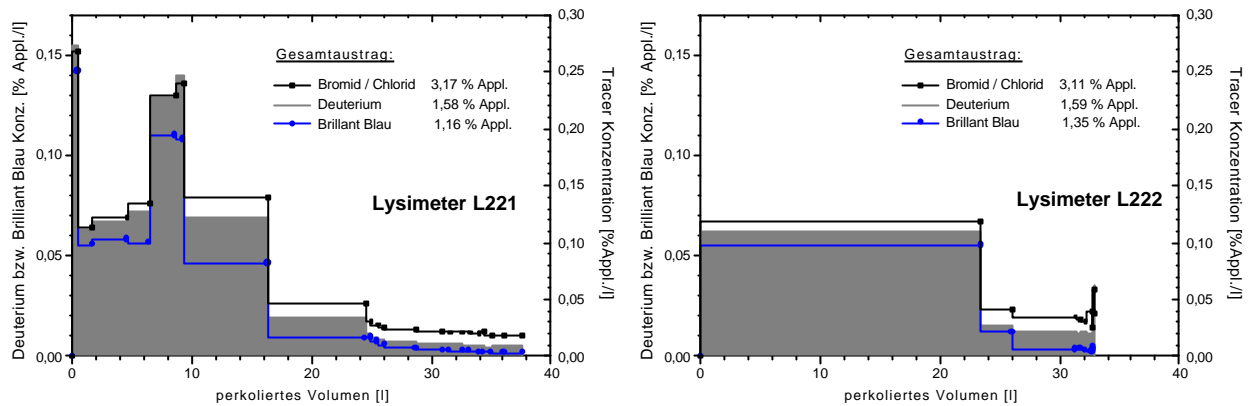


Abb. 35: Versickerungsdynamik der im Infiltrationsversuch applizierten Tracerlösung. Aufgetragen ist die jeweilige Konzentration, bezogen auf die applizierte Menge, gegen das kumulierte Perkolat.

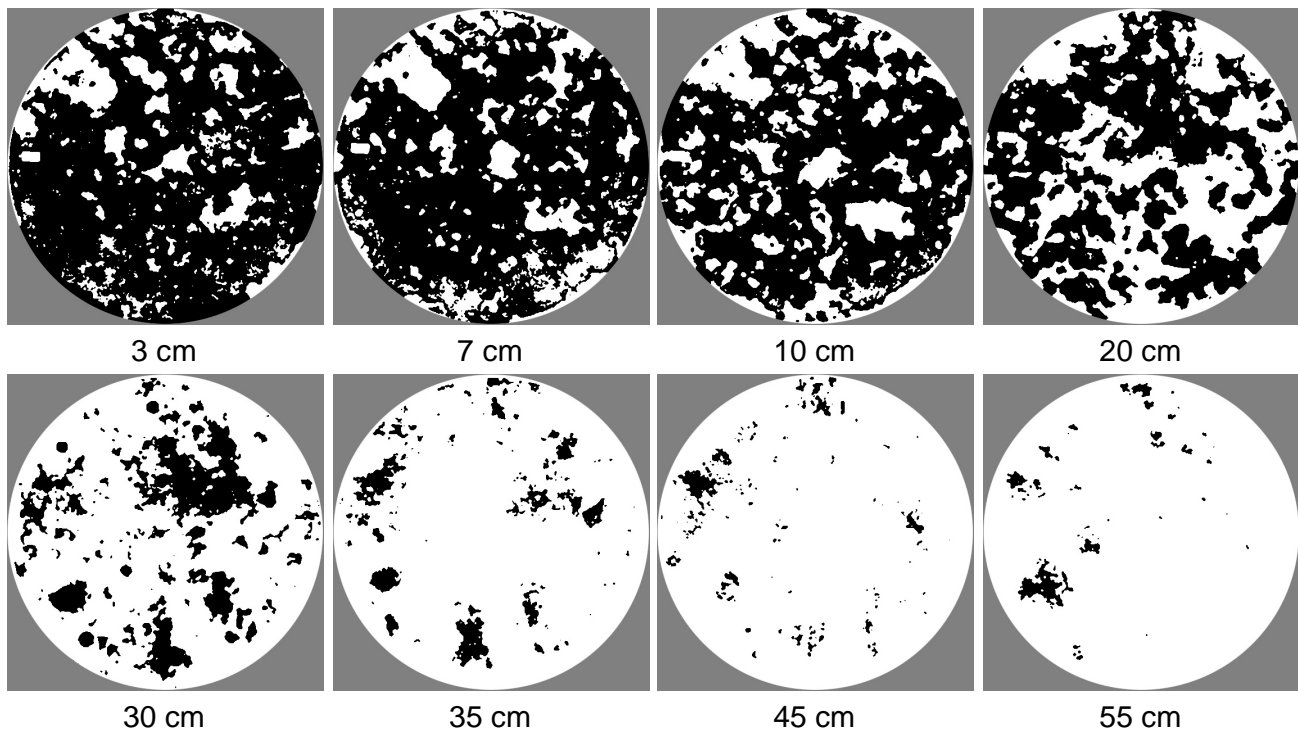
Auffallend sind die besonders in L221 ausgeprägten Konzentrations sprünge im Verlauf der Versickerung. Die Sprünge werden von allen eingesetzten Tracern nahezu identisch abgebildet. Sie sind nicht korreliert mit Unstetigkeiten in der Flußrate des Sickerwassers. Das Verhalten deutet an, daß in der Parabraunerde Fließregionen mit unterschiedlicher effektiver Transportgeschwindigkeit vorliegen. Die gemessene Ausflußkurve erscheint als Resultat einer Überlagerung mehrerer lokaler Ausflußkurven mit unterschiedlicher Transportgeschwindigkeit und Reaktionszeit. Dieses und der Tatbestand, daß von den applizierten Tracern ein nicht unerheblicher Teil bereits nach wenigen Stunden im Sickerwasser detektierbar ist, sind eindeutige Merkmale einer **PRÄFERENTIELLEN TRANSPORTDYNAMIK** und belegen, daß in der strukturierten Parabraunerde der **SCHNELLE MASSENFLUß** unbedingt berücksichtigt werden muß. Die klassische eindimensionale Modellvorstellung kann diese schnelle Transportdynamik nicht beschreiben. Prognosen möglicher Grundwasserkontaminationen unter Verwendung solcher eindimensionalen Modellansätze müssen prinzipiell scheitern. In der sandigen sauren Braunerde konnten keine schnellen Stofffrachten beobachtet werden, allerdings fiel nach der Berechnung auch kein Sickerwasser an.

#### 4.2.3 Horizontale Infiltrationsmuster nach Handapplikation

Etwa zwei Wochen nach der Handapplikation wurde begonnen, den Boden der vier Lysimeter schichtweise abzutragen. Eine Verschmierung der Bodenoberfläche wurde dabei weitgehend vermieden. Der Schwerpunkt der Untersuchung lag auf der Charakterisierung der Parabraunerde; die sandige saure Braunerde wurde als Repräsentant des in der Lysimeterrichtlinie (BBA, 1990) geforderten Versuchsbodens vergleichend hinzugezogen. Die für unterschiedliche Bodentiefen horizontal erfaßten Infiltrationsmuster des Tracerfarbstoffes Brilliant Blau sind in Abb. 36 und Abb. 37 für die Lysimeter L221 und L222 und in Abb. 40 für die Lysimeter L117 und L118 abgebildet.

Die Farbstoffverteilung wurde als Aufsicht auf die Bodenoberfläche fotografiert. Nach einer Bilddigitalisierung wurde der Bildkontrast durch die Anwendung digitaler Filter- und Schwellwertfunktionen so manipuliert, daß die Bildinformation auf den reinen Farbanteil des Farbtracers

reduziert wurde. Dies geschah in mehreren Schritten, wobei als Endresultat einer Zweistufen-Klassifizierung ein schwarzweiß Bild erzeugt wird. Das Verfahren dient in erster Linie der deutlicheren Visualisierung der Heterogenität und einer Strukturanalyse. Es erlaubt nicht die Bestimmung exakter Oberflächenkonzentrationen. Des weiteren wurde eine effektive Flächenbelegungs-dichte (FB) bestimmt. Der FB-Faktor ist derjenige Flächenanteil der Bodenoberfläche, der durch die Infiltration des Tracerfarbstoffes eingefärbt ist und in den kontrastverstärkten Infiltrationsbildern schwarz erscheint.



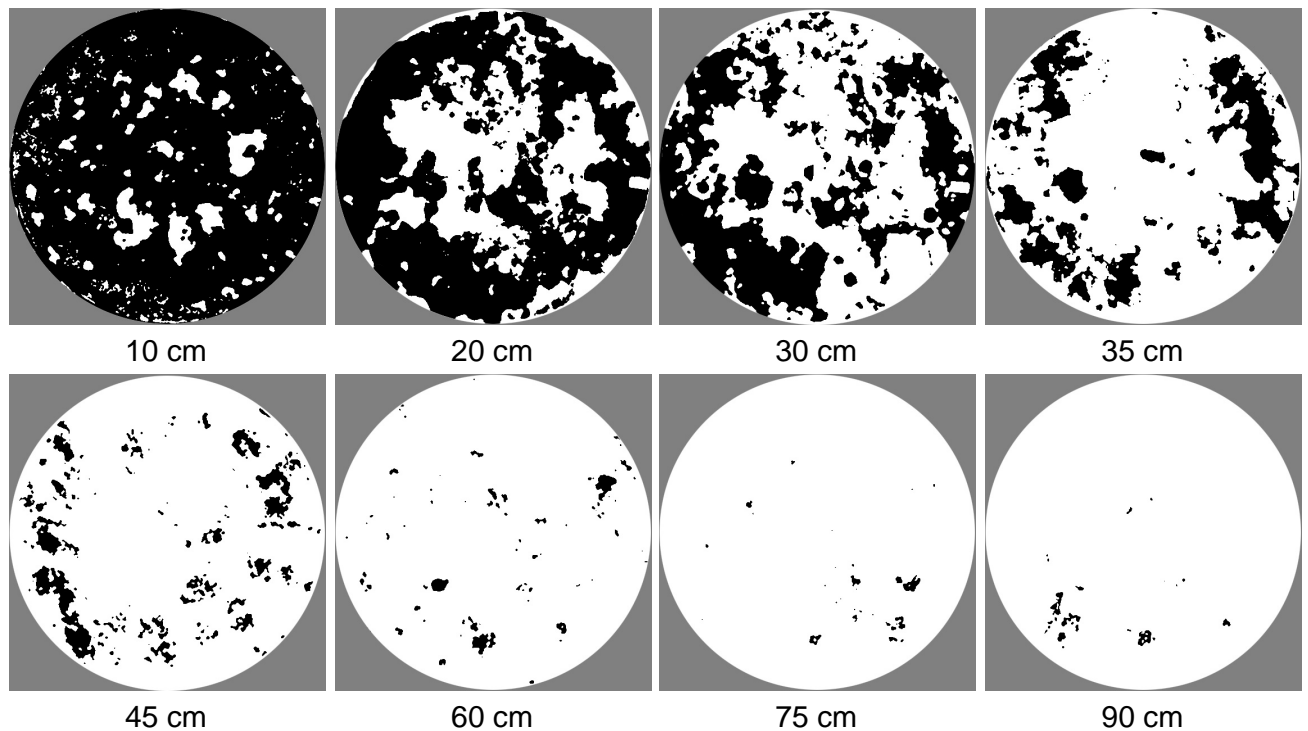
**Abb. 36:** *Horizontale Infiltrationsmuster in Lysimeter L221 (Parabraunerde, Durchmesser 113 cm) nach Klassifizierung und fotoanalytischer Extraktion des Brilliant Blau-Farbanteils. Abgebildet ist die Aufsicht auf die Bodenoberfläche in der jeweiligen Tiefe, wobei die angefärbten Flächenanteile schwarz erscheinen.*

Die Infiltrationsmuster belegen eindeutig, daß der Farbstofftransport in der verwendeten Parabraunerde in keiner Weise homogen verläuft, sondern sich ein charakteristisches heterogenes Infiltrationsmuster ergibt. Bereits in einer sehr geringen Bodentiefe von wenigen Zentimetern nimmt der Bodenquerschnitt nicht mehr gleichförmig am Transportvorgang teil. Mit zunehmender Tiefe nimmt der eingefärbte Flächenanteil stetig ab, d.h. ein immer kleiner werdender Flächenanteil ist für den effektiven Transport verantwortlich. Die beiden Bodenmonolithen zeigten in einer Tiefe zwischen 34 und 39 cm den deutlich ausgeprägten Horizontwechsel vom bearbeiteten  $A_p$ -Horizont mit hohem TOC-Gehalten von ca. 1,2% zum  $A_r$ -Horizont mit nur noch 0,3% TOC (Tab. 3, S. 24). Im Bereich dieser Horizontgrenze ist auch eine deutliche Abnahme des gefärbten Flächenanteils sichtbar. Verantwortlich hierfür können die durch den geringeren TOC abgeschwächte Sorption, aber auch die konkreten Versuchsbedingungen sein. Die applizierte Beregnungsmenge war auf 30 mm beschränkt. Da die Bodenfeuchte im Oberboden (0-55 cm) bei nur 27% lag, besaß der Boden ein genügend großes Restspeichervermögen, um die Wassergabe von 30 mm weitgehend abzuspeichern. Geht man davon aus, daß sich die



Bodenfeuchte nach der Berechnung auf realistische 35% einstellt, so resultiert bei homogener Infiltration eine maximale Infiltrationstiefe von etwa 38 cm. Diese Tiefe entspricht somit exakt derjenigen, bei der die starke Konzentrationsabnahme beobachtbar ist, sowie der Tiefe des  $A_p$ -Horizontes. Die Bodentextur sollte aber in diesem Zusammenhang nicht den entscheidenden Einfluß besitzen.

Auffällig ist, daß bei beiden Bodenkörpern auch noch in 1 m Tiefe eindeutig gefärbte Spots sichtbar sind. Die analytische Messung lokal gewonnener Bodenproben bestätigt diesen Befund.

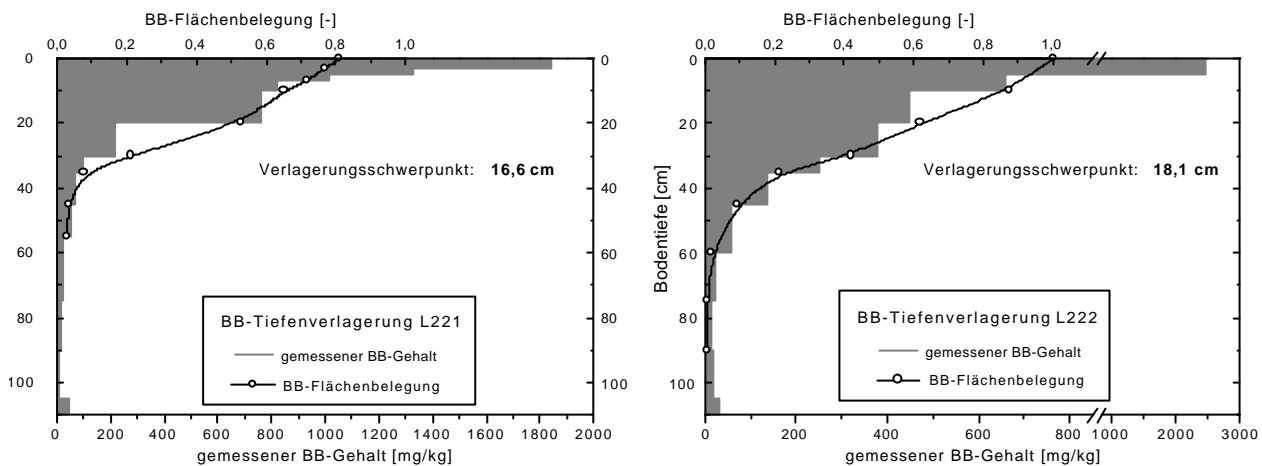


*Abb. 37: Horizontale Infiltrationsmuster in Lysimeter L222 (Parabraunerde, Durchmesser 113 cm, Parallelversuch zu Lysimeter L221, s. Abb. 36) nach Klassifizierung und fotoanalytischer Extraktion des Brilliant Blau-Farbanteils.*

In 100 cm Bodentiefe konnten für beide Lysimeter lokale Konzentrationsmaxima von bis zu 120 mg/kg detektiert werden, wobei im ungefärbten Umfeld nur eine mittlere Konzentration von 13 mg/kg vorlag. Es scheint sich hierbei um in dieser Tiefe nur noch vereinzelt vorkommende **PRÄFERENTIELLE FLIEßWEGE** zu handeln, über die das versickerte Perkolat und vor allem die im Perkolat detektierten Stofffrachten transloziert wurden. Der im Vergleich zum Oberboden drastisch reduzierte TOC-Gehalt kann Ursache dafür sein, daß die Fließwege in dieser Tiefe vom Farbstoff wegen abgeschwächter Sorption schwächer angefärbt werden. Hierdurch kann der präferentielle Fließquerschnitt in den Bildern kleiner erscheinen, als er in Wirklichkeit ist.

Obwohl es bei der Ermittlung der Flächenbelegung nicht möglich ist, eine scharfe Grenzkonzentration anzugeben, ab der ein Pixel schwarz erscheint, gibt der Tiefenverlauf des FB-Faktors den wirklichen Konzentrationsverlauf gut wieder (Abb. 38). Nur die sehr hohen Konzentrationen von 2457 mg/kg bei L221 bzw. 1843 mg/kg bei L222 in der obersten Applikationsschicht (etwa 0-4 cm Bodentiefe) können von der Flächenbelegung nicht wiedergespiegelt werden. Im weiteren Verlauf korreliert die ermittelte Flächenbelegung sehr gut mit den durch Desorption gemessenen mittleren Farbstoffgehalten der entsprechenden Bodenschichten. Die anhand der

analytischen Messungen bestimmte mittlere Infiltrationstiefe beträgt für L222 18,1 cm, für L221 hingegen nur 16,6 cm. Dieser Unterschied wird auch gut vom Verlauf der Flächenbelegung wiedergegeben. Zu beachten ist, daß die gesamte Farbstoffwiederfindung für beide Wiederholungen bei etwa 120% liegt. Dieses wird dadurch verursacht, daß für alle Proben der Farbstoffgehalt über die für den  $A_p$ -Horizont ermittelte Freundlich-Isotherme errechnet wurde. Für Bodenproben aus größeren Tiefen wird der Farbstoffgehalt wegen der höheren Desorptionsausbeute somit systematisch überschätzt.

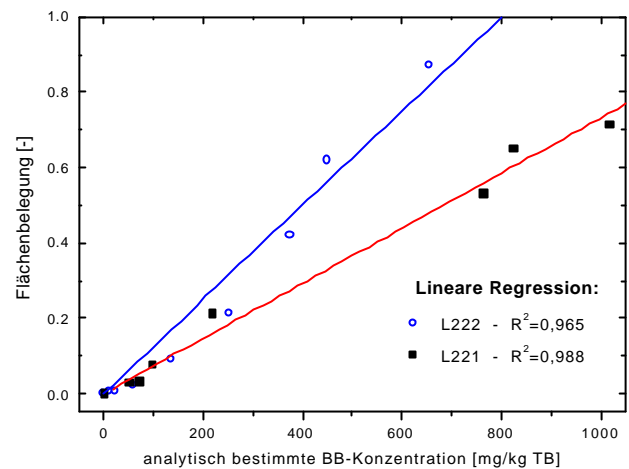


**Abb. 38:** Vergleich zwischen der ermittelten Flächenbelegung (Kurve) und den analytisch gemessenen Farbstoffgehalten (graue Stufenfunktion) in den beiden Lysimetern L221 und L222 des Infiltrationsversuches.

Erwähnenswert ist in Abb. 38 weiterhin, daß für beide Lysimeter in der Bodenschicht zwischen 105 und 110 cm der Farbstoffgehalt wieder deutlich ansteigt. Der Anstieg findet zwar auf einem niedrigen Konzentrationsniveau statt, ist aber eindeutig. Im Mittel verdreifacht sich die Konzentration von 13 mg/kg in der Schicht 90 bis 105 cm auf 40 mg/kg in der Schicht 105 bis 110 cm. Ursache hierfür ist die bei frei dränierenden Lysimetern typische Staunässe in der unteren Randzone. Der Ausfluß ist verzögert und es kommt im Verlauf der Beobachtungszeit zu einer leichten Konzentrationsverschmierung. Aufgrund des im Verlauf des Infiltrationsversuch stark ausgeprägten Konzentrationsgefälles resultiert in der unteren Randzone die erhöhte Konzentration.

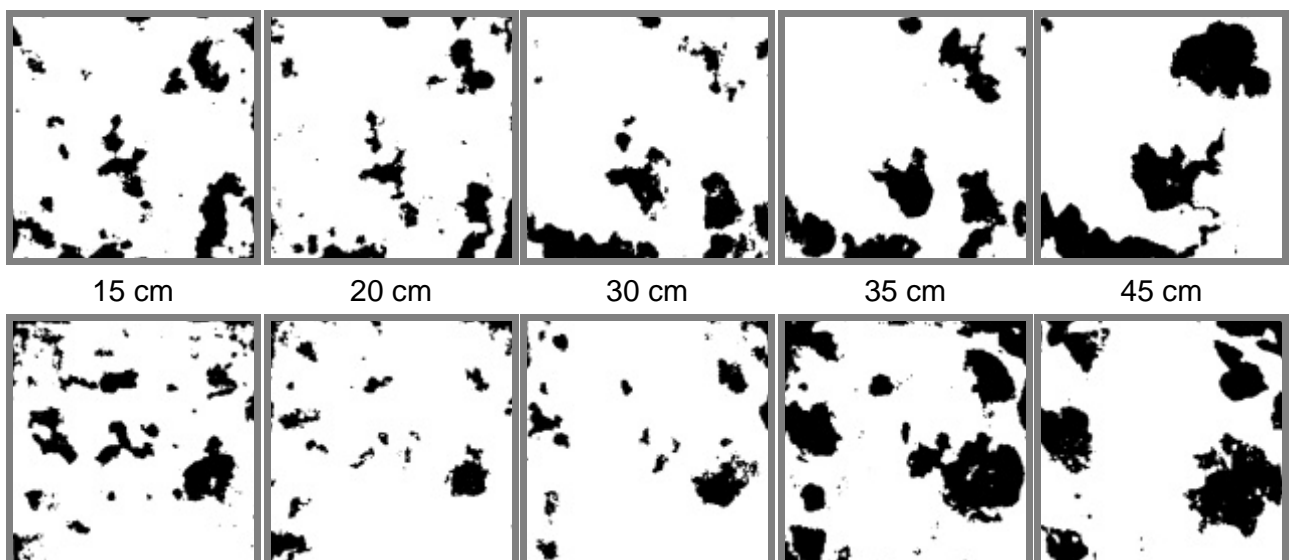
Für die lineare Regression zwischen der durch Klassifizierung ermittelten Flächenbelegung und den analytisch gemessenen Farbstoffgehalten in Abb. 39 wurde die hohe Konzentration in der obersten Bodenschicht nicht berücksichtigt. Es ergibt sich dann für beide Lysimeter ein Korrelationskoeffizient  $R^2$  von etwa 0,98 und eine untere Schranke für die absolute Farbstoffquantifizierung von ca. 50 mg/kg. In einer ähnlichen Methode, die von EWING UND HORTON (1999) beschrieben wurde, ergibt sich für Brilliant Blau-Konzentrationen unter 2000 mg/kg ein  $R^2$  von 0,85 und ein mittlerer absoluter Fehler von 170 mg/kg. Es wird in Abb. 39 deutlich, daß für beide Fälle unterschiedliche Steigungen resultieren und der Verlauf für L222 vom linearen Verhalten stärker abweicht. Im Folgenden wird für die Relation zwischen Flächenbelegung und realer Farbstoffkonzentration die aus den beiden Geradenanpassungen resultierende mittlere Steigung von 0,00099 kg/mg verwendet. Eine Ermittlung der realen Farbstofftiefenprofile im Boden

ist dabei nicht exakt, sondern nur in Näherung möglich. Die bildanalytische Auswertung reduziert aber im Vergleich zu einer klassischen Analytik den notwendigen Arbeitsaufwand drastisch. Der wesentliche Vorteil ist aber die faszinierende Möglichkeit, durch ein einfaches Experiment Transportheterogenitäten im Boden direkt zu visualisieren. Ein ähnliches Resultat kann sonst nur durch die analytische Messung einer sehr hohen Probenanzahl geleistet werden. Wie die Ergebnisse zeigen, kann die Farbstofftiefenverlagerung mittels der Flächenbelegung gut charakterisiert werden. Das Verfahren sollte sich demnach auch prinzipiell eignen, um qualitative Unterschiede zwischen verschiedenen Infiltrationsbedingungen oder unterschiedlichen Böden effizient und systematisch zu untersuchen.



**Abb. 39:** Korrelation zwischen Flächenbelegung und analytisch gemessenen Farbstoffgehalten der Lysimeter L221 und L222.

Für die beiden Bodenmonolithen der sandigen sauren Braunerde ergab sich im Vergleich zur Parabraunerde ein anders strukturiertes Infiltrationsverhalten. Das horizontale Infiltrationsmuster ist als Aufsicht auf die freigelegten Bodenoberflächen der quadratischen  $0,5\text{m}^2$ -Lysimeter L117 (oben) und L118 (unten) in den Tiefen 15, 20, 30, 35 und 45 cm in Abb. 40 dargestellt.



**Abb. 40:** Horizontale Infiltrationsmuster in der sandigen sauren Braunerde nach Extraktion des Brilliant Blau-Farbstoffs. Abgebildet ist die Aufsicht auf die freigelegten Bodenoberflächen der quadratischen  $0,5\text{m}^2$ -Lysimeter L117 (oben) und L118 (unten) in den Tiefen 15, 20, 30, 35 und 45 cm (Kantenlänge 71 cm).

Mit zunehmender Tiefe wächst die mittlere Flächenbelegung von 0,15 in 15 cm Tiefe auf 0,24 in 45 cm Tiefe kontinuierlich an. Beide Lysimeter verhalten sich identisch. Aus Zeitgründen wurde leider die Farbstoffverteilung nicht für tiefere Schichten erfasst, weshalb keine genaueren Aussagen zum weiteren Verlauf der Flächenbelegung möglich sind. Auffällig ist aber, daß das Muster der

Infiltration im Gegensatz zur Parabraunerde zerlegter erscheint. Es sind deutlicher isolierte **PRÄFERENTIELLE FLIEßZONEN** zu erkennen, die nebeneinander existieren. Bei der Parabraunerde ergibt sich ein mehr zusammenhängendes Netzwerk aus solchen bevorzugten Fließwegen, das sich erst in größerer Bodentiefe in einzelne Pfade zergliedert. Neben der zum Zeitpunkt der Applikation reduzierten Bodenfeuchte im Oberboden (0-55 cm) von nur 23,2% kann der sandige Charakter der sauren Braunerde hierfür ursächlich sein. Die insgesamt tiefere Verlagerung der applizierten Tracerlösung kann durch das bei Sandböden reduzierte Speichervermögen und die höhere Wasserleitfähigkeit verursacht werden. Ein ähnliches Fingering-Pattern wurde für einen artverwandten Sandboden von JENE ET AL (1996; 1998a) beschrieben.

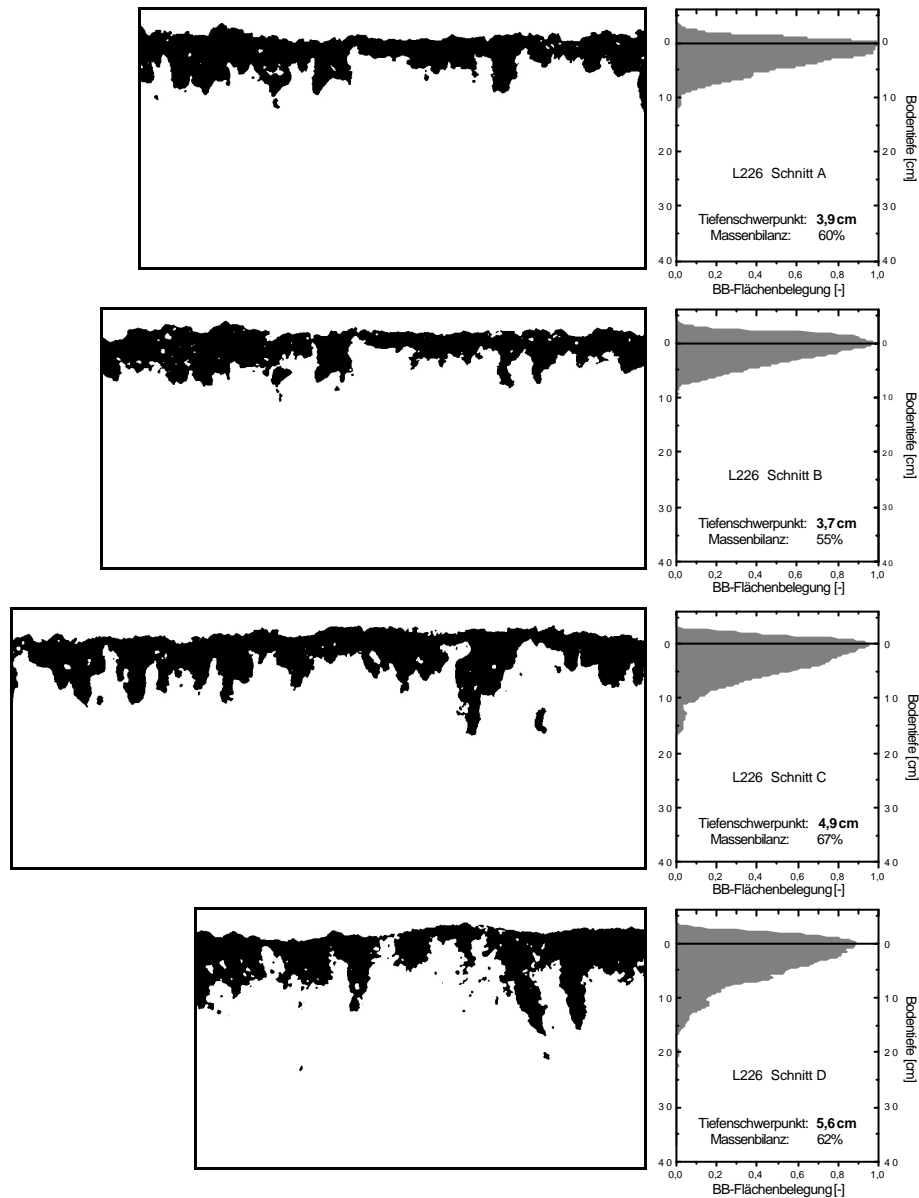
Der oft diskutierte und als sehr problematisch erachtet artifizielle Randfluß zwischen Boden und Lysimeterbehälter kann in den Bildern für keines der vier Lysimeter, d.h. weder für den Sandboden noch für den strukturierten schweren Boden aus Schwemmlöß, beobachtet werden. Am Bodenrand liegen weder bevorzugt oder gehäuft gefärbte Flächenanteile, noch kann am Rand eine tiefere Verlagerung beobachtet werden. Die Farbstoffinfiltration verlief gewissermaßen ohne Randeffect, abgesehen von der unteren Randbedingung mit Staunässe. Denkbar wäre ein solcher Lysimeterartefakt durch die Entstehung von Rissen bei der Gewinnung der Bodenblöcke. Allerdings sollten solche Störungen im Verlauf der 1-2-jährigen Vorlaufzeit vor der Verwendung neu gewonnener Lysimeter wieder zum überwiegenden Teil ausgeglichen oder erkannt werden.

#### **4.2.4 Vertikale Infiltrationsmuster nach Spritzapplikation**

Im Rahmen einer Kooperation mit der ETH-Zürich wurde zur Durchführung der Infiltrationsversuche auf einem Lysimeter und zwei Feldplots (A und B) eine spezielle, automatisch arbeitende Applikationsspritze eingesetzt (s. Tab. 26, S.77). Diese Spritze ermöglicht eine räumlich homogene Tracerausbringung bei zeitlich konstanter Applikationsrate. Die Applikation verläuft aber wie im Handversuch auch nur quasi-kontinuierlich, nur sind die Sprünge im Fluß deutlich kleiner und reproduzierbar. Ziel der Experimente war die Erfassung der vertikalen Infiltrationsmuster in Parabraunerde und ein Vergleich der sichtbaren Transportprozesse zwischen Lysimeter und ungestörtem, natürlichen Feldstandort. Hier werden nur die Ergebnisse der Farbstoffinfiltration im Zusammenhang dargestellt. Weitere Details zu den umfassenden Versuchen mit einer ausführlichen Darstellung bildanalytischer Methoden und weiteren Ergebnissen finden sich in der Diplomarbeit WALDISPÜHL (1996).

In Abb. 41 sind vier vertikale Schnitte im Abstand von ca. 20 cm als Darstellung des Infiltrationsmusters des Lysimeters L226 abgebildet. Aufgrund der runden Form des Lysimeters schwankt die Breite der Schnitte zwischen 77 und 113 cm. Abgebildet ist jeweils nur bis in eine Bodentiefe von 40 cm, da in tieferen Schichten auf dem fotoanalytischen Weg keine Färbung mehr zu erkennen war. In allen Abbildungen ist ein fingerartiges Infiltrationsmuster zu beobachten. Das Muster der Farbstoffinfiltration hat für alle vier Schnitte eine sehr ähnliche, charakteristische Form. Der typische Durchmesser der sich nach unten ausbreitenden 'Nasen' liegt bei etwa 5-8 cm und entspricht den Abmessungen der Spots, die in den horizontalen Infiltrationsmustern (Abb. 36 und Abb. 37) zu beobachten waren. Allerdings lag zum Zeitpunkt der Applikation die mittlere Bodenfeuchte in den oberen 0-55 cm mit 24,5% etwa 3% unter den Bedingungen der

Handapplikation (Lysimeter L221 und L222). In Folge dessen ist nur eine geringere Infiltrationstiefe zu beobachten. Sie beträgt für die vier Schnitte im Mittel nur  $(4,5 \pm 0,9)$  cm. Bei der Handapplikation unter den feuchteren Bedingungen waren hingegen ein Infiltrationsschwerpunkt von  $(17,4 \pm 1,0)$  cm zu beobachten.



**Abb. 41:** Charakteristische vertikale Infiltrationsmuster und extrahierte Tiefenverlauf der BB-Flächenbelegung nach der Spritzapplikation auf Lysimeter L226. Die Verläufe bis in 40 cm Bodentiefe sind für vier Schnitte, deren Breite zwischen 77 cm und 113 cm variiert, maßstabsgetreu dargestellt.

Es ist prinzipiell denkbar, daß die Handapplikation mit ihren größeren Einzelberechnungsgaben in einem größeren Maße kurzfristige Instabilitäten in der Feuchtefront induziert. So könnte die Sättigung in lokalen Gebieten eher überschritten werden. Der Tatbestand, daß das Restspeichervermögen der Parabraunerde unter beiden Bodenfeuchtesituationen in Relation zur Berechnungsmenge genügend groß war (13,5% bzw. 10,6%, bezogen auf die Feldkapazität von 38%) schließt einen gravierenden Unterschied zwischen den beiden Applikationsarten aber aus.

Der unterschiedliche Infiltrationsschwerpunkt ist statt dessen auf die Unterschiede in der initialen Bodenfeuchte zurückzuführen.

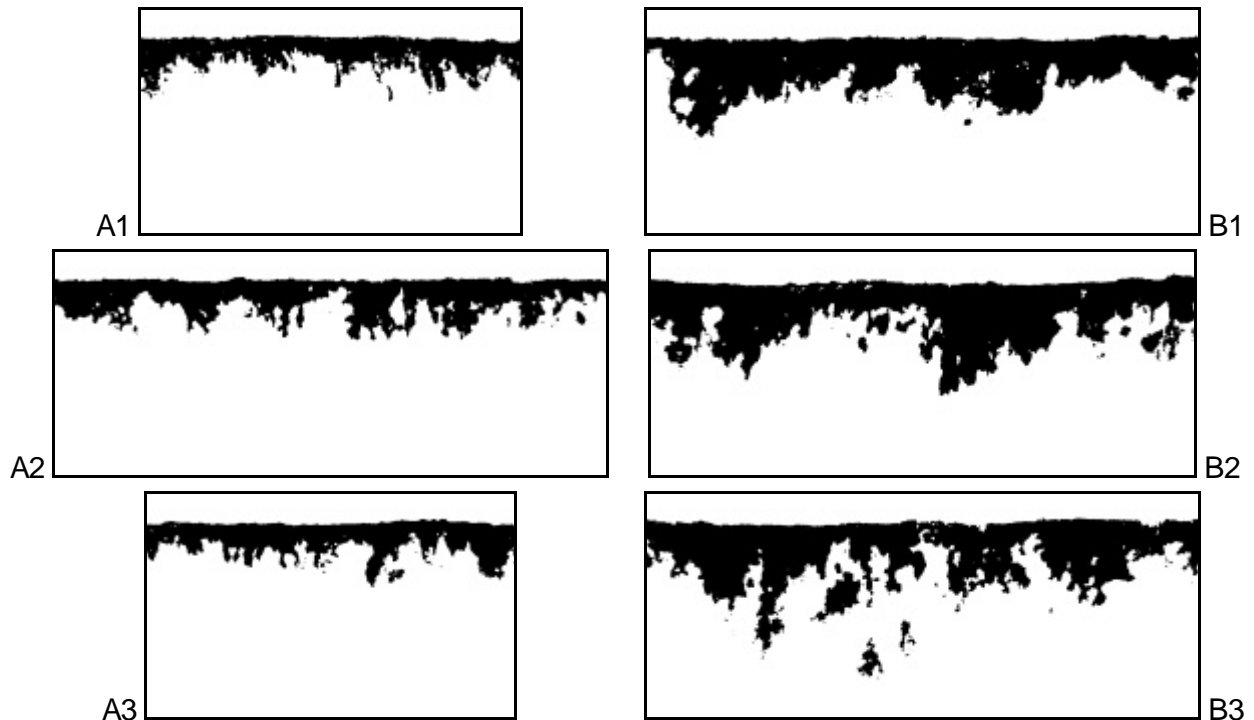
Die in Abb. 41 ebenso abgebildeten Tiefenverläufe der Flächenbelegung stimmen in den vier Schnitten überein. Anhand der zuvor ermittelten Regression (Abb. 39) wurde aus der fotoanalytisch ermittelten Flächenbelegung auf die reale Farbstoffkonzentration rückgeschlossen. Daraus resultiert für die vier Schnitte eine mittlere Massenbilanz von  $(61 \pm 5)$  %. Diese Unterschätzung ist teilweise dadurch begründet, daß im Gegensatz zur Kalibriermessung nur eine geringere Infiltration erreicht wurde. Hierdurch sind die realen Konzentrationen im Infiltrationsgebiet erhöht. Da die verwendete fotoanalytische Methode aber nicht reale Konzentrationen liefert, sondern nur ein Schwarzweißbild mit einer Ja-Nein-Information, wird bei der Massenbilanz somit die wirkliche Stoffmenge unterschätzt.

In der Diplomarbeit WALDISPÜHL (1996) wurde auch ein Ansatz einer abgestuften Konzentrationsbestimmung getestet. Allerdings zeigte sich, daß die resultierenden Fehlerschranken groß werden, und eine zuverlässige Angabe der Konzentrationen ebenso nicht möglich ist. Für eine genaue Charakterisierung der Oberflächenkonzentration wäre ein umfangreiches Set oberflächlich gezogener Bodenproben erforderlich. Infolge der räumlich heterogenen Bodenstruktur und Bodenzusammensetzung (z.B. Verteilung der für die Sorption wichtigen organischen Substanz) ist eine exakte fotoanalytische Konzentrationsbestimmung aber prinzipiell ungenau. Insbesondere ist sie auch bodenspezifisch, d.h. das fotoanalytische Verfahren kann nicht ohne weiteres von einem Bodentyp auf den nächsten übertragen werden. EWING UND HORTON (1999) haben für eine analoge Methode, wie sie von WALDISPÜHL (1996) beschrieben wurde, unter optimalen Versuchsbedingungen für Brilliant Blau-Konzentrationen unter 2000 mg/kg einen absoluten Fehler der Farbstoff-Konzentrationsbestimmung von 170 mg/kg ermittelt. Dies zeigt, daß die in dieser Arbeit angewendete fotoanalytische Methode (s. auch Abb. 39, S. 83) die wesentlichen Informationen der Infiltrationsmuster gut berücksichtigt. Das Verfahren ist wegen seiner Einfachheit als zweckmäßiger anzusehen. Die untere Schranke für die absolute BB-Quantifizierung beträgt nur 50 mg/kg.

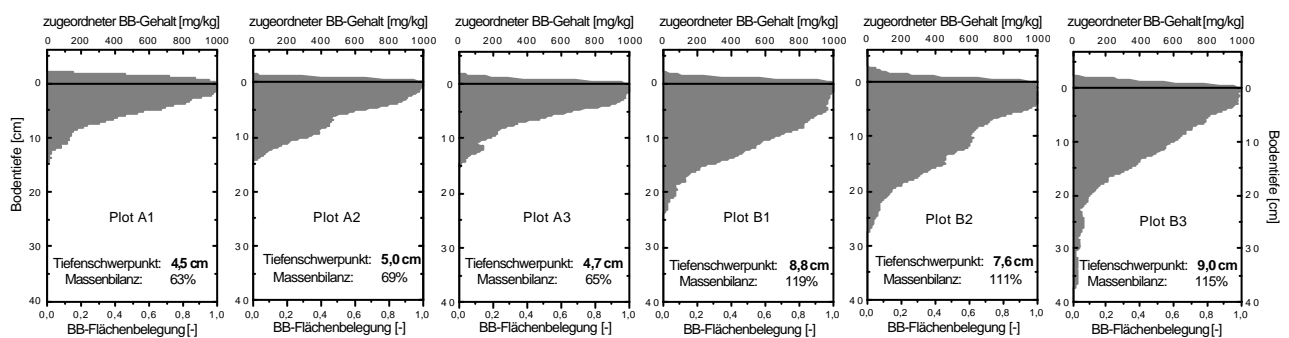
Eine weitere Schwierigkeit für eine exakte Analyse der Farbstoffverlagerung stellt die rauhe, zerklüftete Bodenoberfläche dar. In Abb. 41 wird sichtbar, daß ein genau definierter Nullpunkt der Bodenoberfläche nicht existiert. Im Tiefenverlauf der Flächenbelegung ist dies dadurch sichtbar, daß der FB-Faktor in den oberen Zentimetern des Bodens erst kontinuierlich ansteigt. Für die Auswertung wurde der Nullpunkt der Oberfläche in das Maximum der Flächenbelegung gelegt. Bei der Bestimmung des Infiltrationsschwerpunktes wurde die mittlere Mächtigkeit der Oberflächenschicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Infiltrationsversuche am Feldstandort Merzenhausen sind in Abb. 42 und in Abb. 43 abgebildet. Zum Zeitpunkt der Applikation war die Bodenfeuchte im Oberboden des Feldes durch den die Plots umgebenden Weizenbestand um etwa 6% im Vergleich zum unbepflanzten Lysimeter reduziert (Tab. 26). Die mittlere Bodenfeuchte lag bei nur 18,4%. Aufgrund der nur flachen Infiltration im Lysimeter L226 wurde beim Plot B im Gegensatz zum Plot A nach der Tracerapplikation zusätzlich mit insgesamt 40 mm über drei Tage nachberechnet.

Für jeden Plot sind in Abb. 42 drei exemplarische Farbtracerflächen, die in Abständen von 20 cm zueinander liegen, nach der üblichen Zweistufen-Klassifizierung wiedergegeben. Deutlich tritt der Unterschied zwischen den beiden Varianten mit und ohne Nachberegnung hervor, wobei die Unterschiede zwischen den drei Schnitten eines Plots für keine der untersuchten Größen signifikant sind. Das Fingermuster in Plot A hat eine sehr ähnliche Struktur zum Lysimeter. Trotz der niedrigeren Bodenfeuchte sind die mittlere Infiltrationstiefe mit  $(4,7 \pm 0,3)$  cm und die mittlere Massenbilanz von  $(66 \pm 3)$  % identisch zum Lysimeterversuch. Der typische Durchmesser der sich nach unten ausbreitenden 'Nasen' liegt wieder bei etwa 5-8 cm.



**Abb. 42:** *Typische vertikale Infiltrationsmuster nach der Spritzapplikation auf zwei Plots am Feldstandort Merzenhausen. Für jeden Plot sind drei exemplarische Farbtracerflächen bis in eine Bodentiefe von 40 cm maßstabgetreu dargestellt. Die Breite der Anschnitte schwankt zwischen 94 und 140 cm. Beim Plot B wurde im Gegensatz zum Plot A nach der Tracerapplikation mit insgesamt 40 mm über drei Tage nachberegnet.*



**Abb. 43:** *Bildanalytisch bestimmte Tiefenverläufe der Farbstoffinfiltration im Feldexperiment am Versuchsfeld Merzenhausen für die obigen sechs Schnitte der Plots A und B.*

Ein oft postulierter Lysimeterereffekt kann demnach auch für das strukturelle Infiltrationsmuster sicher ausgeschlossen werden. Allerdings induziert die Nachberegnung von 40 mm bei Plot B

eine charakteristische Veränderung des Infiltrationsmusters. Die mittlere Infiltrationstiefe verdoppelt sich beinahe auf  $(8,5 \pm 0,8)$  cm und die mittlere Massenbilanz beträgt nun  $(115 \pm 4)$  %. Der Anstieg der Massenbilanz kann wieder auf den meßmethodischen Effekt zurückgeführt werden. Der Anstieg des Infiltrationsschwerpunktes zeigt, daß die absolute Stärke eines Starkniederschlagsereignisses ebenso wie die Bodenfeuchtesituation eine deutliche Auswirkung auf die **PRÄFERENTIELLE VERLAGERUNG** hat. Das eigentliche Infiltrationsmuster erscheint bei Plot B großskaliger und massiver als bei Plot A. Die sich nach unten ausbreitenden angefärbten Gebiete werden breiter, der typische Durchmesser liegt nun bei etwa 10-14 cm und variiert stärker.

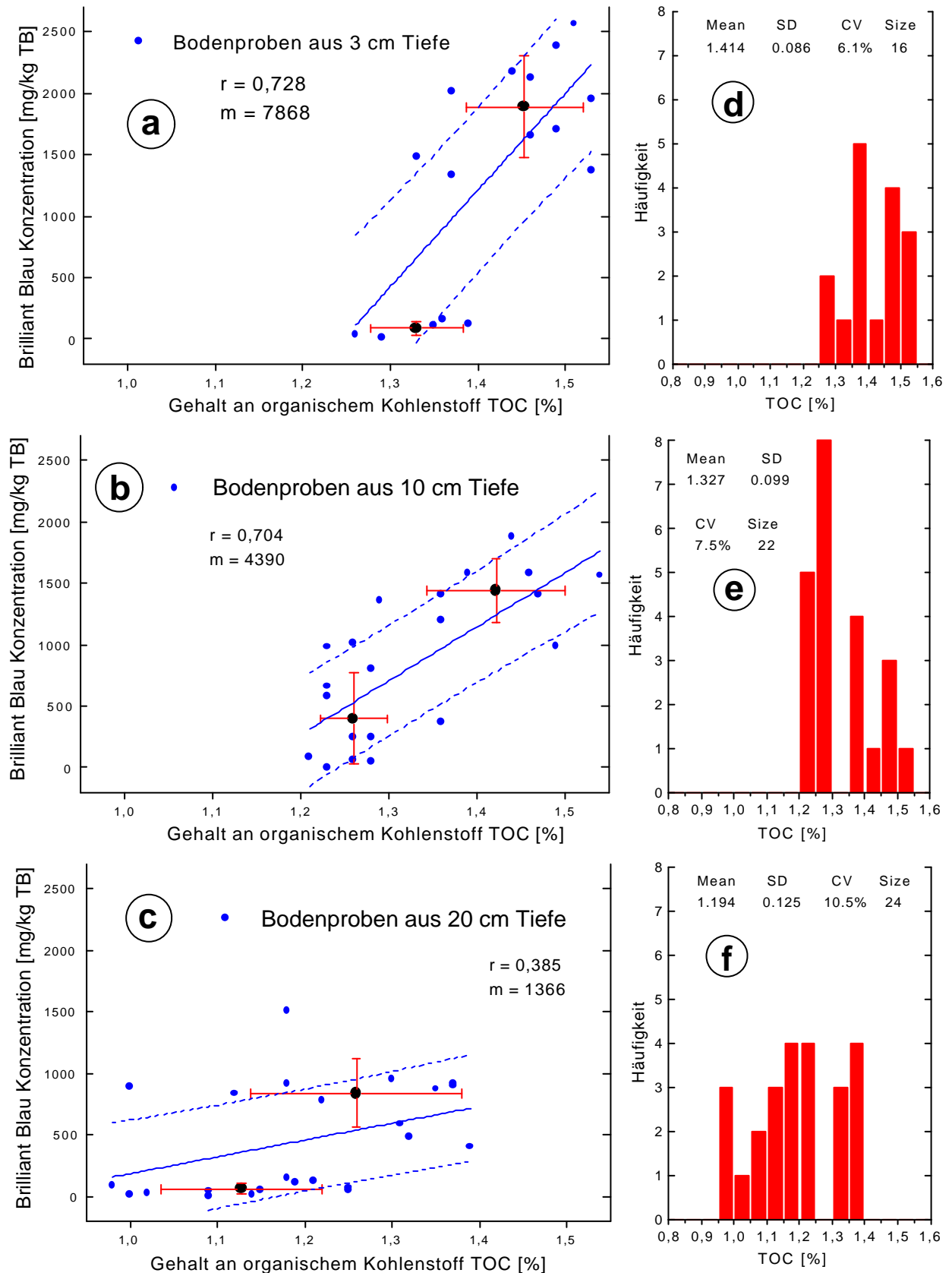
Die nach der Farbstoffinfiltration unter ungesättigten Bedingungen resultierenden Infiltrationsmuster belegen für alle Versuchsszenarien das Vorliegen eines räumlich heterogenen Stofftransportes. Die konkrete Ausprägung der beobachteten Strukturen hängt auch vom initialen Feuchtezustand des Bodens und der fotoanalytischen Klassifizierung ab. Dieses verhindert exakte quantitative Aussagen zum **PRÄFERENTIELLEN TRANSPORT**. Qualitativ konnte aber sehr gut gezeigt werden, daß bei einer Modellierung der Stoffverlagerung in ungesättigten Böden zwei-dimensionale Transportmodelle für zuverlässige Prognosen verwendet werden sollten.

#### **4.2.5 Korrelation zwischen Farbstoffmuster und Verteilung des organischen Kohlenstoffs**

Es konnte ein interessanter Zusammenhang zwischen dem nach der Handapplikation beobachteten Farbstoffinfiltrationsmuster und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden nachgewiesen werden. Entsprechende Ergebnisse sind in Abb. 44 dargestellt. Auf der linken Seite sind Korrelationsplots zwischen dem TOC-Gehalt und der Farbstoffkonzentration in Bodenproben aus 3, 10 und 20 cm Tiefe abgebildet. In den Grafiken (a-c) sind die Ergebnisse einer linearen Regression sowie die Vertrauensintervalle der Anpassung, bezogen auf ein Konfidenzniveau von 0,66, angegeben. Des weiteren wurden die Bodenproben jeder Schicht anhand der gemessenen TOC-Werte in zwei Gruppen separiert, einem Satz mit niedrigem und einem mit hohem TOC. Für jede Gruppe wurde der mittlere TOC und der mittlere Farbstoffgehalt bestimmt. Diese Mittelwerte sind zusammen mit den Standardabweichungen ebenso in Abb. 44 a-c enthalten. Die detaillierten Ergebnisse der statistischen Datenauswertung sind im Anhang 10 angeführt. Auf der rechten Seite der Abb. 44 (d-f) befindet sich die zu jeder Beprobungsschicht gehörende Häufigkeitsverteilung des TOC. Die Bodenproben wurden aus den drei Schichten eines Parabraunerde-Monolithen räumlich eng lokalisiert gewonnen. Der Beprobungsdurchmesser betrug ca. 3,5 cm bei einer maximalen Beprobungstiefe von 2 cm.

Die analytische Bestimmung der Brilliant Blau-Konzentrationen bekräftigt den Eindruck der Infiltrationsmuster. Innerhalb jeder Bodenschicht besteht zwischen den beiden Probengruppen ein deutlicher Unterschied im mittleren Farbstoffgehalt. Der One-Way ANOVA und der t-Test bestätigen, daß der Unterschied zwischen dem Satz mit hohem TOC und dem mit niedrigem TOC, bezogen auf ein 0,02 Niveau statistisch signifikant ist. Aussagekräftig sind die für den





a-c) Korrelationsplots zwischen TOC und Farbstoffkonzentration in lokalen Bodenproben aus 3, 10 und 20 cm Tiefe.

d-f) Häufigkeitsverteilung des TOC der Bodenproben aus a-c.

Abb. 44: Zusammenhang zwischen Farbstoffinfiltrationsmuster und Gehalt an organischem Kohlenstoff, gemessen an drei Bodenschichten eines Bodenmonolithen aus ungestörter Parabraunerde.

Farbstoff und den TOC resultierenden Konzentrationsverhältnisse zwischen den beiden jeweiligen Probengruppen. Für die drei Beprobungstiefen 3, 10 und 20 cm betragen die Farbstoffverhältnisse 21,5, 3,6 und 13,7 und die entsprechende TOC-Verhältnisse 1,09, 1,13 und 1,12. Der Unterschied im TOC ist für die zugehörigen Probensätze zwar klein, aber statistisch signifikant. Der Unterschied im durch Stofftransport hervorgerufenen lokalen Farbstoffgehalt ist eindeutig mit den entsprechenden TOC-Gehalten des Bodens korreliert. Diese Abhängigkeit bestätigt sich auch in den linearen Regressionen. Mit zunehmender Bodentiefe nimmt der Korrelationsfaktor  $r$  zwar von 0,73 über 0,70 auf 0,39 ab, in den beiden oberen Schichten bleibt die Abhängigkeit aber signifikant.

Auffällig ist, daß die bei der linearen Regression errechnete Steigung (in Einheiten mg BB / kg TB / %TOC) von 7900 in 3 cm Tiefe über 4400 in 10 cm auf 1400 in 20 cm deutlich abnimmt. Daraus ist zu entnehmen, daß der im Boden vorherrschende Gehalt an organischem Kohlenstoff vor allem in den obersten Bodenschichten eine wichtige Bedeutung für das Auftreten der **PRÄFERENTIELLEN FLIEßPFADE** besitzt. Eine analoge Abhängigkeit zur lokalen Bodendichte konnte dabei nicht beobachtet werden. Mit zunehmender Tiefe geht die Abhängigkeit vom TOC-Gehalt verloren. Wie auch die Bodensäulenversuche aus Kap. 4.3.2 zeigen, sorbiert Brilliant Blau stark an der organischen Bodensubstanz. Infolge dieser Sorption reduziert sich während der Infiltration die durchschnittliche Farbstoffkonzentration pro Schicht kontinuierlich von 1330 mg/kg in 3 cm über 824 mg/kg in 10 cm auf nur noch 449 mg/kg in 20 cm Tiefe.

In den Grafiken d-f der Abb. 44 ist zu erkennen, daß der TOC-Gehalt mit zunehmender Bodentiefe leicht abnimmt, von 1,41% in 3 cm über 1,33% in 10 cm auf 1,19% in 20 cm. Diese leichte Abnahme des TOC mit zunehmender Tiefe ist eine Erscheinung kultivierter Böden nach längerer Abwesenheit von Bodenbearbeitung. Infolge der normalen Bodenbearbeitung mit einer gleichförmigen Einarbeitung der Pflanzenrückstände in den Ap-Horizont wird allerdings im Oberboden eine annähernd konstante TOC-Verteilung erzielt. Gleichzeitig nimmt die Breite der TOC-Häufigkeitsverteilung zu. Der Variationskoeffizient steigt von 6,1% über 7,5% auf 10,5%. Aus Wiederholungsmessungen natürlicher Bodenproben ergibt sich ein methodischer Variationskoeffizient von nur 2,4%. Die mit der Tiefe zunehmende Schwankungsbreite ist somit signifikant. Zu beachten ist, daß sich hinter dem Begriff TOC ein breites Spektrum unterschiedlichster Substanzen verbirgt. Eine genaue Charakterisierung der Zusammensetzung des TOC ist aufwendig, nur in Form einer groben Klassifizierung möglich und wurde hier nicht durchgeführt. Mögliche Ursache der auftretenden Schwankungsbreite der lokalen TOC-Gehalte kann, analog zum Farbstoff, eine **PRÄFERENTIELLE TRANSLOKATION** der mobilen Anteile des TOC's (gelöste und kolloidale Partikel) sein.

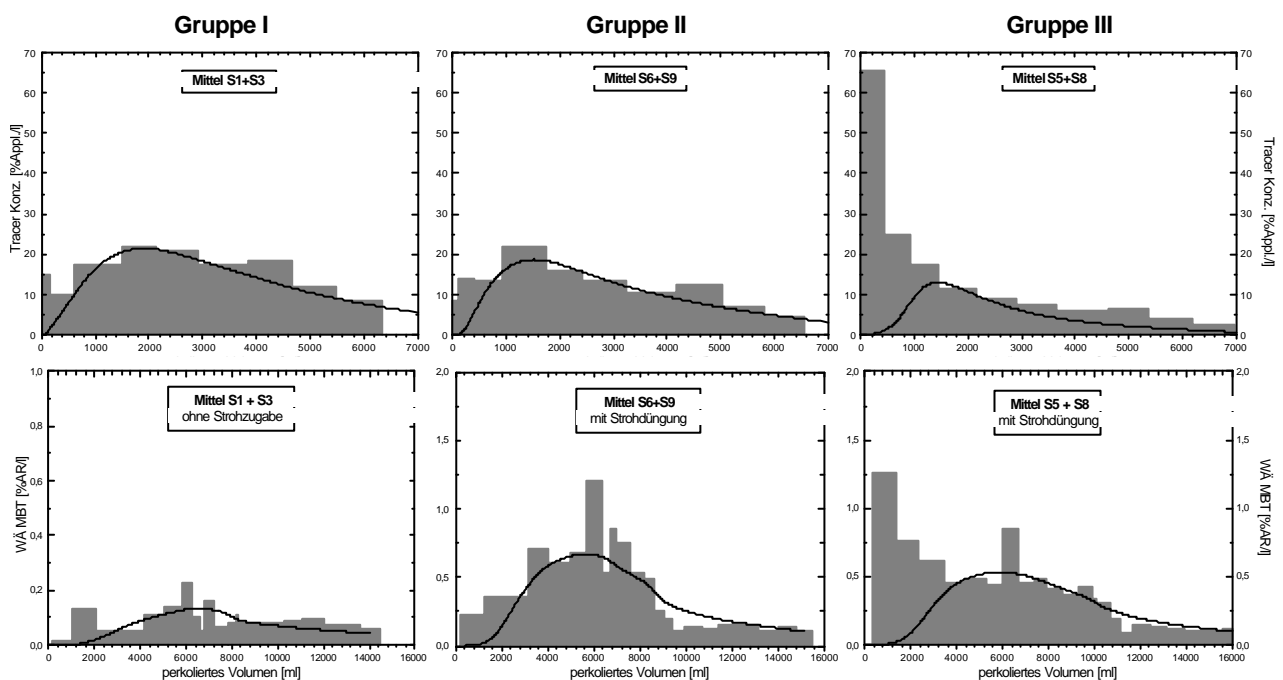
### 4.3 Ergebnisse der Bodensäulenversuche

In den Bodensäulenversuchen wurden ausschließlich Bodenkerne des A<sub>p</sub>-Horizontes einer ungestörten Parabraunerde untersucht. In einer ersten Gruppe von 6 Säulen wurde das Transportverhalten des Wirkstoffes Methabenzthiazuron (MBT) durch einen Vergleich mit den Wassertracern Bromid und Chlorid anhand der Sickerwassergehalte über einen Zeitraum von 6 Monaten analysiert. In einer zweiten Gruppe von 8 Bodensäulen wurde die Tiefenverlagerung des Farb-

stoffes Brilliant Blau charakterisiert. In beiden Fällen wurden für die unterschiedlichen Testsubstanzen die für die speziellen Versuchsbedingungen gültigen effektiven Transportparameter durch Simulationsrechnungen bestimmt. Verwendet wurde das selbst entwickelte MATHCAD-Programm aus Anhang 8. Zur Beschreibung der reaktiven Stoffe wurde der Programmcode gemäß der Gleichung (19) (S.17) um einen mikrobiologischen Abbau erster Ordnung mit Halbwertszeit  $DT_{50}$  sowie um einem Retentionsfaktor  $Ret$  mit linearem Verteilungskoeffizienten  $K_D$  erweitert. Zur Auswertung der Tiefenverlagerung wurde entsprechend die Gleichung (18) (S.17) verwendet.

### 4.3.1 Versickerungsverhalten von Wassertracern und Wirkstoff MBT

In der Abb. 45 ist das beobachtete Versickerungsverhalten nach einer Klassifizierung in drei Zweiergruppen dargestellt. Die Bodensäulen S1 und S3 bilden die erste Gruppe, S6 und S9 die zweite und S5 und S8 die dritte. Die Bodenkerne der zweiten und der dritten Versuchsgruppe erhielten wenige Tage vor der Applikation eine praxisgerechte Strohdüngung, eingearbeitet in die oberen 5 cm des Bodens.



**Abb. 45:** *Ergebnisse der Bodensäulenversuche nach Klassifizierung in drei Gruppen. Angegeben sind der Austrag der Wassertracer (errechnet als Mittel der Bromid- und Chlorid-Versickerung) und des Wirkstoffes MBT gegen das kumulative Sickerwasser in %Appl./l als Stufenfläche sowie die Ergebnisse der zugehörigen Modellrechnung als Kurve.*

Die beiden parallel eingesetzten Wassertracer Bromid und Chlorid zeigen trotz der Chlorid-Untergrundkonzentration über die Versuchszeit für die einzelnen Säulen identische Konzentrationsverläufe. Deshalb wird die Tracerversickerung nur als Mittel der Bromid- und Chlorid-Versickerung untersucht. Die detaillierten Meßwerte des Traceraustrags befinden sich in Anhang 15 und die des MBT-Austrags in Anhang 14. In Tab. 27 sind die Resultate der Modellierung aufgeführt.

In den Modellrechnungen wurden anhand der Versickerung der Wassertracer zuerst für jede Säule ihre charakteristischen hydraulischen Transportparameter Tracerfließgeschwindigkeit  $V_t$  und Dispersivität  $I$  ermittelt. Im nächsten Schritt der Simulationsrechnungen wurden dann die Halbwertszeit  $DT_{50}$  sowie der lineare Verteilungskoeffizient  $K_D$  für den Wirkstoff MBT bestimmt. Die in der Tab. 27 abgebildeten Ergebnisse gelten für eine mittlere Bodenfeuchte von 35%, was einem aktivem Porenvolumen von etwa 4,4 l entspricht. Die Resultate der mathematischen Modellrechnungen sind dabei als effektive Realisierungen der Transportparameter unter den speziellen dynamischen Versuchsbedingungen zu sehen. Die MBT-Durchbruchkurven wurden für eine Versickerungsdauer von 177 Tagen bzw. 3,6 Porenvolumina, die der Wassertracer hingegen für 62 Tage bzw. 1,5 PV experimentell erfaßt.

**Tab. 27:** *Vergleich der ermittelten effektiven Transportparameter unter den quasi-stationären Fließbedingungen des Bodensäulenversuches. Angegeben sind jeweils die Werte für jede einzelne Säule sowie das Mittel und die Standardabweichung für alle sechs Bodenkerne.*

Parameter	Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III		gewichtetes Mittel
	S1	S3	S6	S9	S5	S8	
mittlere Darcy-Flußdichte $q$ [cm/d]	0,293	0,293	0,311	0,305	0,324	0,344	0,312 $\pm 0,020$
makroskopische Peclet-Zahl $P_e$ [-]	6,8	3,5	4,4	1,3	1,5	2,0	3,3 $\pm 2,1$
Traceraustrag in BTC [%Appl.]	94,5	106,2	83,0	77,7	83,8	88,8	89,0 $\pm 10,2$
MBT-Austrag [%AR]	1,46	1,03	4,28	7,35	5,89	7,91	4,7 $\pm 2,9$
Dispersivität des Bodens $I=D/V$ [cm]	5,9	11,3	9,0	30,0	26,1	19,5	17,0 $\pm 9,8$
Bypass-Faktor der Wassertracer $BSW$ [%]	5,3	-1,7	2,9	18,8	4,8	7,0	6,2 $\pm 6,8$
Verteilungskoeffizient $K_D$ [l/kg]	0,24	0,89	0,36	1,19	1,01	0,86	0,76 $\pm 0,38$
MBT-Halbwertszeit $DT_{50}$ [d]	30,9	18,1	28,1	10,3	9,3	10,8	17,9 $\pm 9,5$
präferentieller Traceraustrag [%Appl.]	3,8	4,0	8,0	9,6	45,2	47,2	19,6 $\pm 20,7$
präferentieller MBT-Austrag [%AR]	0,24	0,07	0,23	0,56	0,90	3,29	0,9 $\pm 1,2$

Gemäß den Bodendaten (Tab. 3, S. 24) kann für den  $A_p$ -Horizont der Parabraunerde eine mittlere Korngröße von 33  $\mu\text{m}$  angenommen werden. Zusammen mit der mittleren Porenwassergeschwindigkeit von 9 mm/d resultiert dann nach Gleichung (5) (S.13) eine **Reynolds-Zahl** von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$ , d.h. es kann eindeutig von laminaren Transportverhältnissen ausgegangen werden. Die **Peclet-Zahl** ergibt sich im Mittel aller Säulen zu 3,3, d.h. Transport durch Diffusion sollte ausgeschlossen werden können. Nach Tab. 25 auf S. 76 liegt der in 40 cm Tiefe nach 6 Monaten durch Diffusion zu erwartende Bromid-Austrag unter 0,5% der applizierten Menge und kann demnach vernachlässigt werden. Die Differenz zwischen modellierter und gemessener Stofffracht innerhalb der ersten 0,5 PV repräsentiert für Tracer und Wirkstoff denjenigen Anteil, der durch die

**MECHANISMEN DES SCHNELLEN MASSENFLUSSES** verlagert wurde. Für die anionischen Tracer Bromid und Chlorid ergibt sich ein charakteristischer **Bypass-Faktor** von im Mittel 6,2%, d.h. bedingt durch Anionenausschluß werden in diesem Versuchsszenario 6,2% des aktiven Porenraumes beim Transport der beiden konservativen Wassertracer nicht genutzt.

Die Bodenkerne zeigen eine große Schwankung in der Versickerung von Tracer und Wirkstoff. Obwohl sich in den Säulen eine annähernd identische mittlere Porenwassergeschwindigkeit von 8,9 mm/d mit einem Variationskoeffizienten von nur 6% einstellt, belegt der Traceraustrag die Unterschiede in der zugrunde liegenden Bodenhydraulik. Der gesamte Traceraustrag beträgt im Mittel 89 %Appl. und schwankt um 12%. Im Mittel werden 22% der wiedergefundenen Tracermenge über die Mechanismen des **SCHNELLEN MASSENFLUSSES** verlagert. Deutlich ist zu erkennen, daß in jedem Bodenkern eine frühzeitige, vom Modellkonzept nicht abbildbare Versickerung von Tracer und Wirkstoff auftritt. Dieser **PRÄFERENTIELLE TRACERAUSTRAG** schwankt zwischen 4% und 53%, bezogen auf die insgesamt wiedergefundene Menge, und ist korreliert mit der beobachtbaren **PRÄFERENTIELLEN WIRKSTOFFVERSICKERUNG**. Im Mittel wird MBT mit 4,7 %AR ausgetragen, wobei der präferentielle Anteil zwischen 7% und 42% und im Mittel 19% ausmacht.

Der **SCHNELLE MASSENFLUSS** trägt somit zu einem erheblichen Maße zum Stoffaustrag im Sickerwasser bei. Präferentielle Transportmechanismen können für die strukturierte Parabraunerde weder qualitativ noch quantitativ vernachlässigt werden. Betrachtet man den gesamten Stoffaustrag in der BTC, so zeigt sich auch, daß der Variationskoeffizient bei der Wirkstofffracht mit 62% deutlich höher ist als bei den konservativen Tracern mit nur 12%. Die Wechselwirkungsprozesse der reaktiven Chemikalien sind als Ursache hierfür zu sehen. Insbesondere eine räumlich heterogene Ad-/Desorption kann die Heterogenität im Stoffaustrag signifikant erhöhen.

Die dritte Säulengruppe zeigt eine besonders stark ausgeprägte **PRÄFERENTIELLE FLIEBCHARAKTERISTIK**. Einhergehend mit einer stärkeren Ausprägung des **SCHNELLEN MASSENFLUSSES** wächst auch die errechnete Dispersivität der Bodenkerne. In der Gruppe III beträgt  $I$  im Mittel 23 cm und ist im Vergleich zum Mittel der restlichen Säulen um 64% erhöht. Die Dispersivität ist als Maß für die effektive Porenvernetzung entscheidend für die Charakterisierung des Matrixflusses. Im Gegensatz zu den Resultaten der Lysimeterstudie deutet die Erhöhung der Dispersivität an, daß die für die **PRÄFERENTIELLEN TRANSPORTMECHANISMEN** ursächliche Bodenstruktur sich auch auf den normalen Matrixtransport und damit auf das errechnete  $I$  auswirken kann.

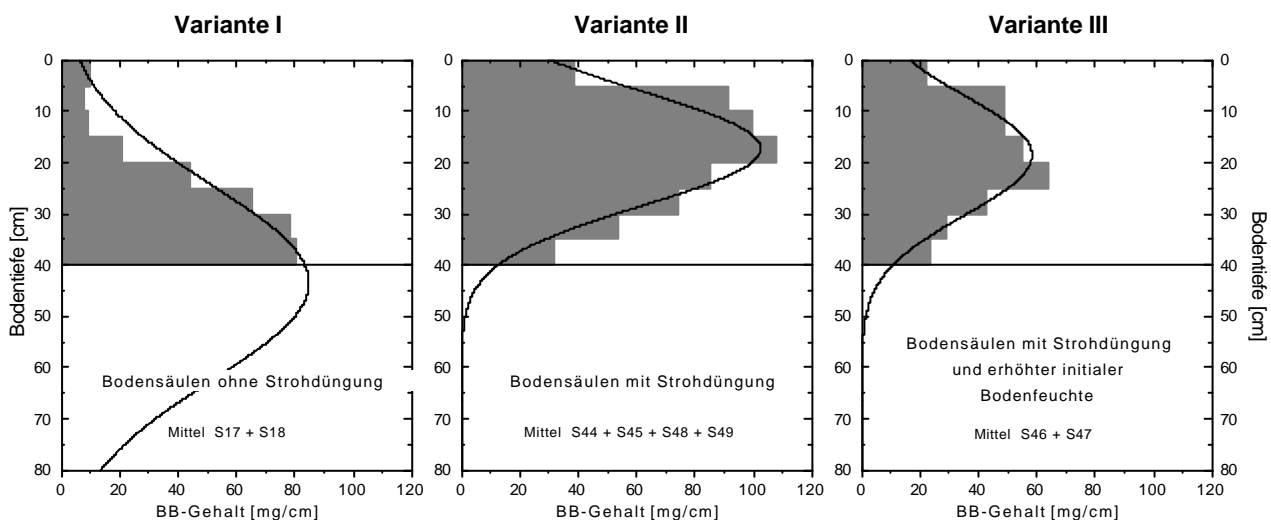
Im Rahmen der Streuung zwischen den Säulen hat die Einarbeitung des Strohs in die Bodenoberfläche keinen signifikanten Einfluß auf die eigentliche Bodenhydraulik. Die durch die Stroheinarbeitung hervorgerufene oberflächliche Störung der Bodenstruktur wird infolge der starken Beregnung wieder schnell nivelliert. Allerdings führt die Strohdüngung zu deutlich höheren Wirkstoffgehalten im Sickerwasser. Die gesamte MBT-Fracht ist bei den Säulen mit Strohdüngung in etwa um einen Faktor 5 erhöht. Erklärt werden kann dieses mit einer durch die Düngung stark stimulierten mikrobiellen Aktivität und einer hierdurch stark veränderten Zusammensetzung der organischen Matrix der Bodenlösung. Der gelöste makromolekulare organische Kohlenstoff wirkt als Lösungsvermittler und kann zu einer herabgesetzten Sorptionsneigung des MBT führen. Denkbar ist auch eine erhöhte MBT-Mobilität durch einen Co-Transport an kolloidale

TOC-Partikel (PRINTZ, 1995). Der MBT-Austrag wird durch beide Effekte erhöht. Die in der Modellrechnung ermittelten linearen Verteilungskoeffizienten lassen nicht erkennen, ob die Sorption unter Strohdüngung statistisch signifikant verändert ist oder nicht. Für die dynamischen Versuchsbedingungen ergibt sich insgesamt ein mittlerer  $K_D$  von  $(0,76 \pm 0,38)$  l/kg.

Als weitere Folge der erhöhten mikrobiellen Aktivität sollte der Abbau von MBT bei Strohdüngung beschleunigt sein (PRINTZ, 1995). Die Modellrechnung bestätigt diese Erwartung. Ohne Strohdüngung beträgt die ermittelte Halbwertszeit  $DT_{50}$   $(25 \pm 9)$  Tage mit Stroh hingegen nur  $(15 \pm 9)$  Tage. Zu beachten ist hierbei, daß der Versuch über die Sommermonate in einem belüfteten Gewächshaus stattfand. Es traten somit für natürliche Freilandbedingungen ungewöhnlich hohe Bodentemperaturen von im Mittel ca.  $25^\circ\text{C}$  mit Tagesspitzen bis zu  $36^\circ\text{C}$  auf. Dieses und die relativ hohe Bodenfeuchte von 35% stellt für die mikrobielle Aktivität optimale Bedingungen dar. Die absoluten Werte der Halbwertszeiten sind somit nicht direkt auf natürliche Verhältnisse im Feld übertragbar. Die relative Veränderung unter den einzelnen Versuchsvarianten aber sehr wohl.

#### 4.3.2 Tiefenverlagerung des Farbstofftracers Brilliant Blau

In Abb. 46 ist die Tiefenverlagerung des Farbstoffes Brilliant Blau als Ergebnis eines Infiltrationsversuches mit 8 weiteren Bodenkerne der Parabraunerde bis in eine hypothetische Bodentiefe von 80 cm dargestellt.



**Abb. 46:** Ergebnisse zur Tiefenverlagerung des Farbstoffs Brilliant Blau im Bodensäulenversuch mit Parabraunerde. Angegeben sind die durch Desorption gemessenen Farbstoffgehalte in mg/cm Boden als Stufenfunktion sowie die Ergebnisse der zugehörigen Modellierung als Kurve bis in eine hypothetische Bodentiefe von 80 cm.

Unterschieden werden in Abb. 46 drei Versuchsvarianten. Variante I ist der Bezugsstandard. Bei Variante II erhielten die Bodenkerne analog zu obiger Beschreibung wenige Tage vor der Applikation eine praxisgerechte Strohdüngung. In der Variante III wurde neben der Strohdüngung zusätzlich die initiale Bodenfeuchte vor Applikation durch eine stärkere Beregnung erhöht. Zur Diskussion der Ergebnisse werden nur die für jede Variante charakteristischen Mittelwerte der Wiederholungen (2 bzw. 4) herangezogen. Die Resultate der Modellanpassung befinden sich in

Tab. 28 und die zugrunde gelegten Einzelmeßwerte in Anhang 16. Für die mathematische Auswertung der Tiefenverlagerung wurde die Identität von mittlerer Porenwasser- und Tracerflußrate vorausgesetzt und die Dispersivität  $I$  zusammen mit dem linearen Verteilungskoeffizienten  $K_D$  bestimmt.

Die beiden Varianten mit Strohdüngung (II + III) zeigen eine deutlich flachere Tiefenverlagerung. Bezogen auf die Resultate der Modellanpassung ergibt sich bei Strohdüngung, unabhängig von der initialen Bodenfeuchte, eine mittlere Verlagerungstiefe von 20 cm, im Fall ohne Strohgabe hingegen 44 cm. Wie die Modellanpassung belegt, kann dieser Unterschied nicht allein mit der höheren Flußrate der Variante I erklärt werden. Die analytischen Messungen zeigen, daß die BB-Wiederfindung im Boden unter praxisingerechter Strohgabe mit 28,5 %Appl. exakt doppelt so hoch ist wie ohne Düngung. Gleichzeitig ist der gesamte Farbstoffaustrag mit dem Sickerwasser um über 60% auf 10,4 %Appl. reduziert. Die Erhöhung der initialen Bodenfeuchte vor Applikation auf Werte nahe  $WK_{\max}$  (Variante III) hat bei unveränderter Verlagerungstiefe eine stärkere Auswaschung zur Folge. Die sich im Verlaufe des Versuches einstellende mittlere Bodenfeuchte liegt für alle Varianten bei ca. 35%.

**Tab. 28:** *Vergleich der ermittelten effektiven Transportparameter der Tiefenverlagerung von Brilliant Blau unter den drei Varianten des Bodensäulenversuches. Angegeben sind jeweils die Werte für jede einzelne Säule sowie das Mittel und die Standardabweichung für alle sechs Bodenkerne.*

Parameter	Variante I	Variante II	Variante III	gewichtetes Mittel
	S17/S18	S44/S45/S48/S49	S46/S47	
mittlere Darcy-Flußdichte $q$ [cm/d]	0,486	0,303	0,380	0,384 ± 0,076
makroskopische Peclet-Zahl $P_e$ [-]	9,5	10,0	10,0	9,8 ± 1,3
gesamter BB-Gehalt im Boden [%Appl.]	14,2	28,5	17,0	20,5 ± 6,3
gesamter BB-Austrag im Sickerwasser [%Appl.]	28,4	10,4	12,6	16,7 ± 8,1
mittlere Verlagerungstiefe [cm]	44,0	19,7	20,1	25,1 ± 10,5
Dispersivität des Bodens $I=D/V$ [cm]	4,2	4,1	4,0	4,1 ± 0,6
Verteilungskoeffizient $K_D$ [l/kg]	0,43	0,82	0,98	0,77 ± 0,24
BB-Halbwertszeit $DT_{50}$ [d]	70,6	61,5	49,5	61,4 ± 8,8
Korrelationskoeffizient $R^2$	0,84	0,75	0,72	0,78

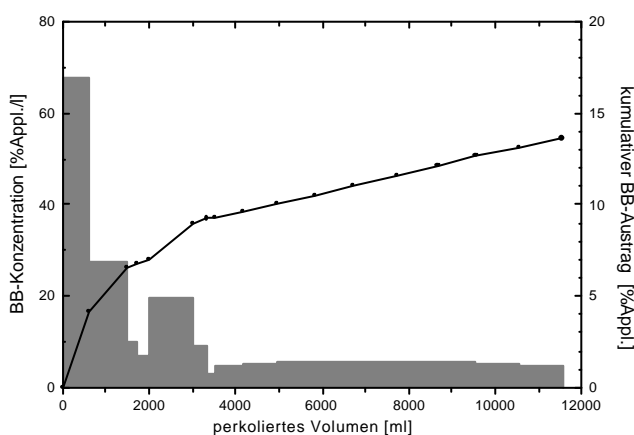
Eine genaue mathematische Analyse (Tab. 28) zeigt, daß die beiden bodenphysikalischen Transportparameter Flußdichte und Dispersivität für alle Säulen sehr dicht zusammen liegen. Die unterschiedliche Tiefenverlagerung des Farbstofftracers ist statt dessen eindeutig korreliert mit einer systematischen Veränderung der effektiv wirksamen Sorptionsstärke. Nach der Strohgabe ist der lineare Verteilungskoeffizient auf 0,82 l/kg verdoppelt und steigt in Variante III um weitere

20% auf 0,98 l/kg an. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit den beobachteten Unterschieden in der Tiefenverlagerung. Im Gegensatz zum Wirkstoff MBT, der nach Strohdüngung über Mechanismen des Co-Transportes eine erhöhte Mobilität in der Parabraunerde zeigt, wird Brilliant Blau am Pool der organischen Bodensubstanz stärker gebunden und seine Mobilität bei Erhöhung des TOC-Gehaltes reduziert.

Die Massenbilanz des Farbstofftracers über die beiden Fraktionen Boden und Sickerwasser nach den 87 Versuchstagen zeigt, daß zwischen den Varianten deutliche Unterschiede im mikrobiellen Abbau bestehen (Tab. 28). Die Strohdüngung reduziert die Halbwertszeit von 70,6 Tagen auf 61,5 Tage. Eine höhere Bodenfeuchte scheint die mikrobielle Aktivität nochmals zu stimulieren, so daß der  $DT_{50}$  in Variante III nur noch 50 Tage beträgt.

Die mathematische Anpassung der Meßwerte gelingt insgesamt gut. Der Korrelationskoeffizient  $R^2$  beträgt im Mittel etwa 0,8. Makroskopisch liegen wieder eindeutig laminare Fließverhältnisse vor. Diffusion kann für das relativ große Farbstoffmolekül vernachlässigt werden. Der Farbstoffaustrag wurde in diesem Versuchsteil nur sehr grob vermessen und erlaubt so keine exakte Modellanpassung. Allerdings zeigt die für die acht Bodensäulen bestimmte mittlere Ausflußkurve bereits zu sehr frühen Zeitpunkten die höchsten Stoffkonzentrationen. Somit liegt auch in diesem Versuchsszenario wieder eine **PRÄFERENTIELLE FLIEßSITUATION** vor (Abb. 47).

Insgesamt werden im Mittel aller Säulen 16,7% der applizierten BB-Menge mit dem Sickerwasser ausgewaschen, wobei der präferentielle Anteil innerhalb der ersten 0,5 PV mit 7,4% abgeschätzt werden kann. Durch die schichtweise Bodenbeprobung und Bestimmung der mittleren Tiefenverlagerung kann der **SCHNELLE MASSENFLUSSES** nicht nachgewiesen werden. Dies gelingt experimentell erst durch die genaue Messung der Versickerungskurven, wie es z.B. beim ersten Teil der Bodensäulenversuche oder auch in der Lysimeterstudie geschah. Die im Lysimeter auftretenden



**Abb. 47:** Für die acht Bodensäulen als Mittel bestimmte Ausflußkurve des Farbstoffs Brilliant Blau. Angegeben sind die im Sickerwasser gemessenen Farbstoffgehalte in %Appl./l als Stufenfläche sowie der kumulative Ausfluß in %Appl..

Infiltrationsmuster waren visuell bei der Beprobung der Bodensäulen nicht zu beobachten. Statt dessen lag eine sehr homogene Anfärbung der einzelnen Bodenschichten vor. Dieses kann durch zwei Sachverhalte erklärt werden. Zum einen wird infolge des zum Lysimeter deutlich reduzierten Fließquerschnittes der Wasserfluß in den Bodensäulen zwangsgerichtet. Zum anderen bewirkt die hohe Infiltrationsrate vom doppelten des natürlichen Niederschlages einen ähnlichen Effekt.

#### 4.4 Multistep-Messungen

An 58 Bodenzylindern der Parabraunerde aus Merzenhausen wurden die Wasserspannungskurve  $h(q)$ , die hydraulische Leitfähigkeitskurve  $K(h)$ , die gesättigte Wasserleitfähigkeit  $K_{sat}$  und weitere



bodenphysikalische Parameter bestimmt. Die Bodenkerne wurden in fünf Tiefen (10, 20, 35, 60 und 75 cm) aus den Lysimetern L221 und L222 des Farbstoffinfiltrationsversuches ungestört gestochen. Detaillierte Meßwerte und Meßkurven sind im Anhang 17 und im Anhang 18 angeführt.

#### 4.4.1 Porosität, Makroporen und gesättigte hydraulische Leitfähigkeit

Der für die fünf Tiefen der Parabraunerde bestimmte Tiefenverlauf der bodenphysikalischen Parameter Porosität, Makroporenanteil und gesättigte Wasserleitfähigkeit ist in Abb. 48 wiedergegeben. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte aus den vermessenen Bodenkernen einer Tiefe. Für die Schicht S35 in 35 cm Tiefe wurden die Parameter für beide Lysimeter bestimmt. Es ist im Rahmen der Fehlergrenzen kein signifikanter Unterschied zwischen diesen beiden Messungen zu erkennen.

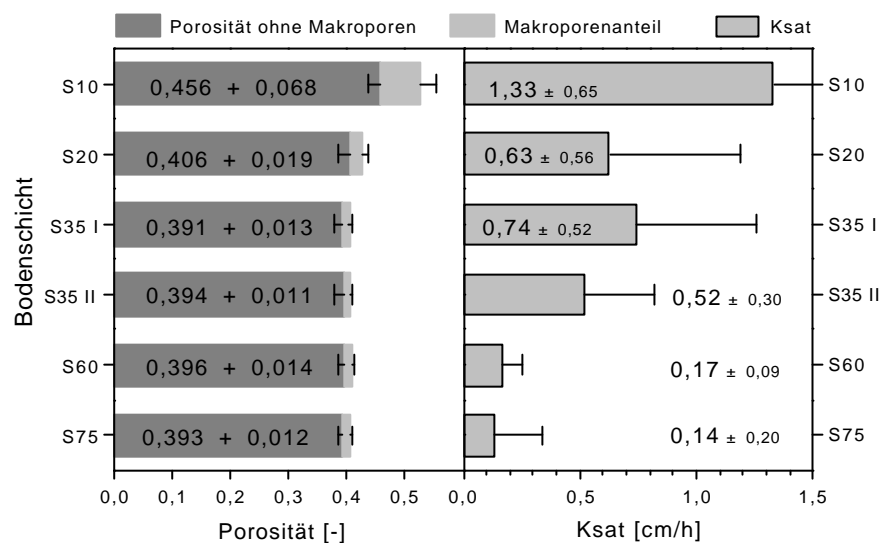


Abb. 48: Tiefenverlauf der für die Parabraunerde ermittelten bodenphysikalischen Parameter Porosität, Makroporenanteil und gesättigte Wasserleitfähigkeit. Angegeben sind jeweils die Mittel aus den vermessenen Bodenkernen der jeweiligen Tiefe (10, 20, 35, 60 und 75 cm).

Mit zunehmender Tiefe nimmt die Gesamtporosität leicht von 0,46 auf 0,40 ab. Ihr Tiefenmittel ist unterhalb der obersten Schicht S10 sehr konstant und beträgt  $0,41 \pm 0,01$ . In der durch Bodenbearbeitung nachhaltig gelockerten Schicht S10 ist der Porenraum hingegen um 12% erhöht. Für Transportprozesse im Bodenmonolithen steht bis in 1,10 m Tiefe ein annähernd konstantes Porenvolumen zur Verfügung. Die Porosität ist auch innerhalb einer Bodenschicht konstant und schwankt dort nur mit einem VK von 3%. Der Anteil der Makroporen, die bei ungesättigten Verhältnissen wasserfrei sind, zeigt ein ähnliches Tiefenverhalten. In S10 beträgt der relative Anteil der Makroporen an der Gesamtporosität 13%, in den tiefer gelegenen Schichten hingegen im Mittel nur 3%. Vom Anstieg der Gesamtporosität in S10 werden über 50% durch eine Zunahme der Makroporen hervorgerufen.

Die gesättigte Wasserleitfähigkeit in Abb. 48 zeigt eine starke Tiefenabhängigkeit. Sie sinkt von 1,3 cm/h in der Nähe der Bodenoberfläche schnell auf nur noch 0,14 cm/h in der Schicht S75. Dabei ist eine deutliche Streuung zwischen den Meßwerten der einzelnen Bodenkerne einer Tiefe zu beobachten. Der Variationskoeffizient innerhalb einer Bodenschicht beträgt über 70%. Die

gesättigte Wasserleitfähigkeit der Parabraunerde kann demnach nur sehr unzureichend mit einem

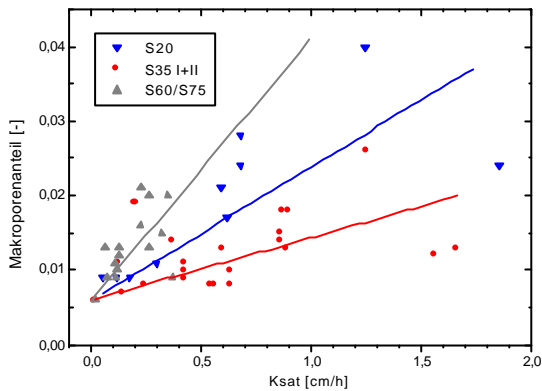


Abb. 49: *Lineare Regression zwischen gesättigter Leitfähigkeit und Makroporenanteil des Bodenkernes.*

einfachen Mittelwert charakterisiert werden. Sinnvoller, aber auch aufwendiger wäre die Angabe einer Verteilung. In Abb. 49 ist zu sehen, daß die hypothetisch zu erwartende Abhängigkeit zwischen dem Makroporenanteil und der gesättigten Wasserleitfähigkeit tatsächlich besteht. Allerdings ist die Korrelation nur schwach ausgeprägt mit einem  $R^2$  von etwa 0,48. Das zeigt, daß zusätzlich zum Volumenanteil der Makroporen auch ihre Konnektivität und genaue Struktur berücksichtigt werden muß.

#### 4.4.2 Charakteristischer Verlauf der Ausflußkurve für unterschiedliche Bodentiefen

Für das Verständnis des Transportverhaltens unter natürlichen Bedingungen sind die unter ungesättigten Verhältnissen geltenden hydraulischen Funktionen entscheidend. In den Multistep-Messungen wurden für einzelne Bodenkerne typische Ausflußkurven für solche ungesättigten Bedingungen gemessen. In Abb. 50 sind die gemittelten Ausflußkurven der fünf Bodentiefen angegeben.

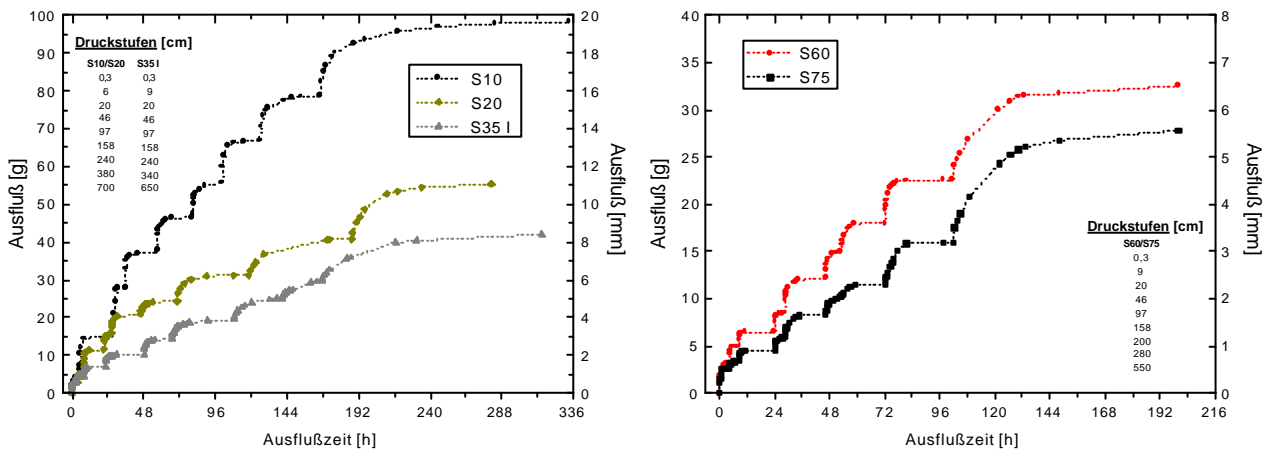


Abb. 50: *Vergleich der charakteristischen Verläufe der Multistep-Ausflußkurven für unterschiedliche Bodentiefen der Parabraunerde. Angegeben sind die mittleren Verläufe der Bodenkerne einer Tiefe.*

Während der Multistep-Ausflußversuche wird die an der Bodenunterkante angelegte Saugspannung schrittweise auf Werte bis zu 700 cm WS erhöht. Es wurde besonders darauf geachtet, daß die Messungen sorgfältig, mit möglichst wenigen Störeinflüssen im praxisrelevanten Saugspannungsbereich erfolgten. So wurden die einzelnen Bodenkerne sehr langsam bis zur maximalen Sättigung aufgesättigt und bei den einzelnen Multistep-Stufen das Erreichen des Gleichgewichtszustandes abgewartet. Des weiteren wurde immer realer Unterdruck verwendet, und nicht wie sonst oft üblich eine Relativmessung mit Überdruck eingesetzt.

Die Kurven beinhalten zwei wesentliche Informationen. Zum einen ist aus den Gleichgewichtsendwerten der einzelnen Ausflußstufen der Restwassergehalt des Bodenkernes bestimmbar. Damit ergibt sich für die unterschiedlichen Saugspannungen die Saugspannungscharakteristik des Bodens. Zum anderen kann die Ausflußdynamik herangezogen werden, um über inverse Modellierung die ungesättigte Wasserleitfähigkeit zu extrahieren. Aufgrund theoretischer Überlegungen zur Porengrößenverteilung besteht zwar nach Gleichung (28) oder (29) (S.20) auch die Möglichkeit, ohne solche Multistep-Versuche eine hydraulische Leitfähigkeitsfunktion näherungsweise anzupassen. Das Multistep-Verfahren besteht aber durch eine deutlich höhere Realitätsnähe und Zuverlässigkeit (HOLLENBECK & JENSEN, 1998a+b; SCHULTZE ET AL., 1995; ZURMÜHL, 1994b).

#### 4.4.3 Saugspannungscharakteristik und Parameteranpassung

In den Kurvenverläufen der Abb. 50 ist zu erkennen, daß die Wasserretention des Bodens mit zunehmender Tiefe zunimmt. Der gesamte kumulative Wasserausfluß nimmt von annähernd 20 mm in S10 auf weniger als 6 mm in S75 ab. Eine genau Auswertung der mittleren Gleichgewichtsendwerte unter Verwendung der unterschiedlichen Parametrisierungen zeigt, daß der Modellansatz von VAN GENUCHTEN (1980; VG-Beziehung) und das kombinierte Modell von MUALEM-VAN GENUCHTEN (MVG-Beziehung) sehr gut in der Lage sind, die gemessene pF-WG-Beziehung der Parabraunerde zu beschreiben.

In der Abb. 51 sind der Vergleich der unterschiedlichen Parametrisierungen (Kap. 2.3, S. 17) exemplarisch für die Schicht S35 abgebildet, wobei die für beide Lysimeter ermittelten Datensätze verwendet wurden.

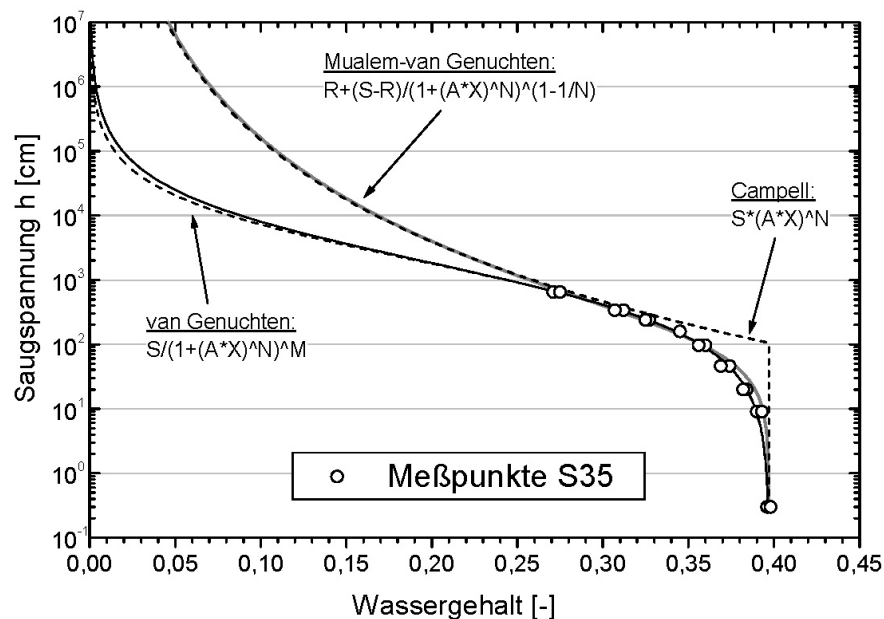
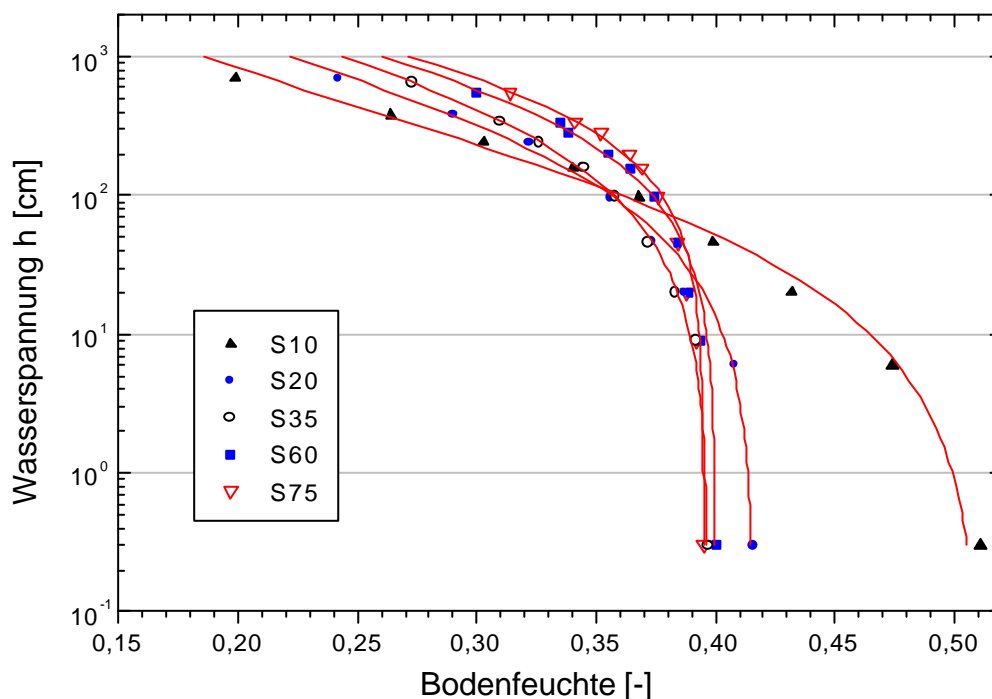


Abb. 51: Qualitativer Vergleich unterschiedlicher Parameteranpassungen der für die Schicht S35 der Parabraunerde gemessenen pF-WG-Charakteristik.

Für die anderen vermessenen Bodentiefen gibt sich ein analoges Verhalten. Der Kurvenverlauf ist zur Verdeutlichung bis zu einer nur theoretisch bedeutsamen Tension von  $10^7$  cm wiedergegeben.

Dabei ist zu beachten, daß zuverlässige Aussagen aufgrund der Modellrechnungen nur für den Meßbereich bis 700 cm WS möglich sind. Die Tensiometermessungen im Verlauf der 3-jährigen Lysimeterstudie (Abb. 21, S. 60) belegen aber, daß sich unter den natürlichen Klimabedingungen auch unter Pflanzenbewuchs im Sommer nur Tensionen bis zu 700 cm ausbilden. Der Eigendampfdruck des Wassers von etwa 20 mbar stellt zugleich eine Schranke für die im Boden im Gleichgewicht maximal mögliche Saugspannung dar. Tensionen über 1000 cm WS sind so für den Stofftransport im Boden nicht relevant.

In Abb. 51 wird deutlich, daß die in Transportmodellen oft verwendete Parametrisierung nach CAMPPELL (1974) bzw. BROOKS & COREY (1966) im relevanten Saugspannungsbereich eine nur unzureichende Beschreibung der gemessenen pF-WG-Charakteristik erlaubt. Zwar geht der CAMPPELL-Verlauf für höhere Bodentensionen in den MUALEM-VAN GENUCHTEN-Verlauf über, im gesamten Meßbereich wird die Bodentension aber überschätzt. Im für die Transportprozesse relevanten Tensionsbereich ist eine akzeptable Anpassung der Meßpunkte nicht möglich. Problematisch ist des weiteren die Unstetigkeit beim maximalen Wassergehalt. Die beiden anderen Parametrisierungen liefern hingegen gute Resultate. Bei der VAN GENUCHTEN-Parametrisierung kann sogar der dimensionslose und bodenphysikalisch nicht genau interpretierbare Fit-Parameter  $m$  fest gleich 1 gesetzt werden, ohne die Anpassungsgüte signifikant zu beeinflussen.



**Abb. 52:** *Resultate der Parameteranpassung der pF-WG-Charakteristik nach van Genuchten für die Tiefen 10, 20, 35, 60 und 75 cm der Parabraunerde. Angegeben sind die verwendeten Stützstellen und der resultierende Kurvenverlauf.*

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für die Analyse der einzelnen Bodentiefen nur die Parametrisierung nach VAN GENUCHTEN mit  $m=1$  und nach MUALEM-VAN GENUCHTEN verwendet. In Abb. 52 sind die Resultate der optimalen Anpassungen angegeben und in Tab. 29 die zugehörigen Fit-Parameter. Der Anteil des an Boden stark gebundenen und hydraulisch inaktivierten Restwassers

$q_r$  wurde, da experimentell auch nicht unabhängig bestimmbar, für alle Modellrechnungen dieses Kapitels gleich Null gesetzt. Des weiteren wurde für die Fits der gemessene Gesamtwassergehalt verwendet. Der Korrelationskoeffizient  $R^2$  der Anpassung liegt für alle Bodentiefen und beide Parametrisierungen immer über 0.97. Bei der Anpassungsgüte ergeben sich zwischen der MVG- und VG-Parametrisierung keine signifikanten Unterschiede. Die Resultate verdeutlichen, daß zur Beschreibung der pF-WG-Charakteristik nicht auf mehrmodale Porensysteme zurückgegriffen werden muß.

Die an die Stützstellen angepaßten Retentionskurven zeigen in Abhängigkeit von der Bodentiefe einen kontinuierlichen Gang. Mit zunehmender Tiefe werden die Poren von einer Tension in einem nur noch geringeren Maße entwässert, d.h. der effektive Porendurchmesser nimmt ab. Auffällig ist, daß beim Oberboden in Folge des größeren nutzbaren Porenvolumens die Wasserspannungskurve in Richtung höherer Wassergehalte gestreckt ist. Dieses Verhalten ist in 10 cm Bodentiefe stark ausgeprägt, aber auch in 20 cm Tiefe abgeschwächt zu erkennen. Bei Verwendung der relativen Wassersättigung, d.h. nach Normierung mit  $q_r$ , verschwindet in der grafischen Darstellung der Abb. 53 die Abhängigkeit von der maximalen Wasserkapazität. Es wird dann die reine Porencharakteristik sichtbar.

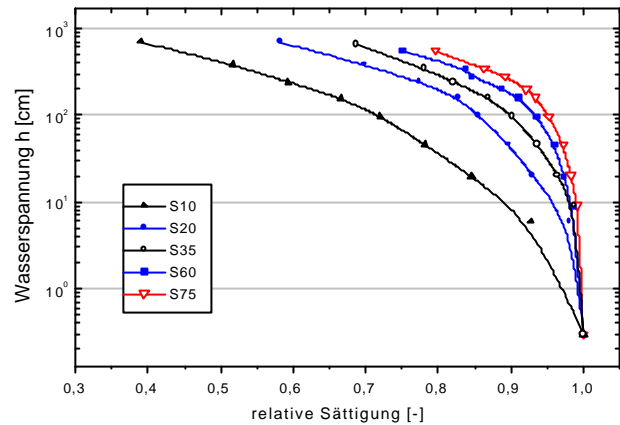


Abb. 53: Gemessene pF-WG-Charakteristik gegen die relative Wassersättigung.

Eine genaue Interpretation der in Tab. 29 aufgeführten Resultate der Parameteranpassungen ist schwierig. Zum einen besitzen die einzelnen Parameter der empirischen Funktionen teilweise keinen direkten bodenphysikalischen Bezug, zum anderen handelt es sich um hochgradig nichtlineare Abhängigkeiten. Ein einfacher Vergleich der reinen Zahlenwerte ist deshalb nicht sehr sinnvoll.

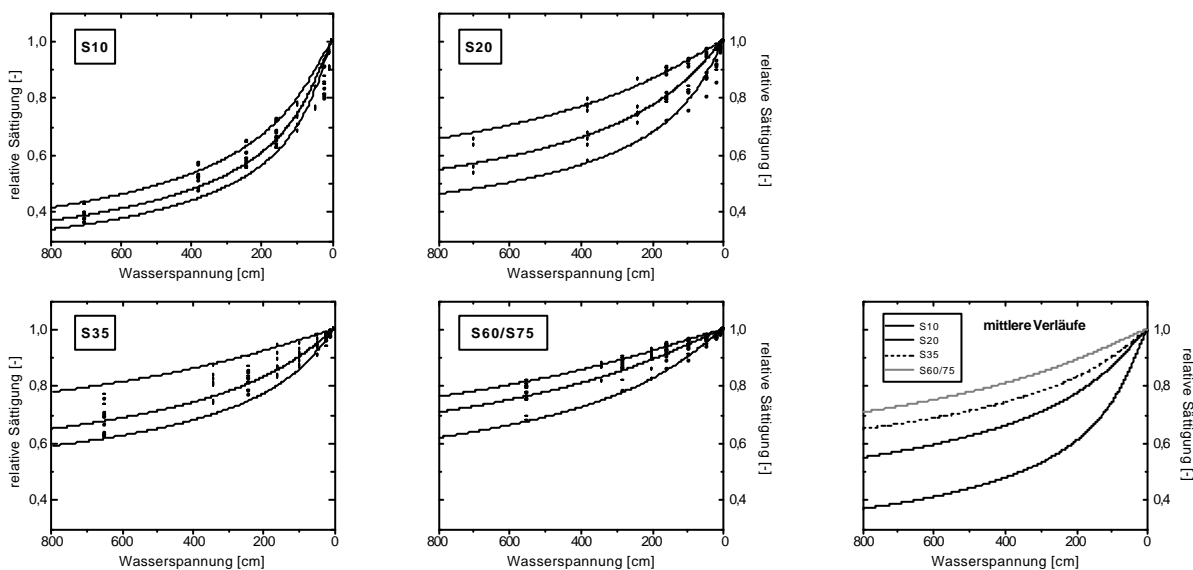
Tab. 29: Ermittelte Werte der dimensionslosen Fit-Parameter der pF-WG-Charakteristik nach VG bzw. MVG. Der Restwassergehalt  $q_r$  wurde bei allen Anpassungen gleich Null gesetzt.

Parameter	S10	S20	S35	S60	S75	S35 I	S35 II
$S \circ q_s$	0,511	0,416	0,397	0,400	0,395	0,396	0,398
<b>VG-Modell</b>							
$a$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,00246 $\pm 0,00016$	0,000835 $\pm 0,000073$	0,000537 $\pm 0,000019$	0,000495 $\pm 0,000064$	0,000451 $\pm 0,000039$	0,000574 $\pm 0,000011$	0,000499 $\pm 0,000034$
$n$	0,623 $\pm 0,032$	0,717 $\pm 0,039$	0,750 $\pm 0,014$	0,878 $\pm 0,059$	0,989 $\pm 0,045$	0,792 $\pm 0,009$	0,706 $\pm 0,024$
$m$	1	1	1	1	1	1	1
<b>MVG-Modell</b>							
$a$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0468 $\pm 0,0160$	0,0133 $\pm 0,0039$	0,00939 $\pm 0,00146$	0,00492 $\pm 0,00108$	0,00303 $\pm 0,00042$	0,00775 $\pm 0,00108$	0,0118 $\pm 0,00221$
$n$	1,228 $\pm 0,035$	1,216 $\pm 0,038$	1,189 $\pm 0,019$	1,224 $\pm 0,043$	1,263 $\pm 0,041$	1,211 $\pm 0,021$	1,169 $\pm 0,019$

In den obigen Anpassungen wurden nur die mittleren Meßkurven der Wasserspannungskurve als Datengrundlage gewählt. Die Information über die räumliche Schwankung ging dabei verloren. Selbstverständlich können auch die Meßkurven jedes einzelnen Bodenkernes analog ausgewertet werden. Die Frage ist aber, wie die so resultierenden Datenmengen sinnvoll in eine Modellierung des Stofftransportes einfließen können. Eine Möglichkeit wäre, anhand der oberen und unteren Schranken der Meßkurven Simulationsläufe nach Art einer Sensitivitätsanalyse für die extremen Realisierungen der Saugspannung durchzuführen. Geschickter und aussagekräftiger ist eine direkt gekoppelte Auswertung aller Meßkurven einer Bodentiefe. Die Werte der einzelnen gemessenen Saugspannungen  $h_i$  lassen sich durch einen linearen Ansatz mit Hilfe eines Skalenparameters  $a_i$  auf einen geeigneten Mittelwert  $h_m$  zurückführen:

$$h_i = \frac{h_m}{a_i} \quad (39)$$

Die Resultate einer solchen gekoppelten Auswertung unter Anpassung der MVG-Parametrisierung sind in Abb. 54 und in Tab. 30 wiedergegeben. Verwendet wurde zur Auswertung das Programm SCALING von NITZSCHE (1998). Wegen der Ähnlichkeit ihres Verhaltens und wegen statistischer Gründe wurden die beiden Tiefen 60 cm und 75 cm als ein Datensatz behandelt. Dargestellt werden die Verläufe wieder gegen die relative Wassersättigung.



**Abb. 54:** *Resultate der mit einem Skalenparameter gekoppelten Parameteranpassung der MVG-Saugspannungscharakteristik. Angegeben sind die verwendeten Stützstellen der einzelnen Bodenkern einer Tiefe, die resultierenden mittleren Kurvenverläufe sowie die obere und untere Schranke der jeweiligen Anpassung.*

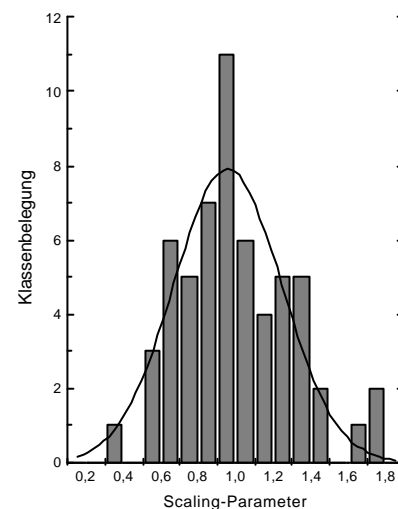
Die Resultate entsprechen im wesentlichen denen der vorangegangenen Anpassung. Die bestimmten Werte der Parameter unterscheiden sich im Detail zwar leicht, allerdings sind die Kurvenverläufe annähernd identisch. Dieses zeigt, daß die einzelnen Werte der Fit-Parameter nicht überinterpretiert werden sollten. Als eine Folge der gekoppelten Auswertung ist die Anpassungsgüte der pF-WG-Charakteristik eines einzelnen vermessenen Bodenkernes reduziert. Der

Ansatz der linearen Rückführung auf den mittleren Verlauf kann kleine Abweichungen im Detail nicht berücksichtigen. Im Gegensatz zum VG-Verlauf in Abb. 52 zeigt die Anpassung der MVG-Parametrisierung im Bereich geringer Wasserspannung nahe Sättigung systematisch leicht erhöhte Abweichungen zu den Meßwerten.

**Tab. 30:** *Ermittelte Werte der dimensionslosen Fit-Parameter der MVG-Charakteristik bei gekoppelter Auswertung unter Verwendung eines Skalenparameters.*

Parameter		S10	S20	S35	S60/S75
<b>MVG-Modell</b>	$S \circ q_s$	0,511	0,416	0,397	0,398
<b>mit</b>	$a$ [cm <sup>-1</sup> ]	0,01521	0,00824	0,00752	0,00362
<b>Skalenparameter</b>	$n$	1,394	1,306	1,228	1,275

Als wesentliche Zusatzinformation der gekoppelten Auswertung erhält man aber einen wertvollen Wertesatz mit 58 Scaling-Parametern, entsprechend den 58 verwendeten Bodenkernen. Dieser Datensatz beinhaltet eine kompakte Information über die räumliche Varianz der lokalen Saugspannungscharakteristik der Parabraunerde. In Abb. 55 ist, bezogen auf eine Klassenbreite von 0,1, die Verteilung der Scaling-Parameter dargestellt. Die Klassenbelegung entspricht exakt einer Normalverteilung um den Mittelwert 1. Das bedeutet, daß nicht von einer in einer Bodentiefe homogenen Saugspannung ausgegangen werden kann. Die Schwankung läßt sich aber statistisch gut mit einer Normalverteilung um den bestimmten Mittelwert abbilden. Die für den mittleren Saugspannungsverlauf bestimmten Parameter bleiben dabei gültig. Mittels der Scaling-Faktoren wird die für einen Wassergehalt zugeordnete lokale pF-WG-Charakteristik über die Beziehung (39) linear aus dem mittleren Verlauf abgeleitet. Durch den Ansatz der Scaling-Parameter ist demnach eine leichte Computerimplementierbarkeit der räumlichen Variabilität in der pF-WG-Charakteristik gegeben.



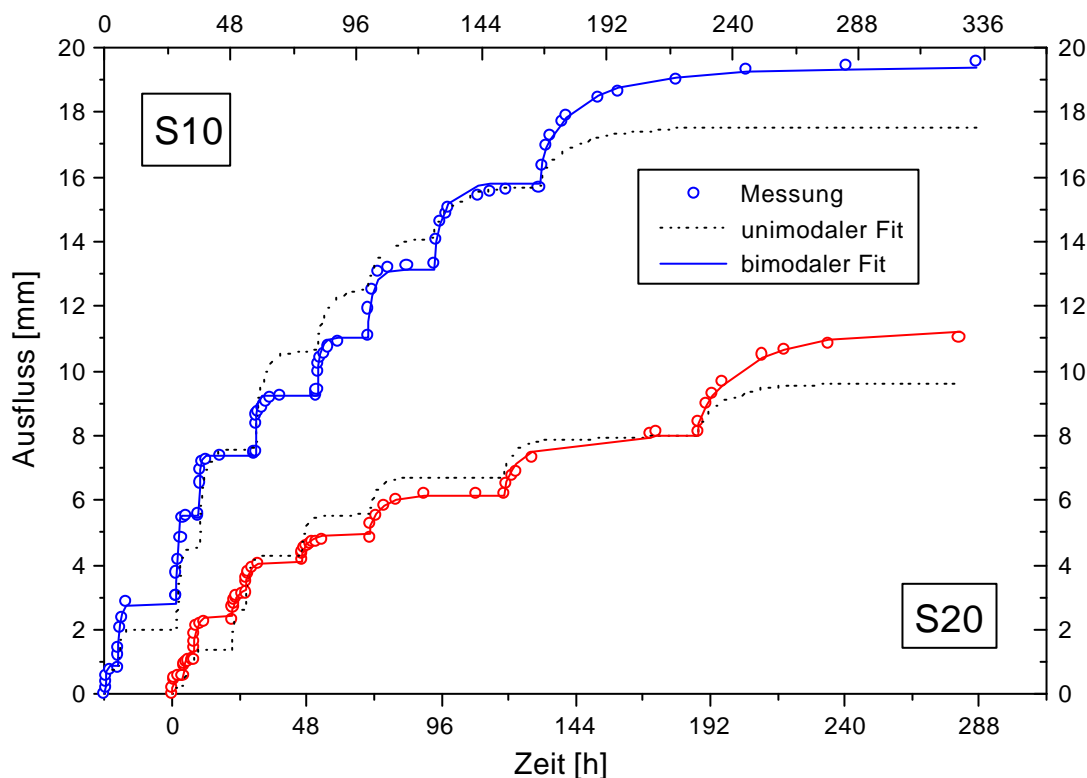
**Abb. 55:** *Verteilung der 58 Scaling-Parameter aller Bodentiefen als Resultat der gekoppelten MVG-Anpassung.*

#### 4.4.4 Hydraulische Leitfähigkeit und inverse Modellierung

Die hydraulische Leitfähigkeit wurde über inverse Modellierung mit dem Programm ESHPIM V2.0a von ZURMÜHL (1994b) bestimmt. Für die inverse Simulation wurde die Ansätze eines unimodalen und eines bimodalen Porensystems berücksichtigt und die Materialgleichungen  $q(h)$  und  $K(q)$  gekoppelt nach dem MVG-Modell angepaßt. Ein wesentliches Kriterium, um die Anpassungsgüte zu beurteilen, ist der Vergleich zwischen gemessener Multistep-Ausflußkurve und dem Resultat der Modellrechnung.

In Abb. 56 ist exemplarisch für die beiden Tiefen 10 cm und 20 cm der Vergleich zwischen der mittleren gemessenen Multistep-Ausflußkurve und der Modellbeschreibungen unter Verwendung uni- und bimodaler Porensysteme dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß nur der bimodale Ansatz in der Lage ist, die Dynamik und die sich einstellenden Gleichgewichtsniveaus richtig abzubilden. Bei der unimodalen Modellanpassung ergibt sich im Bereich hoher Sättigung sowie am Ende der Ausflußkurven eine teilweise erhebliche Unterschätzung des Ausflusses. Im mittleren Bereich der Ausflußkurve hingegen wird der gemessene Ausfluß überschätzt. Für die anderen Tiefen und auch die Meßkurven der einzelnen Bodenkerne ergibt sich ein analoges Verhalten.

Demnach ist nur die Annahme einer zweigipfeligen Porengrößenverteilung in der Lage, die hydraulische Leitfähigkeit akzeptabel zu beschreiben. Neben dem üblichen Verteilungsmaximum im Bereich der Mikroporen wird ein zweites im Bereich der Grobporen angesetzt. Es handelt sich dabei aber nicht um Makroporen. Diese sind im ungesättigten Bereich von untergeordneter Bedeutung, da sie in der Regel am Transport nicht teilnehmen. Vielmehr wird durch den erweiterten Ansatz eine komplexer strukturierte Porengrößenverteilung semiempirisch berücksichtigt. In den zur Zeit eingesetzten deterministischen Transportmodellen wird dieser bimodale Ansatz aber in der Regel nicht berücksichtigt.



**Abb. 56:** Vergleich zwischen gemessener Multistep-Ausflußkurve und der Modellbeschreibungen unter Verwendung uni- und bimodaler Porensysteme.

Auch der von Jarvis im Simulationsmodell MACRO implementierte Zweizonen-Ansatz (JARVIS, 1994) verwendet ein im Detail anderes Konzept. In MACRO wird versucht, mittels eines Schwellwertes im Bereich hoher Sättigung vom Matrixfluß auf einen sogenannten Makroporenfluß umzuschalten. Als Resultat der Multistep-Messungen wäre es sinnvoll, in einem Simulations-



modell den bimodalen Ansatz nach Mualem und van Genuchten zu implementieren. Gerke und van Genuchten haben ein in diesem Sinn erweitertes Modellkonzept vorgeschlagen (GERKE & VAN GENUCHTEN, 1993). Eine Modellvalidierung steht aber noch aus. Erste Kalibrierungsexperimente unter hoher initialer Bodenfeuchte sind Gegenstand aktueller Arbeiten (KÖHNE & GERKE, 1996). Es hat sich in etlichen neueren Untersuchungen gezeigt, daß vor allem die strukturierten Böden mit mehrmodalen pF-WG-Modellen besser beschrieben werden können als mit unimodalen (BEISECKER & SCHINDLER, 1993; DURNER, 1991; DURNER & FLÜHLER, 1996; GERKE & VAN GENUCHTEN, 1993; HOLLENBECK ET AL., 1998; ROSS & SMETTEM, 1993). Oft genügte in den Arbeiten schon der bimodale Ansatz, um eine wesentliche Verbesserung zu erzielen.

Die Werte der einzelnen Fit-Parameter für die uni- und bimodale Anpassung sind in Tab. 31 angeführt. Zur Charakterisierung der Mittelwerte einer Tiefe konnten nur diejenigen Bodenkerne herangezogen werden, deren Ausflußdynamik parallel, d.h. mit gleichen Tensionsstufen und gleichen Meßzeiten, gemessen wurde. Hierdurch ergeben sich leicht differierende Zahlenwerte für die effektiven Mittelwerte als bei Verwendung aller Bodenkerne. Die Anpassung gelang mathematisch für die Datensätze sehr gut mit einem Korrelationskoeffizienten  $R^2$ , der immer über 0.96 lag. Bei den Anpassungen wurde auch die gesättigte Wasserleitfähigkeit ermittelt. Theoretisch sollte die so ermittelte Grenzleitfähigkeit kleiner sein als die unter gesättigten Bedingungen real gemessene. Bei den ungesättigten Bedingungen der Ausflußversuche können sich Makroporen nicht in Form einer Erhöhung der Leitfähigkeit bemerkbar machen. Die Modellanpassung ergibt jedoch in den allermeisten Fällen für  $K_{sat}$  einen deutlich höheren Wert als bei der direkten Messung.

*Tab. 31: Fit-Parameter der gekoppelten Bestimmung der pF-WG-Charakteristik und der hydraulischen Leitfähigkeit nach dem MVG-Modell. Der Restwassergehalt  $q_r$  wurde bei allen Anpassungen gleich Null gesetzt und die gemessenen Werte für  $q_r$  immer verwendet.*

	Parameter	S10	S20	S35 I	S35 II	S60	S75	S35 I	S35 II
<b>fest</b>	$S \circ q_r$	0,456	0,426	0,401	0,406	0,403	0,405	0,401	0,406
	$K_{sat}$ [cm/h]	1,33	0,627	0,789	0,519	0,127	0,164	0,789	0,519
<b>Fit unimodal</b>	$a$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0516	0,0220	0,0160	0,0161	0,0195	0,0067	0,0166	0,0181
	$n$	1,285	1,170	1,152	1,127	1,113	1,151	1,152	1,138
	$K_{sat}$ [cm/h]	1,74	3,07	2,31	1,96	1,59	0,227	-	-
	$t$	-1,916	0,919	3,000	3,968	0,876	3,577	1,093	-1,554
<b>Fit bimodal</b>	$a_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0041	0,0023	0,0028	0,0018	0,0032	0,0016	0,0036	0,0023
	$n_1$	1,758	1,593	1,500	1,727	1,319	1,855	1,335	1,489
	$K_{sat}$ [cm/h]	16,71	0,538	14,24	16,38	34,10	24,17	-	-
	$w_1$	0,679	0,847	0,671	0,810	0,950	0,663	0,919	0,893
	$a_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,117	0,129	0,239	0,090	0,408	0,795	0,240	0,105
	$n_2$	1,866	1,787	1,096	1,326	1,839	1,042	1,606	1,701
	$t$	1,282	-0,016	4,274	5,483	15,457	2,647	2,835	7,136

In Abb. 57 ist der aus der bimodalen MVG-Anpassung resultierende pF-WG-Verlauf abgebildet. Die Anpassungen geben den Verlauf der Messungen akzeptabel wieder. Im Vergleich zur reinen

VG-Anpassung ohne Berücksichtigung der hydraulischen Leitfähigkeit (Abb. 52) zeigen sich etwas größere Abweichungen. Dies war in Folge der gekoppelten Auswertung aber auch zu erwarten.

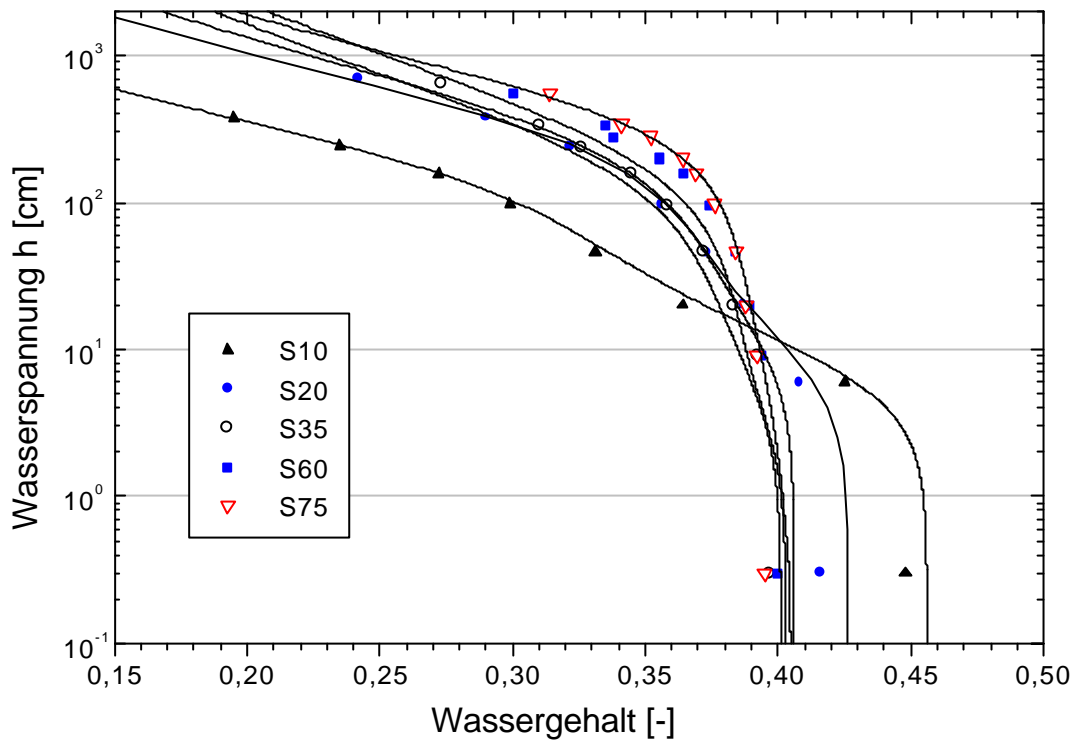
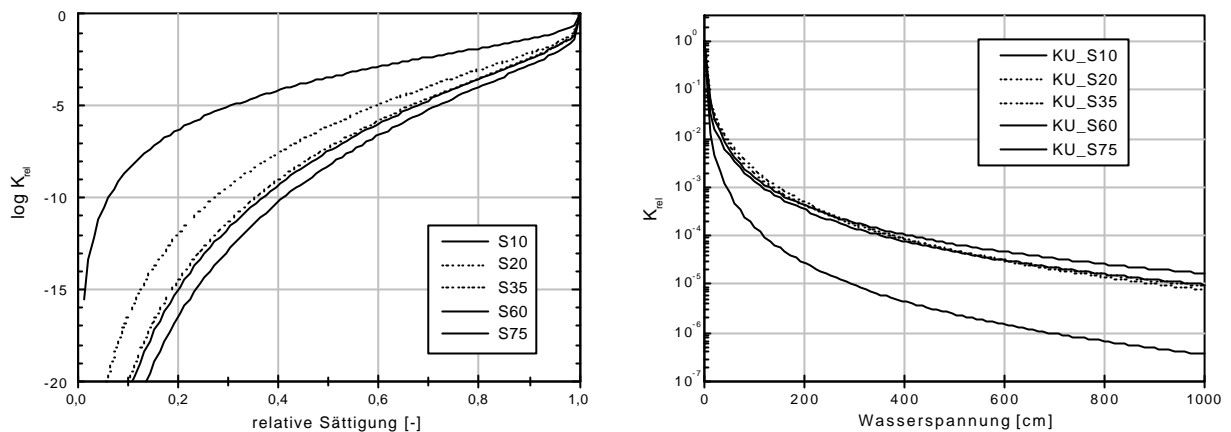


Abb. 57: Vergleich zwischen dem für die fünf Bodentiefen 10, 20, 35, 60 und 75 cm gemessenen pF-WG-Verlauf und den Ergebnissen der Modellbeschreibungen unter Verwendung eines bimodalen Porensystems.

In Abb. 58 ist die aus der bimodalen MVG-Anpassung resultierende hydraulische Leitfähigkeit für die fünf Bodentiefen der Parabraunerde dargestellt. Der auf der linken Seite abgebildete  $K(Q)$ -Plot zeigt, daß die ungesättigte Wasserleitfähigkeit mit zunehmender Bodentiefe kontinuierlich abnimmt. In Abhängigkeit der relativen Sättigung variiert die relative Leitfähigkeit um etliche Größenordnungen. Bei 50 % $WK_{max}$  beträgt sie in 10 cm Tiefe nur noch  $10^{-4}$  und in 75 cm Tiefe nur noch  $10^{-8}$  der jeweils gültigen gesättigten Leitfähigkeit. Der auf der rechten Seite der Abb. 58 abgebildete entsprechende  $K(h)$ -Verlauf resultiert aus der Kombination mit der parallel bestimmten pF-WG-Charakteristik der jeweiligen Bodentiefe. Als Ergebnis liegen die Kurven im relevanten Saugspannungsbereich bis 1000 cm WS enger zusammen. Nur die Schicht in 75 cm Tiefe zeigt im Vergleich zu den anderen Tiefen eine deutlich reduzierte Leitfähigkeit. Die Tiefenvariation der hydraulischen Leitfähigkeit aber auch der pF-WG-Charakteristik sind direkt gekoppelt an die Bodentextur sowie die lokal realisierte Porenstruktur und Porenvernetzung. Für eine weitergehende mikroskalige Analyse müßte die dreidimensionale Porenstruktur eines jeden Bodenkernel abgebildet werden. Für die Analyse ausreichend wäre auch eine Untersuchung ausgewählter, exemplarischer Bodenkerne.



**Abb. 58:** Aus der gekoppelten MVG-Anpassung resultierende hydraulische Leitfähigkeit für die fünf vermessenen Bodentiefen (10, 20, 35, 60 und 75 cm) der Parabraunerde. Dargestellt ist der Verlauf der relativen Leitfähigkeit gegen die relative Sättigung bzw. die Wasserspannung.

## 4.5 Röntgenmikrotomographie

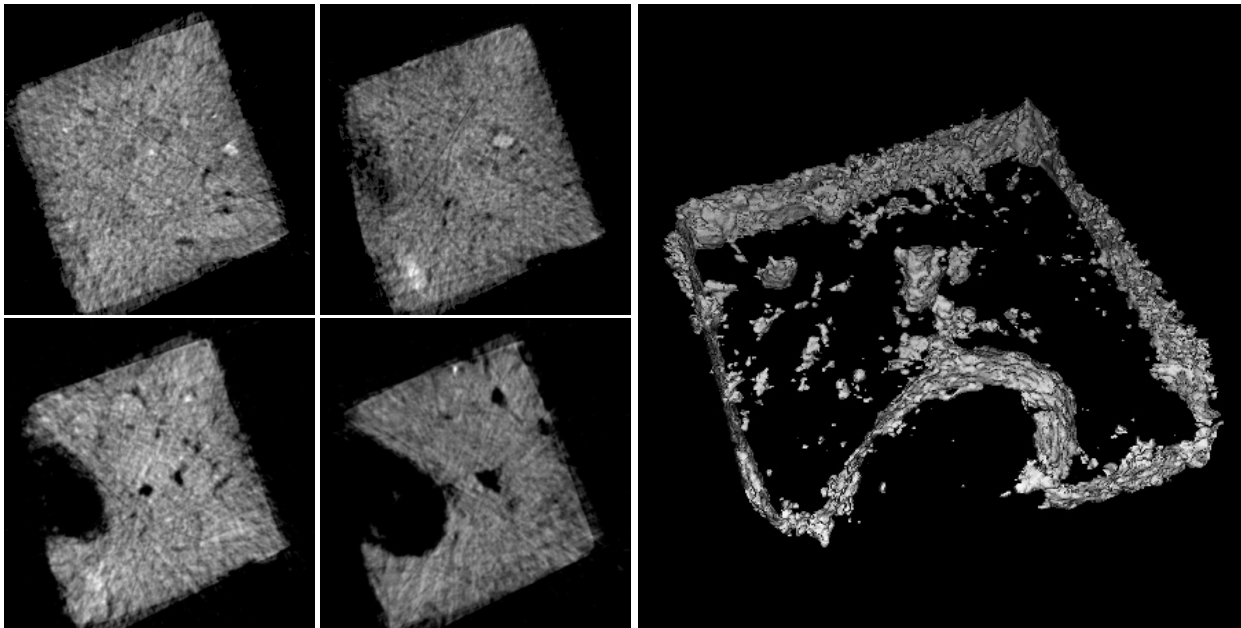
Nach den theoretischen Modellkonzepten besitzt die Porenstruktur des Bodens eine zentrale Bedeutung für die lokal wirksamen hydraulischen Eigenschaften. Eine lokale Schwankung der mikroskaligen Porenstruktur oder die Existenz einer Makroporenstruktur kann als eine Ursache der häufig beobachtbaren **PRÄFERENTIELLEN TRANSPORTPHÄNOMENE** angesehen werden. Des weiteren ist die Porenstruktur für eine mikroskalige Analyse der in den vermessenen Bodenkernen gültigen hydraulischen Funktionen entscheidend. Zur Untersuchung der dreidimensionalen Porenstruktur in Bodenproben konnte als zerstörungsfreie Abbildungsmethode das hochauflösende Verfahren der Röntgenmikrotomographie erfolgreich angepaßt werden (Kap. 3.10).

### 4.5.1 Hochauflösende Visualisierung der Porenstruktur in kleinen Bodenproben

Die Abb. 59 zeigt als Ergebnis einer tomographischen Visualisierung exemplarisch die Struktur in einer kubischen Bodenprobe mit 2 cm Kantenlänge. Die luftgetrocknete Probe stammt aus dem unteren Teil des  $A_p$ -Horizontes der in Tab. 3 (S. 24) beschriebenen Parabraunerde aus Schwemmlöß vom Feldstandort Merzenhausen.

Auf der linken Seite sind vier vertikale Schnitte des dreidimensionalen Bodenstrukturdatenfeldes abgebildet. Bei der Messung wurde die Porengeometrie des Bodens im Rahmen der Meßauflösung lückenlos abgebildet. Der Abstand zwischen den exemplarischen Schnittflächen in Abb. 59 beträgt etwa 2 mm. Die dunkleren Stellen in der Abbildung entsprechen Bodenzonen mit geringerer Röntgenabsorption. Mit Luft oder Wasser gefüllte Voxel und Bodenporen oberhalb der realisierten Voxel-Auflösung werden somit als schwarze bzw. dunkelgraue Regionen sichtbar. Die größere Öffnung im linken Teil des Bodenquaders ist Teil einer Regenwurmröhre. Deutlich sind auch im Boden eingebettete kleine Steine als weiße Spots zu erkennen. Die Geräteeinstellung wurde so gewählt, daß die maximal erfaßbare Dichte etwas oberhalb der des festen Gesteins lag. Die unterschiedlichen Grauwerte in den Abbildungen entstehen durch eine für das einzelne Voxel effektiv wirksame mittlere Bodendichte. Innerhalb des Voxel-Volumens ist eine beliebige

Zusammensetzung aus den drei Phasen Boden, Wasser und Luft möglich. Die genauen Anteile innerhalb eines Voxels sind durch den Meßvorgang nicht zu analysieren. Diese könnte aber durch wiederholte Messung des gleichen Bodenkörpers unter unterschiedlichen Röntgenenergien möglich sein. Das Bild auf der rechten Seite gibt als Resultat eines „isosurface rendering“ Algorithmus nur die Bodenporen und die äußere Hülle der Bodenprobe als dreidimensionale Ansicht wieder. Aufgrund eines Speicherproblems in der verwendeten Software konnte nur jeweils ein Drittel der Probe in dieser Art in einem Schritt generiert werden.



*Abb. 59: Tomographische Visualisierung der Bodenstruktur in einem Bodenquader mit 2 cm Kantenlänge (links vier Schnitte im Abstand von 2 mm, rechts eine Isosurface)*

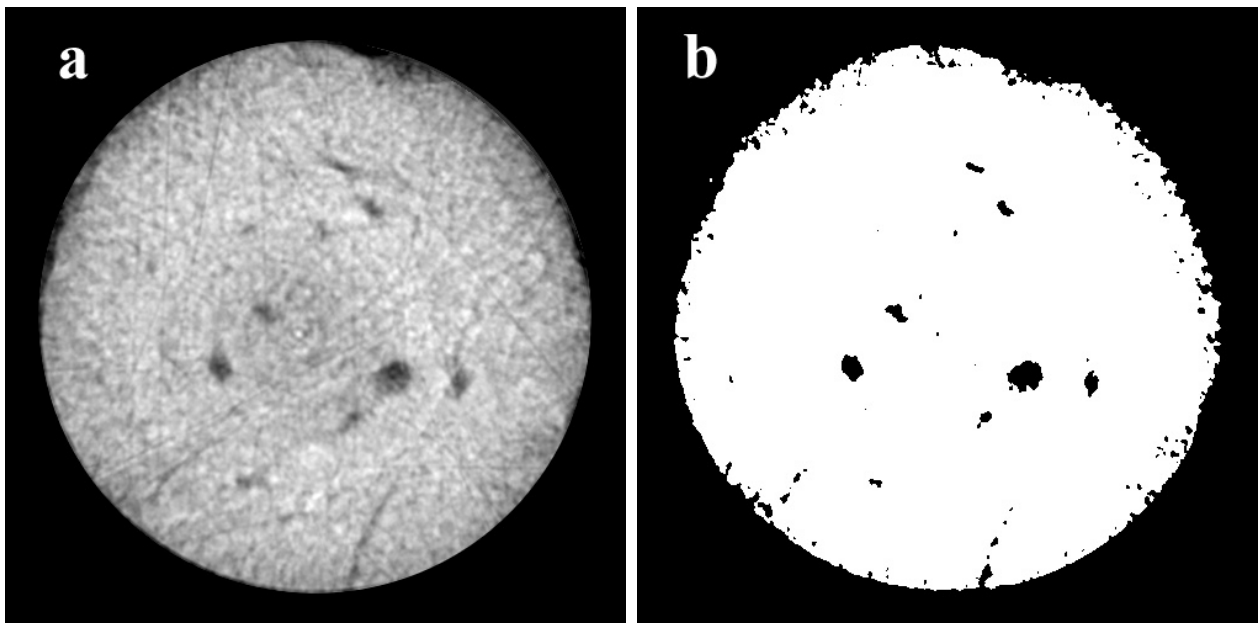
Aus den eingestellten Geräte- und Meßparametern ergibt sich, daß die kleinste identifizierbare Bodenpore einen Durchmesser von mindestens 10  $\mu\text{m}$  haben muß. Das entspricht einer räumlichen Auflösung von etwa 100 Lp/mm (Lp = Linienpaare). Um diese hohe Auflösung zu erreichen, mußten die Targetspannung und andere Meßparameter in vielen Testmessungen optimiert werden. Das Optimum der Targetspannung ergab sich zu 90 kV und entspricht einer mittleren Energie des Röntgenstrahles von etwa 45 keV. Der Elektronenstrom im verwendeten kleineren Spot beträgt 0,112 mA. Insgesamt wurden unter diesen Bedingungen 72 Projektionen in 5° Schritten aufgenommen. Die Meßzeit betrug für jede Projektion 50 s und für die Gesamtmessung etwa 90 min. Als wichtigste und für die Untersuchung der Bodenproben unbedingt erforderliche Geräteeigenschaft erwies sich die 16 Bit Grauwertabstufung des verwendeten CCD-Chips. Erst so war es möglich, den relativ geringen Dichtekontrast im porösen Boden hinreichend genau zu erfassen. Eine vergleichend eingesetzte Kamera mit 8 Bit Grauauflösung erbrachte keine positiven Ergebnisse.

#### **4.5.2 Zerstörungsfreie Abbildung der Makroporenstruktur größerer Bodenzylinder**

Die Abb. 60 zeigt die tomographisch visualisierte Poren- und Dichteverteilung eines Bodenkernes, der für die Bestimmung hydraulischer Parameter in den Multistep-Ausflußversuchen verwendet

wurde. Bei der Messung wurde der ganze Zylinder mit 8 cm Durchmesser und einer Höhe von 6 cm im Rahmen der Auflösung erfaßt. Abgebildet ist von einer exemplarischen Ebene des Bodenkernes auf der linken Seite das Bild der original Messung und rechts entsprechend nach einer Extraktion der Makroporen mittels digitaler Bildmanipulation unter Anwendung von Schwellwert- und Filterfunktionen.

Um diese relativ große Probe zu messen wurde die Röntgenröhre auf den größeren Elektronenspot mit einem Durchmesser von 45  $\mu\text{m}$  eingestellt und eine höhere Beschleunigungsspannung von 120 kV gewählt. Der größere Spotdurchmesser, der veränderte Abbildungsmaßstab der Messung und insbesondere die größere Probengeometrie reduzierten die maximal erzielbare räumlichen Auflösung auf etwa 20 Lp/mm. Zu identifizierende Poren müssen so einen Durchmesser von mindestens 50  $\mu\text{m}$  besitzen. Diese Auflösung gilt bei der verwendeten Mikrotomographie für alle drei Raumdimensionen. Die mit dem Probendurchmesser exponentiell steigende Abschwächung der Röntgenstrahlung machte beim Bodenzylinder im Gegensatz zum kleineren Bodenquader eine Gesamtmeßzeit von über 5 h erforderlich.

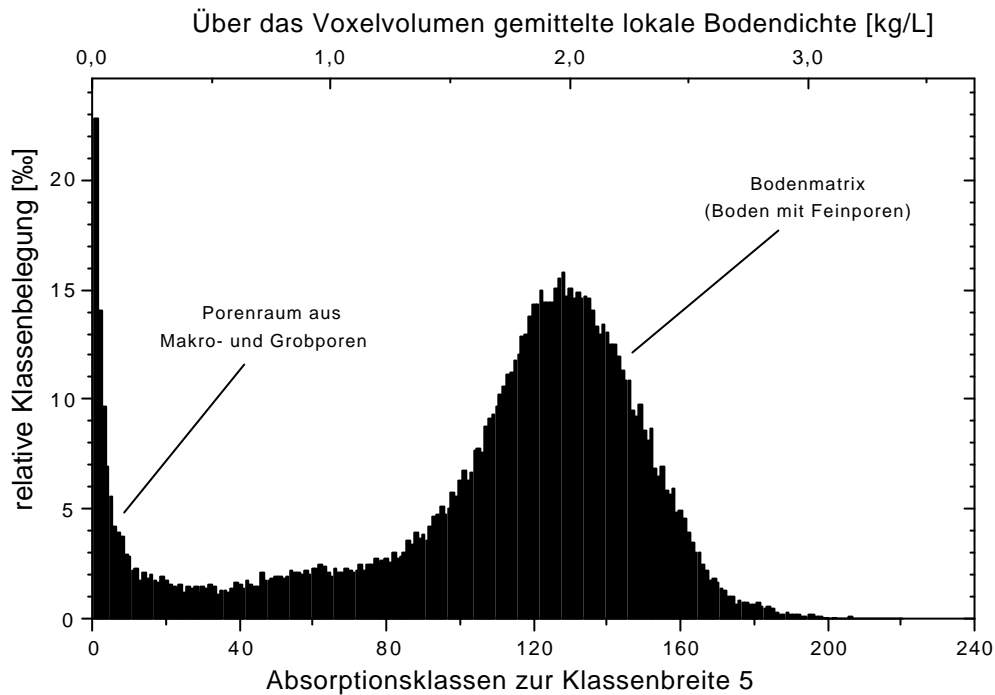


**Abb. 60:** *Tomographisch visualisierte Poren- und Dichteverteilung in einer exemplarischen Ebene eines Multistep-Bodenzylinders mit 8 cm Durchmesser:*  
a) *Bild der direkten Messung* b) *Extraktion der Makroporen durch digitale Filterfunktionen.*

#### 4.5.3 Extraktion der Makroporenanteils

Die Graustufen der Pixel in den tomographischen Abbildungen (Abb. 59, Abb. 60a) entsprechen nach der Rekonstruktion Zahlenwerten zwischen 0 und 1200. Diese Werte korrespondieren zu entsprechenden Dichte- und Absorptionswerten der Voxel in der Bodenmatrix. Eine absolute Skalierung ist schwierig, da bei den Messungen keine expliziten Eichkörper verwendet wurden, und die Röntgenröhre prinzipiell keine scharfe Photonenenergie sondern ein Energiespektrum besitzt. Neben der Extraktion der Makroporen mittels digitaler Bildmanipulation über Schwellwert- und Filterfunktionen (Abb. 60 b) ist die Aufstellung eines Histogrammes, in dem eine statistische Einteilung nach Absorptionsklassen vorgenommen wird, hilfreich. Die Einteilung der Pixel nach

Graustufen ergibt eine Häufigkeitsverteilung der mittleren lokalen Dichten in der untersuchten Bodenprobe. Die Abb. 61 zeigt den typischen Verlauf einer solchen Absorptionsklassenbelegung eines zweidimensionalen tomographischen Schnittes.



**Abb. 61:** *Absorptionsklassenbelegung: Die Einteilung der Pixel in 240 Graustufen-Klassen ergibt eine Häufigkeitsverteilung der mittleren lokalen Dichten in der ausgewählten Schnittebene der untersuchten Bodenprobe.*

Um das statistische Rauschen zu reduzieren, wurde eine Klassenbreite von 5 gewählt, so daß insgesamt 240 Absorptionsklassen resultieren. Im Rahmen der Schwankung wird eine zweigipfelige Verteilung sichtbar. Die gaußförmige Hauptbelegung um den Mittelwert 128 findet im Bereich einer effektiv wirksamen Bodendichte statt, die der Bodenmatrix, bestehend aus Boden und Feinporen, entspricht. Der zweite Schwerpunkt liegt bei Absorptionswerten nahe Null. Diese Belegung ist ein Maß für den Volumenanteil der Makro- und Grobporen in der gewählten Schicht der untersuchten Bodenprobe. Setzt man als obere Schranke für die Dichte eines Voxels die durchschnittliche Dichte von 2,6 kg/l für festes Gestein an, so ist eine grobe Skalierung nach lokalen Bodendichten möglich. Im Bereich der Wasserdichte ist dann die leichte Erhöhung in der Klassenbelegung durch einen Restwassergehalt des Bodens zu erklären.

## 5. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

Die beiden Schätzzahlen **Reynolds-Zahl** und **Peclet-Zahl** zeigen, daß in allen durchgeführten Versuchsteilen von einer im wesentlichen laminaren Porenwasserströmung und einem konvektiven Stofftransport ausgegangen werden darf. Damit sind zwei wesentliche kinetische Bedingungen für die Anwendung der Richards-Gleichung und der klassischen Konvektions-Dispersions-Gleichung sowie für eine modellmäßige Beschreibung erfüllt (GERMANN, 1990; JURY & ROTH, 1990; ROTH, 1996a). Allerdings zeigt sich in jedem einzelnen Versuchsteil ohne eine Ausnahme, daß der strukturelle Prozeßablauf des Stofftransportes in den ungesättigten Böden von heterogener Natur ist. Dieses generelle Verhalten und die Bedeutung des **PRÄFERENTIELLER TRANSPORTES** wird auch durch aktuelle Literatur bestätigt (BROWN ET AL, 1995; FLURY ET AL, 1994; GHODRATI & JURY, 1992; GOTTESBÜREN ET AL, 1993; JENE, 1998a; PRINTZ, 1995; PÜTZ, 1993; PÜTZ ET AL., 1998a; WILDERSCHILD ET AL., 1994). Hierdurch stellt sich die prinzipielle Frage, inwieweit die Verwendung der klassischen eindimensionalen Modellkonzepte zur Beschreibung von Transportvorgängen in natürlichen Böden gerechtfertigt ist (BEVEN & GERMANN, 1981; 1982; CHEN & WAGENET, 1992; DUST, 1995; FLURY, 1996; GERKE & VOGEL, 1994; LEHMANN, 1996; RICHTER ET AL., 1996; ROTH, 1996a; STANGE ET AL., 1998; ZAK ET AL., 1997).

### 5.1 Verhalten von Benazolin im Lysimeterversuch

Der im Verlauf der Lysimeterstudie für beide Böden hohe Anteil gebundener Rückstände zeigt, daß zur Modellierung der Wirkstoffverlagerung der Benazolin-Säure von einem zweigeteilten Adsorptionsprozeß ausgegangen werden muß, nämlich einem reversiblen spontanen und einem irreversiblen kinetischen Anteil. Dieses Verhalten der Benazolin-Säure wurde auch von JENE (1998a) für einen artverwandten Boden beschrieben. In Folge der irreversiblen Adsorption erreicht der Massenschwerpunkt der Wirkstoffverlagerung nur eine Tiefe von ca. 12 cm. Bei der Bestimmung der Wirkstoffgehalte im Boden war für beide Böden eine starke Schwankung der Konzentrationen einer Tiefe feststellbar. Dieses ist ein deutliches Zeichen für das Vorliegen **PRÄFERENTIELLER TRANSPORTPROZESSE**. Die Wirkstoffverlagerung im Boden läuft mit der Tiefe nicht homogen, sondern es zeigen sich deutliche Konzentrationsunterschiede. In Folge dessen zeigen auch die Stoffkonzentrationen der mit Saugkerzen lokal gewonnenen Bodenlösungen oft eine starke Schwankung, die bis zu einigen Größenordnungen betragen kann (PÜTZ, 1993).

Aus den Daten der Wirkstoffverfügbarkeit und der ermittelten Halbwertszeit läßt sich der Verbleib des Wirkstoffes Benazolin-Säure unter Freilandbedingungen umfassend verstehen. Die Abb. 62 zeigt das für das Schicksal der Pflanzenschutzmittel generell gültige Verhalten (BRUMHARD, 1991; FÜHR & HANCE, 1992; PRINTZ, 1995) am Beispiel des Benazolin. Wesentliche Prozesse sind Abbau und Mineralisierung sowie Bindung und irreversible Fixierung in Form gebundener Rückstände in der organischen Matrix des Bodens.

Die unter den Freilandbedingungen ermittelte Halbwertszeit der Benazolin-Säure  $DT_{50}$  liegt bei  $(75,4 \pm 7,4)$  Tagen in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur (BURAUDEL ET AL., 1995;

JENE ET AL., 1996; LEAKE ET AL., 1987; LEAKE, 1991). Der im Boden unverändert und mobil verbleibende Wirkstoffanteil sinkt wegen Sorption/Bindung und Abbau/Mineralisierung vom Zeitpunkt der Applikation mit der Zeit schnell gegen Null. Von der ursprünglich eingesetzten Benazolin-Säure sind bereits nach einem Jahr nur noch weniger als 2% unverändert im Boden aktiv. Die bei der Parabraunerde im Vergleich zum Gley-Pseudogley im gesamten Studienverlauf erhöhte Pflanzenverfügbarkeit bewirkte eine mehr als doppelt so hohe Wirkstoffaufnahme durch den angebauten Mais. Der Pool der stark gebundenen Rückstände stellt durch den Prozeß einer extrem langsamen Desorption eine mögliche langfristige Quelle für Wirkstoff oder Metabolite dar. Allerdings sind hierdurch für die Bodenlösung niemals kritische Konzentrationen zu erwarten. Ein langfristiges Gefährdungspotential für Böden oder Grundwässer durch Verbleib und Verlagerung im Boden kann für die Benazolin-Säure insgesamt ausgeschlossen werden. Dieses Verhalten wird auch durch andere Untersuchungen bestätigt (JENE & KUBIAK, 1999; JENE, 1998a; LEAKE, 1989; 1991). Im Gegensatz dazu verdeutlichen die Versickerungskurven und die im Perkolat quantifizierten Stofffrachten, daß für Zeiten kurz nach Applikation unter den realisierten Versuchsbedingungen ein Grundwassergefährdungspotential besteht. In der ersten, **PRÄFERENTIELLEN VERSICKERUNGSPHASE** traten mittlere Benazolin-Gehalte von 3,7 µg/l auf, im Zeitraum danach betrug die mittlere Konzentration hingegen nur noch 0,9 µg/l. Bei der Interpretation des generell hohen Konzentrationsniveaus ist zu beachten, daß die initiale Bodenfeuchte zum Zeitpunkt der Applikation ungewöhnlich hoch war. Infolge der klimatischen Bedingungen, der erfolgten Zusatzberegnung und des nicht vorhandenen Pflanzenbewuchses nahm die Bodenfeuchte auch in den ersten 6 Monaten der Lysimeterstudie nicht ab und dürfte so den Stofftransport insgesamt begünstigt haben.

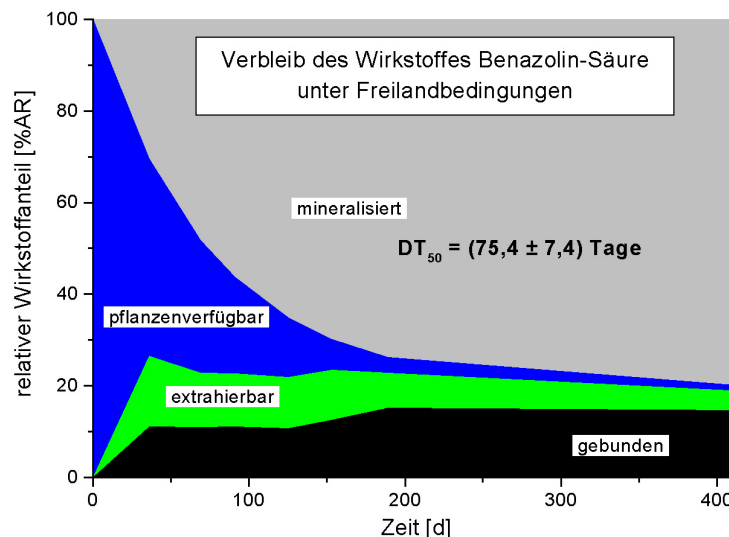


Abb. 62: Verbleib des Pflanzenschutzwirkstoffes Benazolin-Säure im Lysimeterversuch unter natürlichen Freilandbedingungen.

## 5.2 Präferentieller Stofftransport und seine Bedeutung

Die im 3-jährigen Lysimeterversuch gemessenen Versickerungskurven zeigen im Perkolat aller untersuchten Bodenmonolithe bereits zu sehr frühen Zeitpunkten für alle eingesetzten Testsub-



stanzen, sowohl des Pflanzenschutzmittels als auch der beiden Wassertracern, eindeutig nachweisbare Stoffmengen. Bereits in der ersten Sickerwasserspende, nur 6 Tage nach Applikation gewonnen, war der Wirkstoff Benazolin-Säure identifizierbar. Das mittlere relative Konzentrationsniveau in der ersten **PRÄFERENTIELLEN SICKERPERIODE** mit ca. 100 l Perkolat beträgt für den konservativen Tracer Bromid 0,04 %Appl./l, für Deuterium 0,03 %Appl./l. und für die Wirksubstanz Benazolin-Säure 0,007 %Appl./l. Die entsprechenden Stofffrachten ergeben sich zu 4%, 3% und 0,7% der applizierten Menge.

Obwohl die Wirkstoffversickerung in ihrem zweigipfeligen Verlauf sehr extrem aussieht, ist der in der ersten Sickerperiode absolut verlagerte Anteil im Vergleich zu den Wassertracern um den Faktor 5 reduziert. Ursache hierfür ist insbesondere die wirkstoffspezifische Adsorption aber auch der mikrobielle Abbau. Durch diese kinetischen Wechselwirkungskoeffekte ist der Stoffanteil der für eine Versickerung zur Verfügung steht im Laufe der Zeit stark limitiert. Beim nicht sorbierenden schweren Wasser bewirkt Isotopenaustausch einen Stoffverlust ähnlich einem Abbau oder Zerfall (HOLDEN ET AL., 1995; LEANEY ET AL., 1993; O'NEIL & KHARAKA, 1976). Allerdings zeigen die Isotopenaustauschprozesse eine langsame Kinetik, so daß der versickerte Anteil im Vergleich zu Bromid im **PRÄFERENTIELLEN PEAK** nur leicht, danach jedoch deutlich reduziert ist. Die Ad-/Desorption und ihre Kinetik scheint somit die Größe zu sein, die den **SCHNELLEN MASSENFLUSS** quantitativ entscheidend bestimmt. Abbauprozesse bewirken vor allem auf längere Sicht eine reduzierte Versickerung. Mit Blick auf problematische Grundwasserkontaminationen sind demnach stärker sorbierenden Substanzen eindeutig zu bevorzugen. Die generelle Ursache für das unvermutet frühe Auftreten der Rückstandskonzentrationen ist aber ein spezifischer bodenimmanenter Transportprozeß in der Art eines **SCHNELLEN MASSENFLUSSES** oder eines **PRÄFERENTIELLEN FLUSSES**, der sich insbesondere in strukturierten Böden findet.

In Tab. 32 ist für die unterschiedlichen Versuchsszenarien die quantitative Ausprägung der **PRÄFERENTIELLEN TRANSLOKATION**, gemessen als Stoffaustrag im Sickerwasser der ersten 0,4 Porenvolumina, angegeben. Bezogen auf die applizierte Menge läßt sich im **PRÄFERENTIELLEN STOFFAUSTRAG** wieder die Abhängigkeit von der Sorptionsstärke gut erkennen. Mit stärkerer Sorption ist die zu frühen Versickerungszeiten translozierte Stoffmenge absolut herabgesetzt. Dies gilt aber gleichzeitig auch für den gesamten im Experiment gemessenen Stoffaustrag.

Bezogen auf den gesamten Stoffaustrag, zeigt sich, daß die Bedeutung der bevorzugten Versickerung in Abhängigkeit des Meßsystems und der Versuchsbedingungen variiert. Relativ am stärksten fällt der **SCHNELLE MASSENFLUSS** bei den Lysimeterstudien unter Freilandbedingungen ins Gewicht. Und hier insbesondere für die reaktiven Wirkstoffe, bei denen vom Gesamtaustrag in Mittel ca. 40% über die Mechanismen des bevorzugten Transportes mit dem Perkolat verlagert werden. Hohe Flußraten, die in den Lysimeterversuchen unter quasi-stationären Bedingungen gekoppelt waren mit höherer Bodenfeuchte, verstärken sowohl den relativen als auch den absoluten **PRÄFERENTIELLEN STOFFAUSTRAG**. Bei höherer Bodenfeuchte gewinnt der Bereich der Grobporen, bei dem insbesondere für die Parabraunerde als Resultat der hydraulischen Messungen ein zweites Maximum in der Porengrößenverteilung angenommen werden kann, für den Transport an Bedeutung. Die Grobporen zeigen ein quantitativ besseres Wasserleitvermögen und die Umweltchemikalie wird so schneller in tiefere Schichten verlagert.

**Tab. 32:** Vergleich der quantitativen Ausprägung der präferentiellen Translokation, gemessen als Stoffaustrag im Sickerwasser der ersten 0,4 Porenvolumina unter den unterschiedlichen Versuchsszenarien.

Versuchsszenario	Versuchsdauer	Boden	Chemikalie	Stoffaustrag im Sickerwasser		
				präferentiell [%Appl.]	gesamt [%Appl.]	präferentieller Anteil am Gesamtaustrag
Lysimeter transient	3 Jahre	Parabraunerde	Benazolin-Säure	1,02 ± 0,59	2,45	42 %
			Deuterium	4,5 ± 0,5	8,1	56 %
			Bromid	5,1 ± 1,9	87,4	6 %
Lysimeter stationär	15 Monate		Bromid	8,4 ± 2,1	96,3	9 %
Lysimeter transient	3 Jahre	Gley-Pseudogley	Benazolin-Säure	0,44 ± 0,44	1,85	24 %
			Deuterium	2,2 ± 0,2	6,4	34 %
			Bromid	2,7 ± 0,6	87,0	3 %
Lysimeter stationär	15 Monate		Bromid	5,2 ± 1,7	97,5	5 %
Bodensäulen	6 Monate	Parabraunerde	Methabenzthiazuron	0,88 ± 1,22	4,7	19 %
			Brilliant Blau	7,4	16,7	44 %
			Bromid / Chlorid	19,6 ± 20,7	89,0	22 %
Lysimeterinfiltration (Starkregensimulation)	1 Woche	Parabraunerde	Brilliant Blau	1,26 ± 0,13	1,26	100 %
			Deuterium	1,59 ± 0,01	1,59	100 %
			Bromid	3,14 ± 0,04	3,14	100 %

Die besondere Bedeutung der Niederschlagsintensität kurze Zeit nach einer Wirkstoffapplikation wird durch den Lysimeterinfiltrationsversuch belegt. Simuliert wurde der Effekt eines typischen Starkniederschlags von 30 mm in 3 h auf die Transportsituation in der Parabraunerde mit hoher Bodenfeuchte (ca. 32%). Gemessen anhand der verschiedenen Wassertracer zeigt sich, daß bereits ein einziges Starkniederschlagsereignis ausreicht, um im Mittel 2% der applizierten Stoffmenge mit dem Perkolat auszutragen. Bezogen auf den transienten Lysimeterversuch können so 35% des Deuterium-Austrages und 62% des Bromid-Austrages als Effekt eines solchen Starkniederschlags erklärt werden.

Die durchgeführten Simulationsrechnungen zeigen, daß durch eine eindimensionale Modellbeschreibung auf Basis der Richards-Gleichung und der klassischen Konvektions-Dispersions-Gleichung zwar die Wasserbewegung und auch die Bromid-Versickerung relativ exakt beschrieben werden können, allerdings wird die frühe **PRÄFERENTIELLE VERSICKERUNG** quantitativ immer, auch für die Wassertracer, unterschätzt. Gerade diese frühzeitigen Konzentrationen sind aber wegen ihrer absoluten Höhe für einen Grundwasserschutz problematisch und sollten, wenn eben möglich, ausgeschlossen werden. Eine zuverlässige Prognose möglicher Grundwasserkontaminationen wären mittels Simulationsrechnungen nur möglich, wenn auch die bodenphysikalischen Prozeßabläufe des **PRÄFERENTIELLEN TRANSPORTES** in den mathematischen Gleichungssystemen sinnvoll abgebildet würden. Aus dieser Sicht sind die von GERKE & VAN GENUCHTEN (1993) und JARVIS (1994) vorgeschlagenen konzeptionellen Modellerweiterungen auf Grundlage empirischer Zwei-Kompartiment-Modelle zu begrüßen. Validierungsexperimente unter hoher initialer Bodenfeuchte sind Gegenstand aktueller Arbeiten (JARVIS ET AL., 1995; KÖHNE & GERKE, 1996; LARSSON & JARVIS, 1999). Belastbare Aussagen bzgl. der Prognosegüte der erweiterten Modellansätze stehen noch aus. Aufgrund der Resultate der hydraulischen Multistep-Messungen und der Versickerungsverläufe in den einzelnen Versuchsteilen ist zu erwarten, daß

insbesondere der Zwei-Porositäten-Ansatz von Gerke und van Genuchten deutlich verbesserte Prognosen ermöglichen sollte als die konventionellen deterministischen Modelle. Die gerade begonnene analoge Makroporenerweiterung des Transportmodells LEACHM (BORAH & KALTA, 1999) zielt in die gleiche Richtung. Die von ZURMÜHL (1998) realisierte flexible Modellkonzeption eines eindimensionalen multiplen Nichtgleichgewicht-Transportes beschreibt zwar die Interaktionen zwischen Porenwasser und Bodenmatrix sowie das Sorptionsverhalten der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe im Detail präziser. Auswirkungen auf die Beschreibung der Stoffverlagerung ergeben sich in folge dessen aber insbesondere auf einer längeren Zeitskala, die nicht derjenigen der Prozesse des **SCHNELLEN MASSENFLUSSES** entspricht.

### 5.3 Aussagemöglichkeiten der unterschiedlichen Tracer

In den Untersuchungen zur Prozeßanalyse der Wasserbewegung und des Stofftransportes wurden neben der  $^{14}\text{C}$ -Markierung der organischen Wirkstoffe drei unterschiedliche Wassertracer eingesetzt. Jeder dieser Tracer bietet spezifische Eigenschaften, die, wie die Detailergebnisse zeigen, für unterschiedliche Situationen und Versuchsszenarien von Vorteil sind.

#### 5.3.1 Konservativer Wassertracer Bromid

Die Auswertung der Transportdynamik in den unterschiedlichen Versuchsteilen bestätigte, daß Bromid als Wassertracer ein ideales Verhalten zeigt. Bis auf einen nur schwach beobachtbaren Vorlauf in den BTC's erfüllte Bromid alle an einen konservativen Wassertracer gestellten Anforderungen. Deshalb wird Bromid auch oft als Referenzchemikalie in Transportversuchen verwendet (BOWMAN ET AL., 1997; FLÜHLER ET AL., 1985; FLURY, 1993; GERMANN ET AL., 1984; HARVEY ET AL., 1993; JENE ET AL., 1996; SCHLÜTER ET AL., 1996). Es treten keine Wechselwirkungen mit der umgebenen Bodenmatrix durch Ad-/Desorption oder mikrobiellen oder chemischen Abbau auf. Die Massenbilanz nach Versuchsabschluß ergab bei den Lysimeterversuchen im Mittel 97%. Der beobachtete Vorlauf kann über den auch theoretisch zu erwartenden Anionenausschlußeffekt erklärt werden. In Folge der leicht negativen Oberflächenladung der Bodenpartikel wird bei der Versickerung des Aniones Bromid nicht das gesamte aktive Porenvolumen genutzt. Bromid zeigt hierdurch in den Versuchen eine im Vergleich zur Porenwasserfließgeschwindigkeit um 3-6% erhöhte Tracertransportgeschwindigkeit. Dieses Verhalten ist aber gut reproduzierbar, modellmäßig gut abbildbar und deshalb nicht weiter störend. Das konkrete Maß des Anionenausschlusses ist vom Testsystem und von den spezifischen Versuchsbedingungen abhängig. Bromid als Tracer für die Wasserbewegung ist auch dem **PRÄFERENTIELLEN TRANSPORT** unterworfen. Dies zeigt sich aber erst bei einem systematischen Vergleich der gemessenen Durchbruchkurven mit entsprechenden Modellrechnungen.

#### 5.3.2 Deuterium-Wasser

Deuterium-Wasser zeigt nicht den Ionenaustauscheffekt des Bromid, allerdings müssen Isotopenaustauscheffekte beachtet werden. Sie erschweren speziell bei langfristigen Transportversuchen das Aufstellen exakter Massebilanzen (HOLDEN ET AL., 1995; LEANEY ET AL., 1993;

YANFUL & QUIGLEY, 1990). In der Lysimeterstudie ergab sich eine mittlere Massenbilanz von nur 7,2%. Eine genaue Abschätzung der wirksamen Austauscheffekte und ihrer Abhängigkeiten ist nach den Angaben der Literatur für solche Tracerversuche in natürlichen Böden problematisch. Die Austauscheffekte bewirken im wesentlichen Massenverluste durch einen Deuterium-Austausch mit der Bodenmatrix (Wasser, organische Substanz und Mineralien) und der Luftfeuchte. Des weiteren muß die nach Deuterium-Applikation direkt einsetzende Verdunstung für eine Massenbilanz beachtet werden. Die gesamte Deuterium-Abgabe an die Umgebungsluft ist quantitativ nicht zu prognostizieren. Die genannten Effekte haben zur Folge, daß Deuterium in den Transportversuchen als gutes Analogon zu organischen Umweltchemikalien erscheint. Die entsprechenden Versickerungskurven der Lysimeterstudie haben große Ähnlichkeit. Deuteriertes Wasser stellt einen reaktiven Stoff mit stark ausgebildetem **PRÄFERENTIELLEN VERLAGERUNGSPeAK** dar. Die langsame Kinetik der Isotopenaustauschprozesse hat zur Folge, daß der versickerte Anteil im **PRÄFERENTIELLEN PeAK** im Vergleich zu Bromid und im Gegensatz zu den organischen Chemikalien absolut nur leicht reduziert ist. Zu späteren Versickerungszeiten stellt sich aber bei der Deuterium-BTC das Konzentrationsniveau eines Wirkstoffes ein.

Nach der Literatur ist zu erwarten, daß die Stabilisotopenaustauscheffekte in natürlichen Böden zum Teil limitiert sind (KUNZE ET AL., 1961; O'NEIL & KHARAKA, 1976). Eine höhere Applikationsmenge könnte die WW-Effekte möglicherweise in ihrer relativen Ausprägung reduzieren und die Massenbilanz erhöhen. Erst dann wäre Deuterium als Tracer zur Bestimmung der effektiven Transportparameter unter natürlichen Klimabedingungen im Langzeitversuch geeignet. Systematische Versuche hierzu stehen aber noch aus. In Laborversuchen zur Bestimmung hydraulischer Transportparameter wurde oft Tritium erfolgreich als Tracer eingesetzt (HATANO & SAKUMA, 1991; JACOBSEN ET AL., 1992; McMAHON & THOMAS, 1974; NKEDI-KIZZA ET AL., 1983). Allerdings wurden zur Messung der Labor-BTC's höhere Applikationsmengen eingesetzt und die Versuchsdauer betrug nur wenige Wochen bis Monate. Des weiteren zeigt Tritium, bedingt durch seine höhere Masse, im Vergleich zum Deuterium einen quantitativ reduzierten Isotopenaustauscheffekt. Aus ähnlichem Grund dürften auch die in der Literatur gefundenen Resultate bei der Verwendung von  $H_2^{18}O$  besser ausgefallen sein (FÖRSTEL, 1996; LEMBRICH, 1990). Teilweise wurden zur Verbesserung der Auswertung auch komplexe Modelle verwendet, die versuchen, die Austauschprozesse der Stabilisotope näherungsweise semiempirisch zu berücksichtigen (MELAYAH ET AL., 1996a+b). Qualitative Untersuchungen zum Stofftransport und zum **PRÄFERENTIELLEN FLUß** sind mit Deuterium als Tracer aber gut möglich (LEANNEY ET AL., 1993; RUSSOW ET AL., 1995&1996; WELLINGS, 1984). Ebenso kann die qualitative Untersuchung des Stofftransportes nach realen Starkniederschlagsereignissen unter Ausnutzung der natürlichen Stabilisotopenvariation einfach geschehen (WENNER & KETCHAM, 1990).

Insgesamt kann festgehalten werden, daß sich Deuterium als Tracer für die Untersuchung der Wasserbewegung und des Stofftransportes in ungesättigten Böden eignet. Es ist allerdings kein konservativer Tracer, da die Austauscheffekte teilweise im erheblichen Maße auftreten und quantitativ nicht exakt prognostizierbar sind. Deuterium zeigt sich bei der Versickerung als gutes Analogon für reaktive Chemikalien und kann eine **PRÄFERENTIELLE VERLAGERUNGSSITUATION** in einer Lysimeterstudie gut wiedergeben.

### 5.3.3 Farbstofftracer Brilliant Blau

Die Resultate der Infiltrationsversuche belegen, daß der anionische Farbstofftracer Brilliant Blau sehr gut in der Lage ist, räumliche Heterogenitäten im Stofftransport abzubilden. Nach dem Stand der Literatur zeigt Brilliant Blau für eine Identifizierung und Visualisierung heterogener Fließmuster für viele Bodentypen ein Optimum zwischen Sorptions- und Verlagerungsneigung (FLURY & FLÜHLER, 1995). Er ist in den letzten Jahren in etlichen Transportstudien erfolgreich eingesetzt worden (ANDREINI & STEENHUIS, 1990; BOLL ET AL., 1992; FLURY ET AL., 1994; PERILLO, 1995; PERILLO ET AL., 1998; EWING & HORTON, 1999). Als Tracer erfüllt Brilliant Blau nach COREY (1968) die drei Voraussetzungen für hohe Mobilität in Boden: sehr hohe Wasserlöslichkeit, kleiner Oktanol/ Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  und negative Ladung. Allerdings zeigt die im Experiment beobachtete Retardierung Abhängigkeiten vom Bodentyp, der Bodenfeuchte und der gewählten Flußrate (FLURY ET AL., 1994; PERILLO ET AL., 1998). Die letzten beiden Effekte konnten auch in den hier beschriebenen Versuchen festgestellt werden. So ergab die Auswertung der Versuche bei den beiden initialen Bodenfeuchten von 18,4% und 24,5% die gleiche Infiltrationstiefe in der Parabraunerde. Bei der höheren Bodenfeuchte von 27,4% hingegen wurde eine deutlich tiefere Translokation festgestellt.

Neben der Abhängigkeit von der initialen Bodenfeuchte, belegen die Ergebnisse auch, daß die Fingering-Muster der Stoffinfiltration für verschiedene Böden unterschiedliche Charakteristika besitzen. In der sandige sauren Braunerde erscheint das Muster der Infiltration im Gegensatz zur Parabraunerde zerlegter. Es sind deutlicher isolierte **PRÄFERENTIELLE FLIEßPFADE** zu erkennen, die nebeneinander existieren. Bei der Parabraunerde ergibt sich ein mehr zusammenhängendes Netzwerk aus solchen bevorzugten Fließwegen, das sich erst in größerer Bodentiefe in einzelne Pfade zergliedert. Als generelle Ursache hierfür sind Unterschiede in den bodenphysikalischen Materialeigenschaften der beiden Böden zu sehen. Wie aber auch die in der Literatur beschriebenen Versuche zeigen, ist das Vorliegen solcher heterogener Infiltrationsmuster nicht die Ausnahme, sondern der Regelfall für den Stofftransport in natürlichen Böden (FLURY ET AL., 1994; FLURY, 1996; PERILLO ET AL., 1998). Der **PRÄFERENTIELLE FLUß** stellt demnach einen bodenimmanenten Transportprozeß dar, der in strukturierten Böden besonders ausgeprägt ist. Der in vielen Modellkonzepten postulierte ausschließliche chromatographische Transport kann als die eigentliche Ausnahmeerscheinung angesehen werden.

Der wesentliche Vorteil des Farbstoffes Brilliant Blau ist die faszinierende Möglichkeit, durch ein einfaches Experiment Transportheterogenitäten in natürlichen Böden direkt zu visualisieren. Eine fotoanalytische Ermittlung der realen Farbstofftiefenprofile im Boden ist dabei nicht exakt, sondern nur in Näherung möglich (FLURY ET AL., 1994; WALDISPÜHL, 1996; EWING & HORTON, 1999). Die bildanalytische Auswertung reduziert aber im Vergleich zu einer klassischen Analytik den notwendigen Arbeitsaufwand beachtlich. Gleichzeitig ist die räumliche Auflösung deutlich erhöht. Ein ähnliches Resultat kann sonst nur durch die analytische Messung einer sehr hohen Probenanzahl geleistet werden. Wie die Ergebnisse zeigen, kann die Farbstofftiefenverlagerung mittels der Flächenbelegung gut charakterisiert werden. Das Verfahren sollte sich demnach prinzipiell eignen, um qualitative Unterschiede zwischen verschiedenen Infiltrationsbedingungen in Böden effizient und systematisch zu untersuchen.

#### 5.4 Aussagemöglichkeit der Bodensäulenversuche

Bei den durchgeführten Bodensäulenversuchen wurden für den verwendeten  $A_p$ -Horizont der ungestörten Parabraunerde eindeutig **PRÄFERENTIELLE TRANSPORTMECHANISMEN** nachgewiesen. Bedingt durch das kleinere Bodenvolumen, trat im Vergleich zu den Lysimetern bei der Bilanzierung eine deutlich höhere Schwankung zwischen den Bodensäulen innerhalb einer Versuchsvariante auf. So gab es Bodensäulen mit annähernd reinem Matrixfluß und solche, bei denen der **PRÄFERENTIELLE TRANSPORT** bis zu 50% des gesamten Stoffaustrags verursachte. Eine schichtweise Beprobung und Bestimmung der mittleren Tiefenverlagerung konnte das Vorliegen eines bevorzugten Transportes nicht nachweisen. Dies gelang experimentell erst über eine genaue Messung der Versickerungs- oder Durchbruchkurven.

Offen bleibt die Frage nach einem quantitativen Skalentransfer von einer Bodensäule auf ein Lysimeter oder die reale Feldsituation (ADERHOLD & NORDMEYER, 1994&1995; IENNARTZ, 1994; ROTH, 1996a, FLÜHLER ET AL, 1985; FÜHR ET AL, 1998a+b; VAN GENUCHTEN & PARKER, 1984). Die durch die Simulationsrechnungen bestimmten hydraulischen Transportparameter werden im Experiment als effektive Größen wirksam. In Abhängigkeit von der konkreten Versuchssituation und den gültigen Randbedingungen können sich unterschiedliche effektive Werte ergeben. Für die Parabraunerde wurde im Bodensäulenversuch bei einer Darcy-Flußdichte  $q$  von 0,3 cm/d eine mittlere Dispersivität  $I$  von  $(17 \pm 10)$  cm ermittelt. In beiden Lysimeterversuchen ergaben sich ähnliche Werte. In der Lysimeterstudie unter natürlichen Klimabedingungen mit einem  $q$  von 0,1 cm/d galt  $I = (13 \pm 13)$  cm und unter den quasi-kontinuierlichen Bedingungen mit einem  $q$  von 0,4 cm/d galt entsprechend  $I = (10 \pm 2)$  cm. Die zugehörigen Bypass-Faktoren der anionischen Wassertracer liegen ebenso dicht zusammen. Im Lysimeterversuch liegt der durch Anionenausschluß nicht genutzte Porenanteil im Mittel bei  $(4 \pm 2)$  % und im Bodensäulenversuch bei  $(6 \pm 6)$  %. Im Rahmen der auftretenden Schwankung lassen sich somit sowohl die Bodensäulenexperimente als auch die Lysimeterversuche unter transienten und quasi-kontinuierlichen Flußbedingungen mit einem gleichen Satz hydraulischer Transportparameter beschreiben.

Betrachtet man allerdings die Translokation reaktiver Chemikalien anstatt die der Wassertracer, so zeigt sich, daß die beiden unter natürlichen Umweltbedingungen wichtigen Prozesse Abbau/Mineralisierung und Sorption/Bindung quantitativ nur unzulänglich vorhersagbar und weder vom Labor- noch vom Bodensäulenversuch direkt auf die Lysimeterskala übertragbar sind. Insbesondere die Ergebnisse zur Ad-/Desorption zeigen einen systematischen Unterschied zwischen statischen und dynamischen Versuchsbedingungen.

Das Sorptionsverhalten des Wirkstoffes Methabenzthiazuron hat BRUMHARD (1991) in Batch-Versuchen mit gesiebten Boden aus dem  $A_b$ -Horizont der Jülicher Parabraunerde untersucht. Gemäß der Ergebnisse gilt bei 3 mg/l ein linearer Verteilungskoeffizient  $K_D$  von 7,7 l/kg und ein zugehöriger  $K_{OC}$  von 701 l/kg. Demnach ist MBT nach der von MCCALL ET AL (1980) angegebenen Klassifizierungsskala als gering mobil einzustufen. Im Konzentrationsbereich zwischen 3 und 30 mg/l wurde des weiteren eine Anpassung nach Freundlich durchgeführt mit den Fit-Parametern  $K_f = 6,68$  l/kg und  $1/n = 0,68$ . Wert und Einheit der beim Fit verwendeten Referenzkonzentration

$c_{ref}$  sind leider in der Referenz nicht explizit angeführt, ein Wert von 1 mg/l kann aber aus dem Kontext der angewendeten OECD-Guideline (OECD, 1981) vermutet werden.

Unter den realitätsnäheren dynamischen Randbedingungen der Bodensäulenversuche ergab sich hingegen eine effektiv schwächere Sorptionsstärke. Die Auswertung der Wirkstoff-BTC's ergab bei einer mittleren Konzentration von etwa 30 µg/l im Sickerwasser einen Wert von nur  $(0,78 \pm 0,38)$  l/kg für den Verteilungskoeffizienten  $K_D$ . Die Berücksichtigung eines mit  $c_{ref}=1$  mg/l normierenden Freundlich-Verhaltens ergab unter Beibehaltung des oben angeführten Exponenten von  $1/n = 0,68$  einen Freundlich-Koeffizienten  $K_f = 0,67$ . Der Überhöhungsfaktor des statischen Batch-Versuches errechnet sich zu 10,0 (s. Tab. 33). Dies bestätigt den auch in der Literatur beschriebenen Unterschied der Sorptionsbestimmung in Batch- bzw. Säulenversuch (BÜRGISSER, ET AL., 1993; GROLIMUND ET AL., 1995; WISE, 1993; ZURMÜHL, 1995). Im Batch-Versuch kommt die sorbierende Substanz schneller und intensiver in Kontakt mit der Bodenmatrix, die Bodentextur ist zerstört und der Porenraum des Bodens zu 100% mit Wasser verfüllt. Diese Effekte erhöhen die statisch gemessene Sorptionsstärke. Unter natürlichen Bedingungen relevant ist allerdings eher das im Bodensäulenversuch bestimmte Sorptionsverhalten.

**Tab. 33:** Vergleich der statisch in Batch-Versuchen und dynamisch in Bodensäulenversuchen gemessenen  $K_D$ -Werte für die beiden Testsubstanzen Methabenzthiazuron (MBT) und Brilliant Blau (BB), jeweils bestimmt für den  $A_p$ -Horizont der Parabraunerde bei einer Konzentration von ca. 1 mg/kg. Des Weiteren ist der zu  $C_{org} = 1,2\%$  errechnete statische  $K_{oc}$ -Wert angegeben.

Testsubstanz	$K_{oc}$ [l/kg] statisch	$K_D$ [l/kg] statisch	$K_D$ [l/kg] dynamisch	Überhöhungsfaktor ( $K_D$ statisch / $K_D$ dynamisch)
MBT	557	6,68	0,67	10,0
BB	983	11,8	0,77	15,3

Nach Angaben aus der Literatur metabolisiert MBT in starker Abhängigkeit von Bodenfeuchte und -temperatur mit  $DT_{50}$ -Werten zwischen 30 und 420 Tagen zum Hauptmetabolit Desmethyl-Methabenzthiazuron (MITTELSTAEDT ET AL., 1977; PRINTZ, 1995). Im Bodensäulenversuch beträgt die ermittelte Halbwertszeit  $DT_{50}$  ohne Strohdüngung  $(25 \pm 9)$  Tage mit Strohdüngung hingegen nur  $(15 \pm 9)$  Tage. Die relativ hohe Bodenfeuchte von 35% und die ungewöhnlich hohe Bodentemperatur von im Mittel 25°C mit Tagesspitzen bis zu 36°C stellen für den mikrobiellen Abbau optimale Bedingungen dar. Im Vergleich zu den Literaturwerten sind die  $DT_{50}$ -Werte zwar klein, aber nicht unrealistisch. Die absoluten Werte der Halbwertszeiten sind allerdings nur indirekt auf Freilandverhältnisse übertragbar. Würde anhand des mittleren Bodensäulenwertes von 20 Tagen auf die Halbwertszeit unter Freilandbedingungen geschlossen werden, so ergibt sich nach dem oft in Simulationsmodellen implementierten Q10-Konzept (BERG & BOESTEN, 1998; CARSEL ET AL., 1998; JENE, 1998b+c; KLEIN, 1995) im jahreszeitlichen Mittel ein Wert von 61 Tagen. Der Wert resultiert durch eine Umrechnung mit einem Q10-Faktor von 2,2, der auch von der europäischen FOCUS Gruppe als Näherungswert empfohlen wird (FOCUS, 1996; 1999), und einer für natürliche Freilandverhältnisse typischen mittleren Temperatur von 11°C im Oberboden (s. Kap. 4.1.1, S.57). Dies verdeutlicht, daß in diesem Fall der Skalentransfer von den Bodensäulen zur Feldsituation nicht völlig versagt. Die Varianz der unter Feldbedingungen gefundenen Halbwertszeiten kann aber durch den vereinfachenden Bodensäulenversuch nur unzureichend wiedergegeben werden. Im

Falle des Methabenzthiazuron scheint der Gehalt an organischem Kohlenstoff eine entscheidende Ursache dieser Variabilität zu sein. Dies kann aufgrund der bekannten Abhängigkeit der MBT-Sorption vom  $C_{\text{org}}$ -Gehalt (PRINTZ, 1995; PRINTZ ET AL., 1995a) und der für die Parabraunerde nachgewiesenen kleinskalig-heterogenen Verteilung des organischen Kohlenstoffs (REINKEN ET AL., 1996) angenommen werden.

Der Farbstofftracer Brillant Blau zeigte unter den dynamischen Flußbedingungen eine ebenso abgeschwächte Sorptionsstärke wie der Herbizidwirkstoff MBT. Im Laborversuch an gesiebttem Boden aus dem  $A_p$ -Horizont der Jülicher Parabraunerde ergab sich der lineare Verteilungskoeffizient  $K_D$  bei 1 mg/kg zu 11,8 l/kg. Im Bodensäulenversuch hingegen betrug der  $K_D$  im Mittel nur 0,77 l/kg. Die über das Säulenvolumen gemittelte Farbstoffkonzentration lag bei etwa 0,6 mg/kg. Der Überhöhungsfaktor des statischen Batch-Versuches errechnet sich zu 15,3 (s. Tab. 33). Die Überschätzung der Sorptionsstärke im Batch-Versuch ist demnach bei BB im Vergleich zum MBT leicht verstärkt.

Nach der von MCCALL ET AL. (1980) angegebenen Klassifizierungsskala ist BB wie auch MBT als gering mobil einzustufen. Der für die Parabraunerde ermittelten  $K_{OC}$  von 983 L/kg liegt oberhalb der von FLURY ET AL. (1994) für drei Böden bestimmten Werte zwischen 44 und 216 L/kg. Die Abweichung zwischen den unterschiedlichen Böden liegt aber im üblichen Rahmen und kann über eine unterschiedliche Zusammensetzung der organischen Matrix oder eine mögliche Sorption von BB an Tonmineralien verstanden werden.

ANDREINI & STEENHUIS (1990) haben an ungestörten Bodensäulen mittels Durchbruchkurven das Sorptionsverhalten von BB unter dynamischen Verhältnissen bestimmt. Bei einer Gleichgewichtsflußrate um 6 cm/d lag der Retentionsfaktor  $R$  für unterschiedliche Bodensäulen zwischen 3 und 4. Hieraus läßt sich gemäß Gleichung (19) (S.17) unter Annahme einer spontanen linearen Sorption ein mittlerer Verteilungskoeffizient  $K_D$  von 0,8 l/kg abschätzen. Dieser Wert liegt ziemlich genau im Bereich der in Tab. 33 angegebenen dynamischen  $K_D$ -Werte. Allerdings ist eine gewisse Unwägbarkeit zu berücksichtigen, da die von ANDREINI & STEENHUIS (1990) beschriebenen Brilliant Blau BTC's sich nur über kinetische Sorptionsprozesse vollständig erklären lassen. Des weiteren sollte es vorteilhafter sein, den bodenspezifischen  $K_D$ -Wert für einen systematischen Vergleich auf den organischen Kohlenstoffgehalt zu normieren. Dies ist leider nicht möglich, da der  $C_{\text{org}}$ -Gehalt des Bodens nicht angegeben wurde. PERILLO ET AL. (1998) haben außerdem gezeigt, daß die Retardierung von Brilliant Blau im starken Maße von der Flußrate und von der eingestellten Bodenfeuchte abhängen kann.

Die Bodensäulenversuche belegen, daß Brilliant Blau einem mikrobiellen Abbau unterliegt. Er kann gut mit einem Abbau erster Ordnung beschrieben werden. Der  $DT_{50}$ -Wert von 70,6 Tagen nimmt bei Strohdüngung auf 61,5 Tagen schwach ab. Die mikrobiologische Instabilität von Brilliant Blau ist insofern bedeutsam, als daß in der Literatur oftmals angenommen wird, daß der chemisch resistente Farbstofftracer auch im Boden im wesentlichen stabil ist und nicht mikrobiell abgebaut oder mineralisiert wird (ANDREINI & STEENHUIS, 1990; EWING UND HORTON, 1999; FLURY ET AL., 1994; FLURY & FLÜHLER, 1995; PERILLO ET AL., 1998). Die Ergebnisse belegen, daß bei länger andauernden Tracerversuchen der mikrobielle Abbau insbesondere beim Aufstellen von



Massenbilanzen berücksichtigt werden muß. Da Brilliant Blau aber nicht als konservativer Tracer eingesetzt wird, ist der Abbau nicht störend, sofern er bei der Versuchsauswertung beachtet wird.

## 5.5 Resultate der Multistep-Messung

Die für die unterschiedlichen Bodentiefen der Parabraunerde durchgeführten Multistep-Messungen dienten der Bestimmung hydraulischer Materialfunktionen und hydraulischer Transportparameter. Die generelle Güte der optimierten Meßmethode wird darin sichtbar, daß im Gegensatz zu der von VERECKEN ET AL. (1997) beschriebenen Auswertung analoger Versuche auf statistische „Tricks“ verzichtet werden konnte. Dies wurde experimentell insbesondere dadurch erreicht, daß das Einstellen der Gleichgewichte der einzelnen Ausflußstufen abgewartet wurde. Ein vorzeitiger Wechsel der einzelnen Druckstufen erspart zwar gravierend Meßzeit, verhindert aber auch eine belastbare Auswertung.

Die gesättigte Wasserleitfähigkeit zeigt im Gegensatz zur Porosität innerhalb der einzelnen Horizonte der Parabraunerde eine starke Streuung (VK von 70% anstelle 3%) und kann in einer Bodenschicht nicht als homogen angenommen werden. Dies kann insbesondere über eine unterschiedliche Konnektivität der Makroporen verstanden werden. Zwar beträgt der Volumenanteil der Makroporen über die vermessenen Horizonte der Parabraunerde im Mittel 13% mit einem relativen Maximum im bearbeiteten  $A_p$ -Horizont. Die hypothetisch zu erwartende Abhängigkeit zwischen dem Makroporenanteil und der gesättigten Wasserleitfähigkeit konnte jedoch nur mit einem schwachen Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von etwa 0,48 bestimmt werden. Dies zeigt, daß zusätzlich zum Volumenanteil auch die Konnektivität und die genaue Struktur der Makroporen berücksichtigt werden muß. Nur dann kann die Bedeutung der Makroporen für die Bodenhydraulik umfassend verstanden werden.

Die räumliche Variabilität der pF-WG-Charakteristik konnte gut mit dem Ansatz eines Scaling-Parameters (NITZSCHE, 1998) auf einen effektiven Mittelwert zurückgeführt werden. Es zeigte sich deutlich, daß die in Simulationsmodellen oft verwendete Parametrisierung nach CAMPBELL (1974) nicht geeignet ist, um den Saugspannungsverlauf bei hohen Bodenfeuchten adäquat abzubilden. Die Parametrisierungen nach VAN GENUCHTEN (1980) und nach dem kombinierten MUALEM-VAN GENUCHTEN-MODELL waren dazu hingegen gleichermaßen in der Lage. Bei der Auswertung nach VAN GENUCHTEN konnte der Fit-Parameter  $m$  immer zu 1 gesetzt werden, ohne hierdurch signifikanten Einfluß auf die Güte der Anpassung zu bewirken.

Bezogen auf die relative Wassersättigung, zeigt die pF-WG-Charakteristik der Parabraunerde eine systematische Veränderung mit zunehmender Bodentiefe. Der Porenraum scheint mit zunehmender Tiefe zunehmend kompakter und zu kleineren Porendurchmessern verschoben. Hierdurch steigt bei gleicher Bodenfeuchte die porencharakteristische Wasserspannung mit zunehmender Tiefe an. Wie die Ergebnisse zeigen, kann diese systematische Veränderung durch den Ansatz eines Scaling-Parameters gut beschrieben werden. Die ungesättigte Wasserleitfähigkeit gibt diese systematische Drift mit zunehmender Bodentiefe ebenso wieder. Da ein Netzwerk, bestehend aus vielen kleinen Poren, ein geringeres Leitvermögen zeigt als wenige große Poren von insgesamt gleichem Volumenanteil, nimmt die ungesättigte Wasser-

leitfähigkeit mit zunehmender Tiefe ab. Die Abnahme der Wasserleitfähigkeit ist stärker ausgeprägt als diejenige der Wasserspannung.

Die Resultate zeigen weiter, daß nur der bimodale Ansatz unter Annahme einer zweigipfeligen Porengrößenverteilung in der Lage ist, die Dynamik der Multistep-Ausflußkurven und damit die hydraulische Leitfähigkeit richtig abzubilden. Neben dem üblichen Verteilungsmaximum im Bereich der Mikroporen ist bei der Parabraunerde scheinbar ein zweites Verteilungsmaximum im Bereich der Grobporen aktiv. Es handelt sich dabei aber nicht um eigentliche Makroporen. Diese sind im ungesättigten Bereich von untergeordneter Bedeutung, da sie in der Regel am Transport nicht teilnehmen. Vielmehr wird durch den erweiterten Ansatz eine komplexer strukturierte Porengrößenverteilung semiempirisch berücksichtigt. Diese Resultate der inversen Modellierung bestätigen die Ergebnisse in der aktuellen Literatur. Es hat sich in etlichen neueren Untersuchungen gezeigt, daß vor allem die strukturierten Böden mit mehrmodalen pF-WG-Modellen besser beschrieben werden können als mit unimodalen (BEISECKER & SCHINDLER, 1993; DURNER, 1991; DURNER & FLÜHLER, 1996; GERKE & VAN GENUCHTEN, 1993; HOLLENBECK ET AL., 1998; ROSS & SMETTEM, 1993). So wie in dieser Arbeit genügte oft schon der bimodale Ansatz, um eine wesentliche Verbesserung zu erzielen.

In den zur Zeit eingesetzten deterministischen Transportmodellen wird dieser bimodale Ansatz aber in der Regel nicht berücksichtigt. Als Resultat der Multistep-Messungen wäre es sinnvoll, in einem Simulationsmodell den bimodalen Ansatz nach Mualem und van Genuchten zu implementieren. GERKE UND VAN GENUCHTEN (1993) haben ein solchermaßen erweitertes Modellkonzept vorgeschlagen. Eine Modellvalidierung steht aber noch aus. Erste Kalibrierungsexperimente unter hoher initialer Bodenfeuchte sind Gegenstand aktueller Arbeiten (KÖHNE & GERKE, 1996). Die mit Abstand universellste Modellkonzeption eines eindimensionalen multiplen Nichtgleichgewicht-Transportes stammt von ZURMÜHL (1994b; 1998). Sie verbindet eine erschöpfende Berücksichtigung der hydraulischen Materialfunktionen mit einer umfassende Beschreibung aller wesentlichen Effekte der Adsorption/Desorption.

## 5.6 Möglichkeiten tomographischer Meßverfahren

In der Bodenforschung sind in den letzten 10 Jahren einige unterschiedliche tomographische Methoden für bodenphysikalische Fragestellungen angewendet worden. Die Tomographie erlaubt einerseits eine Visualisierung der Makroporenstruktur (WARNER ET AL., 1989; PEYTON ET AL., 1992), andererseits eine Analyse der Wasser- und Dichteverteilung (CRESTANA ET AL., 1986), aber auch dynamische Messungen der Wasserverteilung in Durchflußexperimenten (HOPMANNS ET AL., 1992) oder der Regenwurmaktivität (JOSCHKO ET AL., 1993). Gemeinsamkeit aller Methoden ist das schichtweise Abscannen der Bodenproben. Nur einige medizinische Geräte sind in der Lage, mehrere Schichten gleichzeitig zu messen (ROGASIK ET AL., 1994). Zwischen den einzelnen Schichten verbleiben aus Gründen der begrenzten Meßzeit in der Regel Lücken; die Proben werden nicht vollständig vermessen. Die dreidimensionale Verteilung und Kontinuität der Poren kann dann nicht exakt wiedergegeben werden. Im Vergleich zu diesen oft aus der Medizin stammenden Methoden besitzt die eingesetzte Mikrotomographie den entscheidenden Vorteil

einer hohen Auflösung und lückenlosen, vollständigen Vermessung der Prüfkörper (FUHRMANN, 1993; REINKEN ET AL., 1995). Diese für die Untersuchung der Bodenproben optimierte tomographische Technik ist ein relativ junges und sehr spezielles Verfahren, welches weltweit nur in wenigen wissenschaftlichen Laboratorien verfügbar ist.

In der Literatur wird der **PRÄFERENTIELLE FLUSS** als ein Effekt von Makroporen oder als ein Transport durch den Boden über fingerartige Strukturen diskutiert (BEVEN & GERMANN, 1981; GISH ET AL., 1991; FLURY ET AL., 1994; GLASS & YARRINGTON, 1996; HEIJS ET AL., 1996; STEENHUIS ET AL., 1996). Die durchgeführten Infiltrationsversuche bestätigen diese Vorstellung. Demnach sollte es nützlich sein, die dreidimensionalen Porenstruktur für eine Analyse der Flußdynamik durch Bodenkerne heranzuziehen. Notwendig ist hierfür eine zerstörungsfreie Abbildungsmethode. Mit dem speziellen Verfahren der Röntgenmikrotomographie ist dies nun möglich. Das Verfahren wurde insbesondere darauf hin optimiert, die ungestörten Bodensäulen der Multistep-Leitfähigkeitsmessungen (VAN DAM ET AL., 1990) in ihrer Porenstruktur zu charakterisieren. Nach den Ergebnissen der Multistep-Messungen zeigen die hydraulische Leitfähigkeit aber auch die pF-WG-Charakteristik eine Tiefenvariation, die theoretisch gekoppelt ist an die Bodentextur sowie die lokal realisierte Porenstruktur und Porenvernetzung (HILLEL, 1990; JURY ET AL., 1991; ROTH, 1996a). Der Tatbestand, daß die hydraulische Leitfähigkeit der strukturierten Parabraunerde nur mit Hilfe eines bimodalen Porenansatzes adäquat beschrieben werden konnte, belegt ein weiteres mal die Bedeutung der Bodenstruktur. Nur wenn die Porenstruktur mit ihrer Porenvernetzung und Konnektivität dreidimensional abgebildet werden kann, ist eine mikroskalige Analyse der makroskopisch meßbaren hydraulischen Eigenschaften denkbar (DURNER, 1994; DURNER & FLÜHLER, 1996; VAN GENUCHTEN & WAGENET, 1989; ZURMÜHL, 1994a+b). Nur so wäre es experimentell nachprüfbar, ob die hypothetische Annahme zweier Maxima in der Porengrößenverteilung wirklich gerechtfertigt ist. Allerdings ist der Aufwand für tomographische Messung und Aufbereitung der dreidimensionalen Datensätze recht hoch. Für eine mikroskalige Analyse ausreichend wäre, je nach Fragestellung, eine Untersuchung weniger ausgewählter, exemplarischer Bodenkerne.

VOGEL UND ROTH (1997, 1998a+b) haben eine analoge Verfahrensweise erfolgreich durchgeführt, um effektive Materialfunktionen direkt zu bestimmen. Eingesetzt wurde alternativ zu den bildgebenden Verfahren der Tomographie ein klassisches mikromorphologisches Verfahren. Diese für eine Anwendung in der Bodenkunde hoch spezialisierte Methode basiert im Prinzip darauf, Mikrodünnschnitte des Bodens anzufertigen (VOGEL, 1997a-c). Allerdings erweist sich der Arbeitsprozeß in der Praxis als insgesamt noch arbeitsintensiver, als derjenige der Tomographie. Der Boden muß zuerst in einem komplexen Verfahren vollständig entwässert werden, bevor die Bodenmatrix in einem Polymerharz stabilisiert und fixiert wird. Nur wenige Proben überstehen diesen Prozeß, ohne daß ihre Porenstruktur störend beeinflusst wird. Die maximal erzielbare Auflösung liegt, unabhängig von der Probengröße, bei 1 µm. Allerdings wurde von Vogel in der Regel nur Poren größer als 40 µm untersucht. Das Verfahren erzielt somit praktisch die gleiche Auflösung wie die Mikrotomographie. Der gravierende Nachteil der Mikromorphologie ist allerdings, daß, ähnlich wie in den meisten tomographischen Methoden, die Bodenstruktur nur in einzelnen, voneinander separierten Schichten abgebildet wird. Zur Gewinnung eines kontinuierlichen

dreidimensionalen Abbildes müssen etliche theoretische Annahmen getroffen werden (VOGEL, 1997c; VOGEL & ROTH, 1998b). Des weiteren ist die Methode nicht zerstörungsfrei. Das heißt, eine aus der abgebildeten Porenstruktur gewonnene hydraulische Materialfunktion ist experimentell nicht für den selben Bodenkern zu überprüfen.

Als weiteres tomographisches Verfahren bietet sich die medizinische Positronenemissionstomographie (PET) für den Einsatz in der Bodenforschung an (BUELL, 1993; HERZOG & FEINENDEGEN, 1989; ZUM WINKEL & GEORGI, 1990). Bei der Positronenemissionstomographie werden Positronenstrahler als aktive Tracer in Moleküle eingebaut und ihre Translokation in der zu untersuchenden Person verfolgt. Das Verfahren läßt sich auch auf die Untersuchung von Transportvorgängen in Bodensäulen einsetzen. Allerdings reduziert die hohe Dichte des Bodens die Meßstatistik. Zu klären wäre, welche Auflösung sich in Abhängigkeit von der Größe einer Bodensäule in praktikablen Meßzeiten erreichen läßt. Die neueste Generation der PET's ermöglicht je nach verwendetem Positronenemittenten beim Menschen Auflösungen bis zu 3 mm. Dies erscheint als nicht sehr hoch. Allerdings bietet sich der faszinierende Vorteil, die Dynamik der Transportvorgänge direkt abbilden zu können. Des weiteren könnten einzelne Bodensäulen wiederholt zerstörungsfrei vermessen werden. Effekte der initialen Bodenfeuchte oder auch die Bedeutung der stoffspezifischen Sorptionscharakteristik ließen sich so systematisch und für einzelne Bodenkerne reproduziert untersuchen.

## 5.7 Mögliche Ursachen des präferentiellen Flusses

Die Infiltrationsexperimente zeigen für die Parabraunerde, daß bei der Farbstoffversickerung charakteristische Fingerstrukturen auftreten. Der Stofftransport ist demnach in keiner Weise als räumlich homogen anzusehen. Analoge Ergebnisse wurden von etlichen Autoren für unterschiedliche experimentelle Bedingungen in natürlichen Böden (EWING & HORTON, 1999; FLURY ET AL., 1994; FLURY, 1996; HEIJES ET AL., 1996; JENE ET AL., 1996; JENE 1999; REINKEN ET AL., 1996; WALDISPÜHL, 1996), in speziellen wasserabweisenden Sandböden (DEKKER & RITSEMA, 1996; RITSEMA & DEKKER, 1993; RITSEMA ET AL., 1996), aber auch in künstlichen, uniformen porösen Medien (GLASS & NICHOLL, 1996; GLASS & YARRINGTON, 1996) beschrieben. Die heterogene Stoffverlagerung in der Parabraunerde wird auch durch die im Verlauf der Lysimeterstudie durchgeführte Bodenbeprobung untermauert. Die Ergebnisse der Infiltrationsversuche zeigen, daß der im Boden vorherrschende Gehalt an organischem Kohlenstoff vor allem in den obersten Bodenschichten eine wichtige Bedeutung für das Auftreten der **PRÄFERENTIELLEN FLIEßPFADE** besitzt (REINKEN ET AL., 1996). Eine analoge Abhängigkeit zur lokalen Bodendichte konnte dabei nicht beobachtet werden. Mit zunehmender Tiefe geht die Abhängigkeit vom TOC-Gehalt aber verloren. Wie auch die Bodensäulenversuche zeigen, sorbiert Brilliant Blau stark an der organischen Bodensubstanz. Die natürliche Variabilität in der Verteilung des organischen Materials im Boden scheint für die Ausbildung der **PRÄFERENTIELLEN FLIEßPFADE** mit entscheidend zu sein. Als eine weitere Ursache der präferentiellen Fließphänomene ist eine kleinräumige Varianz der hydraulischen Materialfunktionen anzusehen. Die Variabilität der Saugspannungskurve konnte dabei gut mit einem Scaling-Parameter berücksichtigt werden. Die eigentliche Makroporenstruktur

trat in den Versuchen unter ungesättigten Bedingungen nicht besonders hervor. Allerdings erwies es sich schwach aber eindeutig, daß der Makroporenanteil im Boden direkt mit der beobachteten gesättigten Leitfähigkeit korreliert ist. Die gesättigte Wasserleitfähigkeit zeigt im Gegensatz zu Porosität und relativem Makroporenanteil innerhalb der einzelnen Horizonte der Parabraunerde die beobachtete starke Streuung mit einem Variationskoeffizienten von etwa 70%. Somit kann sie in einer Bodenschicht nicht als homogen angenommen werden. Die Heterogenität kann insbesondere über eine äußerst variable Konnektivität der Makroporen verstanden werden.

Eine zentrale Ursache für den **PRÄFERENTIELLEN FLUß** sollte die bimodale Porencharakteristik sein. Nur unter Annahme einer solchen zweigipfeligen Porengrößenverteilung ließ sich die hydraulische Leitfähigkeit der Parabraunerde adäquat beschreiben. Dieses Verhalten ist charakteristisch für strukturierte Böden, für deren Porengrößenverteilung im Bereich der Grobporen ein zweites Maximum angenommen werden kann. In jüngster Zeit sind erweiterte mehrmodale Porenkonzepte auf Grundlage linearer Superposition mehrerer VG-Kurven entwickelt worden (DURNER, 1991, 1994; DURNER & FLÜHLER, 1996; ROSS & SMETTEM, 1993). Entsprechend erweiterte Modellkonzepte für die Transportmodellierung existieren ebenso (GERKE & VAN GENUCHTEN, 1993; JARVIS, 1994; ZURMÜHL, 1998). In ihnen wird das bimodale Konzept verwirklicht, indem die Bodenmatrix in zwei Flußregionen unterteilt wird, die einem mikroporösen und einem grobporösen Gebiet entsprechen. Es hat sich gezeigt, daß vor allem die experimentellen Befunde an strukturierten Böden mit mehrmodalen pF-WG-Modellen besser beschrieben werden können als mit unimodalen (BEISECKER & SCHINDLER, 1993; DURNER, 1991; GERKE & VAN GENUCHTEN, 1993; HOLLENBECK ET AL., 1998; ROSS & SMETTEM, 1993). Oft genügt schon der bimodale Ansatz, um eine wesentliche Verbesserung zu erzielen. Eine weitergehende Analyse durch den Vergleich zwischen Multistep-Ausflußmessung und tomographisch abgebildeter Porenstruktur erscheint als erfolgversprechend. Dann ließen sich eindeutiger Aussagen über das Vorhandensein solcher mehrmodaler Porensysteme treffen.

## **5.8 Das Lysimeter als experimentelles Bindeglied zwischen unterschiedlichen Prozeßskalen und Versuchen in Labor und Feld**

Die Ergebnisse zeigen, daß die im Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5: Radioagronomie verwendeten großvolumigen Lysimeter im Gegensatz zu den kleinvolumigen Bodensäulen (20 cm Durchmesser) zur Beurteilung der Stoffversickerung in der untersuchten Parabraunerde eine günstigere Größe besitzen. Aus den Infiltrationsversuchen läßt sich für die Parabraunerde aber auch für die sandige Braunerde eine charakteristische Skalenlänge der beobachteten Fingering-Strukturen von etwa 10 cm ableiten. Ein ähnliches Fingering-Pattern wurde von JENE (1996; 1998a) für einen Sandboden beschrieben, der die BBA-Anforderungen zur Durchführung von Lysimeterversuchen für die Registrierung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen erfüllt (BBA, 1990). Generell liegen auch theoretisch ableitbare Fingerdurchmesser durchweg in einem Größenbereich, der vom Lysimeter gut erfaßt wird (RITSEMA ET AL., 1996).

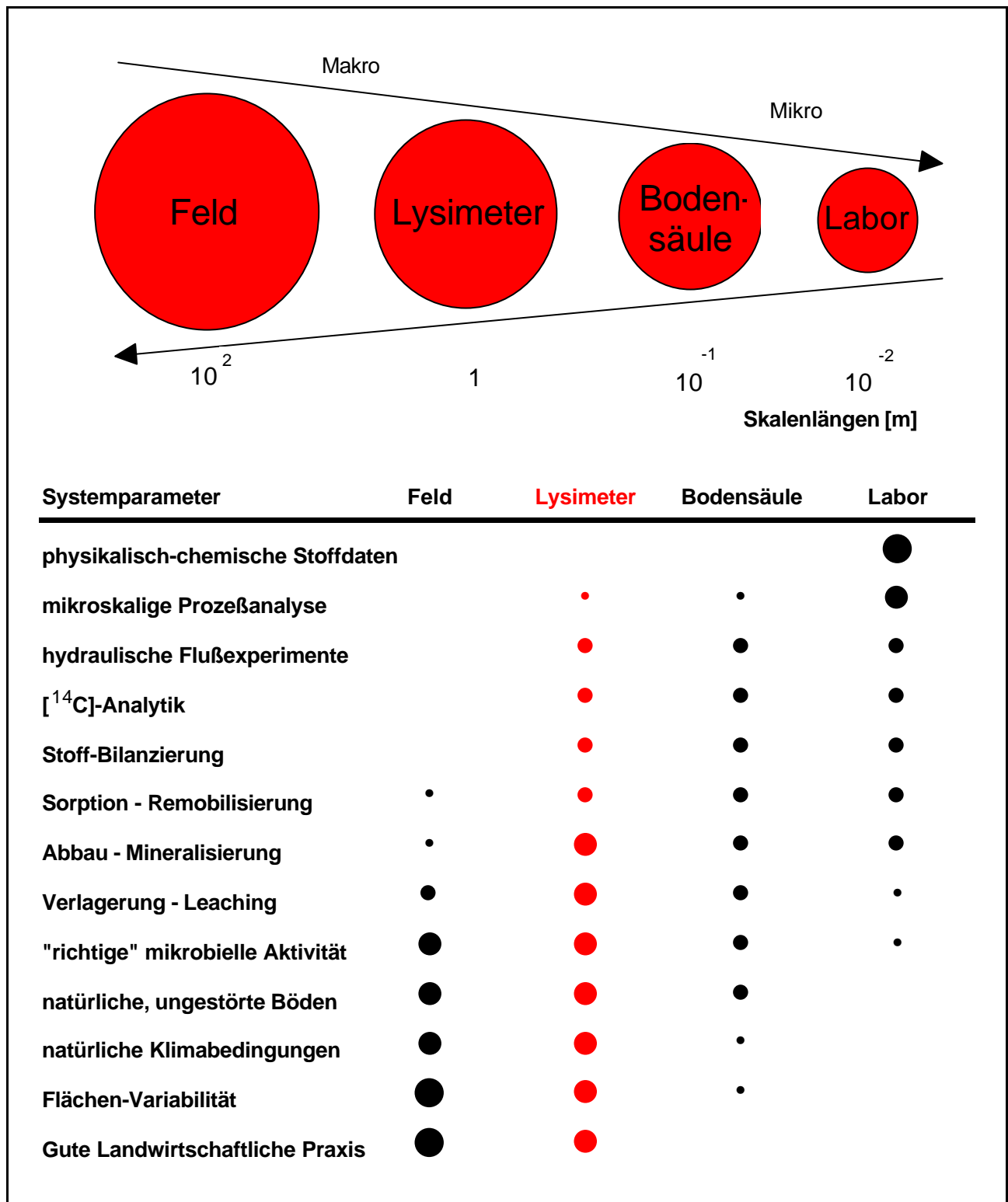
Die Ausbildung dieses **PRÄFERENTIELLEN FLIEßFELDES** ist als eine wesentliche Ursache für das Auftreten beobachteter Grundwasserbelastungen anzusehen. Um eine mögliche Kontamination

prognostizieren zu können, muß es das Ziel sein, eine zur Interpretation der Verlagerungs- und Versickerungssituation des Feldstandortes geeigneten Mittelwert abzubilden, will man nicht direkt auf aufwendige Feldversuche zurückgreifen (ROTH ET AL., 1990). Aus der Sicht des theoretischen REV-Konzeptes ist das Lysimeter hierzu für die eingesetzten Versuchsböden in der Lage. Das bereitgestellte Volumen ist hinreichend groß, um die beobachtete Heterogenität als stabilen, für die Feldsituation relevanten effektiven Mittelwert zu messen. Allerdings wird dabei auf die niedrigskaligen Mechanismen des **PRÄFERENTIELLEN FLUSSES** nicht explizit eingegangen, was aber in der Regel auch nicht erforderlich ist. Im Falle der Bodensäulen bewirkt die Heterogenität des Fließfeldes eine hohe Varianz zwischen den Säulen. Das ist ein typisches Merkmal dafür, daß auf der charakteristischen Länge des verwendeten Versuchssystem kein REV vorliegt. Das Lysimeter erweist sich für eine Prozeßanalyse als geeignetes Bindeglied zwischen Labor und Feld.

In Tab. 34 sind für die auf unterschiedlichen Skalen eingesetzten experimentellen Versuchssysteme die Vor- und Nachteile zur Erfassung der einzelnen Systemparameter wiedergegeben. Im Vergleich zwischen den vier experimentellen Versuchsansätzen Feld, Lysimeter, Bodensäule und Labor fällt auf, daß das Lysimeter für einen weiten Bereich der in der Praxis relevanten Systemparameter eine hohe Aussagekraft besitzt. Es liefert allerdings systembedingt nur indirekt, und dann auch nur sehr geringe Informationen über physikalisch-chemische Stoffdaten und eine mikroskalige Prozeßanalyse. Laborversuche sind für diese beiden Fragestellungen ergänzend zum Lysimeterversuch ideal geeignet. Will man allerdings mit letzter Gewißheit das potentielle Gefährdungspotential anthropogener Umweltchemikalien im Experiment abschätzen und insbesondere die natürliche Flächenvariabilität mit erfassen, so bietet sich der aufwendigere Feldversuch an.

Der exakte Nachweis einer einfachen Übertragbarkeit der am Lysimeter erzielten Resultate auf die Feldsituation steht noch aus (BAL, 1994; FÜHR ET AL., 1998a). Aus diesem Grund haben auch die US-amerikanische Umweltbehörde (EPA) das europäische Lysimeterkonzept nicht als Instrument für eine Umweltrisikoprüfung aufgegriffen (THURMAN ET AL., 1998). Die in der Literatur beschriebenen Versuche weisen aber im wesentlichen keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Transportverhalten in Lysimeter und Feld nach (FLÜHLER ET AL., 1996; JENE ET AL., 1996; KUBIAK ET AL., 1988; VERECKEN ET AL., 1995). Unter Beachtung der spezifischen Lysimeterbedingungen sollten die im Lysimeter gewonnenen Beobachtungen auch unter der Feldsituation gültig sein. Ein systematischer Vergleich zwischen Feld-, Lysimeter und Laborskala ist aktuell Gegenstand des im Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5: Radioagronomie durchgeführten FELS-Projektes (PÜTZ ET AL., 1996; 1998b; FÜHR ET AL., 1998a).

Tab. 34: Das Lysimeter als Bindeglied zwischen Labor und Feld - Prozeßanalyse auf unterschiedlichen Skalen und die Berücksichtigung bzw. Analysierbarkeit der einzelnen Systemparameter in den unterschiedlichen Versuchssystemen.







## 6. FAZIT UND AUSBLICK

Die generelle Ursache für das unvermutet frühe Auftreten von Rückstandskonzentrationen in der Bodenlösung oder im Perkolat kurze Zeit nach Applikation eines Pflanzenschutzmittelwirkstoffes ist ein spezifischer bodenimmanenter Transportprozeß in der Art eines **SCHNELLEN MASSENFLUSSES** oder eines **PRÄFERENTIELLEN FLUSSES**. Dieser heterogene Transport, der sich insbesondere in strukturierten Böden findet, kann als der Regelfall für natürliche Böden erwartet werden. Der in vielen Modellkonzepten postulierte reine chromatographische Stofftransport stellt die eigentliche Ausnahmeerscheinung dar. In der Praxis liegen beide Transportphänomene in einer variablen Überlagerung vor, die insbesondere von den klimatischen Bedingungen, speziell der Niederschlagsintensität, den Bodencharakteristika, der initialen Bodenfeuchte und den Eigenschaften der zu untersuchenden chemischen Substanz abhängt. Mikroskalig kann der **SCHNELLE MASSENFLUSSES** mit dem Vorliegen einer bimodalen Porengeometrie erklärt werden. Dieses konnte für die verwendete Parabraunerde gezeigt werden.

Die zur Prozeßanalyse des präferentiellen Flusses durchgeführten Experimente lassen sich in unterschiedliche Klassen einteilen, die für das Verständnis auf den verschiedenen Skalen unterschiedliche Relevanz besitzen:

- Das beschriebene tomographische Verfahren dient zur zerstörungsfreien dreidimensionalen Charakterisierung der mikroskaligen Porenstruktur mit Konnektivität und Porenvernetzung. Es lassen sich theoretische Modellkonzeptionen, wie das bimodale Porenmodell, überprüfen und validieren.
- Die detaillierte Bestimmung der hydraulischen Funktionen und ihrer räumlichen Variabilität ermöglicht zum einen die Charakterisierung der effektiver Materialfunktionen für eine modellmäßige Beschreibung des Stofftransportes im Boden. Des weiteren lassen sich anhand der für einzelne Bodenkerne bestimmten Materialfunktion in Verbindung mit der dreidimensional abgebildeten Porenstruktur theoretische mikroskalige Modellkonzepte weiterentwickeln.
- Realitätsnahe Transportversuche in Bodensäulen und Lysimetern mit ungestörten Bodenkernen dienen der Gewinnung experimenteller Daten, die für eine Umweltrisikoaabschätzung und eine Modellüberprüfung verwendet werden. Insbesondere die Lysimeterversuche liefern umfassende Ergebnisse zum Verbleib der organischen Chemikalien.
- Farbstoffinfiltrationsversuche ermöglichen einen schnellen Nachweis und Charakterisierung präferentieller Fließpfade in Böden unter natürlichen und gezielt eingestellten Fließbedingungen. Insbesondere sind systematische Untersuchungen zur Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen möglich.
- Computereperimente dienen der Überprüfung des im Modellansatz implementierten Prozeßverständnisses und nach ausreichender Modellvalidierung der Prognose potentieller Grundwassergefährdungen.

Nach dem aktuellen Stand der Forschung und unter Berücksichtigung aller Unwägbarkeiten sollte eine Umweltrisikoaabschätzung immer auf Basis geeigneter Experimente erfolgen (Feld, Lysimeter). Prognosen unter Verwendung von Stofftransportmodellen sollten nur ergänzend verwendet werden. Der besondere Vorteil geeignet kalibrierter Simulationsmodelle liegt aber in der flexiblen Übertragung von Ergebnissen aus bekannten Versuchsszenarien auf unbekannte Umweltbedingungen. So können durch Modellrechnungen potentielle Gefährdungspotentiale unter einer großen Bandbreite realistischer und theoretischer Umweltszenarien erfaßt werden.

Belastbare, zuverlässige Prognosen sind nur über solche prozeßorientierten Modellansätze zu erwarten, die eine sinnvolle Implementierung des **PRÄFERENTIELLEN FLUSSES** z.B. nach Art der empirischen Zwei-Porositäten-Modelle beinhalten. Des weiteren sollten auch die komplexen kinetischen Vorgänge der Ad-/Desorption/Bindung und Abbau/Mineralisierung in Modell realitätsnah darstellbar sein. Eine umfassende Modellvalidierung ist in jedem Fall erforderlich und kann dann erfolgen, wenn folgende experimentelle Daten zur Verfügung gestellt werden:

- physikalisch-chemische Basisdaten der Substanz
- Labordaten zu Ad-/Desorption/Bindung und Abbau/Mineralisierung, gemessen am Boden des Ap-Horizontes des im Freilandversuch verwendeten Bodens
- vollständiger Wasserhaushalt des Freilandversuches
- Versickerungsdynamik eines konservativen Wassertracers
- Daten zum Verbleib der reaktiven Umweltchemikalie (Verlagerung und Versickerung)

Die Modellvalidierung erfolgt im ersten Schritt anhand der sich unter den Freilandbedingungen einstellenden Wasserbewegung und des Wasserhaushaltes. Sinnvoll wäre die Verwendung von Daten wägbarer Lysimeter, die experimentell die Aufstellung exakter Wasserbilanzen ermöglichen. Danach sollte die Versickerungskurve eines konservativen Wassertracers (im Regelfall Bromid) vom Modell gut beschrieben werden. Ist eine dieser ersten beiden Prozeßabbildungen mit dem gewählten Modellansatz unter den gegebenen Randbedingungen nicht möglich, so kann auch nicht erwartet werden, daß der Verbleib einer reaktiven Substanz vom Modell richtig prognostiziert wird. Statt dessen muß zuerst die Beschreibung der Bodenhydraulik modifiziert werden. Die im Rahmen der Registrierung von Pflanzenschutzmitteln in der EU durchzuführenden Modellrechnungen erfolgen im wesentlichen ohne Berücksichtigung des Wasserhaushaltes und sind aus diesen Grund in Frage zu stellen. Empfehlenswert wäre eine Überarbeitung der Anwendungsrichtlinien für Simulationsmodelle nach aktuellem Stand der Forschung.

## 7. LITERATUR<sup>\*</sup>

- ACKERMAN, J.L.** & **ELLINGSON, W.A.** (Eds.) (1991): Advanced tomographic imaging methods for the analysis of materials. *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.*, **217**. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania.
- ADERHOLD, D.** & **NORDMEYER, H.** (1993a): Makroporen als Transportpfade für Pflanzenschutzmittel. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **71**, 111-114.
- ADERHOLD, D.** & **NORDMEYER, H.** (1993b): The influence of soil macropores on herbicide leaching. In: *8th EWRS Symp. "Quantitative Approaches in Weed and Herbicide Research and their Practical Application"*, 529-535.
- ADERHOLD, D.** & **NORDMEYER, H.** (1994): Bevorzugte Fließwege von Wasser und Pflanzenschutzmitteln in strukturierten Böden. *Z. Pflanzenkr. Pflanzenschutz, Sonderh. XIV*, 681-691.
- ADERHOLD, D.** & **NORDMEYER, H.** (1995): Leaching of herbicides in soil macropores as a possible reason for groundwater contamination. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62** "Pesticide Movement to Water", 217-222.
- AHUJA, L.R.**; **NANEY, J.W.**; **GREEN, R.E.** & **NIELSEN, D.R.** (1984): Macroporosity to characterize spatial variability of hydraulic conductivity and effects of land management. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 699-702.
- AHUJA, L.R.**; **DECOURSEY, D.G.**; **BARNES, B.B.** & **ROJAS, K.W.** (1993): Characteristics of macropore transport studied with the ARS root zone water quality model. *Trans. ASAE*, **36**, 369-380.
- ANDERSON, S.H.**; **PEYTON, R.L.** & **GANTZER, C.J.** (1990): Evaluation of constructed and natural soil macropores using X-ray computed tomography. *Geoderma*, **46**, 13-29.
- ANDERSON, S.H.** & **HOPMANS, J.W.** (Eds.) (1994): Tomography of Soil-Water-Root Processes. *SSSA Spec. Publ.* **36**, Madison, Wisconsin, USA, 1-148.
- ANDREINI, M.S.** & **STEENHUIS, T.S.** (1990): Preferential paths of flow under conventional and conservation tillage. *Geoderma*, **46**, 85-102.
- ANONYM** (1991): Bodenschutzgesetz (BodSchG) des Landes Baden-Württemberg.
- ANONYM** (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-verordnung - TrinkwV) in der Fassung vom 5. Dezember 1990 und in Änderung vom 1. April 1998. *Bundesgesetzblatt, BGBl Teil 1*.
- ANONYM** (1995): Transport of Organic Pollutants in Unsaturated Soils - An Integrated Approach. OPUS-IA Progress Report 1995 of Monte Verita Workshop 17-23 September 1995, Ascona (Switzerland), ETH Zürich.
- ANONYM** (1998a): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG) in Fassung vom 14. Mai 1998. *Bundesgesetzblatt, BGBl Teil 1*.
- ANONYM** (1998c): Verordnung über Pflanzenschutzmittel und Pflanzenschutzgeräte (Pflanzenschutzmittelverordnung) in Fassung vom 17. August 1998. *Bundesgesetzblatt, BGBl Teil 1*.
- ANONYM** (1998d): Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) vom 17. März 1998. *Bundesgesetzblatt, BGBl Teil 1*.
- ANONYM** (1998): Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch in Änderung vom 19. Januar 1999 (EU-Trinkwasserrichtlinie). *Geltendes Gemeinschaftsrecht. Amtsblatt L 330*.

---

<sup>\*</sup> Die Literaturreferenzen sind in Anlehnung an die „CASSI journal abbreviations“ angegeben.

- ANONYM** (1999): Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln in Änderung vom 28. Januar 1999 (EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie). *Geltendes Gemeinschaftsrecht*, Amtsblatt Nr. L230.
- ARYA, L.M.**; DIEROLF, Th.S.; SOFYAN, A.; WIDJAJA-ADHI, I.P.G. & VAN GENUCHTEN, M.Th. (1998): Field measurement of the saturated hydraulic conductivity of a macroporous soil with unstable subsoil structure. *Soil Sci.*, **163**, 841-852.
- AUERSWALD, K.**; DURLESSER, H. & SPERL, C. (1994): Erfassung der dreidimensionalen Variabilität von Böden mit geophysikalischen Methoden. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **74**, 165-166.
- AZEVEDO, A.S.**; KANWAR, R.S. & HORTON, R. (1998): Effect of cultivation on hydraulic properties of an Iowa soil using tension infiltrometers. *Soil Sci.*, **163**, 22-29.
- AYLMORE, L.A.G.** (1993): Use of computer-assisted tomography in studying water movement around plant roots. *Adv. Agron.*, **49**, 1-54.
- BAL** (1994): Übertragung von Lysimeterergebnissen auf landwirtschaftlich genutzte Flächen und Regionen. *BAL-Ber. 4. Lysimetertagung*, BAL, Gumpenstein, Österreich.
- BANHOLCZER, A.** (1995): Untersuchungen über den Einfluß von Makroporen auf die Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln auf dränierenden Böden anhand von Beregnungsversuchen. *M.S. Thesis Chemie Phillips-Univ. Marburg*, 1-52.
- BANTON, O.** (1993): Field- and laboratory-determined hydraulic conductivities considering anisotropy and core surface area. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 10-15.
- BBA** (1986a): Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden: Abbau, Umwandlung und Metabolismus. *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln*, Teil IV, 4-1, BBA, Braunschweig.
- BBA** (1986b): Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln. *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln*, Teil IV, 4-2, BBA, Braunschweig.
- BBA** (1990): Lysimeteruntersuchungen zur Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in den Untergrund. *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln*, Teil IV, 4-3, BBA, Braunschweig.
- BBA** (1992): 48. Deutsche Pflanzenschutz-Tagung. *Mitteilungen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Paul Parey*, Berlin, 1-283.
- BEAR, J.** (1961): On the tensor form of dispersion in porous media. *J. Geophys. Res.*, **66**, 1185-1197.
- BEAR, J.** (1972): Dynamics of Fluids in Porous Media. Elsevier, New York, 1-764.
- BECK, W.** (1960): Grundlagen der Strömungsmechanik. Bergakademie Freiberg, 1-191.
- BECHER, H.H.** (1985): Mögliche Auswirkungen einer schnellen Wasserbewegung in Böden mit Makroporen auf den Stofftransport. *Z. Dtsch. Geol. Ges.*, **136**, 303-309.
- BEISECKER, R.** & SCHINDLER, U. (1993): Überprüfung der Bedingungen des Verdunstungsverfahrens zur Messung der hydraulischen Leitfähigkeit und Vergleich von gemessenen mit vorhergesagten k-Funktionen des mehrmodalen pF-WG-Modells SHYPPFIT. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **72**, 59-62.
- BERG, F. VAN DEN** & BOESTEN, J.J.T.I. (1998): Pesticide Leaching and Accumulation Model (PESTLA) Version 3.3 - Description and User's Guide. *DLO-Staring Centrum, Wageningen, Tech. Doc.* **43**, 1-150.
- BERGS, W.**; GEIß, H. & POLSTER G. (1986): Klimawerte der meteorologischen Station der Kernforschungsanlage Jülich 1961-1985. *Ber. Kernforschungsanlage Jülich*, Jül Spez **351**, 1-55.
- BERKENHAGEN, J.**; HECKER, J.M. & SCHWARTENGRÄBER, R. (1994): Untersuchungen der Morphologie von Verschlammungen mit Hilfe von Dünnschliffen und Röntgen-Computertomographie-Aufnahmen. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **74**, 77-80.

- BERKENHAGEN, J.H.**; HECKER, J.M. & DIESTEL, H. (1995): Dichtebestimmung in Regenschlagskrusten mit Hilfe der Röntgen-Computertomographie. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **76** (1), 83-86.
- BEVEN, K.** & GERMANN, P. (1980): The role of macropores in the hydrology of field soil. *Institute of Hydrology*, **69**, 1-45.
- BEVEN, K.** (1981): Comment on Luxmoores "Micro-, meso-, and macroporosity of soil". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 1245.
- BEVEN, K.** & GERMANN, P. (1981): Water flow in soil macropores. II. A combined flow model. *J. Soil Sci.*, **32**, 15-29.
- BEVEN, K.** & GERMANN, P. (1982): Macropores and water flow in soils. *Water Resour. Res.*, **18**, 1311-1325.
- BEVEN, K.**; GISH, T.J. & SHIRMOHAMMADI, A. (1991): Modeling preferential flow: an uncertain future? In: *Preferential Flow. Proc. Natl. ASAE Symp., Michigan, USA*, 1-11.
- BEVEN, K.J.** (1993): Estimating transport parameters at the grid scale: on the value of a single measurement. *J. Hydrol.*, **143** (1/2), 109-123.
- BILD DER WISSENSCHAFT** (1996): Wege aus der Ernährungs-Krise - Neues Brot für die Welt. *Sonderausgabe Bild der Wiss. plus*, **7**, 1-43.
- BLOEMEN, G.W.** (1980): Calculation of hydraulic conductivities of soil from texture and organic matter content. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, **143**, 581-605.
- BLUME, H.-P.**; FELIX-HENNINGSSEN, P.; FISCHER, W.R.; FREDE, H.G.; HORN, R. & STAHR, K. (Eds.) (1996): Handbuch der Bodenkunde (Losebl.-Ausg.). Ecomed, Landsberg, 1-486.
- BOGENSCHÜTZ, G.**; LOYALL, U. & SCHÄFER, J. (1990): Anorganische Ionanalytik mit der Ionenchromatographie. *LaborPraxis*, **14**, 2-6.
- BOHNE, K.** (1993): Zur Darstellung der Makroporenwirkung in der Funktion der hydraulischen Leitfähigkeit nach VAN GENUCHTEN. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **72**, 67-70.
- BOLL, J.**; STEENHUIS, T.S. & SELKER, J.S. (1992): Fiberglass wicks for sampling of water and solutes in the vadose zone. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56** (3), 701-707.
- BOLL, J.**; RIJN, R.P.G. VAN; WEILER, K.W.; EWEN, J.A.; DALIPARTHY, J.; HERBERT, S.J. & STEENHUIS, T.S. (1996): Using ground-penetrating radar to detect layers in a sandy field soil. *Geoderma*, **70**, 117-132.
- BOLT, G.H.** (1976): Soil physics terminology. *Bull. Int. Soc. of Soil Sci.*, **49**, 26-36.
- BORAH, M.J.** & KALTA, P.K. (1999): Development and evaluation of a macropore flow component for LEACHM. *Trans. ASAE*, **42** (1), 65-78.
- BOUMA, J.** (1981a): Comment on Luxmoores "Micro-, meso-, and macroporosity of soil". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 1244-1245.
- BOUMA, J.** (1981b): Soil morphology and preferential flow along macropores. *Agric. Water Manage.*, **3**, 235-250.
- BOUMA, J.** (1990): Using morphometric expressions for macropores to improve soil physical analyses of field soil. *Geoderma*, **46**, 3-11.
- BOWMAN, B.T.** (1991): Use of field lysimeters for comparison of mobility and persistence of granular and EC formulations of the soil insecticide isazofos. *Environ. Toxicol. and Chem.*, **10**, 873-879.
- BOWMAN, B.T.** (1992): Mobility and persistence of isazofos in granular and microencapsulated formulations in two soils, using field lysimeters. *Pestic. Sci.*, **36**, 181-188.
- BOWMAN, B.T.**; BRUNKE, R.R.; REYNOLDS, W.D. & WALL, G.J. (1994): Rainfall simulator-grid lysimeter system for solute transport studies using large, intact soil blocks. *J. Environ. Qual.*, **23**, 815-822.
- BOWMAN, R.S.** (1984a): Evaluation of some new tracers for soil water studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48** (5), 987-993.

- BOWMAN, R.S.** (1984b): Analysis of soil extracts for inorganic and organic tracer anions via High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr.*, **285**, 467-477.
- BOWMAN, R.S.** & **GIBBENS, J.F.** (1992): Difluorobenzoates as nonreactive tracers in soil and ground water. *Ground Water*, **30** (1), 8-14.
- BOWMAN, R.S.**; **SCHROEDER, J.**; **BULUSU, R.**; **REMMENGA, M.** & **HEIGHTMAN, R.** (1997): Plant toxicity and plant uptake of fluorobenzoate and bromide water tracer. *J. Environ. Qual.*, **26**, 1292-1299.
- BRAKENSIEK, D.L.**; **RAWLS, W.J.**; **LOGSDON, S.D.** & **EDWARDS, W.M.** (1992): Fractal description of macroporosity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1721-1723.
- BRANDSMA, R.T.**; **FULLEN, M.A.**; **HOCKING, T.J.** & **ALLEN, J.R.** (1999): An X-ray scanning technique to determine soil macroporosity by chemical mapping. *Soil Tillage Res.*, **50**, 95-99.
- BRANDYK, T.**; **ROMANOWICZ, R.** & **SKAPSKI, K.** (1989): Determination of the exponential unsaturated hydraulic conductivity function by parameter identification. *J. Soil Sci.*, **40**, 261-267.
- BREUER, H.** (1990): dtv-Atlas zur Physik, Band 1, 2. Auflage. DTV, München, 1-205.
- BROOKS, R.H.** & **COREY, A.T.** (1966): Properties of porous media affecting fluid flow. *J. Irrig. Drainage Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng. (IR2)*, **92**, 61-88.
- BROWN, C.D.**; **ROSE, D.A.**; **SYERS, J.K.** & **HODGKINSON, R.A.** (1995): Effects of preferential flow upon the movement of pesticides and a conservative tracer from a heavy clay soil. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62 "Pesticide Movement to Water"**, 93-98.
- BRUMHARD, B.** (1991): Lysimeterversuche zum Langzeitverhalten der Herbizide Metamitron (GOLTIX®) und Methabenzthiazuron (TRIBUNIL®) in einer Parabraunerde mit besonderer Berücksichtigung der Transport- und Verlagerungsprozesse unter Einbeziehung von Detailuntersuchungen. *Ph.D. Thesis Univ. Bonn*. In: *Ber. Forschungszentrum Jülich*, **Jül-2465**, 1-235.
- BRUMHARD, B.**; **SNEL, M.**; **BALLOCH, R.** & **FÜHR, F.** (1992): Clopyralid: Neue Erkenntnisse zum Abbau und Versickerungsverhalten - Ergebnisse von Lysimeterstudien in Deutschland. *Z. Pflanzensch. Pflanzenschutz*, **13**, 449-457.
- BUCKINGHAM, E.** (1907): Studies on the Movement of Soil Moisture. *U.S. Depart. Agric., Bur. Soils - Bull.* **38**, Washington, DC.
- BUELL, U.** (1993): Die Rolle der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) in der klinisch-pathophysiologischen Funktionsdiagnostik. *RWTH-Themen - Technik in der Medizin* (1), 50-56.
- BURAUER, P.**; **HÜCKER, K.**; **DUST, M.**; **REINKEN, G.** & **FÜHR, F.** (1995): The fate of [benzene-U-<sup>14</sup>C]-benazolin-ethyl in a lysimeter study supported by detailed laboratory experiments and model calculations. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62 "Pesticide Movement to Water"**, 211-216.
- BÜRGISSER, C.S.**; **CERNIK, M.**; **BORKOVEC, M.** & **STICHER, H.** (1993): Determination of nonlinear adsorption isotherms from column experiments: an alternative to batch studies. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 943-948.
- BUTTS, M.B.** & **JENSEN, K.H.** (1996): Effective parameters for multiphase flow in layered soils. *J. Hydrol.*, **183** (1/2), 101-116.
- CALDWELL, M.M.** & **RICHARDS, J.H.** (1989): Hydraulic lift: water efflux from upper roots improves effectiveness of water uptake by deep roots. *Oecologia*, **79**, 1-5.
- CAMERON, K.C.**; **SMITH, N.P.**; **MCLAY, C.D.A.**; **FRASER, P.M.**; **MCPHERSON, R.J.**; **HARRISON, D.F.** & **HARBOTTLE, P.** (1992): Lysimeters without edge flow. An improved design and sampling procedure. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56** (5), 1625-1628.
- CAMPBELL, G.** (1974): A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. *Soil Sci.*, **117**, 311-314.

- CARSEL, R.F.;** IMHOFF, J.C.; HUMMEL, P.R.; CHEPLICK, J.M. & DONIGIAN, JR. A.S. (1998): PRZM-3, A Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and unsaturated Soil Zones: Users Manual for Release 3.0. National Exposure Research Lab., U.S. EPA, Athens, GA 30605-2720.
- CELIA, M.A.;** BOULOUTAS, E.T. & ZARBA, R.L. (1990): A general mass-conservative numerical solution for unsaturated flow equations. *Water Resour. Res.*, **26**, 1483-1496.
- CHEN, C. & WAGENET, R.J.** (1992): Simulation of water and chemicals in macropore soils. 1. Representation of the equivalent macropore influence and its effect on soilwater flow. *J. Hydrol.*, **130**, 105-126.
- CHEN, C. & WAGENET, R.J.** (1992): Simulation of water and chemicals in macropore soils. 2. Application of Linear Filter Theory. *J. Hydrol.*, **130**, 127-149.
- CHEN, C.;** THOMAS, D.M.; GREEN, R.E. & WAGENET, R.J. (1993): Two-domain estimation of hydraulic properties in macropore soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 680-686.
- CHIANG, S.C.;** RADCLIFFE, D.E. & MILLER, W.P. (1993): Hydraulic properties of surface seals in Georgia soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1418-1426.
- COATS, K.H. & SMITH, B.D.** (1964): Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Pet. Eng. J.*, **9**, 282-283.
- COLOUR INDEX** (1971): Colour Index, Vol.4 „Chemical constitutions, intermediate compounds“, 3<sup>rd</sup> edn. The Society of Dyers and Colourists, London, 4001-4890.
- COOPER, T.G.** (1981): Biochemische Arbeitsmethoden. 4. Auflage. De Gruyter, Berlin, 1-415.
- COREY, J.C.** (1968): Evaluation of dyes for tracing water movement in acid soils. *Soil Sci.*, **106**, 182-187.
- CORMACK, A.M.** (1963): Representation of a function by its line integrals, with some radiological applications. *J. Appl. Phys.*, **34**, 2722-2726.
- CRANK, J.** (1979): The Mathematics of Diffusion, 2<sup>nd</sup> edn. Clarendon Press, Oxford, 1-414.
- CRESTANA, S.;** MASCARENHAS, S. & POZZI-MUCELLI, R.S. (1985): Static and dynamic three-dimensional studies of water in soil using computed tomographic scanning. *Soil Sci.*, **140** (5), 326-332.
- CRESTANA, S.;** CESAREO, R.; MASCARENHAS, S. (1986): Using computed tomography miniscanner in soil science. *Soil Sci.*, **142**, 326-332.
- CZAPAR, G.F.;** HORTON, R. & FAWCETT, R.S. (1992): Herbicide and tracer movement in soil columns containing an artificial macropore. *J. Environ. Qual.*, **21**, 110-115.
- DARCY, H.P.G.** (1856): Les Fontaines de la Ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau, etc. Dalmont, Paris, 1-647.
- DE ROOIJ, G.H. & DE VRIES, P.** (1996): Solute leaching in a sandy soil with a water-repellent surface layer: A simulation. *Geoderma*, **70**, 253-263.
- DEICHNER, K.** (1995): Agrarchemie: Standort Deutschland aus Sicht der Industrie. *Nachr. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes*, **47**, 62-68.
- D'HOLLANDER, E.H.** (1979): Estimation of the pore size distribution from the moisture characteristic. *Water Resour. Res.*, **15**, 719-726.
- DEKKER, L.W. & RITSEMA, C.J.** (1996): Uneven moisture patterns in water repellent soils. *Geoderma*, **70**, 87-99.
- DEMUTH, N. & HILTPOLD, A.** (1993): "Preferential flow". Eine Übersicht über den heutigen Kenntnisstand. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, **156**, 479-484.
- DEMUTH, N.;** LORIERI, D. & MENZEL, L. (1993): Zur Dynamik der Sickerwasserbewegung in einem Lysimeter. Ergebnisse eines Tracerversuches. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **71**, 119-122.
- DFG** (1991): Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Methodensammlung der Arbeitsgruppe "Analytik" der Senatskommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel der DFG, 11. Lieferung 1991, VCH, Weinheim, Kapitel XI-A.

- DFG** (1994a): Ökotoxikologie von Pflanzenschutzmittel. Sachstandsber. DFG, Arbeitsgruppe "Okotoxikologie" der Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft, VCH, Weinheim, 1-414.
- DFG** (1994b): Integrierte Pflanzenproduktion II. Forschungsber. DFG, VCH, Weinheim, 1-296.
- DIESTEL, H.** (1993): Saturated Flow and Soil Structure: A Review of the Subject and Laboratory Experiments on the Basic Relationships. Springer, Berlin, 1-235.
- DIN 32645** (1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholungsbedingungen.
- DIN 38405 D1** (1985): Bestimmung der Chlorid-Ionen.
- DIN 38405 D19** (1988): Bestimmung der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Phosphat (ortho-), Bromid, Nitrat und Sulfat in wenig belasteten Wässern mit der Ionenchromatographie.
- DIPIETRO, L. & LAFOLIE, F.** (1991): Water-flow characterization and test of a kinematic-wave model for macropore flow in a highly contrasted and irregular double-porosity medium. *J. Soil Sci.*, **42**, 551-563.
- DURNER, W.** (1991): Vorhersage der hydraulischen Leitfähigkeit strukturierter Böden. *Ph.D. Thesis Univ. Bayreuth*. In: *Bayreuther Bodenkd. Ber.*, **20**, 1-180.
- DURNER, W.** (1994): Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure. *Water Resour. Res.*, **30**, 211-223.
- DURNER, W. & FLÜHLER, H.** (1996): Multi-domain model for pore-size dependent transport of solutes in soils. *Geoderma*, **70**, 281-297.
- DUYNISVELD, W.H.M.** (1983): Entwicklung von Simulationsmodellen für den Transport von gelösten Stoffen in wasserungesättigten Böden und Lockersedimenten. Forschungsber. 102 02 303, UBA, Berlin, Texte **17/83**.
- DUST, M.** (1995): Vergleich von Resultaten eines zweijährigen Lysimeterexperimentes zu Abbau und Transport von Clopyralid im Boden mit Ergebnissen der Simulationsrechnungen von WAVE und PELMO. *Ph.D. Thesis Univ. Bonn*, 1-154.
- ECHING, S.O. & HOPMANS, J.W.** (1993): Optimization of hydraulic functions from transient outflow and soil water pressure data. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1167-1175.
- ECKELT, T. & RICHTER, J.** (1996): Bestimmung der Variabilität der hydraulischen Funktionen im Feldmaßstab. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **80**, 341-344.
- ECPA** (1993): The regulatory use of lysimeter studies and computer modeling for the evaluation of pesticide mobility in soil. *ECPA Tech. Monogr.* **16**. European Crop Protection Association, Bruxelles, 1-24.
- EDWARDS, W.M.; NORTON, L.D. & REDMOND, C.E.** (1988): Characterizing macropores that affect infiltration into nontilled soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 483-487.
- EDWARDS, W.M.; SHIPITALO, M.J.; DCK, W.A. & QWENS, L.B.** (1992): Rainfall intensity affects transport of water and chemicals through macropores in no-till soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 52-58.
- EDWARDS, W.M.; SHIPITALO, M.J. & QWENS, L.B.** (1993): Gas, water and solute transport in soil containing macropores. A review of methodology. *Geoderma*, **57**, 31-49.
- EHLERS, W.** (1996): Wasser in Boden und Pflanze. Dynamik des Wasserhaushalts als Grundlage von Pflanzenwachstum und Ertrag. Ulmer, Stuttgart, 1-272.
- ELA, S.D.; GUPTA, S.C. & RAWLS, W.J.** (1992): Macropore and surface seal interactions affecting water infiltration into soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 714-721.
- EL-KADI, A.I. & LING, G.** (1993): The courant and pecllet number criteria for the numerical solution of the richards equation. *Water Resour. Res.*, **29**, 3485-3494.
- ENGELHARDT, W.** (1960): Der Porenraum der Sedimente. Springer, Berlin, 1-207.
- EVERTS, C.J. & KANWAR, R.S.** (1990): Estimating preferential flow to a subsurface drain with tracers. *Trans. ASAE*, **33**, 423-428.



- EVERTS, C.J. & KANWAR, R.S.** (1992): Interpreting tension-infiltrometer data for quantifying soil macropores: some practical considerations. *Trans. ASAE*, **36**, 423-428.
- EWING, R.P. & HORTON, R.** (1999): Discriminating dyes in soil with color image analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 18-24.
- FAO** (1982): Lysimeters (Ed. A.Aboukhaled). *FAO Irrig. Drainage Pap.* **39**, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 1-68.
- FAO** (1997): FAOSTAT Statistic Database. *Internet Home Page*. <http://apps.fao.org/default.asp>.
- FAO-UNESCO** (1974): Map of the World, Vol. 1, Legend. Paris.
- FDA** (1993): Code of federal regulations 21. Part 1 to 99. Food Development Administration, USA.
- FELDKAMP, L.A.; DAVIS, L.C. & KRESS, J.W.** (1984): Practical cone-beam algorithm. *J. Opt. Soc. Am.*, **1A**, 612-619.
- FERENCZ, G.** (1995): Methodische Untersuchungen zur Ermittlung der hydraulischen Eigenschaften ungesättigter Böden. *Ph.D. Thesis Univ. Rostock*, 1-142.
- FICK, A.** (1855): Über Diffusion. *Poggendorff's Ann. Phys.*, **94**, 59-86.
- FLÜHLER, H.; GERMANN, P.; RICHARD, F. & LEUENBERGER, J.** (1976): Bestimmung von hydraulischen Parametern für die Wasserhaushaltsuntersuchungen im natürlich gelagerten Boden. Ein Vergleich von Feld- und Laboratoriumsmethoden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, **139**, 329-342.
- FLÜHLER, H.; FERLIN, P.; SELIM, H.M. & SCHULIN, R.** (1985): Transport von Fluorid, Bromid und Chlorid in Bodensäulen und in einem natürlich gelagerten Boden. *Z. Dtsch. Geol. Ges.*, **136**, 375-383.
- FLÜHLER, H.** (1995): Persönliche Mitteilung (Analyse der Fließmuster in wasserungesättigten Böden: Ein Beitrag zum Verständnis des Transportes von Pestiziden im Boden. *Vortrag am 14.03.95 im Umweltseminar Forschungszentrum Jülich, Institut für Radioagronomie.*)
- FLÜHLER, H.; DURNER, W. & FLURY, M.** (1996): Lateral solute mixing processes - a key for understanding field-scale transport of water and solutes. *Geoderma*, **70**, 165-183.
- FLURY, M.** (1993): Transport of Bromide and Chloride in a Sandy and a Loamy Field Soil. *Ph.D. Thesis ETH Zürich, Switzerland*, 1-135.
- FLURY, M. & PAPRITZ, A.** (1993): Bromide in the natural environment: occurrence and toxicity. *J. Environ. Qual.*, **22**, 747-758.
- FLURY, M.; LEUENBERGER, J.; STUDER, B.; FLÜHLER, H.; JURY, W.A. & ROTH, K.** (1994): Pesticide Transport Through Unsaturated Field Soils: Preferential Flow. *Res. Rep. CIBA Ltd* (available on request from ITO-ETH Zuerich, Soil Physics), Basel, Switzerland, 1-293.
- FLURY, M. & FLÜHLER, H.** (1995): Tracer characteristics of Brilliant Blue. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 22-27.
- FLURY, M.; LEUENBERGER, J., STUDER, B. & FLÜHLER, H.** (1995): Transport of anions and herbicides in a loamy and sandy field soil. *Water Resour. Res.*, **31**, 823-835.
- FLURY, M.** (1996): Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. *J. Environ. Qual.*, **25**, 25-45.
- FOCUS** (1996): Soil persistence models and EU registration. Final report of the work of the Soil Modelling Work group of FOCUS. Erstellt im der FOCUS Projektarbeit zur Weiterentwicklung der EU-Registrierungsmodelle (erhältlich über die europäische Kommission).
- FOCUS** (1999): Persönliche Mitteilung von Waterborne, Env. Sci., USA über die Modellverbesserung von PRZM im Rahmen der FOCUS Projektarbeit zur Weiterentwicklung der EU-Registrierungsmodelle.
- FÖRSTEL, H.; HÜTZEN, H. & HOUBE, J.** (1993): Influence of environmental parameters on the fractionation of oxygen isotopes in the local ecosystem. In: *Proc. Soil Soc. Am. IAEA Symp. "Applications of Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere"*, Vienna 1993, 79-94.

- FÖRSTEL, H. (1996): Hydrogen and oxygen isotopes in soil water: use of  $^{18}\text{O}$  and D in soil water to study the soil-plant-water system. *Mass Spectrometry of Soils / ed. by T.W. Boutton and S.-I. Yamasaki*. Marcel Dekker, New York, 285-309.
- FOURIER, J.B.J. (1822): *Théorie Analytique de la Chaleur* (Ed. M. Fourier). Didot, Paris, 1-639.
- FOURIER, M. (1884): *Analytische Theorie der Wärme*. Dt. Ausg. / von B. Weinstein. Springer, Berlin, 1-476.
- FREHSE, H. & THIER, H.P. (1991): Die Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze bei Rückstandsanalysen nach dem neuen DFG-Konzept. *GIT Fachz. Lab.* (4), 285-291.
- FREUNDLICH, H. (1926): *Colloid and Capillary Chemistry*. Translated from the third German edition by H.S. Hatfield. Methuen, London, 1-883.
- FÜHR, F.; STEFFENS, W.; MITTELSTAEDT, W. & BRUMHARD, B. (1989a): Pflanzenschutzmittel: Gift in Boden und Grundwasser?. In: *Jahresber. 1989 Forschungszentrum Jülich*, 1-15.
- FÜHR, F. ET AL. (1989b): Mobilität von Pflanzenschutzmitteln in Böden. Workshop am 12./13. Januar 1989 in der KFA-Jülich. *Ber. Kernforschungsanlage Jülich*.
- FÜHR, F. (1990): Der Boden - Die große Senke für Pflanzenschutzmittel. *Zuckerrübe*, **39**, 186-189.
- FÜHR, F.; STEFFENS, W.; MITTELSTAEDT, W. & BRUMHARD, B. (1991): Lysimeter experiments with  $^{14}\text{C}$ -labelled pesticides - an agroecosystem approach. In: *Pestic. Chem. (Ed. Frehse)*, 37-48.
- FÜHR, F. & HANCE, R.J. (Eds.) (1992): Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.*, **53**, Farnham, Surrey, 1-192.
- FÜHR, F.; BURAUER, P.; DUST, M.; MITTELSTAEDT, W.; PÜTZ, T.; REINKEN, G. & STORK, A. (1998a): The lysimeter concept. In: *The Lysimeter Concept: Environmental Behavior of Pesticides (Eds. Führ et al.)*. ACS Symp. Ser., **699**, 1-28.
- FÜHR, F.; HANCE, R.J.; PLIMMER, J.R. & NELSON, J.O. (1998b): The Lysimeter Concept: Environmental Behavior of Pesticides. ACS Symp. Ser., **699**, 1-284.
- FUHRMANN, G. (1993): Entwicklung eines Mikrotomographiesystems als Zusatz für Rasterelektronenmikroskope. *Ph.D. Thesis RWTH Aachen*. In: *Ber. Forschungszentrum Jülich*, **2718**, 1-119.
- GARDNER, W.H. & HSIEH J.C. (1956): Water velocity in unsaturated porous materials. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **20**, 157.
- GARDNER, W.R. (1958): Some steady state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table. *Soil Sci.*, **85**, 228-232.
- GERKE, H.H. & VAN GENUCHTEN, M.T. (1993): A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resour. Res.*, **29**, 305-319.
- GERKE, H.H. & VOGEL, T. (1994): Zweidimensionale Modellierung von Wasserbewegung und Stofftransport in heterogenen Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **74**, 261-264.
- GERMANN, P. & BEVEN, K. (1981a): Water flow in soil macropores. I. An experimental approach. *J. Soil Sci.*, **32**, 1-13.
- GERMANN, P. & BEVEN, K. (1981b): Water flow in soil macropores. III. A statistical approach. *J. Soil Sci.*, **32**, 31-39.
- GERMANN, P.F.; EDWARDS, W.M. & QWENS, L.B. (1984): Profiles of bromide and increased soil moisture after infiltration into soils with macropores. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 237-244.
- GERMANN, P.F. & BEVEN, K. (1985): Kinematic wave approximation to infiltration into soils with sorbing macropores. *Water Resour. Res.*, **21**, 990-996.
- GERMANN, P.F. & BEVEN, K. (1986): A distribution function approach to water flow in soil macropores based on kinematic wave theory. *J. Hydrol.*, **83** (1/2), 173-183.
- GERMANN, P.F. (1990): Preferential flow and the generation of runoff. 1. Boundary layer flow theory. *Water Resour. Res.*, **26**, 3055-3063.

- GHIROSE, W.C.** & **WILSON, J.T.** (1988): *Adv. Appl. Microbiol.*, **33**, 107-172.
- GHODRATI, M.** & **JURY, W.A.** (1992): A field-study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil. *J. Contamin. Hydrol.*, **11**, 101-125.
- GIBSON, J.A.B.** (1980): Modern techniques for measuring the quenching correction in a liquid scintillator counter: a critical review. In: *Liquid Scintillation Counting: Recent Applications and Development. Volume 1 (Eds. Peng C.T. et al.)*, Academic Press, New York, 153-172.
- GISH, T.J.** & **SHIRMOHAMMADI** (1991): Preferential Flow. In: *Proc. Soil Soc. Am. and Natl. ASAE Symp., Michigan, USA.*, 1-407.
- GISI, U.** (1990): Bodenökologie. Thieme, Stuttgart, 1-304.
- GLASS, R.J.** & **NICHOLL, M.J.** (1996): Physics of gravity fingering of immiscible fluids within porous media: An overview of current understanding and selected complicating factors. *Geoderma*, **70**, 133-163.
- GLASS, R.J.** & **YARRINGTON, L.** (1996): Simulation of gravity fingering in porous media using a modified invasion percolation model. *Geoderma*, **70**, 231-252.
- GÖBEL, B.**; **MICHAELSEN, J.**; **DANCKWARDT, E.**; **HAGREY, S.A.**; **MEYER, C.**; **PETZOLD, G.**; **STOLTE, C.** & **THIERBACH, R.** (1993): Geophysikalische Methoden zur Erfassung von Wasserverteilungen und Wassertransportvorgängen in Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **72**, 111-114.
- GOTTESBÜREN, B.**; **PRINTZ, H.**; **PÜTZ, T.**; **MITTELSTAEDT, W.** & **FÜHR, F.** (1993): Simulation of the water balance and the behaviour of methabenzthiazuron in lysimeters and a field trial with two simulation models. In: *Proc. IX Symp. Pesticide Chemistry, Piacenza, Italy*, 193-202.
- GREVERS, M.C.J.**; **DE JONG, E.** & **ARNAUD, R.J.S.T.** (1989): The characterization of soil macroporosity with CT scanning. *Can. J. Soil Sci.*, **69**, 629-637.
- GROLIMUND, D.**; **BORKOVEC, M.**; **FEDERER, P.** & **STICHER, H.** (1995): Messung von Sorptionsisothermen mit Hilfe von Durchfluß-Batchreaktionen. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **76** (1), 273-276.
- HAINSWORTH, J.M.** & **AYLMORE, L.A.G.** (1983): The use of computer-assisted tomography to determine spatial distribution of soil water content. *Austr. J. Soil Res.*, **21**, 435-443.
- HAINSWORTH, J.M.** & **AYLMORE, L.A.G.** (1986): Water extraction by single plant roots. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 841-848.
- HAINSWORTH, J.M.** & **AYLMORE, L.A.G.** (1988): Application of computer assisted tomography (CAT) to gamma attenuation Measurement of soil water content. *Austr. J. Soil Res.*, **26**, 105-110.
- HALLING, H.** (1993): Tomographie: Eine interdisziplinäre Technik. In: *Jahresber. 1992/93 Forschungszentrum Jülich*, 57-63.
- HANOR, J.S.** (1993): Effective hydraulic conductivity of fractured clay beds at a hazardous landfill, Louisiana Gulf coast. *Water Resour. Res.*, **29**, 3691-3698.
- HARTGE, K.H.** & **HORN, R.** (1989): Die Physikalische Untersuchung von Böden. 2. Auflage. Enke, Stuttgart, 1-175.
- HARTGE, K.H.** & **HORN, R.** (1991): Einführung in die Bodenphysik. 2. Auflage. Enke, Stuttgart, 1-303.
- HARTGE, K.H.** & **STEWART, B.A.** (Eds.) (1995): Soil Structure its Development and Funktion. CRC Press, Boca Raton, 1-424.
- HARVEY, J.W.** (1993): Measurement of variation in soil solute tracer concentration across a range of effective pore sizes. *Water Resour. Res.*, **29**, 1831-1837.
- HARVEY, R.W.**; **KINNER, N.E.**; **MACDONALD, D.**; **METGE, D.W.** & **BUNN, A.** (1993): Role of physical heterogeneity in the interpretation of small-scale laboratory and field observation of bacteria, microbial-sized microsphere, and bromide transport through aquifer sediments. *Water Resour. Res.*, **29**, 2713-2721.

- HASSANIZADEH, M.** & GRAY, W.G. (1979a): General conservation equations for multi-phase systems: 1. averaging procedure. *Adv. Water Res.*, **2**, 131-144.
- HASSANIZADEH, M.** & GRAY, W.G. (1979b): General conservation equations for multi-phase systems: 2. Mass, momenta energy and entropy equations. *Adv. Water Res.*, **2**, 191-203.
- HASSANIZADEH, M.** & GRAY, W.G. (1980): General conservation equations for multi-phase systems: 3. Constitutive theory for porous media flow. *Adv. Water Res.*, **3**, 25-40.
- HATANO, R.** & SAKUMA, T. (1991): A plate model for solute transport through aggregated soil columns. II. Experimental results and application of the model. *Geoderma*, **50**, 25-36.
- HAUDE, W.** (1954): Zur praktischen Bestimmung der aktuellen und potentiellen Evaporation und Evapotranspiration. *Mitt.Dtsch. Wetterdienstes*, Bad Kissingen, **8**, 3-22.
- HAUDE, W.** (1955): Zur Bestimmung der Verdunstung auf möglichst einfache Weise. *Mitt.Dtsch. Wetterdienstes*, **2**, 3-24.
- HEEMSTRA, R.J.;** WATKINS, J.W. & ARMSTRONG, F.E. (1961): Laboratory evaluation of nine water tracers. *Nucleonics*, **19**, 92-96.
- HEIJS, A.W.J.;** RITSEMA, C.J. & DEKKER, L.W. (1996): Three-dimensional visualization of preferential flow patterns in two soils. *Geoderma*, **70**, 101-116.
- HEITMANN-WEBER, B.** (1992): Untersuchungen zu Abbau, Bindung und Verlagerung von Atrazin und Desethyl-Atrazin in einer Pseudogley-Braunerde im Vergleich zu einer Parabraunerde. Labor- und Lysimeterversuche nach praxisgerechter Applikation zu Mais. *Ph.D. Thesis Univ. Bonn*. In: *Ber. Forschungszentrum Jülich*, **Jül-2683**, 1-139.
- HENDRICKS, J.M.H.** & YAO, T.M. (1996): Prediction of wetting front stability in dry field soils using soil and precipitation data. *Geoderma*, **70**, 265-280.
- HERZOG, H.** & FEINENDEGEN, L.E. (1989): Anwendungen der Positronen-Emissions-Tomographie. In: *Jahresber. 1988/89 Kernforschungsanlage Jülich*, 32-41.
- HILLEL, D.** (1971): *Soil and Water. Physical Principles and Processes*. Academic Press, New York, 1-288.
- HILLEL, D.** (1980): *Applications of Soil Physics*. Academic Press, New York, 1-385.
- HILLEL, D.** (1990): *Fundamentals of Soil Physics*. Academic Press, New York, 1-413.
- HOLDEN, N.M.;** SCHOLEFIELD, D.; WILLIAMS, A.G. & DOWD, J.F. (1995): The simultaneous use of three common hydrological tracers for fine spatial and temporal resolution investigation of preferential flow in a large soil block. In: *Tracer Technologies for Hydrological Systems - Proc. of a Boulder Symp., July 1995 - IAHS Publ.*, **229**, 77-86.
- HOLLENBECK, K.J.** & JENSEN, K.H. (1998a): Maximum-likelihood estimation of unsaturated hydraulic parameters. *J. Hydrol.*, **210** (1/4), 192-205.
- HOLLENBECK, K.J.** & JENSEN, K.H. (1998b): Experimental evidence of randomness and nonuniqueness in unsaturated outflow experiments designed for hydraulic parameter estimation. *Water Resour. Res.*, **34** (4), 595-602.
- HOLLIS J.M.** & WOODS S.M. (1989): The Measurement and Estimation of Saturated Soil Hydraulic Conductivity. *SSLRC Rep. Cranfield Univ., England*, 1-25.
- HOLZBECHER, E.** (1996): *Modellierung dynamischer Prozesse in der Hydrologie: Grundwasser und ungesättigte Zone - Eine Einführung*. Springer, Berlin, 1-211.
- HOPMANS, J.W.;** VOGEL, T. & KOBLIK, P.D. (1992): X-ray tomography of soil water distribution in one-step outflow experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 355-362.
- HORNBERGER G.M.;** BEVEN K.J. & GERMAN P.F. (1990): Inferences about solute transport in macroporous forest soils from time series models. *Geoderma*, **46**, 249-262.

- HORNUNG, U.** & MESSING, W. (1984): Poröse Medien - Methoden und Simulation. *Beitäge zur Hydrologie*, Sonderh. 4, Kirchzarten, 1-160.
- HORNUNG, U.** (ED.) (1997): Homogenization and Porous Media. Springer, New York, 1-279.
- HURLE, K.** (1982): Untersuchungen zum Abbau von Herbiziden in Böden (Acta Phytomedica; 8). Paul Parey, Hamburg, 1-120.
- HUSSEN, A.A.** & WARRICK, A.W. (1993): Alternative analyses of hydraulic data from disk tension infiltrometers. *Water Resour. Res.*, **29**, 4103-4108.
- HUTSON, J.L.** & WAGENET, R.J. (1992): LEACHM - Leaching Estimation And Chemistry Model - Version 3. *Depart. Soil, Crop and Atmos. Sci. Res. Ser.*, **92-3**, Cornell Univ., Ithaca, New York, 1-122.
- HUTSON, J.L.** & WAGENET, R.J. (1995): Multi-region water flow and chemical transport in heterogeneous soils: Theory and applications. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62** "Pesticide Movement to Water", 171-180.
- HUWE, B.** (1987): Transportprozess in Flußsedimenten nach Ablagerung in Monodeponien: Experimentelle und modellanalytische Untersuchungen. *Ph.D. Thesis Univ. Hohenheim, Germany*, 1-249.
- IVA** (1990): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische und toxikologische Daten. Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt, 1-478.
- IVA** (1995): IVA Jahresbericht 1994/95. Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt, 1-40.
- IVA** (1996): kodex - Industrieverband Agrar. Gesetze und Verordnungen - Pflanzenschutz und Düngung. Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt, 1-605.
- JACOBSEN, O.H.**; LEU, F.J. & VAN GENUCHTEN, M.T. (1992): Parameter determination for chloride and tritium transport in undisturbed lysimeters during steady flow. *Nordic Hydrol.*, **23**, 89-104.
- JAESCHKE, P.** & SCHEIBKE, R. (1993): Bestimmung hydraulischer Parameter an einem Bodenprofil. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **72**, 139-142.
- JAMES, R.V.** & RUBIN, J. (1986): Transport of chloride ion in a water-unsaturated soil exhibiting anion exclusion. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 1142-1149.
- JARVIS, N.** (1991): MACRO - A Model of Water Movement and Solute Transport in Macroporous Soils. Report Depart. Soil Sci., Univ. Agric. Sci., Uppsala, Sweden, Rep. **9**, 1-58.
- JARVIS, N.** (1994): The MACRO Model (Version 3.1): Technical Description and Sample Simulations. Depart. Soil Sci., Univ. Agric. Sci., Uppsala, Sweden, Rep. **19**, 1-51.
- JARVIS, N.J.**; LARSSON, M.; FOGG, P. & CARTER, A.D. (1995): Validation of the dual-porosity model "Macro" for assessing pesticide fate and mobility in soils. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62** "Pesticide Movement to Water", 161-170.
- JENE, B.**; FENT, G. & KUBIAK, R. (1996): Comparison of lysimeters to the actual field situation with regard to the movement of soil water and <sup>14</sup>C labelled herbicide and bromide. In: *Proc. of the X Symp. Pestic. Chem. "The Environmental Fate of Xenobiotics"*, Piacenza, Italia, 179-186.
- JENE, B.** (1996): Räumliche Aspekte von Wasser- und Stoffflüssen durch einen definierten Bodenquerschnitt. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **80**, 345-348.
- JENE, B.** (1998a): Transport of bromide and benazolin in lysimeters and a field plot with grid suction bases in a sandy soil. *Ph.D. Thesis Univ. Hohenheim, Inst. Soil Sci. & SLFA Neustadt, Germany*. Verlag Ulrich E. Grauer, Stuttgart. 1-171.
- JENE, B.** (1998b): PELMO 3.00 - Manual extension. Neustadt/Wstr. Germany.
- JENE, B.** (1998c): WPELMO - MS WINDOWS Interface for PELMO 3.00 - Manual. Neustadt/Wstr. Germany.
- JENE, B.**; FENT, G. & KUBIAK, R. (1999): Extended Summaries: 9th International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC) - Transport of (<sup>14</sup>C)benazolin and bromide in large zero-tension outdoor lysimeters and the undisturbed field in a sandy soil. *Pestic. Sci.*, **55**, 500.

- JENNINGS, A.A.** & RAVI, V. (1992): Interface penetration model formulation for analyzing wall-separation-influenced transient hydraulic conductivity data. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1023-1032.
- JENSSEN, P.D.** & HEYERDAHL, P.H. (1988): Soil column descriptions from X-Ray computed tomography density images. *Soil Sci.*, **146** (2), 102-107.
- JOSCHKO, M.**; GRAFF, O.; MÜLLER, P.C.; KOTZKE, K.; LINDNER, P.; PRETSCHNER, D.P. & LARINK, O. (1991): A non-destructive method for the morphological assessment of earthworm burrow systems in three dimensions by X-Ray computed tomography. *Biol. Fertil. Soils*, **11**, 88-92.
- JOSCHKO, M.**; MÜLLER, P.C.; KOTZKE, K.; DÖHRING, W. & LARINK, O. (1993): Earthworm burrow system development assessed by means of X-ray computed tomography. *Geoderma*, **56**, 209-221.
- JUNKERSFELD, L.** (1994): Die Bedeutung der Aggregation für den Wassertransport in Böden - Grenzen der Anwendbarkeit von hydraulischen Kennwerten. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **74**, 277-280.
- JUNKERSFELD, L.** (1996): Über die Gültigkeit von Materialfunktionen, am Beispiel von pF/WG-Funktionen. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **80**, 223-326.
- JURY, W.A.** & ROTH, K. (1990): Transfer Functions and Solute Movement through Soil. Theory and Applications. Birkhäuser, Basel, 1-226.
- JURY, W.A.**; GARDNER, W.R. & GARDNER, W.H. (1991): Soil Physics, 5<sup>th</sup> edn. John Wiley & Sons, New York, 1-328.
- KAISER, R.** (1995): Flächenvariabilität einer Parabraunerde in der Jülicher Börde in Bezug auf bodenphysikalische Parameter - Untersuchungen zum Rückhaltevermögen und Wasserhaushalt. *M.S. Thesis RWTH Aachen & Forschungszentrum Jülich*, 1-134.
- KEIJZER, T.J.S.** & LOCH, J.P.G. (1995): Accumulation of HNO<sub>3</sub>-extractable tin in agricultural and non-agricultural soils by the use of triphenyltin acetate. *Water Air Soil Pollut.*, **84**, 287-301.
- KERPEN, W.** & SCHLESER, G. (1977): Adsorption and desorption of methabenzthiazuron in various soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, **140**, 697-705.
- KESSLER, J.** & OOSTERBAAN, R.J. (1980): Determining hydraulic conductivity of soils. *Drainage Principles and Applications, ILRI Wageningen*, **3**, 254-296.
- KIHUPI, N.** (1990): Extension of One-dimensional Water Balance Simulation Models to Heterogeneous Soil Systems With Special Reference to Macroporous Soils. *Ph.D. Thesis Katholische Univ. Leuven, Belgium*, 1-149.
- KIRKBY, M.J.** & BEVEN, K.J. (1997): A personal view. In: *Distributed Hydrological Modelling: Applications of the TOPMODEL Concept (Ed. Beven K.J.)*, John Wiley and Sons, Chichester, 19-29.
- KLEIN, M.** (1995): PELMO Pesticide Leaching Model. Version 2.01. Schmallenberg, Germany.
- KLEIN, M.**; MULLER, M.; DUST, M.; GORLITZ, G.; GOTTESBUREN, B.; HASSINK, J.; KLOSKOWSKI, R.; KUBIAK, R.; RESSELER, H.; SCHAFER, H.; STEIN, B.; VEREECKEN, H. (1997): Validation of the pesticide leaching model PELMO using lysimeter studies performed for registration. *Chemosphere*, **35**, 2563-2587.
- KLIMSA, K.** & BRÜMMER, G.W. (1995): Hysterese-Phänomene bei der Ad- und Desorption von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (s-Triazine, Harnstoffderivate) in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **76**, 313-316.
- KLOSKOWSKI, R.** & NOLTING, H.-G. (1998): Mitteilungen - Die Abteilung fuer Pflanzenschutz und Anwendungstechnik der Biologischen Bundesanstalt gibt bekannt: Offizialisierung von PELMO 3.00. *Nachr. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes*, **50**, 271.
- KLUITENBERG, G.J.** & HORTON, R. (1990): Effect of solute application method on preferential transport of solutes in soil. *Geoderma, Amsterdam.*, **46**, 283-297.
- KLUTE, A.** (1972): The determination of the hydraulic conductivity and diffusivity of unsaturated soils. *Soil Sci.*, **113**, 264-277.

- KNEALE, W.R.** (1985): Observation of the behavior of large cores of soil during drainage, and the calculation of hydraulic conductivity. *J. Soil Sci.*, **36**, 163-171.
- KÖHLER, J.** (1995): Möglichkeiten und Grenzen für den Gewässerschutz in Forschung und Entwicklung. *Pflanzenschutz-Nachr. Bayer*, **48**, 363-368.
- KÖHNE, M.** & GERKE, H.H. (1996): Kalibrierung eines Dual-Porositätsmodells zur Beschreibung präferentieller Tracerverlagerung im Bodensäulen- und Feldexperiment. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **80**, 349-352.
- KOOKANA, R.S.**; AYLEMORE, L.A.G. & GERRITSE, R.G. (1992a): Time-dependant sorption of pesticides during transport in soils. *Soil Sci.*, **154**, 214-225.
- KOOKANA, R.S.**; AYLEMORE, L.A.G. & GERRITSE, R.G. (1992b): A method for studying nonequilibrium sorption during transport of pesticides in soil. *Soil Sci.*, **154**, 344-349.
- KUBIAK, R.**; FUEHR, F.; MITTELSTAEDT, W.; HANSPER, M. & STEFFENS, W. (1988): Transferability of lysimeter results to actual field situations. *Weed Sci.*, **36**, 514-518.
- KUNG, K.J.S.** (1990): Preferential flow in a sandy vadose zone: 1. Field observation. *Geoderma*, **46**, 51-58.
- KUNG, K.J.S.** (1990): Preferential flow in a sandy vadose zone: 2. Mechanism and implications. *Geoderma*, **46**, 59-71.
- KUNTZE, H.**; ROESCHMANN, G. & SCHWERDTFEGER, G. (1994): *Bodenkunde*. Ulmer UTB, Stuttgart, 1-424.
- KUNZE, R.J.** & KIRKHAM, D. (1961): Deuterium and the self-diffusion coefficient of soil moisture. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **25** (1), 9-12.
- LARSSON, M.H.** & JARVIS, N.J. (1999): Evaluation of a dual-porosity model to predict field-scale solute transport in a macroporous soil. *J. Hydrol.*, **215**, 153-71.
- LAX, E.** (Hrsg.) (1967): *D'Ans & Lax - Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. 3. Auflage. Springer, Berlin.
- LEAKE, C.R.**; ARNOLD, D.J.; NEWBY, S.E. & SOMERVILLE, L. (1987): Benazolin-ethyl - a case study of herbicide degradation and leaching. *Proc. Br. Crop Prot. Conf. - Weeds*, **2**, 577-583.
- LEAKE, C.R.** (1989): Benazolin-ethyl - degradation and mobility in the laboratory and outdoors. *Aspects Appl. Biol.*, **21**, 129-130.
- LEAKE, C.R.** (1991): Lysimeter studies. *Pestic. Sci.*, **31**, 363-373.
- LEAKE, C.R.** & GATZWEILER, E.W. (1995): The relative importance of adsorption and desorption constants to the assessment of pesticide leaching potential in soil. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62** "Pesticide Movement to Water", 19-24.
- LEANNEY, F.W.**; SMETTEM, K.R.J. & CHITTELEBOROUGH, D.J. (1993): Estimating the contribution of preferential flow to subsurface runoff from a hillslope using deuterium and chloride. *J. Hydrol.*, **147**, 83-103.
- LEE, J.K.**; FUEHR, F. & KYUNG, K.S. (1996): Fate of the herbicide bentazon in rice plant-grown lysimeters over four consecutive cultivation years. *J. Environ. Sci. Health*, **B31**, 179-201.
- LEHMANN, A.E.H.** (1996): Charakterisierung von Wasser- und Stofftransport in verschiedenen strukturierten Böden Südwestdeutschlands. *Ph.D. Thesis Univ. Hohenheim, Germany*. In: *Hohenheimer Bodenkd. Ber.*, **34**, 1-168.
- LEMBRICH, D.** (1990): Der Einsatz des Stabilisotops O-18 zur Charakterisierung der Wasserbewegung in der ungesättigten Bodenzone. Lysimeterversuch mit einer Parabraunerde. *M.S. Thesis Uni Bonn*, 1-100.
- LENNARTZ, B.**; RAMBOW, J. & WIDMOSER, P. (1993): Verschiedene Ungleichgewichtsansätze zur Beschreibung des Transportes reaktiver Stoffe in Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **72** (1), 171-174.
- LENNARTZ, B.** (1994): Erfassung und Relevanz der statistischen Verteilung von Stofftransportparametern. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **74**, 285-286.
- LERMAN, A.** (1979): *Geochemical Processes - Water and Sediment Environments*, 2<sup>nd</sup> edn. Wiley-Intersciences, New York, 1-481.

- LIN, H.S.;** MCINNES, K.J.; WILDING, L.P. & HALLMARK, C.T. (1998): Macroporosity and initial moisture effects on infiltration rates in vertisols and vertic intergrades. *Soil Sci.*, **163**, 2-8.
- LIU, Y.;** BIERCK, B.R.; SELKER, J.S. & STEENHUIS, T.S. (1993): High intensity X-ray and tensiometer measurements in rapidly changing preferential flow fields. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1188-1192.
- LOGSDON, S.D. & JAYNES, D.B.** (1993): Methodology for determining hydraulic conductivity with tension infiltrometers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1426-1431.
- LOGSDON, S.D.;** MCCOY, E.L.; ALLMARAS, R.R. & LINDEN, D.R. (1993): Macropore characterization by indirect methods. *Soil Sci.*, **155**, 316-324.
- LUDWIG, R.** (1995): Modellierung des Matrix- und Makroporenflusses in einer Modelldeponie. *Bayreuther Bodenk. Ber.*, **41**, 1-96.
- LUDWIG, R. & HUWE, B.** (1995): Modellierung des Matrix- und Makroporenflusses in Modelldeponien. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **76**, 29-32.
- LUDWIG, R.;** GERKE, H.H. & WENDROTH, O. (1999): Describing water flow in macroporous field soils using the modified macro model. *J. Hydrol.*, **215**, 135-52.
- LUXMOORE, R.J.** (1981): Micro-, meso-, and macroporosity of soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 671-672.
- MALLANTS, D.;** JASQUES, D.; VANCLOOSTER, M.; DIELS, J. & FEYEN, J. (1996): A stochastic approach to simulate water flow in a macroporous soil. *Geoderma*, **70**, 299-324.
- MALLANTS, D.;** TSENG, P.H.; VANCLOOSTER, M. & FEYEN, J. (1998): Predicted drainage for a sandy loam soil: sensitivity to hydraulic property description. *J. Hydrol.*, **206** (1/2), 136-148.
- MCBRATNEY, A.B.;** MORAN, C.J.; STEWART, J.B.; CATTLE, S.R. & KOPPI, A.J. (1992): Modifications to a method of rapid assessment of soil macropore structure by image-analysis. *Geoderma*, **53**, 255-274.
- MCCALL, P.J.;** SWANN, R.L.; LASKOWSKI, D.A.; UNGER, S.M.; VRONA, S.A. & DISHBUEGER, H.J. (1980): Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **24**, 190-195.
- MCCURDY, M. & MCSWEENEY, K.** (1993): The origin and identification of macropores in an earthen-lined dairy manure storage basin. *J. Environ. Qual.*, **22**, 148-154.
- MCINTOSH, J.;** MCDONNELL, J.J. & PETERS, N.E. (1999): Tracer and hydrometric study of preferential flow in large undisturbed soil cores from the Georgia Piedmont, USA. *Hydrol. Proc.*, **13**, 139-155.
- MCMAHON, M.A. & THOMAS, G.W.** (1974): Chloride and tritiated water flow in disturbed and undisturbed soil cores. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **38**, 727-732.
- MATTHESS, G.** (Hrsg.) (1995): Aufklärung der für den Pflanzenschutzmitteleintrag ins Grundwasser verantwortlichen Vorgänge, insbesondere im Hinblick auf die Trinkwasserversorgung. *Abschlußber. BMFT-Verbundvorhaben 02-WT 89 137*, 1-424.
- MARSHALL, T.J.** (1958): A relation between permeability and size distribution of pores. *J. Soil Sci.*, **9**, 1-8.
- MELAYAH, A.;** BRUCKLER, L. & BARIAC, T. (1996a): Modeling the transport of water stable isotopes in unsaturated soils under natural conditions. 1. Theory. *Water Resour. Res.*, **32** (7), 2047-2054.
- MELAYAH, A.;** BRUCKLER, L. & BARIAC, T. (1996b): Modeling the transport of water stable isotopes in unsaturated soils under natural conditions. 2. Comparison with field experiments. *Water Resour. Res.*, **32** (7), 2055-2065.
- MERLIVAT, L.** (1978): Molecular diffusivities of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, HD<sup>16</sup>O, and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O in gases. *J. Chem. Phys.*, **69** (6), 2864-2871.
- MEYER, R.;** JÖRISSSEN, J. & SOCHER, M. (1993): TA-Projekt "Grundwasserschutz und Wasserversorgung". Vorsorgestrategien zum Grundwasserschutz für den Bereich Landwirtschaft. *TAB-Arbeitsber. 17 - Teilber. I - Langfassung*. Büro für Technologie-Abschätzung beim deutschen Bundestag, Bonn, 1-277.



- MEYER, V.** (1986): Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie. 4. Auflage. Diesterweg Salle - Sauerländer, 1-262.
- MILLINGTON, R.J. & QUIRK, J.P.** (1961): Permeability of porous solids. *Faraday Soc. Trans.*, **57**, 1200-1207.
- MILLS, R.** (1973): Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45°. *J. Phys. Chem.*, **77** (5), 685-688.
- MITTELSTAEDT, W.;** STILL, G.G.; DÜRBECK, H. & FÜHR, F. (1977): Extraction and identification of the major metabolite of [carbonyl-<sup>14</sup>C]methabenzthiazuron after degradation in the soil. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 908-912.
- MUALEM, Y.** (1976): A new model für predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, **12**, 593-622.
- MUALEM, Y. & DAGAN, G.** (1978): Hydraulic conductivity of soils: Unified approach to the statistical models. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 392-395.
- MUECKENHAUSEN, E.** (1977): Entstehung, Eigenschaften und Systematik der Böden der BRD, 2. erg. Aufl. DLG-Verlag, Frankfurt, 1-300.
- NELSON, W.R. & BAVER, L.D.** (1940): Movement of water through soils in relation to the nature of the pores. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **5**, 69-76.
- NELSON, P.N.;** DICTOR, M.C. & SOULAS, G. (1994): Availability of organic carbon in soluble and particle-size fractions from soil profile. *Soil Biol. Biochem.*, **26**, 1549-1555.
- NEUMAN, S.P.** (1990): Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resour. Res.*, **26**, 1749-1758.
- NIEBER, J.L.** (1996): Modeling finger development and persistence in initially dry porous media. *Geoderma*, **70**, 207-229.
- NIELSEN, D.R.;** VAN GENUCHTEN, M.T. & BIGGAR, J.W. (1986): Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.*, **22** (9), 89-108.
- NITZSCHE, O.** (1998): Das Programm SCALING für Wasserspannungskurven - Persönliche Mitteilung.
- NKEDI-KIZZA, P.;** BIGGAR, J.W.; VAN GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J.; SELIM, H.M.; DAVIDSON, J.M. & NIELSEN, D.R. (1983): Modeling tritium and chloride <sup>36</sup> transport through an aggregated Oxisol. *Water Resour. Res.*, **19** (3), 691-700.
- NORDMEYER, H. & ADERHOLD, D.** (1993): Lysimeteranlage zur Erfassung der Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in Makroporen. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **71**, 169-172.
- NORDMEYER, H.;** KUHLMANN, M. & ADERHOLD, D. (1993): Die Variabilität von Bodeneigenschaften als Ursache bevorzugter Fließwege für Pflanzenschutzmittel. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **72**, 191-193.
- OADES, J.M.** (1989): An introduction to organic matter in mineral soils. In: *Minerals in Soil Environments* (Eds: Dixon J.B and Weed S.B), *Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin*, 89-159.
- OECD** (1981): OECD guidance document No. 106: Adsorption/Desorption. *OECD Guidelines for Testing of Chemicals*, 1-32.
- OECD** (1997): Approved draft proposal for an updated OECD guidance document No. 106: Adsorption/Desorption. *OECD Guidelines for Testing of Chemicals*, 1-44.
- OECD** (1999): Draft proposal for a new guidance document on performance of out-door lysimeter studies. *OECD Guidelines for Testing of Chemicals*, March 1999, 1-15.
- OERKE, E.C.;** DEHNE, H.W.; SCHÖNBECK, F. & WEBER, A. (1994): Crop Production & Crop Protection: Estimated Losses in Major Food and Cash Crops. Elsevier Science, Amsterdam, 1-808.
- OGDEN, C.B.;** WAGENET, R.J.; ES VAN, H.M. & HUTSON, J.L. (1992): Quantification and modeling of macropore drainage. *Geoderma*, **55**, 17-35.
- OLSEN, P.A.;** BINLEY, A.; HENRY-POULTER, S. & TYCH, W. (1999): Characterizing solute transport in undisturbed soil cores using electrical and X-ray tomographic methods. *Hydrol. Proc.*, **13**, 211-221.

- O'NEIL, J.R.** & KHARAKA, Y.K. (1976): Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. In: *Proc. Int. Symp. Water-Rock Interact.*, 356-362.
- PARKER, J.C.** & VAN GENUCHTEN, M.T. (1984): Determining Transport Parameters from Laboratory and Field Tracer Experiments. *Virginia Agric. Exp. Sta. Bull.* 84-3
- PENMAN, H.L.** (1948): Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proc. Royal Soc., Ser. A* **193**, 120-145.
- PERILLO, C.A.** (1995): Solute Transport in Sandy Soils: Potato Management Modelling and Field Evaluation of Preferential Flow Mechanisms Using a Dye Tracer. *Ph.D. Thesis Univ. Minnesota, USA*.
- PERILLO, C.A.**; GUPTA, S.C., NATER, E.A. & MONCRIEF, J.F. (1998): Flow velocity effects on the retardation of FD&C Blue no. 1 food dye in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 39-45.
- PERKINS, T.K.** & JOHNSTON, O.C. (1963): A review of diffusion and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.*, **3**, 70-84.
- PETROVIC, A.M.**; SIEBERT, J.E. & RIEKE, P.E. (1982): Soil bulk density analysis in three dimensions by computed tomographic scanning., **46** (3), 445-450.
- PETZOLD, R.** (1994): Pflanzenschutzaspekte im EG-Binnenmarkt. *Nachr. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes*, **46**, 25-27.
- PEYTON, R.L.**; HAEFFNER, B.A.; ANDERSON, S.H. & GANTZER, C.J. (1992): Applying X-ray CT to measure macropore diameters in undisturbed soil cores. *Geoderma*, **53**, 329-340.
- PEYTON, R.L.**; GANTZER, C.J.; ANDERSON, S.H.; HAEFFNER, B.A. & PFEIFER, P. (1994): Fractal dimension to describe soil macropore structure using X-ray computed tomography. *Water Resour. Res.*, **30**, 691-700.
- PFANNKUCH, H.O.** (1963): Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscible dans un milieu poreux. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **18**, 215-270.
- PHOGAT, V.K.**; AYLMOORE, L.A.G. & SCHULLER, R.D. (1991): Simultaneous measurement of the spatial distribution of soil water content and bulk density. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55** (4), 908-915.
- PLAGGE, R.**; BOHL, H.; ROTH, C. & RENGER, M. (1993): Bestimmung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit nahe Sättigung mit der stationären Profil-Verdunstungsmethode (SSPM). *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **72**, 195-198.
- PLAGGE, R.** (1991): Bestimmung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit im Boden. *Ph.D. Thesis TU Berlin*. In: *Bodenökologie und Bodengenese, Heft 3*, 1-152.
- PRESS, W.H.**; FLANNERY, B.P.; TEUKOLSKY, S.A. & VETTERLING, W.T. (1988): Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing. Cambridge Univ. Press, New York, 1-994.
- PRIEBE, D.L.** & BLACKMER, A.M. (1989): Preferential movement of oxygen-18-labeled water and nitrogen- 15-labeled urea through macropores in a nicollet soil. *J. Environ. Qual.*, **18**, 66-72.
- PRINTZ, H.**; BURAUER, P. & FÜHR, F. (1995a): Influence of crop residues on degradation, formation of bound residues and transport of methabenzthiazuron in soil. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62** "Pesticide Movement to Water", 53-58.
- PRINTZ, H.**; DUST, M. & VERECKEN, H. (1995b): Results of a lysimeter study with methabenzthiazuron compared to results obtained by the simulation models PELMO and WAVE. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62** "Pesticide Movement to Water", 275-280.
- PRINTZ, H.**; MITTELSTAEDT, W. & FÜHR, F. (1995c): Effect of maize straw amendment on formation and translocation of residues of methabenzthiazuron in an orthic luvisol. *J. Environ. Sci. Health*, **B30** (3), 269-288.
- PRINTZ, H.** (1995): Lysimeter- und begleitende Detailuntersuchungen zum Einfluß einer Maisstrohdüngung auf Abbau und Verlagerung des Herbizidwirkstoffs Methabenzthiazuron im Boden sowie zur Bedeutung des Co-Transports unter Freilandbedingungen. *Ph.D. Thesis Univ. Bonn*, 1-179.

- PÜTZ, T. & KLIMSA, K. (1991): Profilbeschreibung und Analysenergebnisse des Standortes Kaldenkirchen - Hülst. *Interner Ber. IRA 6/91*. Forschungszentrum Jülich, Institut für Radioagronomie.
- PÜTZ, T. (1993): Lysimeterversuche zum Verlagerungsverhalten von Methabenzthiazuron und gelöstem organischen Kohlenstoff in einer Parabraunerde, Aufbau von zwei Klimameßstationen und Untersuchungen zur Validierung des Lysimetersystems. *Ph.D. Thesis Univ. Bonn*. In: *Ber. Forschungszentrum Jülich, Jül-2812*, 1-223.
- PÜTZ, TH.; BRUMHARD, B.; MITTELSTAEDT, W. & FÜHR, F. (1996): Feld - LysimEter - Labor - Simulation (FELS - Projekt) I. Projektziele und Versuchsaufbau. In: *BAL-Ber. 6. Lysimetertagung "Lysimeter im Dienste des Grundwasserschutzes"*, BAL, Gumpenstein, Österreich, 1-4.
- PÜTZ, TH.; MITTELSTAEDT, W. & FÜHR, F. (1998a): Seasonal changes of (phenyl-U-<sup>14</sup>C)methabenzthiazuron loads in soil solution under practical farming conditions. *Chemosphere*, **37**, 1531-1546.
- PÜTZ, TH.; BRUMHARD, B.; DRESSSEL, J.; KAISER, R.; WÜSTEMEYER, A.; SCHOLZ, K.; SCHÄFER, H.; KÖNIG, TH. & FÜHR, F. (1998b): A comprehensive approach to studying the fate of pesticides in soil at the laboratory, lysimeter and field scales. In: *The Lysimeter Concept: Environmental Behavior of Pesticides (Eds. Führt et al.)*. ACS Symp. Ser., **699**, 152-162.
- RADON, J. (1917): Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längst gewisser Mannigfaltigkeiten. In: *Ber. Verhandlungen der Königlich-Sächsischen Gesellschaft der Wiss. Leipzig. Mathematisch-Physische Klasse*, **69**, 262-267.
- RAWLS, W.J.; BRAKENSIEK, D.L. & LOGSDON, S.D. (1993): Predicting saturated hydraulic conductivity utilizing fractal principles. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1193-1197.
- REINKEN, G.; ZADGORSKY, N.; FÜHR, F.; HALLING, H. & SCHULT, O. (1995a): Application of a novel high-resolution tomographic method for non-destructive characterisation of pore structure in soil cores. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62 "Pesticide Movement to Water"**, 39-44.
- REINKEN, G.; ZADGORSKI, N. & FÜHR, F. (1995b): Eine neuartige hochauflösende Methode der Röntgencomputertomographie zur zerstörungsfreien Analyse der Porenstruktur in Bodenkernen. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **76**, 137-140.
- REINKEN, G.; KALE, S.P. & FÜHR, F. (1996): Distribution pattern of organic carbon in soils and its role in preferential movement of brilliant blue in a structured silty soil. *Sci. Soils*, **1**, <http://www.hintze-online.com/sos/>.
- RESSELER, H.; SCHÄFER, H.; GAMPP, H.; GÖRLITZ, G.; KLEIN, M.; KLOSKOWSKI, R.; MANI, J.; MOEDE, J.; MÜLLER, M.; SARAFIN, R.; STEIN, B. & WINKLER, R. (1996): Recommendations to conduct and assess model calculations for the validation of simulation models. *Nachr. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes*, **48**, 4-9.
- RESSELER, H.; SCHÄFER, H.; GÖRLITZ, G.; HERMANN, M.; HOSANG, J.; KLOSKOWSKI, R.; MARX, R.; SARAFIN, R.; STEIN, B. & WINKLER, R. (1997): Recommendations for conducting simulation calculations for the registration procedure. *Nachr. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes*, **49**, 305-309.
- RESSLER, D.E.; HORTON, R. & KLUITENBERG, G.J. (1998): Laboratory study of zonal management effects on preferential solute movement in soil. *Soil Sci.*, **163**, 601-610.
- RICHARDS, L.A. (1931): Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics*, **1**, 318-333.
- RICHTER, J. (1986): Der Boden als Reaktor. Modelle für Prozesse im Boden. Enke, Stuttgart, 1-239.
- RICHTER, J.; RICHTER, O.; MARUCCHINI, C. & PERUCCI, P. (1992): Kinetics of degradation of some herbicides in soil samples under controlled conditions. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, **155**, 261-267.
- RICHTER, O.; NÖRTERSHEUSER, P. & DEKKRÜGER, B. (1992): Modeling reactions and movement of organic chemicals in soils by coupling of biological and physical processes. *Modeling Geo-Biosphere Processes*, **1**, 95-114.
- RICHTER, O.; DIEKKRÜGER, B. & NÖRTERSHEUSER, P. (1996): Environmental Fte Modelling of Pesticides. VCH, Weinheim, 1-281.

- RIJTEMA, P.E.** (1965): An Analysis of Actual Evapotranspiration. *Agric. Res. Rep.* **659**, Centre for Agricultural Publications and Documentations, Wageningen, Netherlands.
- RITSEMA, C.J.** & **DEKKER, L.W.** (1993): Preferential flow mechanism in a water repellent sandy soil. *Water Resour. Res.*, **29** (7), 2183-2193.
- RITSEMA, C.J.**; **STEENHUIS, T.S.** & **DEKKER, L.W.** (1996): Predicted and observed finger diameters in field soils. *Geoderma*, **70**, 185-196.
- RITSEMA, C.J.**; **DEKKER, L.W.**; **NIEBER, J.L.** & **STEENHUIS, T.S.** (1998): Modeling and field evidence of finger formation and finger recurrence in a water repellent sandy soil. *Water Resour. Res.*, **34** (4), 555-567.
- ROGASIK, H.**; **JOSCHKO, M.**; **KOTZKE, K.** & **RIEGER, J.** (1993): Ergebnisse zur Nutzung der Computeromographie in der Bodengefügeforschung. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **72**, 215-218.
- ROGASIK, H.**; **JOSCHKO, M.** & **BURNOTTE, J.** (1994): Nutzung der Röntgen-Computertomographie zum Nachweis von Gefügeänderungen durch Mulchsaat. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **73**, 111-114.
- ROGASIK, H.**; **JOSCHKO, M.**; **WENDROTH, O.** & **KAINZ, M.** (1995): Bodenphysikalische und bodenbiologische Untersuchungen der Gefügeentwicklung im A-Horizont dreier Landnutzungssysteme. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **76**, 61-64.
- ROSEBERG, R.J.** & **MCCOY, E.L.** (1992): Tillage- and traffic-induced changes in macroporosity and macropore continuity. Air permeability assessment. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1261-1267.
- ROSS, P.J.** (1992): Cubic approximation of hydraulic properties for simulations of unsaturated flow. *Water Resour. Res.*, **28**, 2617-2620.
- ROSS, P.J.** & **SMETTEM, K.R.J.** (1993): Describing soil hydraulic properties with sums of simple functions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 26-29.
- ROTH, C.H.**; **MALICKI, M.A.** & **PLAGGE, R.** (1992): Empirical evaluation of the relationship between soil dielectric constant and volumetric water content as the basis for calibrating soil moisture measurements by TDR. *J. Soil Sci.*, **43**, 1-13.
- ROTH, K.** (1989): Stofftransport im wasserungesättigten Untergrund natürlicher, heterogener Böden unter Feldbedingungen. *Ph.D. Thesis ETH Zürich*, Switzerland, 1-155.
- ROTH, K.**; **FLÜHLER, H.**; **JURY, W.A.** & **PARKER, J.C.** (1990): Field-Scale Water and Solute Flux in Soils. Birkhäuser, Basel, 1-294.
- ROTH, K.** (1993): Stofftransport in Böden: Eine Methode zur impliziten Berücksichtigung der Struktur. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **72**, 219-222.
- ROTH, K.** & **JURY, W.A.** (1993a): Modeling the transport of solutes to groundwater using transfer functions. *J. Environ. Qual.*, **22**, 487-493.
- ROTH, K.** & **JURY, W.A.** (1993b): Linear transport models for adsorbing solutes. *Water Resour. Res.*, **29**, 1195-1203.
- ROTH, K.** (1994): Erzeugung von Realisierungen schwach stationärer Zufallsfunktionen. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **74**, 303-306.
- ROTH, K.** & **HAMMEL, K.** (1994): Numerische Simulation des Stofftransportes in porösen, zweidimensionalen, makroskopisch homogenen, Miller-ähnlichen Medien. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **74**, 299-302.
- ROTH, K.** (1995): Numerische Simulation des Transports gelöster sorbierender Stoffe in Miller-ähnlichem Medium. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **76**, 37-38.
- ROTH, K.** (1996a): Soil Physics - Lecture Notes (Ver. 3.2). Inst. Soil Sci., Univ. Hohenheim, Germany, 1-142.
- ROTH, K.** (1996b): Zur Bedeutung von Materialfunktionen. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **80**, 269-273.
- ROTH, K.** (1996c): Persönliche Mitteilung (Stofftransport im Boden: Stand des Wissens und künftige Herausforderungen. *Vortrag am 23.07.96 im Umweltseminar Forschungszentrum Jülich, Institut für Radioastronomie.*)

- ROTH, K.** (1996d): The role of modeling and simulation in soil physical research. *Z. Kulturtechnik und Landentwicklung*, **37**, 32-39.
- ROWE, R.K.** (1987): Pollutant transport through barriers. In: *Geotechnical practice for waste disposal 1987* (Ed. Woods), ASCE, Geotech. Div. Spec. Publ., **13**, 159-181.
- ROWELL, D.L.** (1997): *Bodenkunde : Methoden und Anwendungen*. Springer, Berlin, 1-410.
- RUHR-STICKSTOFF AG** (Hrsg.) (1988): *Faustzahlen für Landwirtschaft und Gartenbau: Gemüse, Obst, Baumschulen*, 11. Auflage. Verlagsunion Agrar, München, 1-587.
- RUSSO, D.** (1993): Stochastic modeling of macrodispersion for solute transport in a heterogeneous unsaturated porous formation. *Water Resour. Res.*, **29**, 383-397.
- RUSSOW, R.**; KNAPPE, S.; FÖRSTEL, H. & MESSNER, R. (1995): Doppeltracer-Studie zur Wasser- und Nitratbewegung in tiefengestaffelten Lysimetern. In: *BAL-Ber. 5. Lysimetertagung "Stofftransport und Stoffbilanz in der ungesättigten Zone"*, BAL, Gumpenstein, Österreich, 13-18.
- RUSSOW, R.**; KNAPPE, S. & FÖRSTEL, H. (1996): Vergleich der Wasser- und Anionenbewegung in einem landwirtschaftlich genutzten Sandlöss-Braunerde- und Löss-Schwarzerde-Boden an hand von Lysimeteruntersuchungen. In: *BAL-Ber. 6. Lysimetertagung "Lysimeter im Dienste des Grundwasserschutzes"*, BAL, Gumpenstein, Österreich, 15-18.
- SAULNIER, G.M.**; BEVEN, K. & OBLED, C. (1997a): Including spatially variable effective soil depths in TOPMODEL. *J. Hydrol.*, **202** (1/4), 158-172.
- SAULNIER, G.M.**; BEVEN, K. & OBLED, C. (1997b): Digital elevation analysis for distributed hydrological modeling: reducing scale dependence in effective hydraulic conductivity values. *Water Resour. Res.*, **33** (9), 2097-2101.
- SAWHNEY, B.L.** & BROWN, K. (Eds.) (1989): *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA Spec. Publ., **22**, Madison, Wisconsin USA, 1-474.
- SCHAFMEISTER, M.T.** & PEKDEGER, A. (1993): Spatial structure of hydraulic conductivity in various porous media - problems and experiences. In: *Geostatistics Troja '92, Quantitative Geology and Geostatistics* (Ed. Soares A.), **5**, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 733-744.
- SCHAEFFER, F.**; SCHACHTSCHABEL, P. & AUERSWALD, K. (Hrsg.) (1998): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 14. neu bearbeitete und erw.Auflage. Enke, Stuttgart, 1-494.
- SCHINDLER, U.** & MÜLLER, L. (1995): Die Messung der hydraulischen Leitfähigkeit im Boden für die Quantifizierung der Versickerung und Grundwasserneubildung. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **76**, 145-148.
- SCHINDLER, U.** (1993): Methodische Aspekte zur Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit mit einem Verdunstungsverfahren. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **71**, 177-180.
- SCHLÜTER, W.**; HENNING, A. & BRÜMMER, G.H. (1996): Verlagerung und Dispersion von Chlorid-, Bromid-, Nitrat- und Sulfat-Tracern in zwei typischen Auenböden. *Z. Pflanzenkr. Pflanzenschutz*, **159**, 591-598.
- SCHMALAND, G.** (1992): Macropores in agricultural soils on loess, a dynamic phenomenon. In: *6th Internat. Symp. on Water Tracing, Balkema, Rotterdam*, 201-204.
- SCHNITZER, M.** (1978): *Soil organic matter* (Eds.: Schnitzer M. & Khan S.U.). Elsevier, NewYork. 14-17.
- SCHÖNBECK, F.** (1979): *Pflanzenkrankheiten - Einführung in die Phytopathologie*. Teubner, Stuttgart, 1-184.
- SCHOENEBERGER, P.** & AMOOZEGAR, A. (1990): Directional saturated hydraulic conductivity and macropore morphology of a soil-saprolite sequence. *Geoderma*, **46**, 31-49.
- SCHRAMKE, J.A.**; MURPHY, S.F.; DOUCETTE, W.J. & HINTZE, W.D. (1999): Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25°C. *Chemosphere*, **38**, 2381-2406.
- SCHROEDER, D.** (1992): *Bodenkunde in Stichworten* 5. Aufl. Hirt, Berlin 1-175.

- SCHUG, W.;** LEON, J. & GRAVERT, H.O. (1996): Welternährung: Herausforderung an Pflanzenbau und Tierhaltung. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 1-282.
- SCHULTZE, B.;** ZURMÜHL, T. & DURNER, W. (1995): Ein Vergleich von Onestep-, Multistep- und kontinuierlichen Gradientenverfahren zur Bestimmung hydraulischer Funktionen von Bodensäulen. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **76**, 157-160.
- SCHULTZE, B.;** ZURMÜHL, T. & DURNER, W. (1996): Untersuchung der Hysterese hydraulischer Funktionen von Böden mittels inverser Simulation. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **80**, 319-322.
- SELIM, H.M.;** KIRKHAM, D. & AMEMIYA, M. (1970): A comparison of two methods for determining soil water diffusivity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **34**, 14-18.
- SELKER, J.S.;** STEENHUIS, T.S. & PARLANGE, J.Y. (1996): An engineering approach to fingered vadose pollutant transport. *Geoderma*, **70**, 197-206.
- SHIPITALO, M.J.;** EDWARDS, W.M.; DICK, W.A. & OWENS, L.B. (1990): Initial storm effects on macropore transport of surface-applied chemicals in no-till soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 1530-1536.
- SHOUSE, P.J.;** SISSON, J.B.; ELLSWORTH, T.R. & JOBES, J.A. (1992): Estimating in situ unsaturated hydraulic properties of vertically heterogeneous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1673-1679.
- SHOUSE, P.J. & MOHANTY, B.P.** (1998): Scaling of near-saturated hydraulic conductivity measured using disc infiltrometers. *Water Resour. Res.*, **34**, 1195-1205.
- SIMMONS, K.E. & BAKER, D.E.** (1993): A zero-tension sampler for the collection of soil water in macropore systems. *J. Environ. Qual.*, **22**, 207-212.
- SINGH, P.;** KANWAR, R.S. & THOMPSON, M.L. (1991): Macropore characterization for 2 tillage systems using resin-impregnation technique. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 1674-1679.
- SKOPP, J.** (1981): Comment on Luxmoores "micro-, meso-, and macroporosity of soil". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 1246.
- SMETTEM, K.R.J.** (1992): The relation of earthworms to soil hydraulic properties. *Soil Biol. Biochem.*, **24**, 1539-1543.
- SMETTEM, K.R.J.** (1986): Analysis of water flow from cylindrical macropores. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 1139-1142.
- SMITH, P.K. & HAMBOURGER, W.E.** (1935): Antipyretic and toxic effects of combinations of acetanilid with sodium bromide and with caffeine. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **55**, 200-205.
- SMITH, R.E.** (1983): Approximate soil water movement by kinematic characteristics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 3-8.
- SOIL SURVEY** (1975): Soil Taxonomy. U.S. Dept. Agric. Handb. **436**, Washington, 1-754.
- STANGE, C.F.;** DIEKKRUGER, B. & NORDEMEYER, H. (1998): Measurement and simulation of herbicide transport in macroporous soils. *Pestic. Sci.*, **52**, 241-250.
- STEENHUIS, T.S.;** PARLANGE, J.Y. & ANDREINI, M.S. (1990): A numerical model for preferential solute movement in structured soils. *Geoderma*, **46**, 193-208.
- STEENHUIS, T.S.;** RITSEMA, C.J. & DEKKER, L.W. (Eds.) (1996): Fingered flow in unsaturated soil: From nature to model. *Geoderma Special Issue*, Elsevier Science B.V., **70**, 83-324.
- STEENHUIS, T.S.;** RITSEMA, C.J. & DEKKER, L.W. (1996): Introduction. *Geoderma*, **70**, 83-85.
- STEFFENS, W.;** MITTELSTAEDT, W.; STORK, A. & FUEHR, F. (1992): The lysimeter station at the Institute of Radioagronomy of the Research Centre Juelich, Germany. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **53** "Lysimeter Studies of Pesticides in the Soil", 21-34.
- STEUDE, J.S.;** SULLIVAN, C.P.; CHANEY, R.C.; MCKEE, M. & O'SHEA, L.E. (1990): Tracer experiments in saturated sand by computed tomography and inductively coupled plasma. *Physico-Chemical Aspects of Soil and Related Materials - ASTM Spec. Tech. Publ.*, **1095**, 171-184.

- STOFFREGEN, H. & DÖLL, P.** (1995): Messung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit und Diffusivität von mineralischen Dichtschichten. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **76**, 165-168.
- STRECK, T.; JIN, Y. & JURY, W.A.** (1993): Modellierung der Diffusion degradierbarer organischer Gase durch Bodensäulen mit Makroporen. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **72**, 253-256.
- TAMARI, S.; BRUCKLER, L.; HALBERTSMA, J. & GHADOEUF, J.** (1993): A simple method for determining soil hydraulic properties in the laboratory. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 642-651.
- THURMAN, N.C.; WOLF, J.K.; HETRICK, J.A.; PARSONS, L.L.; BARRETT, M.R.; LIN, L.; EFFLAND, W.R. & BEHL, E.** (1998): Evaluating pesticide fate and transport: I. The use of lysimeter, field, and groundwater monitoring studies. In: *The Lysimeter Concept: Environmental Behavior of Pesticides (Eds. Führ et al.)*. ACS Symp. Ser., **699**, 213-224.
- TIMME, G.; FREHSE, H. & LASKA, V.** (1986): Zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenschutzmittel-Rückständen. II. *Pflanzenschutz-Nachrichten BAYER*, **39**, 188-204.
- TIMME, G. & FREHSE, H.** (1980): Zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenbehandlungsmittel-Rückständen. I. *Pflanzenschutz-Nachrichten BAYER*, **33**, 47-60.
- TIPPKÖTTER, R.** (1983): Morphology, spatial arrangement and origin of macropores in some Hapludalfs, West Germany. *Geoderma*, **29**, 355-371.
- TOLLNER, E.W.; CHESHIRE, J.M. & VERMA, B.P.** (1987): X-Ray computed tomography and nuclear magnetic resonance for studying soil systems. In: *Proc. Internat. Conf. Measurement of Soil and Plant Water Status, Logan, UT*, **1**, 247-253.
- TOLLNER, E.W. & VERMA, B.P.** (1989): X-Ray CT for quantifying water content at points within a soil body. *Trans. ASAE*, **32** (3), 901-905.
- TOLLNER, E.W.; DAVIS, J.W. & VERMA, B.P.** (1989): Managing errors with X-Ray computed tomography (X-Ray CT) when measuring physical properties. *Trans. ASAE*, **32** (3), 1091-1097.
- TÖPFER** (1993): Technische Ableitung Boden - TA Boden. Entwurf des Bundesumweltministers.
- TOPP, G.C.; DAVIS, J.L. & ANNAN, A.P.** (1980): Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines. *Water Resour. Res.*, **16**, 574-582.
- TORIDE, N.; LEU, F.L. & VAN GENUCHTEN, M.TH.** (1993): A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resour. Res.*, **29**, 2167-2182.
- TORIDE, N.; LEU, F.J. & VAN GENUCHTEN, M.T.** (1995): The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments. Version 2.0. *Res. Rep. 137 US Salinity Laboratory*, Riverside, California.
- TORRENTÓ, J.R. & SOLÉ-BENET, A.** (1992): Soil macroporosity evaluated by a fast image-analysis technique in differently managed soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **23**, 1229-1244.
- TROJAN, M.D. & LINDEN, D.R.** (1998): Macroporosity and hydraulic properties of earthworm-affected soils as influenced by tillage and residue management. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 1687-1692.
- UHLAND, R.E.** (1950): Physical properties of soils as modified by crops and management. *Proc. Soil Soc. Am.*, **14**, 361-366.
- VAN DAM, J.C.; STICKER, J.N.M. & DROGERS, P.** (1990): From One-Step to Multi-Step - Determination of Soil Hydraulic Functions by Outflow Experiments. *Rapp. 7 Landbouwniv. Wageningen, Holland*, 1-39.
- VAN GENUCHTEN, M.T.** (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 892-898.
- VAN GENUCHTEN, M.TH.** (1981): Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay. *J. Hydrol.*, **49**, 213-233.

- VAN GENUCHTEN, M.T. & PARKER, J.C. (1984): Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 703-708.
- VAN GENUCHTEN, M.T. & WAGENET, R.J. (1989): Two-side/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 1303-1310.
- VAN GENUCHTEN, M.T.; ROLSTON, D.E. & GERMANN, P.F. (Eds.) (1990): Transport of Water and Solutes in Macropores. *Geoderma*, **46**, 1-297.
- VAN GENUCHTEN, R. (1978): Calculating the Unsaturated Hydraulic Conductivity with a New Closed-form Analytical Model. *Water Resour. Program, Depart. Civil Eng. Princeton Univ.*, 1-63.
- VERMEUL, V.R.; STOK, J.D.; FLINT, A.L. & PIKUL, J.L.J. (1993): An improved method for quantifying soil macroporosity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 809-816.
- VANCLOOSTER, M.; DIELS, J.; VIAENE, P. & FEYEN, J. (1993): The SWAT-Modules: Theory and Input Requirement. *Internal Rep., Inst. of Land and Water Manage., Katholieke Univ. Leuven, Belgium*.
- VANCLOOSTER, M.; VIAENE, P.; DIELS, J. & CHRISTIAENS, K. (1994): WAVE - A Mathematical Model for Simulating Water and Agrochemicals in the Soil and Vadose Environment. Reference & User Manual (Release 2.0). *Inst. of Land and Water Manage., Katholieke Univ. Leuven, Belgium*.
- VANDECASTEELE, C. & BLOCK, C.B. (1993): Modern Methods for Trace Element Determination. John Wiley & Sons, Chichester, 1-330.
- VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MASCARENHAS, S.; CRUVINEL, P.E.; REICHARDT, K. & STOLF, R. (1989): Using a computed tomography miniscanner for studying tillage induced soil compaction. *Soil Technol.*, **2**, 313-321.
- VERECKEN, H. (1988): Pedotransfer Functions for the Generation of Hydraulic Properties for Belgian Soils. *Ph.D. Thesis. Katholieke Univ. Leuven, Belgium*, 1-254.
- VERECKEN, H.; MAES, J. & FEYEN, J. (1990): Estimating unsaturated hydraulic conductivity from easily measured soil properties. *Soil Sci.*, **149**, 1-12.
- VERECKEN, H.; DORING, U.; KIM, D.J.; FEYEN, J.; MOUVET, C.; MOREAU, C.; BURAUDEL, P. & HUCKER, K. (1995): The fate and mobility of pesticides at laboratory, lysimeter and field scale: a European project. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62** "Pesticide Movement to Water", 147-154.
- VERECKEN, H.; JAEKEL, U.; MOUVET, C.; MOREAU, C.; BURAUDEL, P.; DUST, M.; KIM, D.J.; JACQUES, D.; FEYEN, J.; GEORGESCU, A.; SUCIU, N.; MARINOSCHI, G.; (1996): Critical parameters governing the mobility and fate of pesticides in soil/aquifer systems. In: *Proc. X Symp. Pestic. Chem. "The Environmental Fate of Xenobiotics"*, Piacenza, Italia, 627-648.
- VERECKEN, H.; KAISER, R.; DUST, M. & PUTZ, T. (1997): Evaluation of the multistep outflow method for the determination of unsaturated hydraulic properties of soils. *Soil Sci.*, **162**, 618-631.
- VOGEL, H.J. (1994): Mikromorphologische Untersuchungen von Anschliff-Präparaten zur räumlichen Porengeometrie in Böden im Hinblick auf Transportprozesse. *Ph.D. Thesis Univ. Hohenheim, Germany*, 1-136.
- VOGEL, H.J. (1995): Die Euler-Poincaré-Charakteristik als Schätzer für die Kontinuität des Porenraumes in Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **76**, 185-188.
- VOGEL, H.J. (1996): Die Kontinuität des Porenraumes in Abhängigkeit der Porengröße - Eine morphologische Materialfunktion. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **80**, 291-294.
- VOGEL, H.-J. (1997a): Mathematische Methoden in der Bodenmikromorphologie. *Hohenheimer Bodenkd. Ber.*, **40**, 143-159.
- VOGEL, H.J. (1997b): Morphological determination of pore connectivity as a function of pore size using serial sections. *Eur. J. Soil Sci.*, **48**, 365-377.
- VOGEL, H.J. (1997c): Unbiased estimation of the Euler-Poincaré characteristic in digitized structures of N dimensions. *Acta Stereol.*, **16/2**, 97-104.



- VOGEL, H.J. & ROTH, K.** (1997): Modellierung der Porenstruktur aus morphologischen Daten zur Schätzung effektiver Materialfunktionen. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **85/1**, 179-182.
- VOGEL, H.J. & ROTH, K.** (1998a): Direkte Bestimmung effektiver hydraulischer Materialfunktionen. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **87**, 413-416.
- VOGEL, H.J. & ROTH, K.** (1998b): A new approach for determining effective hydraulic functions. *Eur. J. Soil Sci.*, **49**, 547-556. -- new --
- VOLLMAYR, H.** (1995): Statistical Simulation of Water and Pesticide Movement in the Unsaturated Zone. *Br. Crop Prot. Counc. Monogr.* **62** "Pesticide Movement to Water", 141-146.
- VON HEYDEBRAND, H.C.** (1997): Die Reform der Pflanzenschutzgesetzgebung in den USA. *Nachr. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes*, **49**, 10-14.
- WAGENET, R.J. & HUTSON, J.L.** (1986): Predicting the fate of nonvolatile pesticides in the unsaturated zone. *J. Environ. Qual.*, **15**, 315-322.
- WAGENET, R.J.; HUTSON, J.L. & BIGGAR, J.W.** (1989): Simulating the fate of a volatile pesticide in unsaturated soil: A case study with DBCP. *J. Environ. Qual.*, **18**, 78-84.
- WAGNER, B. & FUNK, R.** (1994): Messung und Simulation des Wasser- und Stofftransportes in einem aggregierten Boden unter instationären Bedingungen. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **74**, 315-318.
- WAIS, A.; BURAUDEL, P.; GRAAF, A.A. DE; HAIDER, K. & FUHR, F.** (1996): Using <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy to evaluate the binding mechanism of bound pesticide residues in soils. *J. Environ. Sci. Health*, **B31**, 1-24.
- WALDISPÜHL, P.** (1996): Quantifizierung, Modellierung und Fließmusterbeschreibung eines Tracerexperimentes in Merzenhausen. *Soil. Phys. M.S. Thesis ETH Zürich, Switzerland.*
- WALKLEY, A.** (1947): A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Sci.*, **63**, 251-263.
- WANG, J.H.; ROBINSON, C.V. & EDELMAN, I.S.** (1953): Self-diffusion and structure of liquid water. III. Measurement of the self diffusion of liquid water with <sup>2</sup>H, <sup>3</sup>H and <sup>18</sup>O as tracers. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 466-470.
- WARNER, G.S.; NIEBER, J.L.; MOORE, I.D. & GEISE, R.A.** (1989): Characterizing macropores in soil by computed tomography. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 653-660.
- WATSON, K.K.** (1966): An instantaneous profile method for determining the hydraulic conductivity of unsaturated porous materials. *Water Resour. Res.*, **2**, 709-715.
- WATSON, K.W. & LUXMOORE, R.J.** (1986): Estimating macroporosity in a forest watershed by use of tension infiltrometer. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 578-582.
- WELLINGS, S.R.** (1984): Recharge of the upper Chalk aquifer at a site in Hampshire, England. 2. Solute movement. *J. Hydrol.*, **69**, 275-285.
- WENDROTH, O.; EHLERS, W.; HOPMANS, J.W.; KAGE, H.; HALBERTSMA, J. & WÖSTEN, J.H.M.** (1993): Evaluation of the evaporation method for determining hydraulic functions in unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1436-1443.
- WENDROTH, O.; EHLERS, W. & HOPMANS, J.W.** (1993): Evaluierung einer Evaporationsmethode zur Bestimmung hydraulischer Kennfunktionen von Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **71**, 181-184.
- WENNER, D.B. & KETCHAM, P.** (1990): Using oxygen isotopic data to understand soil water movement in the Piedmont Regolith. *Abstracts with programs / Geol. Soc. Am.*, **22** (4), 69.
- WESSOLEK, G.; GROß, J.; SCHILLER, I. & RENGER, M.** (1994): Transektuntersuchungen zur Verlagerung konservativer Tracer unter Wald und Acker im Raum Berlin. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **74**, 319-322.
- WHITE, R.E.** (1985): The influence of macropores on the transport of dissolved and suspended matter through soil. *Adv. Soil Sci.*, Springer, New York., **3**, 95-120.

- WILD, M.R.;** KOPPI, A.J.; MCKENZIE, D.C. & BRATNEY, A.B. (1992): The effect of tillage and gypsum application on the macropore structure of an Australian vertisol used for irrigated cotton. *Soil Tillage Res.*, **22**, 55-71.
- WILDENSCHILD, D.;** JENSEN, K.H.; VILLHOLTH, K. & ILLANGASEKARE, T.H. (1994): A laboratory analysis of the effect of macropores on solute transport. *Ground Water - Journal of Ground Water Technology Division National Water Well Association*, **32**, 381-389.
- WILDENSCHILD, D.;** JENSEN, K.H.; HOLLENBECK, K.J.; ILLANGASEKARE, T.H.; ZNIDARCIC, D.; SONNENBORG, T. & BUTTS, M.B. (1997): A two-stage procedure for determining unsaturated hydraulic characteristics using a syringe pump and outflow observations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 347-359.
- WILSON, G.V.;** JARDINE, P.M. & GWO, J.P. (1992): Modelling the hydraulic properties of a multiregion soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1731-1737.
- WISE, W.R.** (1993): Effects of laboratory-scale variability upon batch and column determination of nonlinearly sorptive behavior in porous media. *Water Resour. Res.*, **29** (9), 2983-2992.
- WOODING, R.A.** (1965): A hydraulic model for the catchment-stream problem. *J. Hydrol.*, **3**, 254-267.
- WU, L.;** SWAN, J.B.; NIEBER, J.L. & ALLMARAS, R.R. (1993): Soil-macropore and layer influences on saturated hydraulic conductivity measured with borehole permeameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 917-923.
- WÜSTEMEYER, A.** (1996): Entwicklung und Prüfung einer Labormethode zur Erfassung des Abbauverhaltens von Pflanzenschutzmitteln im Boden am Beispiel des Herbizides Ethidimuron. *M.S. Thesis Chemie Univ. Dortmund & Forschungszentrum Jülich*, 1-78.
- YANFUL, E.K. & QUIGLEY, R.M.** (1990): Tritium, oxygen-18, and deuterium diffusion at the Confederation Road landfill site, Sarina, Ontario, Canada. *Can. Geotech. J.*, **27**, 271-275.
- ZACHMANN, J.E.;** LINDEN, D.R. & CLAPP, C.E. (1987): Macroporous infiltration and redistribution as affected by earthworms, tillage, and residue. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 1580-1586.
- ZAK, S.K.;** BEVEN, K. & REYNOLDS, B. (1997): Uncertainty in the estimation of critical loads: a practical methodology. *Water Air Soil Pollut.*, **98** (3/4), 297-316.
- ZUM WINKEL, K. & GEORGI, P.** (1990): *Nuklearmedizin*. 2. Auflage. Springer, Berlin, 1-429.
- ZURMÜHL, T.** (1994a): Möglichkeiten und Grenzen der inversen Modellierung zur Bestimmung hydraulischer Kenngrößen von Bodensäulen. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **74**, 323-326.
- ZURMÜHL, T.** (1994b): Validierung konvektiv-dispersiver Modelle zur Berechnung des instationären Stofftransports in ungestörten Bodensäulen. *Ph.D. Thesis Univ. Bayreuth*, 1-204.
- ZURMÜHL, T.** (1995): Eignung von Parametern aus Batch Ad- und Desorptionsversuchen zur Vorhersage des instationären Transports von organischen Substanzen in Boden. *Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges.*, **76**, 499-502.
- ZURMÜHL, T.** (1998): Capability of convection-dispersion transport models to predict transient water and solute movement in undisturbed soil columns. *J. Contamin. Hydrol.*, **30**, 101-128.

## 8. ANHANG

**Anhang 1: Literaturwerte molekularer Diffusionskoeffizienten unterschiedlicher Stoffe in den Trägermedien Luft (1 bar), Wasser und natürlichem Boden.**

Stoff	Trägermedium	Temperatur [°C]	D [m <sup>2</sup> /s]	Quelle
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O / HDO / H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	N <sub>2</sub> -Gas	21	2,4-E-05	(MERLIVAT, 1978)
H <sup>+</sup>	Luft	0	6,3-E-05	
CO <sub>2</sub>		0	1,4-E-05	
NaCl <sub>2</sub>	Wasser	15	1,1-E-09	(LAX, 1967)
Zucker		12	3,0-E-10	
<sup>18</sup> O		25	2,7-E-09	(WANG ET AL., 1953)
D / T		25	2,3-E-09	(WANG ET AL., 1953; MILLS, 1972)
Cl <sup>-</sup> / Br <sup>-</sup>		25	2,0-E-09	(LERMAN, 1979; ROTH, 1996a)
Na <sup>+</sup>		25	1,3-E-09	(LERMAN, 1979)
K <sup>+</sup>		25	1,9-E-09	(ROTH, 1996a)
Ca <sup>2+</sup>		25	7,8-E-10	(ROTH, 1996a)
unterschiedliche Benzoesäuren		25	7,4-E-10	(BOWMAN, 1984)
<sup>18</sup> O / D	natürlicher	7	1,3-E-09	(YANFUL & QUIGLEY, 1990)
T	Tonboden	7	8,5-E-10	
Cl <sup>-</sup>	(Feldstandort)	7	6,4-E-10	
Na <sup>+</sup>		7	3,3-E-10	
D	Säule mit Tonboden	25	6,1-E-10	(KUNZE & KIRKHAM, 1961)
D	Säule mit 28µm Glaskugeln	25	1,4-E-09	

**Anhang 2: Für die Auswertung benötigte physikalisch-chemische Daten der verwendeten Testsubstanzen in der jeweils verwendeten Genauigkeit.**

Substanz	Molekulargewicht [g/mol]	Dichte bei 20°C [kg/l]	dynamische Viskosität bei 20°C [g/ms]
Bromid	79,90	-	-
Chlorid	35,45	-	-
Brilliant Blau	792,9	-	-
CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	147,02	-	-
CaBr <sub>2</sub> *xH <sub>2</sub> O	199,9 (wenn wasserfrei)	-	-
H <sub>2</sub> O (natürlich)	18,02	0,9982	1,002
D <sub>2</sub> O	20,03	1,1053	-

**Anhang 3: Typische Untergrundkonzentrationen der als Tracer verwendeten Stoffe Chlorid und Bromid.**

Probe	Chlorid-Gehalt		Bromid-Gehalt	
Parabraunerde (Bodenprofil bis in 1,1 m Tiefe)	< 21,3 mg/kg	< 0,6 mMol/kg	< 2,4 mg/kg	< 0,03 mMol/kg
Lysimeterperkolat	14,2 mg/l	0,40 mMol/l	0,02 mg/l	≈ 0,0003 mMol/l
Sickerwasser Bodensäule	35,5 mg/l	1,0 mMol/l	n.n.	n.n.
Leitungswasser	49,6 mg/l	1,4 mMol/l	n.n.	n.n.
Regenwasser	1,4 mg/l	0,04 mMol/l	n.n.	n.n.

*n.n.* = mit der verwendeten Analytik nicht nachweisbar (d.h. für Bromid < 0,0001 mMol/l)

**Anhang 4: Meßwerte der Tracerversickerung im Infiltrationsversuch. Angegeben sind die analytisch bestimmten Konzentrationsverläufe in %Appl./l. Appliziert wurden je Lysimeter zusammen mit der 30 mm Beregnung 300 g Brilliant Blau, 150 g CaCl<sub>2</sub>, 100 g CaBr<sub>2</sub> und 500 ml D<sub>2</sub>O (95% Anreicherung). Tracer bezeichnet hier das Mittel der beiden konservativen Tracer Bromid und Chlorid.**

Zeit nach Appl. [h]	Perkolat [mm]	L222			Zeit nach Appl. [h]	Perkolat [mm]	L221		
		BB-Gehalt [%Appl./l]	D-Gehalt [%Appl./l]	Tracer [%Appl./l]			BB-Gehalt [%Appl./l]	D-Gehalt [%Appl./l]	Tracer [%Appl./l]
24	23430	0,0552	0,0627	0,1180	2,0	421	0,1418	0,1553	0,2682
44	2608	0,0122	0,0150	0,0405	2,5	1223	0,0555	0,0635	0,1128
162	5280	0,0036	0,0127	0,0354	3,1	2889	0,0582	0,0672	0,1216
188	415	0,0038	0,0114	0,0315	3,3	1888	0,0566	0,0719	0,1344
234	428	0,0032	0,0119	0,0315	3,6	2149	0,1102	0,1285	0,2290
331	563	0,0025	0,0110	0,0388	3,8	667	0,1082	0,1397	0,2399
382	53	0,0034	0,0119	0,0260	5,5	7109	0,0463	0,0692	0,1403
550	64	0,0042	0,0315	0,0592	20,0	8132	0,0090	0,0197	0,0468
910	25	0,0047	0,0356	0,0377	22,0	479	0,0096	0,0115	0,0312
1200	0	-	-	-	24,4	523	0,0075	0,0098	0,0278
					27,3	590	0,0058	0,0088	0,0263
					44,8	2641	0,0040	0,0075	0,0233
					66,5	2217	0,0032	0,0067	0,0219
					73,9	603	0,0031	0,0063	0,0212
					89,8	1071	0,0026	0,0065	0,0209
					99,8	588	0,0026	0,0059	0,0205
					115,3	792	0,0023	0,0057	0,0199
					122,8	384	0,0023	0,0051	0,0219
					139,3	655	0,0021	0,0049	0,0191
					168,8	1032	0,0019	0,0055	0,0194
					258,8	1584	0,0018	0,0058	0,0186
					480,0	0	-	-	-
<b>Gesamtfracht [%Appl.] :</b>		1,350	1,594	3,112			1,158	1,584	3,174

**Anhang 5: Meßwerte der Brilliant Blau-Tiefenverlagerung im Infiltrationsversuch. Angegeben ist für die jeweilige Bodentiefe neben der analytisch bestimmten BB-Konzentration in mg/kg TB die BB-Flächenbelegung als Resultat der Auswertung der Infiltrationsmuster. Appliziert wurden je Lysimeter 300 g Brilliant Blau, gelöst in 30 l Beregnungswasser.**

Bodentiefe [cm]	TD [kg/l]	BB-Gehalt [mg/kg TB]		BB-Flächenbelegung			
		L221	L222	L221	L222	L117	L118
3	1,20	1842,8	-	0,7699	-	-	-
5	1,23	1325,5	2457,0	-	-	-	-
7	1,24	1018,4	-	0,7157	-	-	-
10	1,26	823,8	656,9	0,6516	0,8728	-	-
15	1,38	-	-	-	-	0,1449	0,1517
20	1,47	763,8	449,1	0,5303	0,6186	0,1240	0,0822
30	1,52	219,3	375,8	0,2132	0,4201	0,1530	0,0869
35	1,56	98,0	252,4	0,0785	0,2119	0,1808	0,2815
45	1,59	72,2	134,7	0,0333	0,0921	0,2277	0,2437
55	1,60	51,9	-	0,0283	-	-	-
60	1,62	-	58,9	-	0,0199	-	-
75	1,66	22,7	24,2	-	0,0065	-	-
85	1,68	15,2	13,4	-	0,0071	-	-
105	1,68	10,1	16,1	-	-	-	-
110	1,68	44,5	32,4	-	-	-	-
Brilliant Blau Wiederfindung [%Appl.]							
Fraktion		L221	L222				
Boden		115,2%	122,5%				
Sickerwasser		1,16%	1,35%				

**Anhang 6: Auflistung der relevanten Sickerwasser-Meßwerte nach der Tracernachapplikation zur Erfassung der Bromid-BTC's unter quasi-kontinuierlichen Flußbedingungen. Angegeben sind die Sickerwasserspense in mm und die Bromid-Konzentration in mg/l. Appliziert wurde am 21.11.96 je Lysimeter 68,92 g Bromid.**

Datum	Tag	Sickerwasser [mm]				Bromid [mg/l]			
		MER		KRA		MER		KRA	
		L220	L223	L224	L225	L220	L223	L224	L225
21.11.96	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,85	1,14	0,98	1,12
25.11.96	4	28,2	29,2	30,2	30,2	21,72	3,30	43,76	139,92
02.12.96	11	54,4	54,0	45,0	54,6	44,86	27,40	75,86	83,11
11.12.96	20	58,0	59,4	67,8	58,4	52,95	55,78	96,77	123,98
20.12.96	29	56,2	70,4	66,0	69,4	81,93	108,80	125,11	138,85
22.01.97	62	37,0	23,6	21,8	26,8	89,14	174,29	191,39	172,96
29.01.97	69	54,4	54,0	57,6	57,6	105,92	180,98	116,69	99,07
05.02.97	76	55,8	56,0	47,6	50,2	132,26	211,56	110,98	96,75
12.02.97	83	40,2	40,8	39,8	43,0	147,61	201,94	113,59	88,50
19.02.97	90	54,0	53,8	46,4	51,6	151,85	153,01	101,03	69,85
26.02.97	97	51,8	52,0	50,0	52,4	131,55	96,97	91,01	58,98
05.03.97	104	28,6	28,6	53,8	28,0	124,04	68,85	78,45	59,22
12.03.97	111	48,0	37,2	48,2	38,6	108,56	48,21	68,41	56,69
19.03.97	118	48,4	48,4	51,6	47,6	77,82	26,39	55,47	49,83
26.03.97	125	45,6	40,6	40,1	40,6	48,40	12,78	48,25	43,72
03.04.97	133	34,0	35,2	42,0	34,4	28,30	6,22	36,47	40,15
09.04.97	139	43,6	44,4	54,2	44,0	16,63	3,19	25,56	37,36
16.04.97	146	35,8	59,0	48,8	37,0	9,23	8,00	18,09	34,10
23.04.97	153	33,2	35,0	48,6	35,6	5,69	0,98	12,08	29,18
30.04.97	160	60,0	62,5	50,4	58,8	3,06	0,60	8,08	17,51
07.05.97	167	26,6	25,2	41,4	27,0	2,12	0,57	5,65	16,99
14.05.97	174	31,2	31,6	49,6	32,2	1,39	0,44	3,41	14,32
21.05.97	181	60,0	63,2	54,0	61,0	1,26	0,40	2,33	9,49
28.05.97	188	22,6	25,4	57,8	24,2	0,94	0,37	1,50	10,03
05.06.97	196	31,0	33,8	51,2	31,2	0,74	0,38	0,99	8,24
11.06.97	202	36,0	38,8	58,2	36,4	0,68	0,38	0,79	6,06
18.06.97	209	43,2	45,2	51,4	42,4	0,55	0,36	0,65	4,72
25.06.97	216	27,2	28,2	50,2	27,4	0,54	0,36	0,61	4,40
02.07.97	223	48,6	25,2	41,1	48,4	0,55	0,38	0,61	3,01
09.07.97	230	27,2	54,2	44,4	25,2	0,52	0,42	0,60	3,06
16.07.97	237	34,8	37,6	54,2	35,4	0,58	0,48	0,60	2,37
23.07.97	244	42,6	46,4	62,0	42,2	0,50	0,44	0,60	1,58
30.07.97	251	41,0	34,2	36,2	30,6	0,48	0,49	0,61	1,40
06.08.97	258	43,4	45,6	58,2	43,4	0,56	0,49	0,61	1,18
13.08.97	265	23,8	25,2	48,8	25,4	0,51	0,51	0,62	1,04
20.08.97	272	34,6	36,1	47,8	32,8	0,52	0,54	0,64	0,92
27.08.97	279	37,8	39,2	45,2	37,4	0,65	0,52	0,66	0,81
10.09.97	293	59,0	62,0	42,8	56,8	0,59	0,35	0,69	0,76
24.09.97	307	23,0	25,8	42,8	20,8	0,85	0,62	0,82	0,92
08.10.97	321	28,0	28,6	56,0	25,6	0,79	0,69	0,77	0,91
22.10.97	335	59,0	61,0	52,6	56,4	0,87	0,75	0,80	0,77
05.11.97	349	21,2	20,2	52,0	20,2	0,86	0,67	0,81	0,83
19.11.97	363	33,2	34,2	44,8	32,0	0,90	0,66	0,75	0,82
03.12.97	377	37,2	37,6	36,4	36,2	0,65	0,56	0,71	0,72
21.01.98	426	100,3	101,8	79,0	100,5	0,58	0,47	0,70	0,69
18.02.98	454	15,8	15,4	42,6	16,2	0,57	0,43	0,61	0,80

*n.a. = nicht analysiert*

**Anhang 7: Auflistung der relevanten Sickerwasser-Meßwerte der 3-jährigen Lysimeterstudie unter natürlichen Klimabedingungen. Angegeben sind die Sickerwasserspense in mm, die Bromid-Konzentration in mg/l, der Deuterium-Gehalt als Delta H/D in ‰, der Wirkstoffaustrag in µg/l, bestimmt als Wirkstoffäquivalente WÄ anhand der CO<sub>2</sub>-freien <sup>14</sup>C-Aktivität im Sickerwasser, und der pH-Wert. Appliziert wurden am 01.02.94 je Lysimeter 67,14 g Bromid, 100 ml D<sub>2</sub>O und im Mittel 49,5 mg [<sup>14</sup>C]Benazolin-Ethyl mit einer spezifischen Aktivität von 1,22 MBq/mg Wirkstoff.**

Datum	Tag	Sickerwasser [mm]				Bromid [mg/l]				Delta H/D [‰]				WÄ Benazolin [µg/l]				pH			
		MER		KRA		MER		KRA		MER		KRA		MER		KRA		MER		KRA	
		L220	L223	L224	L225	L220	L223	L224	L225	L220	L223	L224	L225	L220	L223	L224	L225	L220	L223	L224	L225
01.02.94	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,01	0,01	0,01	0,01	-51,83	-51,83	-51,83	-51,83	0,00	0,00	0,00	0,00	8,0	8,0	7,9	7,9
07.02.94	6	5,1	5,2	4,7	5,2	0,07	0,26	0,18	0,15	379,48	182,28	51,39	28,66	0,02	0,02	0,03	0,04	7,8	7,9	8,0	7,9
22.02.94	21	1,6	1,4	1,6	4,0	0,15	0,30	0,24	0,07	1193,78	192,28	53,46	78,36	0,05	0,03	0,05	0,01	8,0	8,0	8,1	8,0
09.03.94	36	16,2	17,2	16,0	15,6	1,75	2,93	0,14	2,18	185,15	99,94	28,80	66,78	0,03	0,03	0,03	0,24	7,9	8,1	8,0	8,0
22.03.94	49	17,4	17,6	20,2	14,6	31,55	11,82	4,73	5,81	59,44	226,35	68,68	45,98	0,47	0,32	0,02	0,77	8,0	8,0	8,1	8,0
29.03.94	56	7,6	8,1	15,9	11,2	26,11	19,37	7,86	9,35	707,35	186,51	21,94	17,13	0,25	1,14	0,02	0,55	7,9	8,0	8,1	8,0
13.04.94	71	2,4	4,5	0,0	7,4	30,58	22,41	n.a.	10,38	1355,26	179,33	n.a.	22,95	0,28	2,17	n.a.	0,41	7,9	8,0	n.a.	8,0
24.05.94	112	0,24	0,07	0,25	0,15	53,30	21,49	11,47	19,68	747,82	115,75	38,94	21,04	0,53	0,58	0,14	0,57	7,9	8,0	8,1	7,9
03.06.94	122	5,6	16,2	16,8	11,8	76,02	20,57	15,08	30,02	140,37	52,16	55,94	19,14	22,23	4,20	0,55	5,09	7,9	7,9	8,1	7,6
20.06.94	139	18,6	24,0	20,0	20,8	54,93	32,26	41,08	73,90	-1,74	153,40	81,73	82,59	12,46	7,42	1,45	9,94	7,9	8,0	8,2	8,1
04.07.94	153	1,0	0,8	3,0	3,0	155,86	36,18	39,84	47,21	285,11	109,56	13,20	-14,66	70,41	3,60	1,01	8,84	6,8	8,0	8,2	8,1
22.07.94	171	10,0	12,2	10,8	9,0	87,04	64,10	47,89	72,36	396,10	65,72	65,48	-39,51	65,92	13,60	2,63	19,85	8,0	8,2	8,1	8,2
12.08.94	192	0,1	0,1	0,0	0,0	44,48	36,00	n.a.	n.a.	784,92	76,47	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	7,5	8,0	n.a.	n.a.
04.11.94	276	0,18	0,0	3,6	0,0	7,02	n.a.	72,82	n.a.	6,60	n.a.	-3,47	n.a.	4,98	n.a.	2,26	0,00	5,6	n.a.	8,5	n.a.
22.12.94	324	12,8	26,6	29,8	26,4	86,80	38,55	48,41	61,05	14,10	13,77	-19,89	-24,18	4,04	1,30	0,33	1,55	7,5	8,1	8,2	8,1
16.01.95	349	38,0	34,6	36,0	35,4	70,86	53,39	76,62	114,27	-23,62	-0,11	-20,04	-4,25	1,20	0,64	0,19	1,18	7,5	8,1	8,2	8,1
08.02.95	372	42,2	76,4	78,0	73,0	78,01	129,83	120,83	114,09	-31,57	24,96	-6,16	-11,98	1,16	0,77	0,89	3,97	7,6	8,1	8,2	8,2
13.03.95	405	74,6	48,6	54,4	52,3	90,24	232,57	163,05	152,22	-20,82	60,56	15,56	9,85	1,23	1,22	1,24	1,41	7,6	8,1	8,3	8,2
29.03.95	421	6,8	9,4	15,0	14,6	132,70	292,15	163,56	165,94	-6,04	70,30	33,13	19,59	1,11	1,61	1,07	1,34	7,7	8,2	8,3	8,2
05.05.95	458	30,2	22,2	33,7	35,6	136,20	284,59	171,35	173,82	-15,67	82,04	32,46	20,84	1,18	1,96	1,22	1,42	7,9	8,3	8,3	8,4
14.06.95	498	9,4	3,2	18,8	20,0	95,52	287,35	162,73	126,15	-16,21	82,97	39,34	33,02	1,52	2,42	1,41	1,52	7,8	7,5	8,2	8,2
30.06.95	514	14,0	10,4	15,6	21,4	148,37	262,72	170,09	154,02	-10,87	83,84	26,41	27,73	1,36	2,64	1,50	1,52	6,4	6,7	7,0	7,1
23.04.96	812	40,8	1,9	68,2	77,2	236,60	470,86	146,97	100,05	-30,82	73,72	-17,01	-5,26	2,25	6,38	2,08	1,99	7,9	7,6	7,9	7,8
24.04.96	813	4,2	3,8	6,1	6,3	38,76	163,87	37,75	56,22	-6,49	70,86	-6,72	-17,80	2,43	5,26	1,79	1,76	7,9	7,7	7,7	7,6
30.04.96	819	24,2	22,8	23,6	23,8	207,25	319,84	87,49	69,62	-11,98	62,01	-17,01	-20,93	2,56	4,91	1,73	1,67	7,9	7,7	7,8	7,8
14.05.96	833	46,0	41,8	46,2	44,8	172,64	158,62	63,34	60,09	-17,69	34,81	4,81	-18,02	2,68	3,93	1,50	1,59	7,8	7,7	7,7	7,8
05.06.96	855	41,0	43,8	48,4	48,2	100,21	75,87	40,27	49,44	-35,60	-0,04	-34,20	-26,78	2,34	2,65	1,20	1,41	7,9	7,8	7,2	7,7
25.06.96	875	16,4	17,0	23,2	22,6	63,95	42,10	25,57	41,30	-34,82	-10,11	-32,35	-19,48	2,18	2,38	1,04	1,35	8,0	7,8	7,8	7,7
16.07.96	896	79,6	76,4	78,6	78,4	25,13	18,44	13,85	21,29	-52,51	-40,02	-45,08	-39,49	1,56	1,67	0,79	1,03	8,1	7,9	8,0	7,9
30.07.96	910	76,4	65,0	70,6	66,4	7,76	6,08	5,00	10,75	-52,98	-37,04	-50,50	-51,58	1,04	1,10	0,57	0,75	8,2	8,1	8,0	8,0
13.08.96	924	89,0	86,2	89,8	85,4	2,23	2,52	2,08	5,18	-36,07	-37,18	-34,65	-22,18	0,84	0,83	0,50	0,65	8,1	8,1	7,9	8,0
27.08.96	938	75,6	83,6	86,4	81,8	1,31	1,51	1,13	2,60	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,80	0,78	0,49	0,60	8,0	8,0	8,0	7,9
10.09.96	952	98,6	101,5	97,4	103,2	1,08	0,92	0,86	1,60	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,75	0,72	0,48	0,59	8,0	8,0	8,0	8,0
08.10.96	980	88,2	134,4	91,6	86,6	1,02	0,82	0,79	1,11	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,65	0,66	0,42	0,49	8,1	8,1	7,9	8,0
20.11.96	1023	99,8	98,0	104,4	99,8	0,64	0,70	0,65	0,86	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,48	0,46	0,35	0,38	8,1	8,0	8,0	8,1

*n.a. = nicht analysiert, z.B. wegen zu geringer Probenmenge.*

**Anhang 8: Programmierter MATHCAD-Programmcode zur Auswertung der Tracer-BTC unter angenommenen Gleichgewichtsbedingungen. Zur Auswertung der Ausflußversuche mit reaktiven Chemikalien wurde der Code um einen mikrobiologischen Zerfall 1. Ordnung und einem linearen Verteilungskoeffizienten ergänzt.**

LEAST SQUARES FIT OF THE CONVECTION - DISPERSION EQUATION TO BREAKTHROUGH CURVE DATA PRODUCED BY A SLUG INPUT OF TRACER INTO A SOIL COLUMN WITH CONSTANT WATER CONTENT AND CONSTANT AVERAGE LINEAR PORE WATER VELOCITY  
(TTRANS.MCD)

CLASSICAL SOLUTE TRANSPORT THEORY IS USED (no sorption or degradation)

SOLUTION OBTAINED FROM :

Kirkham, D. and W.L. Powers. 1972. Advanced Soil Physics.  
Wiley - Interscience, Toronto, Eq. 8-75, p.405.  
Roth, Kurt. 1996. Lecture Notes in Soil Physics Ver. 3.2.  
Institute of Soil Science. Uni Hohenheim. Germany.

```
*****
***** Code last modified at April 06 1998 Gerald Reinken
*****
***** BTCE (=BTC5) Soil Block 2 Bromide
*****
```

$C_m$  = measured tracer concentration. [ppm = mg/l] (1l=1000cm<sup>3</sup>)

$C_{max}$  = maximum tracer concentration measured.

$C_o$  = tracer concentration in input slug.

$C_t$  = predicted tracer concentration.

$X_o = V_s/A\theta_m$  = effective width of tracer slug (pulse) in the soil.

$V_s$  = volume of tracer slug.

$A$  = cross - sectional area of column.

$\theta_m$  = measured volumetric water content in soil (depth averaged).

$t_m$  = time at which  $C_m$  was measured. [hr]

$T_{max}$  = time at which measurements were stopped.

$L$  = distance from the soil surface at which the tracer breakthrough curve was measured. [cm]

$V_p = q/\theta$  = average linear porewater velocity.

$V_t$  = average linear tracer velocity.

$D = \alpha V_t$  = hydrodynamic dispersion coefficient.

$\alpha$  = porous medium dispersivity.

$q$  = measured Darcy flux through the soil. [cm/hr]

$X_A$  = cross - sectional area of water flow. [cm\*cm]

$\theta_m$  = measured average volumetric water content in the soil (depth averaged).

$\theta_t$  = calculated volumetric soil water content participating in tracer transport.

BSW =  $[1 - (\theta_t/\theta_m)]100$  = percentage of soil water 'bypassed' by the tracer.

IMass = input tracer mass. [mg]

M1, M2 = fitted tracer mass under the measured (M1) and predicted (M2) tracer breakthrough curves.

M0 = tracer mass of the measured BTC (calculated with  $q$ ,  $t_m$ ,  $C_m$ )

Pe = macroscopic Peclet number ( $Pe \gg 1$  for CDE)

PV = pore volume [dm<sup>3</sup> = 1]

BTCflow = total flow volume in BTC [PV]

Rec = mass recovery in measured BTC (mass balance)

\*\*\*\*\* program start \*\*\*\*\*

ORIGIN := 1 Dt := READPRN("Br5IN1.prm")

Read in meas. depth (L), depth aver. volumetric water content ( $\theta_m$ ), depth aver. tracer slug width ( $X_o$ ), Darcy flux ( $q$ ), input tracer conc. ( $C_o$ ), cross-sectional area of flow ( $XA$ ), and input tracer mass (IMass) for the current data set.

$L := Dt^{<1>}$	$\theta_m := Dt^{<2>}$	$X_o := Dt^{<3>}$
$n := \text{length}(L)$	$n = 3$	$k := 1..(n-2)$
$L_k = 38$	$\theta_{m_k} = 0.36$	$X_{o_k} = 0.0512$
$q := L_{n-1}$	$C_o := \theta_{m_{n-1}}$	$XA := X_{o_{n-1}}$
$q = 0.2041$	$C_o = 4.961 \cdot 10^3$	$XA = 1.849 \cdot 10^3$
$IMass := L_n$	$IMass = 455.2$	

recovery correction to conserve mass:	$Rec := 0.8696$	$C_o := C_o \cdot Rec$	$IMass := IMass \cdot Rec$
		$C_o = 4.314 \cdot 10^3$	$IMass = 395.84$

New: Slugwidth (=Xok) calculated from other input data !

$Slugwidth := \frac{IMass \cdot 1000}{C_o \cdot XA \cdot \theta_{m_k}}$	$X_{o_k} := Slugwidth$	$X_{o_k} = 0.1378$ [cm]
---	------------------------	-------------------------

Specify measurement depth (L) of interest:

$x := 1$  x ranges from 1 to (n-2) for these experiments.  
When x is changed, TC must also be changed.

Read in the measured breakthrough curve: TC := READPRN("Br5IN2.prm")

$t_m := TC^{<1>}$	$C_m := TC^{<2>}$	$np := \text{length}(t_m)$	$np = 125$	$i := 1.. np$	$e := 2.. np$
$dtm_1 := t_{m_1} \cdot 2$	$dtm_e := \left\{ t_{m_e} - t_{m_{e-1}} - \frac{dtm_{e-1}}{2} \right\} \cdot 2$	$M_m := dtm \cdot q \cdot C_m \cdot \frac{XA}{1000}$			$\text{length}(M_m) = 125$
$M_0 := \sum M_m$	$IMass = 395.84$	$T_{max} := \max(t_m)$	$C_{max} := \max(C_m)$		
$M_0 = 395.84$		$T_{max} = 429.08$	$C_{max} = 20.05$		



	1		1		1		1
1	0.54	1	0	1	1.08	1	0
2	2.58	2	0	2	3	2	0
3	5.58	3	0	3	3	3	0
4	10.08	4	0	4	6	4	0
5	16.08	5	0.506	5	6	5	1.146
6	20.58	6	2.007	6	3	6	2.272
7	23.58	7	4.007	7	3	7	4.536

tm =                      Cm =                      dtm =                      Mm =

Show the input tracer concentration (Co):

$$C_o = 4.31409 \cdot 10^3$$

Show the depth averaged width of tracer slug in the soil for the depth of interest (Xo).

Xo is the mean Xo to depth L.

$$X_o = 0.13785$$

Show Darcy flux through the column (q) and the depth averaged soil water content for the depth of interest ( $\theta_m$ ).

$$q = 0.2041$$

$\theta_m$  is the mean  $\theta_m$  to depth L

$$\theta_{m_x} = 0.36$$

Calculate the depth averaged linear porewater velocity (Vp)

$$V_p := \frac{q}{\theta_{m_x}}$$

using the measured flux (q) and volumetric water content ( $\theta_m$ )

$$V_p = 0.5669$$

Least squares fit the convection - dispersion equation (CDE) to the time (tm) versus concentration (Cm) data.

(1) Define the CDE solution (Cth = selected active equation for CDE fit)

$$C_{th}(tm, D, V_t) := \frac{I_{Mass} \cdot 1000}{X_A \cdot q} \cdot \frac{L_x}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot tm^3}} \cdot \exp\left[-\frac{(L_x - V_t \cdot tm)^2}{4 \cdot D \cdot tm}\right] \quad (\text{equation Kurt Roth})$$

(2) Define the data - CDE fitting criterion:  $SSE(D, V_t) := \sum_i (C_{m_i} - C_{th}(tm_i, D, V_t))^2$

(3) Supply initial guess values for the fitting parameters, Vt and D.

$$V_t := 0.5 \quad D := 2.0$$

(4) Set convergence criterion (TOL) and start solve block

$$TOL := 0.00001 \quad \text{GIVEN} \quad SSE(D, V_t) = 0 \quad I = 1 \quad \begin{bmatrix} D_{val} \\ V_{val} \end{bmatrix} := \text{MINERR}(D, V_t)$$

(5) Calculate fitted D and Vt and the corresponding  $\alpha$  and Re

$$D_{val} = 2.3282 \quad V_t := V_{val} \quad D := D_{val} \quad \alpha := \frac{D_{val}}{V_{val}} \quad Pe := \frac{L_x \cdot V_t}{D} \quad \alpha = 3.67 \quad Pe = 10.3$$

$$V_{val} = 0.634 \quad V_t = 0.634 \quad D = 2.33$$

(6) Determine the goodness of fit of the CDE to the data using the R<sup>2</sup> value.

$$M_{Cm} := \frac{1}{np} \cdot \sum_i C_{m_i} \quad SST := \sum_i (C_{m_i} - M_{Cm})^2 \quad R := 1 - \left\{ \frac{SSE(D, V_t)}{SST} \right\} \quad R = 0.99642 \quad R^2 = 0.99285$$

(7) Calculate the percentage of soil water participating in the tracer transport ( $\theta_t$ ) and the percent of 'bypassed' soil water (BSW).

$$\theta_t := \frac{q}{V_t} \quad \theta_t = 0.3219 \quad BSW := \left\{ 1 - \frac{\theta_t}{\theta_{m_x}} \right\} \cdot 100 \quad BSW = 10.6$$

Note: a negative BSW means that more soil water participated in tracer transport ( $\theta t$ ) than was measured ( $\theta m$ )

(8) Compare the fitted theoretical tracer breakthrough curve and the data. Also, print out all other pertinent information.

(1.) Calculate the fitted theoretical breakthrough curve ( $C_t$  vs.  $t_m$ ).

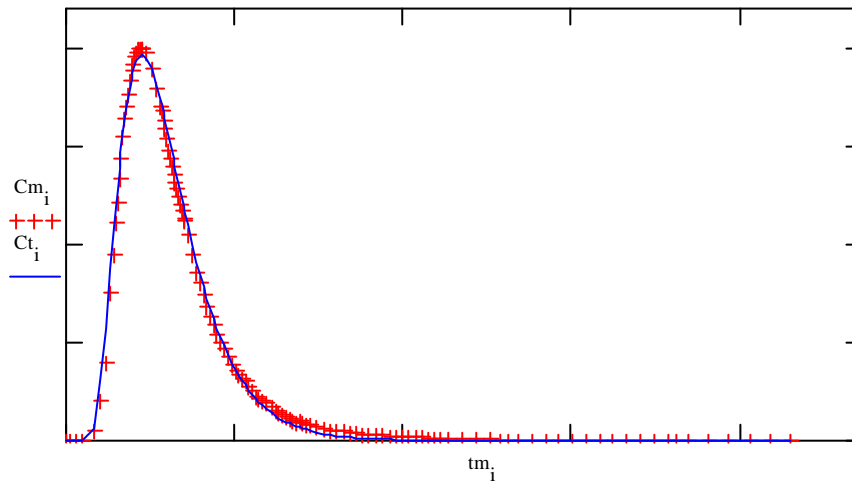
$$C_{t_i} := \frac{I_{\text{Mass}} \cdot 1000}{X_A \cdot q} \cdot \frac{L_x}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot (t_{m_i})^3}} \cdot \exp\left[-\frac{(L_x - V_t \cdot t_{m_i})^2}{4 \cdot D \cdot t_{m_i}}\right]$$

(2.) Plot the measured and theoretical curves and print out all parameters.

LEAST SQUARES FIT OF CLASSICAL CDE TO BREAKTHROUGH CURVE DATA

Data set BTC5 SC2

$nn := 1.1$     $x = 1$     $L_x = 38$     $q = 0.2041$     $X_{o_x} = 0.1378$     $T_{\text{max}} = 429.08$     $C_o = 4.3141 \cdot 10^3$     $C_{\text{max}} = 20.05$



$BSW = 10.58$     $R^2 = 0.99285$     $V_t = 0.634$     $V_p = 0.5669$     $Pe = 10.3$     $D = 2.328$     $\alpha = 3.672$     $\theta_{m_x} = 0.36$     $\theta t = 0.322$

Calculate area under the two curves to determine if mass is conserved

$v1 := \text{cspline}(tm, Cm)$

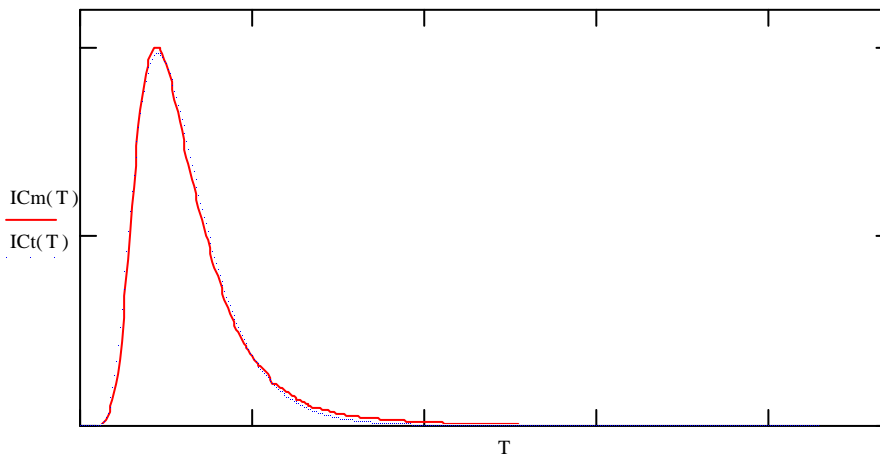
$v2 := \text{lspline}(tm, Ct)$

$T := 0, 1, T_{\text{max}}$

$ICm(T) := \text{interp}(v1, tm, Cm, T)$

$ICt(T) := \text{interp}(v2, tm, Ct, T)$

$$A1 := \int_0^{T_{\text{max}}} ICm(T) dT \quad A2 := \int_0^{T_{\text{max}}} ICt(T) dT \quad A1 = 1.049 \cdot 10^3 \quad A2 = 1.049 \cdot 10^3$$



$$PV := \frac{XA \cdot L_x}{1000} \cdot \theta_{m_x} \quad PV = 25.294 \quad [l]$$

$$BTCflow := \frac{Tmax \cdot q \cdot XA}{1000 \cdot PV} \quad BTCflow = 6.40 \quad [PV]$$

$$M1 := \frac{q \cdot XA \cdot A1}{1000} \quad M2 := \frac{q \cdot XA \cdot A2}{1000} \quad IMass = 395.842 \quad M0 = 395.837 \quad M1 = 396.049 \quad M2 = 395.839 \quad (mg)$$

Mass Recovery to Tmax

$$MR0 := \frac{M0}{IMass} \cdot 100 \quad MR1 := \frac{M1}{IMass} \cdot 100 \quad MR2 := \frac{M2}{IMass} \cdot 100 \quad MR0 = 100.0 \quad MR1 = 100.05 \quad MR2 = 100.0 \quad (\%)$$

Print out tm, Cm and Ct data for plotting

$$VCt_1 := \overset{\rightarrow}{Ct_1} \quad WRITEPRN("TESTOUT.prn") := \text{augment}(tm, \text{augment}(Cm, VCt))$$

\*\*\*\*\* end of code \*\*\*\*\*

**Anhang 9: Beispiel für die beiden Eingabedateien des MATHCAD-Programms zur Auswertung der Tracer-BTC unter Gleichgewichtsbedingungen..**

**Input File Br5IN1.PRN**

Example Input Data

Data Goes With Input File Br5IN2.PRN For Use With The TTRANS.MCD Program

Depth (cm)	Depth Aver. Wat. Content (cc/cc)	Depth Aver. Slug Width (cm)
38	0.360	0.0512

Darcy Flux (cm/h)	Tracer Input Concentration (mg/l)	Cross-Sectional Area of Column (cm*cm)
0.2041	4961.0	1849.00

Input Tracer  
Mass (IMass)  
(mg)

455.20	0	0
--------	---	---

\*\*\*\*\*

**Input File Br5IN2.PRN**

Bromide Breakthrough Curve Data For Column Effluent

Data Goes With Input File Br5IN1.PRN For Use In The TTRANS.MCD Program

Time (hrs)	Tracer Concentration (mg/l)
---------------	--------------------------------

0.54	0.000
2.58	0.000
5.58	0.000
10.08	0.000
16.08	0.506
20.58	2.007
23.58	4.007
26.58	7.514
28.58	9.524
29.58	11.134
30.58	12.173
31.58	13.333
32.58	14.409

...

340.08	0.021
348.08	0.019
356.37	0.016
361.87	0.02
369.08	0.017

381.08	0.015
393.08	0.007
405.08	0.008
417.08	0.003
429.8	0.000

**Anhang 10: Korrelationsanalyse zwischen dem Gehalt an organischem Kohlenstoff TOC und der Brilliant Blau-Konzentration in einzelnen Bodenproben aus drei Bodenschichten in 3, 10 und 20 cm Tiefe sowie exemplarische statistische Tests nach Separierung in zwei Klassen.**

**a) Layer at 3 cm depth**

	Size	Organic carbon [%]			Brilliant Blue [mg/kg]		
		Mean	SD	CV	Mean	SD	CV
Complete layer	16	1.41	0.09	6.1%	1330	930	70%
High organic carbon set	11	1.45	0.07	4.6%	1890	410	22%
Low organic carbon set	5	1.33	0.05	4.0%	88	59	67%
One-Way ANOVA and t-Test	At the 0.02 level the means between the high and low organic carbon sets are significantly different.						
Correlation coefficient	r = 0.728						
Gradient (linear regression)	m = 7868 [mg BB / kg TB / % organic carbon]						

**b) Layer at 10 cm depth**

	Size	Organic carbon [%]			Brilliant Blue [mg/kg]		
		Mean	SD	CV	Mean	SD	CV
Complete layer	22	1.33	0.10	7.5%	824	616	75%
High organic carbon set	9	1.42	0.08	5.5%	1440	260	18%
Low organic carbon set	13	1.26	0.04	3.0%	396	370	94%
One-Way ANOVA and t-Test	At the 0.02 level the means between the high and low organic carbon sets are significantly different.						
Correlation coefficient	r = 0.704						
Gradient (linear regression)	m = 4390 [mg BB / kg TB / % organic carbon]						

**c) Layer at 20 cm depth**

	Size	Organic carbon [%]			Brilliant Blue [mg/kg]		
		Mean	SD	CV	Mean	SD	CV
Complete layer	24	1.19	0.13	10.5%	449	442	98%
High organic carbon set	12	1.26	0.12	9.6%	837	279	33%
Low organic carbon set	12	1.13	0.09	8.2%	61	47	76%
One-Way ANOVA and t-Test	At the 0.02 level the means between the high and low organic carbon sets are significantly different.						
Correlation coefficient	r = 0.385						
Gradient (linear regression)	m = 1366 [mg BB / kg TB / % organic carbon]						

**Anhang 11: Daten des Pflanzenertrages sowie der Pflanzenaufnahme in der 3-jährigen Lysimeterstudie. Angegeben sind die Größen Trockenmasse TM, Bromid-Gehalt Br und Wirkstoffgehalt (WÄ) für die insgesamt auf jedem Lysimeter geernteten Maispflanzen ohne Unterscheidung der einzelnen Pflanzenfraktionen.**

Fraktion	MER		KRA	
	L220	L223	L224	L225
TM [g]	1582,7	1621,2	1562,8	1737,6
Br [%Appl.]	11,4	6,8	6,5	7,4
WÄ [%Appl.]	0,13	0,09	0,04	0,04

**Anhang 12: Ergebnisse mathematischer Simulationsrechnungen zur Bromid-Versickerung im 3-jährigen Lysimeterversuch unter natürlichen Klimabedingungen. Angenommen wurde eine schmale Pulsapplikation und quasi-stationäre Fließbedingungen.**

Ein- und Ausgabe- Parameter	MER		KRA			
	L220	L223	L220+ L223	L224	L225	L224+ L225
mittlere Bodenfeuchte $q$ des Monolithen [Vol.%]	34,4	34,4	34,4	34,2	34,2	34,2
mittlere Darcy-Flußdichte $q$ [cm/d]	0,1069	0,1090	0,1080	0,1201	0,1179	0,1190
mittlere Porenwassergeschwindigkeit $V_p = q/\mathbf{q}$ [cm/d]	0,3108	0,3169	0,3140	0,3512	0,3447	0,3512
Bromid-Wiederfindung in BTC [%]	83,8	91,1	87,4	86,9	87,1	87,0
hydrodynamische Dispersion $D$ [cm <sup>2</sup> /d]	8,5	1,3	2,9	4,1	6,5	5,5
effektive Tracerfließgeschwindigkeit $V_i$ [cm/d]	0,3032	0,3606	0,3418	0,3575	0,3574	0,3589
Dispersivität des Mediums $I = D/V_i$ [cm]	28,1	3,5	8,3	11,4	18,2	15,2
Bypass-Faktor $BSW$ [%]	-2,5	12,1	8,1	1,8	3,6	3,1
makroskopische Peclet-Zahl $P_e$ [-]	3,9	31,4	13,2	9,6	6,0	7,2
Korrelationskoeffizient $R^2$	0,13	0,72	0,53	0,74	0,75	0,75

**Anhang 13: Ergebnisse mathematischer Simulationsrechnungen zur Bromid-Versickerung im Lysimeterversuch unter quasi-stationären Fließbedingungen. Angenommen wurde eine Pulsapplikation.**

Ein- und Ausgabe- Parameter	MER		KRA			
	L220	L223	L220+ L223	L224	L225	L224+ L225
mittlere Bodenfeuchte $q$ des Monolithen [Vol.%]	37,5	37,5	37,5	39,2	39,2	39,2
mittlere Darcy-Flußdichte $q$ [cm/d]	0,4087	0,4198	0,4142	0,4869	0,4022	0,4446
mittlere Porenwassergeschwindigkeit $V_p = q/\mathbf{q}$ [cm/d]	1,090	1,119	1,105	1,242	1,026	1,134
Bromid-Wiederfindung in BTC [%]	95,7	96,9	96,3	98,6	96,3	97,5
hydrodynamische Dispersion $D$ [cm <sup>2</sup> /d]	11,3	10,9	12,6	39,0	48,8	45,8
effektive Tracerfließgeschwindigkeit $V_i$ [cm/d]	0,995	1,283	1,137	1,276	1,025	1,141
Dispersivität des Mediums $I = D/V_i$ [cm]	11,3	8,5	11,1	30,5	47,6	40,2
Bypass-Faktor $BSW$ [%]	-9,6	12,8	2,9	2,6	-0,1	0,6
makroskopische Peclet-Zahl $P_e$ [-]	9,7	13,0	9,9	3,6	2,3	2,7
Korrelationskoeffizient $R^2$	0,79	0,93	0,90	0,79	0,83	0,81

**Anhang 14: Meßwerte der Bodensäulenversuche zur Wirkstoffversickerung unter quasi-kontinuierlichen Flußbedingungen. Angegeben sind für die 6 Bodenkerne S1, S3, S5, S6, S8 und S9 aus ungestörter Parabraunerde die Sickerwasserspense SW in ml und die MBT-Konzentration in WÄ µg/l. Appliziert wurden am 29.04.95 je Säule 8,80 mg [<sup>14</sup>C]Methabenzthiazuron mit einer spezifischen Aktivität von 436 kBq/mg Wirkstoff.**

Datum	Tag	S1		S3		S5		S6		S8		S9	
		SW [ml]	MBT [µg/l]	SW [ml]	MBT [µg/l]	SW [ml]	MBT [µg/l]	SW [ml]	MBT [µg/l]	SW [ml]	MBT [µg/l]	SW [ml]	MBT [µg/l]
29.04.95	0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
03.05.95	4	111	0,00	196	0,00	257	0,00	174	0,00	381	0,00	274	0,00
10.05.95	11	881	2,25	921	0,17	1081	0,00	951	1,82	1041	225,63	1051	36,35
23.05.95	24	1007	17,78	1010	4,98	1027	83,10	954	19,32	910	49,89	799	47,11
06.06.95	38	1060	5,78	1030	3,58	1082	54,96	1054	23,88	1120	53,60	1100	39,77
12.06.95	44	1043	4,78	1043	4,23	825	46,76	1046	44,90	982	34,68	696	89,85
19.06.95	51	953	12,69	867	6,45	904	53,14	936	41,05	926	31,09	888	66,04
26.06.95	58	833	14,74	761	9,60	746	46,48	698	39,35	705	30,57	736	79,67
03.07.95	65	502	27,31	385	9,90	692	86,19	612	64,10	745	64,89	706	143,60
10.07.95	72	430	12,66	161	0,00	686	41,95	291	18,01	753	37,52	418	67,86
17.07.95	79	167	6,13	143	2,68	429	38,50	245	20,98	545	45,59	359	112,80
24.07.95	86	498	10,94	429	17,81	583	32,08	515	28,25	778	39,35	690	94,21
31.07.95	93	316	7,19	326	4,71	694	29,86	610	46,67	802	35,56	539	46,47
07.08.95	100	226	7,43	348	4,86	626	33,78	543	45,35	486	41,03	381	40,30
14.08.95	107	47	0,00	16	0,00	192	27,39	0	n.a.	209	32,81	25	1,93
22.08.95	115	278	7,61	361	6,90	610	26,45	498	25,44	572	27,90	380	17,80
28.08.95	121	51	0,00	216	13,26	512	15,30	320	19,32	432	16,97	258	15,56
04.09.95	128	486	5,82	441	8,61	473	8,89	592	10,39	599	7,01	509	9,26
11.09.95	135	878	5,82	858	8,74	776	16,21	797	13,22	655	9,75	802	9,96
18.09.95	142	702	7,31	615	7,33	751	11,22	701	12,41	707	11,25	683	8,92
25.09.95	149	765	6,95	765	7,94	733	9,90	788	15,27	777	10,72	810	12,51
02.10.95	156	919	7,47	947	8,79	973	8,45	971	13,91	980	9,75	889	12,00
09.10.95	163	801	7,17	797	6,13	524	6,14	861	11,75	953	10,98	855	8,60
16.10.95	170	811	7,13	880	5,84	803	9,71	799	15,37	847	9,88	835	10,40
23.10.95	177	829	5,46	862	5,12	728	7,55	670	12,83	822	6,27	795	7,11

*n.a. = nicht analysiert*

**Anhang 15: Meßwerte der Bodensäulenversuche zur Bestimmung hydraulischer Parameter unter quasi-kontinuierlichen Flußbedingungen. Angegeben sind für die 6 Bodenkerne S1, S3, S5, S6, S8 und S9 die Sickerwasserspense SW in ml sowie die Chlorid- und Bromid-Konzentration in mg/l. Appliziert wurden am 22.08.95 je Säule 2165 mg Bromid und 1519 mg Chlorid.**

Datum	Tag	S1			S3			S5			S6			S8			S9		
		SW [ml]	Cl [mg/l]	Br [mg/l]	SW [ml]	Cl [mg/l]	Br [mg/l]	SW [ml]	Cl [mg/l]	Br [mg/l]	SW [ml]	Cl [mg/l]	Br [mg/l]	SW [ml]	Cl [mg/l]	Br [mg/l]	SW [ml]	Cl [mg/l]	Br [mg/l]
22.08.95	0	238	0,0	0,0	354	0,0	0,0	133	0,0	0,0	344	0,0	0,0	156	0,0	0,0	348	0,0	0,0
22.08.95	0,3	40	47,3	74,1	7	2,4	0,0	477	1038,2	1329,5	154	151,0	220,0	416	1055,5	1342,0	32	40,7	0,0
28.08.95	6	51	80,3	114,0	216	269,5	354,9	512	274,2	352,6	320	190,0	268,0	432	534,7	703,4	258	269,4	313,4
04.09.95	13	486	108,0	152,8	441	211,7	282,9	473	313,7	423,0	592	109,1	157,3	599	241,5	310,5	509	342,7	398,0
11.09.95	20	878	215,7	281,9	858	342,8	449,9	776	183,9	250,5	797	283,6	401,0	655	167,1	251,8	802	391,3	516,2
18.09.95	27	702	342,1	453,3	615	346,3	462,0	751	102,6	162,9	701	259,0	362,9	707	163,6	239,9	683	237,8	301,3
25.09.95	34	765	357,8	468,6	765	291,3	404,8	733	96,8	157,4	788	254,6	358,9	777	120,3	180,8	810	156,4	224,9
02.10.95	41	919	299,7	443,5	947	213,3	336,9	973	84,7	149,2	971	173,8	276,9	980	73,1	131,6	889	116,5	190,0
09.10.95	48	801	249,6	379,5	797	289,5	446,5	524	123,3	193,7	861	197,2	308,2	953	66,5	123,2	855	164,8	251,7
16.10.95	55	811	147,0	235,4	880	186,6	304,2	803	49,1	102,5	799	111,9	188,8	847	50,5	100,3	835	71,3	141,2
23.10.95	62	829	95,8	163,3	862	135,1	233,0	728	12,0	56,9	670	69,3	129,1	822	42,5	88,8	795	49,3	102,3



**Anhang 16: Meßwerte der Bodensäulenversuche zur Bestimmung hydraulischer Parameter bei der Verlagerung des Farbstoffes Brilliant Blau unter quasi-kontinuierlichen Flußbedingungen. Angegeben sind für die acht Bodenkerne S17 - S49 der durch Desorption bestimmte BB-Gehalt für einzelne Schichten des Bodens in mg/cm sowie der Gesamtgehalt im Boden und Gesamtaustrag mit dem Sickerwasser in %Appl. Versuchsdauer war 87 Tage bei einer mittleren Flußrate von 3,7 mm/d. Appliziert wurde zum Versuchsbeginn je Säule 10 g BB.**

Schicht [cm]	Dichte [kg/l]	Feuchte [Vol.%]	Brilliant Blau-Konzentration in jeweiliger Bodenschicht [mg/kg TB]							
			S17	S18	S44	S45	S46	S47	S48	S49
0-5	1,19	0,30	24,3	23,0	101,2	107,4	85,7	39,4	123,5	92,8
5-10	1,42	0,34	21,4	14,8	142,5	245,2	152,4	67,6	172,7	248,5
10-15	1,45	0,35	30,5	9,2	165,9	215,8	122,4	91,8	204,2	279,1
15-20	1,46	0,36	83,0	8,6	196,7	214,7	144,9	91,4	270,8	263,9
20-25	1,45	0,37	182,3	12,4	164,6	196,5	146,3	132,1	241,2	145,0
25-30	1,49	0,36	238,5	43,7	209,5	136,6	107,9	73,8	152,9	139,2
30-35	1,51	0,37	234,3	92,2	138,4	116,6	66,8	55,4	110,5	86,3
35-40	1,59	0,38	165,6	154,8	51,2	67,6	53,1	40,4	95,5	41,3

Fraktion	Brilliant Blau-Wiederfindung [%Appl.]							
	S17	S18	S44	S45	S46	S47	S48	S49
Boden	21,4	7,1	25,3	29,5	19,9	14,1	29,7	29,5
Sickerwasser	9,4	47,4	13,9	12,3	9,0	16,3	7,3	8,2

**Anhang 17: Meßwerte der zur Bestimmung der physikalisch-hydraulischen Materialfunktionen in den Multistep-Ausflußversuchen verwendeten 58 Bodenkerne der Parabraunerde. Hier sind angegeben die Gesamtporosität, der Anteil der Makroporen sowie die gesättigte Wasserleitfähigkeit in cm/h.**

Boden- kern Nr.	L222 - S10			L222 - S35			L222 - S60		
	gesamt Porosität	Anteil der Makroporen	Ksat [cm/h]	gesamt Porosität	Anteil der Makroporen	Ksat [cm/h]	gesamt Porosität	Anteil der Makroporen	Ksat [cm/h]
1	0,537	0,096	0,537	0,419	0,018	0,869	0,415	0,013	0,058
2	0,554	0,085	0,982	0,396	0,010	0,631	0,399	0,012	0,125
3	0,519	0,089	0,959	0,423	0,026	1,244	0,405	0,011	0,104
4	0,543	0,109	1,743	0,402	0,009	0,416	0,403	0,013	0,122
5	0,531	0,064	1,035	0,407	0,014	0,365	0,428	0,021	0,225
6	0,494	0,018	1,678	0,403	0,011	0,416	0,401	0,010	0,116
7	0,528	0,075	1,287	0,392	0,012	1,559	0,418	0,020	0,262
8	0,538	0,066	2,656	0,402	0,013	0,594	0,414	0,015	0,318
9	0,495	0,033	1,850	0,414	0,013	1,658			
10	0,507	0,049	0,595	0,386	0,007	0,141			
11				0,413	0,018	0,891			
12				0,390	0,011	0,119			
Mittel	0,525	0,068	1,332	0,404	0,013	0,742	0,410	0,014	0,166
STABW	0,020	0,028	0,653	0,012	0,005	0,517	0,010	0,004	0,091

Boden- kern Nr.	L221 - S20			L221 - S35			L222 - S75		
	gesamt Porosität	Anteil der Makroporen	Ksat [cm/h]	gesamt Porosität	Anteil der Makroporen	Ksat [cm/h]	gesamt Porosität	Anteil der Makroporen	Ksat [cm/h]
1	0,398	0,009	0,111	0,414	0,008	0,537	0,413	0,013	0,260
2	0,402	0,009	0,047	0,407	0,008	0,628	0,405	0,009	0,109
3	0,436	0,028	0,676	0,411	0,008	0,555	0,407	0,009	0,367
4	0,434	0,021	0,588	0,412	0,019	0,197	0,394	0,006	0,014
5	0,459	0,040	1,241	0,394	0,010	0,416	0,404	0,009	0,071
6	0,407	0,009	0,172	0,421	0,013	0,885	0,413	0,020	0,346
7	0,427	0,017	0,615	0,400	0,014	0,857	0,394	0,011	2,760
8	0,440	0,024	1,852	0,384	0,008	0,241	0,411	0,016	0,220
9	0,403	0,011	0,294	0,421	0,015	0,860			
10	0,449	0,024	0,676	0,382	0,006	0,011			
Mittel	0,426	0,019	0,627	0,405	0,011	0,519	0,405	0,012	0,518
STABW	0,022	0,010	0,558	0,014	0,004	0,303	0,008	0,004	0,915

**Anhang 18: Meßwerte der Wasserspannungskurve  $h(\varrho)$  der in den Multistep-Ausflußversuchen verwendeten Bodenkerne. Angegeben ist jeweils das Mittel aller Bodenkerne aus einer Bodentiefe mit zugehöriger Standardabweichung.**

Wasser- spannung [cm]	L222 - S10		L222 - S35		L222 - S60		Mittel - S35	
	Wassergehalt		Wassergehalt		Wassergehalt		Wassergehalt	
	Mittel	STABW	Mittel	STABW	Mittel	STABW	Mittel	STABW
-6	0,525	0,020	0,404	0,012	0,410	0,010	0,404	0,012
<b>0,3</b>	0,511	0,020	0,396	0,011	0,400	0,007	0,397	0,012
<b>6</b>	0,474	0,026	-	-	-	-	-	-
<b>9</b>	-	-	0,390	0,009	0,394	0,006	0,392	0,010
<b>20</b>	0,432	0,023	0,384	0,008	0,389	0,006	0,383	0,007
<b>46</b>	0,399	0,021	0,374	0,007	0,384	0,006	0,372	0,007
<b>97</b>	0,368	0,019	0,360	0,007	0,374	0,009	0,358	0,008
<b>158</b>	0,340	0,017	0,345	0,008	0,364	0,009	0,345	0,009
<b>200</b>	-	-	-	-	0,355	0,011	-	-
<b>240</b>	0,303	0,015	0,327	0,009	-	-	0,326	0,010
<b>280</b>	-	-	-	-	0,335	0,010	-	-
<b>340</b>	-	-	0,312	0,011	0,338	0,009	0,310	0,012
<b>380</b>	0,264	0,016	-	-	-	-	-	-
<b>550</b>	-	-	-	-	0,300	0,013	-	-
<b>600</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>650</b>	-	-	0,271	0,014	-	-	0,273	0,015
<b>700</b>	0,199	0,011	-	-	-	-	-	-

Wasser- spannung [cm]	L221 - S20		L221 - S35		L222 - S75		Mittel - S60/75	
	Wassergehalt		Wassergehalt		Wassergehalt		Wassergehalt	
	Mittel	STABW	Mittel	STABW	Mittel	STABW	Mittel	STABW
-6	0,426	0,022	0,405	0,014	0,405	0,008	0,408	0,009
<b>0,3</b>	0,416	0,020	0,398	0,013	0,395	0,005	0,397	0,007
<b>6</b>	0,408	0,017	-	-	-	-	-	-
<b>9</b>	-	-	0,393	0,010	0,392	0,005	0,393	0,006
<b>20</b>	0,387	0,009	0,382	0,005	0,388	0,005	0,389	0,006
<b>46</b>	0,373	0,009	0,369	0,006	0,384	0,005	0,384	0,005
<b>97</b>	0,356	0,012	0,356	0,009	0,376	0,005	0,375	0,007
<b>158</b>	0,344	0,013	0,345	0,011	0,369	0,005	0,367	0,008
<b>200</b>	-	-	-	-	0,364	0,006	0,360	0,009
<b>240</b>	0,322	0,016	0,325	0,013	-	-	-	-
<b>280</b>	-	-	-	-	0,352	0,005	0,343	0,012
<b>340</b>	-	-	0,307	0,014	0,341	0,005	0,339	0,007
<b>380</b>	0,290	0,018	-	-	-	-	-	-
<b>550</b>	-	-	-	-	0,314	0,007	0,307	0,012
<b>600</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>650</b>	-	-	0,275	0,017	-	-	-	-
<b>700</b>	0,242	0,016	-	-	-	-	-	-

## DANKSAGUNG

Besonders herzlich danke ich meinen beiden Doktorvätern, Herrn PROF. DR. O. SCHULT (Universität Köln) und Herrn PROF. DR. F. FÜHR (Universität Bonn), für die interessante Themenstellung, die Anleitung zur interdisziplinären wissenschaftlichen Arbeit sowie die jederzeit gewährte wohlwollende Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin:

- allen Beteiligten der institutsübergreifenden Kooperation „*Stofftransport und Tomographie*“, insbesondere dem Zentrallabor für angewandte Technologie für die Unterstützung während der Messungen und PROF. DR. H. HALLING für seine fachliche Beratung. Herrn DR. N. ZADGORSKY sei vielmals für die intensive Hilfe bei den oft langwierigen tomographischen Messungen gedankt.
- Herrn DR. T. PÜTZ und Herrn DR. P. BURAUER für die stete Anleitung und Unterstützung bei der Durchführung der Lysimeterversuche sowie viele nützliche Anregungen.
- Herrn PROF. DR. H. FLÜHLER für die Ermöglichung einer Zusammenarbeit bei den Farbstoffinfiltrationsversuchen und Herrn P. WALDISPÜHL für die tatkräftige Hilfe und unkomplizierte Art. Der bereitwillige Erfahrungsaustausch und die konstruktiven Diskussionen haben auch bei den späteren Versuchen sehr geholfen.
- Herrn DR. H. FÖRSTEL und HERRN H. HÜTZEN für die schnelle Messung der umfangreichen Deuterium-Proben und die oft anregenden, immer offenen Diskussionen.
- Herrn DR. T. ZURMÜHL für die ausdauernde Hilfe bei der Portierung seines Programmes ESHPIIM. Es hat zwar etwas Zeit und Arbeit gekostet. War aber letztlich doch erfolgreich.
- den Herren DR. B. GOTTESBÜREN, DIPL.-ING. W. MITTELSTAEDT und DR. H. VERECKEN sowie insbesondere Herrn DR. B. BOWMAN und Herrn DR. S. KALE für einen intensiven und offenen Gedankenaustausch und die stete Gesprächsbereitschaft.
- Frau D. DREW für die freundliche Hilfe bei der Überarbeitung der Literaturreferenzen.
- allen helfenden Mitarbeitern in Freiland und Labor, insbesondere Frau S. DOHMEN, Herrn S. KÖPPCHEN, Herrn R. LIERMANN und Herrn J. NOEL. Ohne diese geduldige Mithilfe im 'Hintergrund' wäre vieles sonst nicht möglich gewesen.
- allen IRA'nern und Doktoranden während meiner Promotionszeit am Institut für Radioagronomie für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das jederzeit freundliche und hilfreiche Entgegenkommen. All denjenigen, die nicht namentlich genannt sind oder bei denen ich es versäumt habe mich persönlich zu bedanken, sei hiermit ein besonders herzliches Dankeschön ausgesprochen.



## LEBENS LAUF

- Name:** Gerald Reinken  
Sträßchen Siefen 28  
51467 Bergisch Gladbach
- geboren:** 11.07.1966 in Bergisch Gladbach
- Stand:** ledig, deutsch
- Ausbildung:**
- 1972 bis 1985 Schulausbildung in Bergisch Gladbach  
Abschluß: 'Allgemeine Hochschulreife'
- 1985 bis 1986 Grundwehrdienst - Ausbildung zum DV-Maschinenbediener und Programmierer an einem Programmierzentrum der Luftwaffe.
- 1986 bis 1993 Physikstudium an der UNIVERSITÄT ZU KÖLN  
Experimentelle Diplomarbeit "Elektrische Phänomene in elektroviskosen Flüssigkeiten" angefertigt in der Zentralen Forschung der Bayer AG, Leverkusen, Abteilung Grenzflächenphysik.  
Abschluß: 'Diplom-Physiker'
- Berufspraxis:**
- 1984 bis 1991 Werkstudent bei der Bayer AG, Monheim, mehrmalige Beschäftigung mit insgesamt 46 Wochen in einem Labor für physikalische Meßmethodik in der Abteilung Pflanzenschutz Forschung, Formulierteknik.
- 1993 bis 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Radioagronomie der FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH.  
Anfertigung der vorliegenden experimentellen Promotionsarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. O. Schult (Universität Köln) und Herrn Prof. Dr. F. Führ (Universität Bonn).
- 1997 bis 1998 Gastwissenschaftler am Pestmanagement Research Centre, Ontario, Kanada im Bereich Bodenforschung, Stoffverlagerung.
- 1998 bis 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter als 'Environmental Fate Modeller' bei der Rhone-Poulenc Agriculture Limited, Essex, England.
- September 2001 Projektverantwortlicher Wissenschaftler bei der Aventis CropScience GmbH, Frankfurt a.M., Deutschland.



## ERKLÄRUNG

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. O. Schult betreut worden.

Gerald Reinken

### Übersicht der Teilpublikationen:

**Reinken, G.;** Führ, F.; Zadgorsky, N.; Halling, H.; Schult, O. (1995):

Application of a novel high-resolution tomographic method for non-destructive characterisation of pore structure in soil cores. BCPC Monograph No. 62, 39-44.

**Reinken, G.;** Zadgorsky, N.; Führ, F. (1995):

Eine neuartige hochauflösende Methode der Röntgencomputertomographie zur zerstörungsfreien Analyse der Porenstruktur in Bodenkernen. Mitteilungen der DBG, 76, 137-140.

**Reinken, G.;** Kale, S.P.; Führ, F. (1996):

Distribution pattern of organic carbon in soils and its role in preferential movement of brilliant blue in a structured silty soil. SCIENCES of SOILS, 1 - <http://www.hintze-online.com/sos/>