

MITTEILUNGEN

der

DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN
GESELLSCHAFT



Band 87

1998

ISSN - 0343-1071

Schriftleitung: P. Hugenroth, Oldenburg

Unredigierte Mitgliederinformationsschrift

**Beiträge in ausschließlich wissenschaftlicher Verantwortung der jeweiligen
Autoren**

MITTEILUNGEN

DER

DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN

GESELLSCHAFT

Band 87

1998

MITTEILUNGEN
DER
DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN
GESELLSCHAFT

REFERATE

Tagung zum Thema: „Schutzgut Boden in der Landschaftsplanung - Möglichkeiten und Grenzen“ der AG Böden in Schleswig-Holstein
22. April 1998 - RENDSBURG-OSTERRÖNFELD

REFERATE

Gemeinsamer Workshop der Kommissionen II und III
Refractory soil organic matter (RSOM): Structure and Stability
27. und 28. April 1998 - BAYREUTH

REFERATE

Tagung zum Thema: „Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) - ein Instrument des vorsorgenden Bodenschutzes“ der AG Bodenschutz
5. und 6. Mai 1998 - FREISING

REFERATE

Tagung Kommission I: „Heterogenität, Skalenübergänge,
Parameterschärfen in Böden
14. und 15. Mai 1998 - BAYREUTH

Nachtrag Jahrestagung 1997

Band 87

1998

INHALT

Band 87

		Seite
TAGUNG der AG BÖDEN in Schleswig-Holstein		
<u>Fachliche Grundlagen zur Landschaftsplanung</u>		
JANETZKO,P., FILIPINSKI,M., CORDSEN,E.	Schutzwürdige „seltene“ Böden	3
GRÖNGRÖFT,A., HOCHFELD,B., MIEHLICH,G.	Funktionale Bewertung von Böden bei großmaßstäbigen Planungsprozessen	7
NACHBAR,M.	Nutzung landesweit verfügbarer Bodendaten für die örtliche Landschaftsplanung	11
<u>Verwaltungsvorgaben für die Landschaftsplanung</u>		
SCHARELL,U.	Bodenrelevante Aspekte in der Landschafts- planung	15
WOLF,P.	Umsetzung bodenrelevanter Aspekte in der kommunalen Landschaftsplanung	19
<u>Praxis der Landschaftsplanung</u>		
LIEDL,F.	Böden in der Landschaftsplanung	23
KNEIB,W., BONGARD,B., SCHEMSCHAT,B.	Ökologische Bewertung von Böden am Bei- spiel des Raumes Lübeck	27

Anspruch von Interessengruppen an die Landschaftsplanung

STARCK,H.-G.:	Berücksichtigung bodenrelevanter Aspekte in der Landschaftsplanung aus Sicht von Umweltverbänden	31
GERTH,H.	Berücksichtigung bodenrelevanter Aspekte in der Landschaftsplanung aus Sicht der Landwirtschaft	35

Präsentationen (Poster/Software)

REICHE, E.-W.	Bodenschätzungs-Standard-Auswertung Schleswig-Holstein. Eine Methode zur computergestützten Übersetzung, Parameterbildung und planungsbezogenen Bodenbewertung	39
ELSNER,D.-C., CORDSEN, E.	Regelungsfunktionen von Böden im Wasser- und Nährstoffkreislauf	43
BURBAUM,B., JANETZKO,P.	Bodenübersichtskarte im Maßstab 1:200.000 - Informationsgrundlage für Landschaftsplanung und Bodenschutz	45

Gemeinsamer Workshop der Kommissionen II und III

KÖGEL-KNABNER,I., MATZNER,E., KNICKER,H., KANDELER,E., GUGGENBERGER,G.	Workshop Summary: Refractory Soil Organic Matter (RSOM): Structure and Stability	51
JOERGENSEN,R.G.	Role of soil microorganisms in formation and degradation of RSOM	57
BRUNE,A.	Microbial degradation of aromatic compounds: aerobic versus anaerobic processes	65
BERG,B.	Organic-matter quality and C/N ratio as controlling factors of RSOM turnover	79
KÖRSCHENS,M.	Sustainable land use - long-term RSOM behaviour as observed in long-term field experiments	93

WHITMORE,A.P.; HASSINK,J.	Modelling the accumulation of organic matter in soil in relation to physical protection	107
HAIDER,K.	Physical and Chemical Stabilization Mecha- nisms of RSOM	119
KUIKMAN,P.J.; GORISSEN,A.	Refractory Soil Organic Matter Turnover in the Rhizosphere	133
KNICKER,H., KÖGEL-KNABNER,I.	Characterization of the chemical structure of RSOM	147
GERZABEK,M.H.	Soil organic matter (SOM) dynamics deter- mined by stable isotope techniques	161
GUGGENBERGER,G., KAISER,K.; ZECH,W.	SOM pools and transformation determined by physical fractionation	175
GROOTES,P.M., NADEAU,M.J., SCHLEICHER,M.	Determination of the ¹⁴ C-Age of Soil Organic Matter	191
HARTMANN,A., SCHLOTTER,M., ZELLES,L., MUNCH,J.Ch.	Molecular approaches to characterize the structure and function of the soil microflora in relation to RSOM metabolism	199
KAISER,K., GUGGENBERGER,G., ZECH,W.	Formation of refractory soil organic matter by sorption	211
MICHALZIK,B., KÜSEL,K., SOLINGER,St., MATZNER,E.	Dynamics of DOC and DON in forest soils	225
TIPPING,E.	Modelling the properties and behaviour of dissolved organic matter in soils	237
FALLOON,P., SMITH,P.	The role of refractory soil organic matter in soil organic matter models	253
CLARKE,N., MULDER,J.	Factors controlling concentration and fluxes of dissolved organic carbon and dissolved organic nitrogen in stream and soil waters from Birkenes, Southern Norway	265

CLAUS,H., FILIP,Z., ALBERTS,J.J.	Microbial utilization and transformation of reverine humic substances	267
ESCHENBACH,A., WIENBERG,R., MÄHRO,B.	Immobilization of PAH in soil organic matter: Long-term stability of non-extractable ¹⁴ C- PAH-residues	269
FILIP,Z., SMED-HILDMANN,R.	Characteristics of humic substances from a solid phase of polluted porous groundwater aquifers	271
FILIP,Z., SMED-HILDMANN,R.	Does fossil plant material release humic sub- stances into groundwater?	273
FILIP,Z., TRUBETSKOJ,O.A., ALBERTS,J.J.	Electrophoretic comparison of humic sub- stances derived from natural and anthropo- genic environments	275
GÖTTLEIN,A., SCHWESIG,D., HAUMAIER,L., BLASEK,R., ILGEN,G.	Soil organic matter extraction using water at high temperature and elevated pressure	277
KALBITZ,K., GEYER,W., GEYER,S.	Characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances - a comparative study	279
KNICKER,H., SKJEMSTAD,J.O.	¹⁵ N NMR spectroscopic studies on humic substances immobilized by fire-induced sta- bilization mechanisms	281
KÜSEL,K.	Dynamics of low-molecular-weight organic acids in forest floor solution	283
LUDWIG,B., FLESSA,H., BEESE,F.	Use of ¹³ C mass spectrometry to study or- ganic matter in soil particle size and density fractions from maize cropping systems	285
PRANZAS,K. KNÖCHEL,A., STUHRMANN,H.B., THIEME,J., WILLUMEIT,R.	Characterization of the coagulation process of refractory organic matter (ROM) by small- angle neutron scattering (SANS) and X-ray microscopy	287

SCHMIDT,M.W.I., KNICKER,H., HATCHER,P.G., KÖGEL-KNABNER,I.	Refractory organic matter in soils I: Atmos- pheric input from coal industries	289
SCHMIDT,M.W.I., SKJEMSTAD,J.O., GEHRT,E., KÖGEL-KNABNER,I.	Refractory organic matter in soils II: Charred organic matter from vegetation fires	291
SIEBERT,S. KNICKER,H., KÖGEL-KNABNER,I.	Structural characterization of soil organic ni- trogen after the addition of biowaste com- posts to arable soils and to a recultivated mine spoil	293
SOLINGER,St., MATZNER,E.	Dynamics of DOC and DON mobilization in a deciduous forest ecosystem	295

TAGUNG der AG BODENSCHUTZ

Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) - ein Instrument des vorsor- genden Bodenschutzes

BRANDTNER,W.	Aufgaben der ad-hoc-AG Bodendauerbeob- achtung des AK 2 der LABO	299
MÜLLER,Ch.:	10 Jahre Boden-Dauerbeobachtungsflächen - Zwischenbilanz und Ausblick	303
KLEEFISCH,B.	Ergänzung von Boden-Dauerbeobachtungs- flächen (BDF) um Szenario-Versuche	307
JURITSCH,G.	Stand und Entwicklung der Bodendauerbe- obachtung im Bundesland Salzburg sowie ein österreichweiter Überblick	311

Messung der Veränderungen von Schadstoffgehalten in Böden - methodische Anforderungen und Ergebnisse

JAHN,R.	BDF-Analytische Anforderungen für Fragen des vorsorgenden und akzidentiellen Boden- schutzes	315
DESAULES,A.	Zeitliche Veränderung von Schadstoffgehal- ten im Nationalen Bodenbeobachtungsnetz (NABO) der Schweiz	319

SCHILLING,B.	Bodendauerbeobachtung - Vergleichsergebnisse aus verschiedenen Beprobungsaktionen des Bayerischen Geologischen Landesamtes	323
KRÜGER,S., BARTH,N., ABO-RADY,M., SEIFFERT,S.	Boden-Meßstationen in Sachsen: Erste Ergebnisse und Möglichkeiten zur Interpretation	327
BARTH,N., KLOSE,R.:	Erste Ergebnisse zur Stoffbilanzierung bei zwei Intensivmeßflächen des BDF-Programms von Sachsen	331
HENKELMANN,G.	Verlagerung, Verbleib und Metabolisierung von Terbuthylazin im Boden	335

Bodenbiologische und -physikalische Untersuchungen auf BDF

KRATZ,W.	BDF-Konzepte aus bodenbiologischer Sicht	339
GRAEFE,U., ELSNER,C.-D., NECKER,U.	Monitoring auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen: Bodenzoologische Parameter zur Kennzeichnung des biologischen Bodenzustandes	343
BAUCHHENS,S,J.	Methodik und Relevanz von Regenwurmuntersuchungen auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF)	347
PAUL,R.	Nachweis der Entwicklung des physikalischen Zustandes von ackerbaulich genutzten Böden - Parameter, Interpretation und Entwicklung auf Thüringer Dauerbeobachtungsflächen	351

Nutzungsspezifische Anforderungen an BDF auf Wald- und Belastungsstandorten

SCHUBERT,A.	Waldboden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) der Bayerischen Landesanstalt für Wald- und Forstwirtschaft (LWF) - Programm, Erfahrungen, Folgerungen -	355
-------------	---	-----

SCHEIBERT,Ch., STEINERT,P.	Bodendauerbeobachtung auf Standorten mit einer besonderen Belastungsspezifität in Thüringen	359
EMMERICH,K.-H., LÜGGER,K.	Beispiele für flächenbezogene Auswertung von Daten der Boden-Dauerbeobachtungsflächen	363
KIENE,A.	Eintrag und Austrag von Cadmium in Böden und die Ableitung einer „zuverlässigen Zusatzbelastung“ aus Sicht des Bodenschutzes	367

Posterausstellung

WELLER,M.	Boden-Dauerbeobachtung in Sachsen-Anhalt	371
JORDAN,F., MÜLLER,Chr.	Oberflächenabfluß, Boden- und Nährstoffaustrag von ackerbaulich genutzten Flächen	375

TAGUNG der KOMMISSION I

JENE,B.	Wasser- und Stoffflüsse durch einen ungestörten Sandboden: Räumliche Heterogenität in zeitlichem Verlauf	381
BUNDT,M., ZIMMERMANN,St., BLASER,P., FLÜHER,H.	Chemische Heterogenitäten auf der Profilebene - Unterschiede zwischen präferentiellen Fließwegen und Matrix	385
FOHRER,N., MÜHLHOFF,B.; FREDE,H.-G.	Räumliche und zeitliche Variabilität von Verschlammungsneigung auf einem Zuckerrübensack	389
LENNARTZ,B.	Abschätzung der feldskaligen horizontalen Variabilität von Stofftransporteigenschaften anhand von Stechzylinderproben	393
JAESCHE,Ph., BIENERT,H., HUWE,B.	Erfassung und GIS-basierte Simulation der Schneeschmelzdynamik im Periglazialbereich der Hohen Tauern	397
BECHER,H.H.	Variabilität ausgewählter bodenphysikalischer Parameter und ihre Bedeutung für die Modellierung von Stoffflüssen	401

IPPISCH,O., COUSIN,I., ROTH,K.	Wärmeleitung in porösen Medien. Auswirkungen der Bodenstruktur auf Wärmeleitung und Temperaturverteilung	405
DUIJNISVELD,W.H.M., BÖTTCHER,J., SCHNEIDER,W.	Räumliche Variabilität der Verlagerung nicht-reaktiver Stoffe in Sandböden auf der Feldskala: Wieviel Saugsonden sind zur Bestimmung der Auswaschungsmenge erforderlich?	409
VOGEL,H.-J., ROTH,K.	Direkte Bestimmung effektiver hydraulischer Materialfunktionen	413
VOGEL,M., ROTH,K.	Effektive Transportparameter in einer ungesättigten Sandsäule bei unterschiedlichen Wasserflüssen	417
HUWE,B., SCHULZ, K.	Bewertung von Parameterunschärfen im Hinblick auf den Wassertransport horizontaler Böden auf der Grundlage der Fuzzy-Set-Theorie	421
SCHILLINGER,M.P., TOTSCHKE,K.U., HUWE,B.	Gütekriterien bei räumlichen Schätzungen	425
WEIGAND,H., TOTSCHKE,K.U., HUWE,B., KÖGEL-KNABNER,I.	Anwendung Markov'scher Ketten zur Abbildung der räumlichen Variabilität von PAK-Quellen und -Senken an einem ehemaligen Gaswerksstandort	429
Nachtrag zur Jahrestagung der DBG 1997		
NESTROY,O.	Volkswirtschaftliche Bedeutung und Bewertung einer ordnungsgemäßen Bodenbewirtschaftung in Österreich	435

MITTEILUNGEN
DER
DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN
GESELLSCHAFT

Referate

Tagung zum Thema
Schutzgut Boden in der Landschaftsplanung
- Anspruch und Möglichkeiten -
der AG BÖDEN in Schleswig-Holstein
22. April 1998
RENSBURG-OSTERRÖNFELD

Band 87

1998

Schutzwürdige „seltene“ Böden

von

JANETZKO, P., FILIPINSKI, M., ORDSEN, E.

Zur Beurteilung der Schutzwürdigkeit von Böden muß zunächst der Bezug hergestellt werden zu folgenden

Bodenpotentialen/-funktionen (vgl. Tagungsband Bundesverband Boden Wuppertal 1998)

1. Lebensgrundlage für Mensch, Tier und Pflanze (Ertragsfunktion) - Standort für Kulturpflanzen und natürliche Vegetation
2. Regelfunktion (als Puffer, Filter und Transformator)
3. Ausgleichskörper im Nährstoff- und Wasserhaushalt (GW-Neubildung und Retentionsvermögen)
4. Archiv für Natur- und Kulturgeschichte

Diesen Funktionen werden gegenübergestellt folgende

Nutzungsansprüche

1. Nutzung für Besiedelung, Erholung, Deponiefläche
2. Nutzung für Land- und Forstwirtschaft
3. Nutzung als Rohstofflagerstätte

Daraus ergeben sich folgende

Risiken

1. bezüglich des Verlustes von Bodenfunktionen durch Bodenverluste bei Versiegelung, Bodenabtrag, Substratauftrag oder nachhaltige Bodenveränderungen
2. gegenüber einer stofflichen Belastung durch Schadstoffimmissionen und Nährstoffaufträge (Dünger)
3. gegenüber einer mechanischen Belastung bezüglich des Wasser- und Luftaushaltes durch Bodenverdichtung (beim Befahren mit schwerem Gerät)

Für die Bodenbewertung, die häufig nach einer fünfstufigen Skala vorgenommen wird, seien 2 Beispiele für verschiedene Vorgehensweisen gegeben:

Beispiel GLA-NRW (Schraps, W.G.; Schrey, H.P. 1997); Bewertung nach

1. Wasser- und Nährstoffhaushalt (Extremstandorte): Moor-/Grundwasser-/Staunässe-/trockene Sand- und Schuttböden/sehr trockene Felsböden
2. Ertragsfähigkeit/Bodenfruchtbarkeit (Lebensgrundlage)
„Grenzwerte“: Bodenwertzahlen ab 55-75, Feldkapazität ab 180-240 mm, Kationenaustauschkapazität ab 200-260 mmol/z
3. Archivfunktion für Natur- und Kulturgeschichte: z.B. Tschermoseme, Böden auf Quell- und Sinterkalken, Vulkaniten, Tertiär- und Kreidelockergesteinen

Beispiel UVS/LBP für Magnetschnellbahn (Daber-Landschaftsplanung 1998); Bewertung nach

1. Funktionen für Regelung - Lebensraum - Ertrag
2. Empfindlichkeiten gegenüber Verdichtung - Wasser-/Winderosion
3. Regionale Seltenheit („seltene Böden“), Verlust der Archivfunktion

Die folgenden Ausführungen sollen sich auf die Archivfunktion der Böden beschränken und somit auf die schutzwürdigen „seltene“ Böden im Lande.

Ein seltener Boden in SH wäre z.B. die Bodenform der Tschernosem-Parabraunerde aus Geschiebelehm und -mergel, die im Trockenklima der Borealzeit als Tschernosem entstanden sind und sich im darauffolgenden, feuchteren Atlantikum in Gebieten mit einer niederen klimatischen Wasserbilanz (Fehmarn) in Richtung Parabraunerde weiterentwickelt hat (Boden als Klimazeuge). Trotzdem wäre es kaum vertretbar, solche Flächen unter dem Aspekt der regionalen Seltenheit und des Verlustes der Archivfunktion besonders zu schützen, da sie im Gelände kaum erkennbar bzw. abgrenzbar sind. Die Schutzwürdigkeit müßte sich vielmehr auf die Ertragsfunktion stützen.

So stellen auch die Plaggenecke an der Westküste des Landes eine Sonderentwicklung der Böden des Landes unter menschlicher Einwirkung dar, doch auch sie sind eher unter dem Aspekt der Ertragsfunktion zu schützen, der die Plaggenwirtschaft einst diente. Der Dokumentationswert der Plaggenecke ist aufgrund ihrer schweren Demonstrations- und Abgrenzungsmöglichkeiten in landwirtschaftlich genutzten Flächen gering.

Es wird daher zum Schutz „seltener Böden“ die These vertreten, daß der Bodenschutz in diesem Fall besser in Verbindung mit dem Geotop- bzw. dem Biotopschutz gesehen werden sollte. Für den Geotopschutz in SH sind schutzwürdige Gebiete/Objekte in einer Karte der geowissenschaftlich schützenswerten Objekte im Maßstab 1: 250 000 (ROSS, P.-H. 1991) ausgewiesen.

Diese Objekte sind aufgeteilt in Hohl- und Vollformen (Abtrags-/Aufschüttungsformen)

<u>Hohlformen</u>	<u>Vollformen</u>
Zungenbecken	Gletscherrandlagen
Niedertaulandschaft	Kames
subglaziäre Tunneltäler	Wallberge (Oser)
Trockentäler u.a.	spät- bis nacheiszeitliche Schwemmfächer
Deflationswannen	Dünen
Kliffs	Strandwälle
Prielsysteme	Inversionsrücken

Diese Geländeformen/Geotope sind Standorte charakteristischer Bodenformen und -gesellschaften (Pedotope) und daher auch für den „Geotop-Bodenschutz“ in einer Kombination Geo- und Pedotopschutz geeignet.

Sogenannte Extremstandorte für den Wasser- und Nährstoffhaushalt sind wegen ihrer charakteristischen Feucht- oder Trockenvegetation häufig schon als Feucht- oder Trockenbiotope (Moore, Trockenrasen ..., Biotopschutz; Bericht des LA für Naturschutz und Landschaftspflege SH, 1989) geschützt und auch als Pedotope z.B. Hoch- und Niedermooré aus Hoch-/Niedermoororf, Podsol-Regosole aus Dünensand-usw. schützenswert (Biotop-Bodenschutz).

Für den „Geotop-/Biotop-Bodenschutz“ in der Archivfunktion für Natur- und Kulturgeschichte seien folgende Beispiele gegeben:

Abb. 1: Bodenformen in Geo-/Biotopen in SH

Eine Düne mit einem Podsol-Regosol aus Dünen sand liefert folgendes Zeugnis für die Naturgeschichte (erdgeschichtliches Archiv):

eine spätundrenzeitliche GOF aus Flugsand hat eine nacheiszeitliche kräftige Bodenbildung erfahren und ist im weiteren Verlauf der Nacheiszeit mit einem jüngeren Flugsand überdeckt worden, der zu Dünen aufgeweht wurde und eine schwache Bodenbildung zeigt.

Als kulturgeschichtliches Archiv sind z.B. die Dwoghorizonte, d.h. alte Landoberflächen im Bereich der Dwogmarschen zu sehen. Sie weisen auf eine vormittelalterliche Marschenbildung und Besiedelung (und Wurtenbau nach Meeresspiegelanstieg) hin. Diese Marschen wurden bei mittelalterlichen Sturmfluten wieder überschlickt, so daß sie sich heute im Wattenmeer manchmal noch mit erkennbaren Ackerstrukturen wiederfinden. Manche der heutigen Halligen bzw. Wurten folgen diesen alten Kulturspuren.

Konfliktsituation für den Landschaftsplaner:

Wenn der Bodenschutz - speziell seltener Böden bzw. von Böden in ihrer Archivfunktion - nicht isoliert gesehen wird, sondern gekoppelt ist an den Geotop-/Biotopschutz, wird sich die Konfliktsituation z.T. entschärft darstellen. Manche Geotope und Biotope befinden sich ohnehin in Landschafts- und Naturschutzgebieten, zudem fallen sie als Extremstandorte bezüglich des Wasser- und Nährstoffhaushaltes für etliche Nutzungsansprüche aus oder können Regelfunktionen nur unzureichend erfüllen.

Literatur

- Bundesverband Boden (Hrsg.) (1998): Inhalte und Ziele des kommunalen Bodenschutzes. - Tagungsband: Wuppertal.
- Daber-Landschaftsplanung (1998): Bestandsbewertung des Schutzgutes Boden. - UVS/LBP zur Magnet-schnellbahn Berlin-Hamburg, Tischvorlage für Abstimmungsgespräch bei LANU Abt. 5: Rosdorf.
- Landesamt für Naturschutz und Landschaftspflege Schleswig-Holstein (Hrsg.) (1989): Auswertung der Biotopkartierung Schleswig-Holstein, Kreis Schleswig-Flensburg; Kiel.
- Ross, P.-H. (1991): Geowissenschaftlich schützenswerte Objekte (GeoschOb) in Schleswig-Holstein 1: 250 000. - Geologisches Landesamt Schleswig-Holstein; Kiel.
- Schrap, W.G.; Schrey, H.P. (1997): Schutzwürdige Böden in Nordrhein-Westfalen. - Bodenschutz-Fachbeitrag zum Gebietsentwicklungsplan. - Mittlgn. Dtsch. Bodenkdl. Ges., 85. II, 765-768.

Abb. 1: Bodenformen in Geo-/Biotopen in SH

Bodentyp/-subtyp	+Substrat → Bodenformen	Vorkommen in SH Geotop/Biotop
Lockersyrosem und Regosol	aus Dünensand	Sylt, Amrum
Ranker	aus Anhydritgestein	Segeberger „Kalkberg“
Gley-Regosol	aus Strandwallsand	Küste (Priwall) Hetlinger Elbuferwall
Pararendzina	aus Trümmerschutt, Aushubmaterial	städt. Trümmergrdst.
Pseudogley-/Gley-Pelosol	aus (Becken-) Rotliegendton	(Geest + Hügelland) Salzstock Lieth
Braunerde (nährstoffarm)	aus Schmelzwassersand	subglaz. Tunneltal, Os
Lockerbraunerde („roter Podsol“)	aus perigl. umgelag. Kaolinsd.	Niederungsrandbereich
Podsol	aus Flugsand (spättundrenzeitl.)	Dünen aus mehreren Flugsanddecken
Auenregosol (Paternia)	aus (nacheiszl.) Flugsand	verschüttete Flußrinnen
Auengley	aus (nacheiszl.-tundrenztl.) Fluß- bis Talsand	Bramauniederung (Überflutungsbereich)
Vega-Gley	(nacheiszl.) Flußschlick	Elbniederung oberh. Geesthacht (Gleithang)
Régosol-Gley („Strandrogley“)	aus Strandsand	Küste, Flußufer (an Strandwällen)
Rohmarsch („Salzmarsch“)	aus marinem Schlick	Salzwiesen
Fluß-Kalkmarsch	aus perimarinem Schlick	Glückstädter Wildnis, Hetlinger Marsch
Fluß-Kleimarsch	aus perimarinem Schlick	Inversionsrücken in Küstenmooren
Dwogmarsch	aus brackischem Schlick	alte Warftenreihen/Siedlungsspuren
Wattboden üb. Dwogmarsch („foss. Watt“)	aus marinem Sand-Ton über brack. Schlick	überschlickte Marschböden im nordfries. Watt
Niedermoor	aus Niedermoortorf	Versumpfungsmoor auf der Geest, Verlandungsmoor an der Küste (Lagune), Durchströmungsmoor in Flußältern
Hochmoor	aus Hochmoortorf	Torfabbau/NSG

Funktionale Bewertung von Böden bei großmaßstäbigen Planungsprozessen

von

GRÖNGRÖFT, A., HOCHFELD, B., MIEHLICH, G.

1. Anlaß und Zielsetzung

Mit der Verabschiedung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) erhält der Schutz des Bodens in Deutschland einen gesetzlichen Rahmen und eine angemessenere Gewichtung im Vergleich zu den Umweltkompartimenten Wasser und Luft. Auch in anderen Gesetzesnovellen, wie z.B. dem Bau-GB, findet der Boden verstärkt Berücksichtigung mit dem Ergebnis, daß dem vorsorgenden Bodenschutz verstärkte Bedeutung zukommt. Um diesen leisten zu können bedarf es u.a. einer Möglichkeit, die begrenzte Ressource Boden quantitativ und qualitativ zu erfassen und zu bewerten.

Es ist Aufgabe der Länder, die Vorschriften des BBodSchG umzusetzen sowie untergesetzliche Regelungen zu treffen. Das hier vorgestellte, im Auftrag der Hamburger Umweltbehörde erstellte Konzept eines Bodenbewertungsverfahrens soll dazu beitragen. Das entwickelte Verfahren soll folgende Zielsetzungen berücksichtigen:

- o Die Böden sollen ausschließlich nach den im BBodSchG genannten Bodenfunktionen für den Zeitpunkt der Erhebung bewertet werden ('Ist-Zustandsbewertung').
- o Das Verfahren soll nur für großmaßstäbige ($\geq 1:10.000$) Erhebungen anwendbar sein, wobei Böden aller Überprägungsgrade zu berücksichtigen sind.
- o Das Verfahren soll soweit wie möglich auf vorhandenen Informationen aufbauen, die durch Felderhebungen und Laboranalysen zu ergänzen sind.
- o Die Bewertung einzelner Bodenfunktionen soll möglichst auf bekannten Bewertungsansätzen aufbauen.

Vor dem Hintergrund dieser Zielsetzung ist es Aufgabenstellung des Projektes, a) die im Gesetz genannten **Bodenfunktionen** in **Teilfunktionen** zu untergliedern, für jede Teilfunktion mindestens ein beschreibendes **Kriterium** sowie die zur Bestimmung notwendigen bodenbezogenen **Parameter** zu bestimmen, b) **Verknüpfungsregeln** sowie die jeweiligen **Wertstufen** festzulegen und c) eine **Validierung des Verfahrens** anhand zweier Beispielflächen (je rund 1 km²) durchzuführen. Im folgenden werden die bisherigen, noch vorläufigen Ergebnisse zu den Aufgabenstellungen a) und b) erläutert.

2. Berücksichtigte Bodenfunktionen, Untergliederung in Teilfunktionen sowie Prüfkriterien

Die Bodenbewertung basiert auf den im § 2(2) BBodSchG genannten Bodenfunktionen, wobei diese auf die 'natürlichen Funktionen' sowie auf die 'Archivfunktionen' und die Funktion 3c 'Standort

für Land- und Forstwirtschaftliche Nutzung' (Produktion) beschränkt werden. Damit werden be-
 wußt weitere Nutzungsfunktionen ausgeschlossen, da deren Schutz im Gegensatz zu den natürli-
 chen Bodenfunktionen steht und sie im Rahmen von Planungsprozessen anderweitig zu berücksich-
 tigen sind.

Die fünf berücksichtigten Bodenfunktionen werden in 14 Teilfunktionen untergliedert (Tab.1), wo-
 bei unter einer Teilfunktion der weitgehend wortgetreue Ausschnitt aus den Bodenfunktionen des
 BBodSchG verstanden wird, für die Prüfkriterien aufgestellt werden können.

Bodenfunktionen nach § 2 (2) BBodSchG	Betrachtete Teilfunktionen dieses Konzepts	Bewertungskriterien
1a Lebensgrundlage und Lebensraum für Menschen, Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen	1a/1 Lebensgrundlage für Menschen	Belastungssituation des Oberbodens im Hinblick auf orale Direktaufnahme oder Schadstoffaufnahme mit Nahrungsmitteln
	1a/2 Lebensgrundlage für Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen	Intensität der anthropogenen Überprägung des standorttypischen Bodens
1b Bestandteil des Naturhaushaltes, insbesondere mit seinen Wasser- und Nährstoffkreisläufen	1b/1 Boden als Bestandteil des Wasserkreislaufes	Fähigkeit des Oberbodens zur Wasseraufnahme
	1b/2 Boden als Bestandteil des Nährstoffkreislaufes	Durchwurzelbarkeit des Bodens
1c Abbau-, Ausgleichs- und Aufbaumedium für stoffliche Einwirkungen auf Grund der Filter-, Puffer- und Stoffumwandlungseigenschaften, insbesondere auch zum Schutz des Grundwassers	1c/1 Ausgleichsmedium für stoffliche Einwirkungen (Schwermetalle)	Relative Bindungsstärke für Schwermetalle
	1c/2 Ausgleichsmedium für stoffliche Einwirkungen (organische Schadstoffe)	Relative Bindungskapazität für organische Modellsbstanzten
	1c/3 Abbaumedium für stoffliche Einwirkungen (organische Schadstoffe)	Mikrobielle Aktivitätsklasse
	1c/4 Ausgleichsmedium auf Grund der Puffereigenschaften (Säureeinträge)	Fähigkeit zur Säureneutralisation des Bodens
	1c/5 Ausgleichsmedium zum Schutz des Grundwassers	Fähigkeit des Bodens zum Rückhalt vorhandener Schadstoffe
2 Archiv der Natur- und Kulturgeschichte	2/1 Archiv der Naturgeschichte	Naturnähe, Seltenheit und Alter des Bodens
	2/2 Archiv der Kulturge-schichte	Erhaltungsgrad und Art vorindustrieller anthropogener Einwirkungen in Böden
3c Standort für land- und forstwirtschaftliche Nutzung	3c/1 Standort für landwirtschaftliche Nutzung (Produktivität)	Ertragsfähigkeit des Bodens
	3c/2 Standort für landwirtschaftliche Nutzung (Schadstofffreiheit des Bodens)	Belastungssituation (Toxizität bei Anreicherung über die Nahrungskette)
	3c/3 Standort für forstwirtschaftliche Nutzung	Produktivität der forstlichen Standortbewertung

Tab. 1: Berücksichtigte Bodenfunktionen, Teilfunktionen und deren Bewertungskriterien

3. Aufbau des Bewertungsverfahrens am Beispiel der Teilfunktion 1a/2: "Lebensgrundlage für Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen"

Die textliche Darstellung des Bewertungsverfahrens gliedert sich für jede Teilfunktion in die Punkte *Erläuterung der Teilfunktion*, *Kriterien*, *Begründung der Wahl der Kriterien*, *Parameter*, *Wertstufenbildung*, *Erfassungsdichte* und *Projektion des Kriteriums in die Fläche*. Am (gekürzten und vorläufigen) Beispiel der Teilfunktion 1a/2 wird dies im folgenden verdeutlicht:

Erläuterung der Teilfunktion	Der natürliche, nicht überprägte Boden ist immer Grundlage für eine standortspezifische Lebensgemeinschaft von Tieren, Pflanzen und Bodenorganismen. Diese oft über lange Zeiträume gewachsenen Biozöen sind nur als sich wechselseitig beeinflussende Bestandteile lebensfähig, die Überprägung der Böden führt daher häufig zu langfristig veränderten Lebensgemeinschaften. Aufgrund der standortspezifischen Ausprägung der Lebensgemeinschaft variieren auch die funktionalen Leistungen der Bodenorganismen (z.B. Zersetzungsgeschwindigkeit, Bodenlockerung u.a.) in hohem Maße. Es ist demnach nicht sinnvoll, Böden hinsichtlich dieser Teilfunktion nach dem Kriterium 'Artenzahl', 'Biomasse', oder 'Zersetzungsgeschwindigkeit' zu bewerten. Daher basiert die Bewertung der Teilfunktion auf der Prämisse, daß natürliche und für das Ausgangsmaterial und den Standort typische Böden die höchste Wertigkeit besitzen und Überprägungen die Wertigkeit vermindern.
Kriterium	Intensität der anthropogenen Überprägung des standorttypischen Bodens
Begründung für die Wahl der Kriteriums	Der Boden erfüllt seine Funktion als Lebensgrundlage für Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen am besten, wenn er keine Bodenveränderungen erfahren hat bzw. genügend Zeit für eine Anpassung zur Verfügung stand. Bodenüberprägungen sind z. B. Schadstoffbelastungen, Aufschüttungen, Abgrabungen, Eingriffe in den Wasserhaushalt, Versiegelung, Verdichtung oder Eingriffe in den Nährstoffhaushalt.
Parameter	Nutzungsform, Substratabfolge, Lagerungsdichtestufe, Versiegelungsgrad, Nährstoffzufuhr, Veränderungen des Wasserhaushalts, Schadstoffsituation
Wertstufenbildung	Anhand der in Tab. 2 genannten Kriterien erfolgt eine Einstufung des Bodens jeder Teilfläche in fünf Wertstufen. Dabei bestimmt jeweils der Parameter, der die schlechteste Einstufung zur Folge hat, die Gesamtwertigkeit. Für den Parameter <i>Schadstoffsituation</i> werden die von BACHMANN ET AL. (1997) ² zusammengestellten Vorsorgewerte herangezogen.
Erfassungsdichte, flächige Projektion der Einstufung	Soweit es sich um punktweise zu erhebende Daten handelt, erfolgt die Erfassung und Wertstufenermittlung an n, aus einem Raster ausgewählten Zufallspunkten auf jeder Fläche ($n = 2 + F^{0.7}$ mit F = Flächengröße in ha). Von den Punktdaten wird der Wert mit der schlechtesten Wertstufe auf die Teilfläche übertragen.

² BACHMANN, G. et al. (1997): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundesbodenschutzgesetzes. In: ROSENKRANZ et al.: Bodenschutz. Kennz. 3500, Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Parameter	Wertstufe				
	I	II	III	IV	V
Nutzungsform	höchstens extensiv, z.B. gelegentlicher selektiver Holzeinschlag, höchstens eine Mahd/Jahr	extensiv, z.B. ökologische Landwirtschaft oder Gartenbau, Forstwirtschaft mit Naturverjüngung, naturnahe Park, Grünanlagen	konventionell, z.B. Land-, Forstwirtschaft, strukturreich	lockere Bebauung mit Gärten, Kleingärten, Monokulturen mit hohem Mechanisierungsgrad z.B. Baumschulen, intensive Landwirtschaft	intensiv, z.B. Siedlung, Verkehr, Gewerbe, Industrie
Substratabfolge	natürliche, ungestörte Abfolge	nur im Oberboden (≤ 30 cm) durchmischt	Aufträge natürlichen Materials über natürlichem, ungestörtem Profil mit einer Mächtigkeit von ≤ 30 cm, oder Abträge ≤ 30 cm	Aufträge ≤ 30 cm mit technogenen Beimengungen über natürlichem Profil, oder Abträge 30–60 cm, oder Durchmischung 30-60 cm	vollständig oder weitgehend gestörtes Profil (z.B. Aufträge >30 cm, Durchmischungen >60 cm)
Versiegelung	keine	-	1-10 %	11-30 %	>30 %
Verdichtung	keine (Ld-Stufe ≤ 3 innerhalb 0-50 cm Tiefe)	-	-	deutlich (Ld-Stufe 4 innerhalb 0-50 cm Tiefe)	stark, z.B. Wege, Fahrspuren (Ld-Stufe >4)
Nährstoffzufuhr	geringe Zufuhr, nur Luftpfad	mäßige Zufuhr (z.B. extensive Nutzung)	hohe Zufuhr	überhöhte Zufuhr	-
Veränderungen des Wasserhaushalts	ungestört	-	gestört durch z.B. Drainage	-	-
Schadstoffsituation	geringstmögliche Zufuhr, höchstens über Luftpfad	-	-	begründeter Verdacht auf deutliche Anreicherung über Luftpfad	Anreicherung durch Aufträge, direkte Kontamination, Altlasten

Tab.2: Vorläufige Wertstufenzuordnung für die Teilfunktion 1a/2

Aus der Zusammenstellung der zu erfassenden Parameter jeder Teilfunktion ergibt sich der **Mindestdatensatz**, der im Rahmen der Auswertung von Vorinformationen, durch Felduntersuchungen oder durch Laboranalysen für jede in der Konzeptkarte festgelegten Teilfläche erfaßt werden muß.

4. Ausblick

Das hierarchisch aufgebaute System aus Teilfunktionen, Kriterien und Parametern sowie die Wertstufen bedürfen einer intensiven fachlichen Überprüfung und Diskussion. Hinsichtlich eines transparenten und nachvollziehbaren Bewertungsverfahrens stellt sich vor allem die Frage, ob die Teilfunktionen oder die Bodenfunktionen des BBodSchG jeweils einzeln zu bewerten sind oder ob sämtliche im Gesetz genannten Funktionen zu einer Bodenwertziffer integriert werden müssen. Die von uns angestrebte integrierte Bodenbewertung läßt sich in Planungsprozesse leichter integrieren, allerdings muß der häufige Nachteil fehlender Bewertungstransparenz für den Kartennutzer durch zeitgemäße Datenverarbeitungstechniken (GIS) und -präsentation ausgeglichen werden.

**Nutzung landesweit verfügbarer Bodendaten für die örtliche
Landschaftsplanung
von
NACHBAR,M.**

Grundlage des Vortrages sind Erhebungsmethoden, Datenbestände und Forschungsergebnisse aus dem FE-Vorhaben „Ökosystemforschung Bornhöveder Seenkette“. In Zusammenarbeit mit einem Planungsbüro (ARGUMENT GmbH, Kiel) sollten Datenbestände und Methoden des Ökologie-Zentrums Kiel für den Landschaftsplan der Gemeinde Belau sowie später der Gemeinden Ruhwinkel, Wankendorf und Schmalensee zur Verfügung gestellt werden.

Die Landschaftsplanung ist das Instrumentarium zur Durchsetzung der Ziele des Naturschutzes. Der Landschaftsplan hat die Aufgabe eine flächenscharfe Bestandsaufnahme der belebten und unbelebten Natur sowie der Nutzungen des betreffenden Raumes durch den Menschen durchzuführen. Im Planungsverlauf werden über eine Bewertung des aktuellen Zustandes Ziele und Maßnahmen zur Durchsetzung der Belange des Naturschutzes abgeleitet.

In den Planungen finden stoffliche Aspekte gemeinhin keine ausreichende Berücksichtigung. Die Bereiche des Boden- und Grundwasserschutzes werden in der Fachliteratur als gleichwertige Inhalte der Landschaftspläne eingefordert, doch die aktuelle Verfügbarkeit bodenkundlicher Informationen ermöglicht in den meisten Fällen keine angemessene Bearbeitung der zu schützenden Bodenfunktionen und Prozesse.

Überraschend ist der geringe Einsatz von Geographischen Informationssystemen oder digitalen kartographischen Werkzeugen in der Planerstellung.

Ungeklärt ist die Fragestellung der einzelnen Planinhalte zum Bodenbestand, -schutz und Grundwasserschutz.

Vielfach gefordert werden folgende u.a. auf die Funktionen der Böden aufbauende Punkte:

flächendeckende Darstellung der Bodentypen und Arten, Darstellung von wertvollen - schützenswerten - Böden sowie Sonderstandorten, Darstellung der Ertragsfähigkeit, Darstellung der Grundwasserneubildung, Darstellung der Erosionsempfindlichkeit (durch Wind und Wasser), Darstellung von Empfindlichkeiten gegenüber Schwermetallbelastungen, Verdichtungsempfindlichkeit, Retentionsvermögen, Grundwasserflurabstand, Versauerungsempfindlichkeit, Versiegelung, Nitrat- und Phosphatauswaschungsempfindlichkeit.

Auf eine Nutzung des umfangreichen Datenmaterials der **Bodenschätzung (BS)** in Hinsicht auf ökologische Planungen und Untersuchungen wird in einer großen Zahl von Publikationen für verschiedene Bundesländer hingewiesen.

Die BS dient als Grundlage zur steuerlichen Bewertung der Flächen und ist bis heute die einzige parzellenscharfe und flächendeckend verfügbare bodenkundliche Datenbasis. Sie bietet bis 1 Meter unter Flur eine gute Beschreibung der Bodenverhältnisse. In Schleswig-Holstein sind die Schätzungsfeldkarten bei den Katasterämtern der Kreise einzusehen. Die Bohrlochbeschreibungen befinden sich unter Aufsicht der Finanzämter. Die Gesamtfläche Schleswig-Holsteins ist zu ca. 80 % im Rahmen der BS erfaßt.

Eine Nutzung der Bodenschätzung unter ausschließlicher Berücksichtigung der Klassenzeichen und Wertezahlen - wie sie zur Zeit häufig praktiziert wird - ermöglicht es nur ungenügend, die für eine schlag- oder naturraumbezogene Naturschutzplanung notwendigen Aussagen über die Standorteigenschaften der Flächen abzuleiten.

Erst die Einbeziehung der Informationen aus den Grablochbeschreibungen der Bodenschätzung macht

eine sinnvolle Nutzung der bodenkundlichen Daten der Reichsbodenschätzung für den Boden-, Grundwasser- und Oberflächenwasserschutz möglich.

Die Grablochbeschreibungen der Schätzungsbücher enthalten Informationen zu Horizontmächtigkeit (unterteilt in bis zu vier Einzelhorizonte), Bodenfarbe, Humusgehalt, Eisenaussfällungen, Kalkgehalt, Bodenfeuchte, Lagerungsdichte, Zersetzungsgrad von Torfen, Grobbodenanteil und Feinbodenanteil.

Die punktbezogenen Kennwerte der Profile und Horizonte wurden uninterpretiert in eine Datenbank eingegeben und mit dem Computerprogramm REIBOTRA (REICHE 1993) in die aktuelle Nomenklatur der wissenschaftlichen Bodenkunde übersetzt. Zusätzlich werden automatisiert bodenphysikalische Parameter, Horizontbezeichnungen und Bodentypen ermittelt.

In einem ersten Schritt zur Kartenerstellung wurden die Nutzungsgrenzen und Verkehrsflächen der DGK5-Blätter der zu untersuchenden Fläche mit dem ARC/INFO Programmmodul Arcedit digitalisiert. Die heutigen Nutzungsgrenzen stimmen zu einem großen Teil mit den Schlaggrenzen der Schätzungsfeldkarten überein.

In einen Ausdruck im Maßstab 1:5.000 werden im jeweiligen Katasteramt die Grablöcher der BS eingetragen. Die Schätzungsfeldkarten der Katasterämter liegen in der Regel im Maßstab 1:2.000 und 1:1.000 vor. Die Lage der Grablöcher wird in der zu erstellenden provisorischen Karte angenähert, was auch im Hinblick auf die spätere Digitalisierung der Bohrlöcher keine großen Lagegenauigkeiten erwarten läßt. Bei den hier verwendeten boden- bzw. standortkundlichen Karten wurden weitere Grenzen auf Basis der Reliefverhältnisse der verschiedenen Deutschen Grundkarten 1:5.000 des Planungsgebietes eingefügt, da in der BS z.T. mehrere Bohrlöcher mit verschiedenen, leicht voneinander abweichenden Grablochbeschreibungen für eine Fläche in der Schätzungskarte zur Verfügung stehen. An die Flächen der so entstandenen Karte werden die Ergebnisse der Übersetzung der Grablochbeschreibungen „angehängt“, so daß die räumliche Darstellung der Bodenparameter ermöglicht wird. Neben den Flächenkarten werden die Profile für weitere Auswertungen auch in einer Punktekarte mitgeführt.

Siedlungsflächen, Gewässer, Wald, Verkehrsflächen etc. werden nicht bodenkundlich erfaßt, was sich in den Standort- und Planungskarten widerspiegelt. Art und der Zweck der Erhebung der bodenkundlichen Informationen im Zuge der BS legt auch die Form der Abgrenzung der verschiedenen Bodeneinheiten fest. Dies hat zur Folge, daß sich Bodengrenzen in den Standortkarten und den daraus abgeleiteten Planungen häufig an Schlag- bzw. Nutzungsgrenzen orientieren. Dabei spielt die Wahl des Standortes für das Grab- bzw. Bohrloch eine wichtige Rolle. Die Schätzer der BS versuchen, mit dem Standort des Bohrloches die Bodenparameter der zugehörigen Fläche zu repräsentieren.

Schon aufgrund der Nutzung der Bodendaten der BS aus Schätzungsfeldkarten und Grablochbeschrieben sind Aussagen zu einzelnen von FOKUHL (1994) geforderten Fragestellungen möglich, wie: Darstellung der Ertragsfähigkeit, flächendeckende Darstellung der Bodentypen und -arten, Verdichtungsempfindlichkeit und Retentionsvermögen für Wasser.

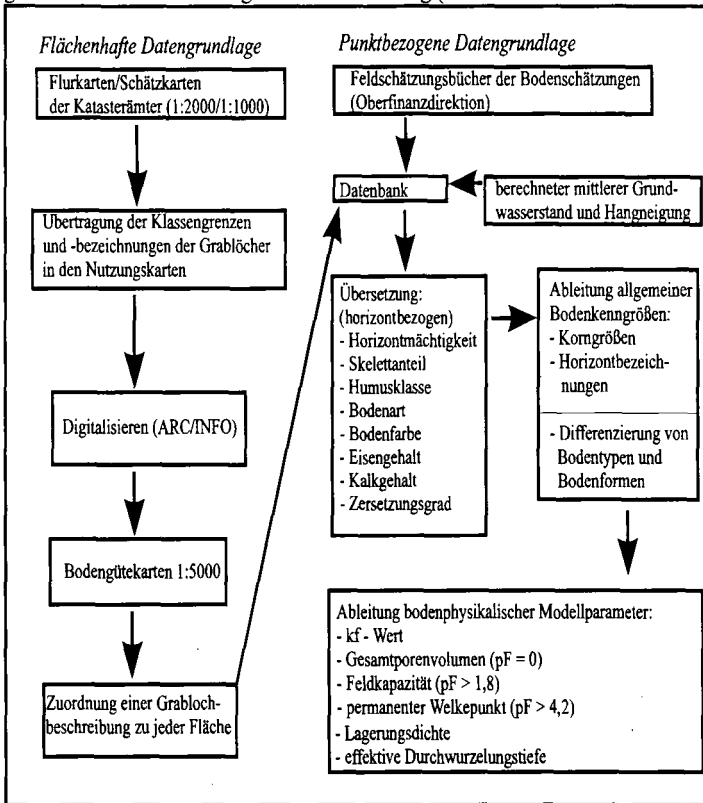
In den Landschaftsplan Belau konnten die nach REICHE (1991) aus der Bodenschätzung abgeleiteten Karten zu den Bodentypen, Bodenarten, und Feldkapazitäten als Grundlagendaten eingebracht werden. Die Informationen zu den Acker- und Grünlandzahlen, die für jedermann in den Katasterämtern einsehbar sind, wurden auf Wunsch der Gemeinde nicht in den Plan aufgenommen. Dem Gemeinderat wurden die Sachverhalte jedoch für spätere Aufgaben zugänglich gemacht. Zusätzlich wurden Niedermoorstandorte, Flächen mit Grundwasserkontakt und Stauwassereinfluß als besonders sensible Bereiche ausgewiesen.

Somit liegt für den Planungsbereich Belau eine flächendeckende bodenkundliche Bewertungsgrundlage vor.

Ein weiterer wichtiger Teil der Planung war die Beschreibung einer Empfindlichkeit landwirtschaftlich genutzter Standorte hinsichtlich der Nitratauswaschung über Herbst und Winter. Dabei wird die Abhängigkeit des Nitrataustrages vom Bodenwasserhaushalt anhand einfacher Parameter nach VAN DER PLOEG & HUWE (1988) nachvollzogen. Aufgrund der Auswaschungspotentiale wurden Vorschläge zur Verminderung der Austräge dargestellt und für die Planung in der Gemeinde nutzbar gemacht.

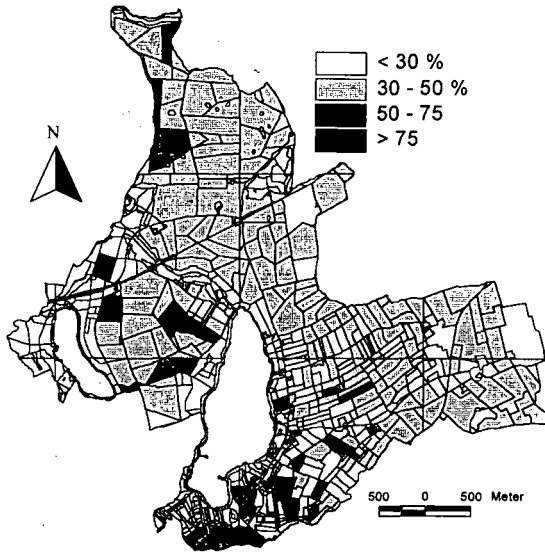
Die Flächen mit sehr großem Verlagerungspotential für Nitrat gingen als Flächen mit besonderer Bedeutung für den Grundwasserschutz in die Planungskarte des L-Planes ein.

Abbildung 1: Schema zur Auswertung der Bodenschätzung (aus: KASKE 1996 nach REICHE 1991)



Die Erstellung der Landschaftspläne bietet die Möglichkeit, die in Form von stetig alternden Tabellenwerken auf Papier vorliegenden Daten der Grablochbeschreibungen (400.000-500.000) für das Land Schleswig-Holstein digital zu speichern und für ökologische Auswertungen über die Landschaftsplanung auf gemeindlicher Ebene hinaus, im Rahmen anderer Planungsvorhaben verfügbar zu machen. Diese Sachverhalte lassen die Forderung entstehen, die Landschaftsplanerstellung mit finanziellen Mitteln bei einer Erhebung dieser bodenkundlichen Informationen zu fördern. Allgemein ist die Nutzung Geographischer Informationssysteme Voraussetzung für eine angemessene Nutzung der bodenkundlichen Basisdaten. Vorstellbar ist neben einer Förderung der Nutzung von Bodenschätzungsdaten auch eine Unterstützung bei der Lieferung digitaler Karten durch die Landesvermessungsverwaltung. Sinnvoll ist dabei die Nutzung standardisierter Geometrien aus ATKIS-DLM25/1. Nur bei einer Nutzung gleicher Grundgeometrien wird eine spätere Weiterbearbeitung mit der Möglichkeit von Flächenverscheidungen mit anderen Datenebenen (z.B. Niederschlagsverteilungen) gewährleistet. Eine Bearbeitung der Bodendaten ist nicht an ein bestimmtes Programmsystem gebunden, solange eine Verknüpfbarkeit mit Datenbanken gewährleistet ist.

Karte 1: Darstellung der relativen Auswaschungsgefährdung des herbstlichen Rest Nmin-Gehaltes über das Winterhalbjahr.



LITERATUR:

- BENNE, I., HEINICKE, H.-J. & NETTELMANN, R. (1990): Die DV-gestützte Auswertung der Bodenschätzung. Erfassungsanweisung und Übersetzungsschlüssel. - Technische Berichte zum NIBIS. Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover.
- CORDESEN, E., SIEM, H.-K., KÜHL, K., WILLRODT, H.-J. (1992) Bodenschätzung und Bodenschutz. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 67, 197-20.
- FOKUHL, C. (1994): Beitrag der örtlichen Landschaftsplanung zum Bodenschutz. Naturschutz und Landschaftsplanung 26, H. 3, S.106-112.
- KASKE, A. (1996): Vergleich einer auf Basis der Bodenschätzung erstellten Konzeptbodenkarte mit einer Catenenkartierung gemäß bodenkundlicher Kartieranleitung KA3. Diplomarbeit im Fach Bodenkunde Universität Kiel, unveröffentlicht.
- PLOEG, VAN DER R. R. & HUWE, B. (1988): Die Bedeutung von herbstlichen Nmin-Werten für die winterlichen Nitratausträge. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Bd. 57, S. 89-94.
- REICHE, E.W. (1991): Entwicklung, Validierung und Anwendung eines Modellsystems zur Beschreibung und flächenhaften Bilanzierung der Wasser- und Stickstoffdynamik in Böden. Kieler Geographische Schriften, Bd. 79.
- REICHE, E.W. & SCHLEUß, U. (1992): Untersuchungen zur Aussagegenauigkeit von Daten der Bodenschätzung anhand der Ergebnisse einer aktuell durchgeführten Bodenkartierung mit Hilfe eines Geographischen Informationssystems (GIS). Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Bd. 67, S. 249-252.
- REICHE, E.W. (nicht veröffentlicht): REIBOTRA - Ein Programm zur Übersetzung der Bodenschätzung. Universität Kiel, unveröffentlicht.
- NACHBAR, M. (1997): Neuartige Bewertungskarten zur Berücksichtigung stofflicher Aspekte in der örtlichen Landschaftsplanung - das Beispiel der Gemeinde Belau. Diplomarbeit am Geographischen Institut der CAU-Kiel.
- ZÖLITZ-MÖLLER, R., HEINRICH, U. & NACHBAR, M. (1997): The use of geographical information and the ecosystem approach in environmental planning. In: HODGSON, S. RUMOR, M. & HARTS, J.J. (Editors): Geographical Information '97 - From Research to Application through Cooperation, Volume 1, S. 507-516.

Bodenrelevante Aspekte in der Landschaftsplanung

von

SCHARELL, U.

Mit dem Bundesnaturschutzgesetz (BNatSchG) und entsprechenden Ländergesetzen für Naturschutz und Landschaftspflege ist der bis dato nach dem als Landesrecht fortgeltenden Reichsnaturschutzgesetz aus dem Jahre 1935 räumlich und inhaltlich begrenzte Flächen- und Objekt- sowie Artenschutz im umfassenden Sinn auf Natur und Landschaft erweitert worden, und zwar

- **inhaltlich** auf die gesamte Natur mit allen biotischen und abiotischen Faktoren sowie deren Zusammenwirken und ihr Erscheinungsbild,
- **räumlich** auf den gesamten unbesiedelten und besiedelten Bereich, und
- **instrumentell** auf Pflege und Entwicklungsmaßnahmen.

Entsprechend der erweiterten Aufgabenstellung stellen das BNatSchG und die Ländergesetze für Naturschutz und Landschaftspflege für den Aufgabenvollzug zusätzlich zu den Maßnahmen des Flächen- und Objektschutzes sowie des Artenschutzes die **Eingriffsregelung** und die **Landschaftsplanung** bereit.

Für die Beantwortung der Frage, welche bodenrelevanten Aspekte in der Landschaftsplanung zu beachten sind, empfiehlt es sich, zunächst

- näher auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Zielen des Bodenschutzes und des Naturschutzes und der Landschaftspflege sowie
- näher auf die verschiedenen Vollzugsinstrumente des Naturschutzes und der Landschaftspflege

einzuwenden.

Als Teil des Naturhaushaltes und als Naturgut ist der Boden von den Zielen des Naturschutzes und der Landschaftspflege erfaßt. Gesetzliche Einschränkungen, wie sie § 2 Abs. 1 des Gesetzes zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz- BBodSchG) enthält, der Boden als oberste Schicht der Erdkruste, soweit sie Träger der in Abs. 2 genannten Funktionen ist, einschließlich der flüssigen Bestandteile (Bodenlösung) und der gasförmigen Bestandteile (Bodenluft) definiert, d. h. ohne Grundwasser und ohne Gewässerbetten, enthält das Bundesnaturschutzgesetz (BNatSchG) nicht.

Wir können also festhalten, daß die Teilziele des Bodenschutzes, die auf eine nachhaltige Sicherung oder Wiederherstellung der natürlichen Funktionen des Bodens gerichtet sind, vom Naturschutzrecht voll abgedeckt werden, was die räumliche Dimension betrifft das Naturschutzrecht sogar weitergeht.

Die Teilziele des Bodenschutzes, die auf die Sicherung oder Wiederherstellung der Funktionen als Archiv der Natur- und Kulturgeschichte gerichtet sind, werden vom Naturschutzrecht dagegen nur teilweise mit erfaßt. Ziel des Naturschutzes ist es, die Vielfalt, Eigenart und Schönheit von Natur und Landschaft zu schützen, zu pflegen oder wiederherzustellen. Hierunter fällt auch gemäß § 2 Abs. 1 Nr. 13 BNatSchG die Erhaltung historischer Kulturlandschaften. Wie weit sich diese Ziele überlagern, bedarf zwischen den beteiligten Fachbereichen aber noch weiterer Klärung.

Die Teilziele des Bodenschutzes, die auf die Sicherung oder Wiederherstellung der Nutzungsfunktionen des Bodens als

- Rohstofflagerstätte,
- Fläche für Siedlung und Erholung,
- Standort für die land- und forstwirtschaftliche Nutzung, Standort für sonstige wirtschaftliche und öffentliche Nutzungen, Verkehr, Ver- und Entsorgung

gerichtet sind, sind nicht Bestandteil des naturschutzrechtlichen Zielsystems. Hier bestehen Gemeinsamkeiten nur insoweit, als die genannten Nutzungsfunktionen beim Aufgabenvollzug ebenfalls zu berücksichtigen sind; jedoch weniger im Sinne der Sicherung oder Wiederherstellung dieser Funktionen, als vielmehr unter dem Aspekt ihrer Verträglichkeit mit den Naturschutzzielen.

Hinsichtlich der räumlichen Bezugsebene besteht kein Erörterungsbedarf: Die Ziele des Naturschutzes und der Landschaftspflege sind auf 100% der Fläche ausgerichtet.

Zur Umsetzung der Ziele des Naturschutzes und der Landschaftspflege bieten das BNatSchG und die entsprechenden Ländergesetze folgende Instrumente an:

- Gebiets-, Objekt- und Artenschutzregelungen,
- Eingriffsregelung auf der Vorhabenebene,
- Landschaftsplanung auf überörtlicher und örtlicher Ebene.

Zur Verwirklichung des Bodenschutzes können wegen der aufgezeigten inhaltlichen Gemeinsamkeiten alle Instrumente - jedoch in unterschiedlicher Weise - beitragen.

Bei der naturschutzrechtlichen Sicherung von Gebieten und Objekten schränken die jeweiligen gesetzlichen Ermächtigungen den Handlungsspielraum ein. Jedoch verdeutlicht z. B. die Ermächtigungsgrundlage für Naturschutzgebiete, daß Bodenschutzaspekte auch unmittelbar eine Unterschutzstellung begründen können. So könnten Böden mit Archivfunktion für die Natur- und Kulturgeschichte aus wissenschaftlichen, naturgeschichtlichen oder landeskundlichen Gründen eine Unterschutzstellung als Naturschutzgebiet begründen.

Die Eingriffsregelung richtet sich an die Träger von Vorhaben, durch die die Gestalt oder Nutzung einer Grundfläche verändert werden, und diese Veränderungen die Leistungsfähigkeit des Naturhaushalts oder das Landschaftsbild erheblich oder nachhaltig beeinträchtigen können. Liegen die genannten Voraussetzungen vor, verlangt sie vom Vorhabenträger nach dem Verursacherprinzip, daß

1. Beeinträchtigungen soweit wie möglich vermieden werden,
2. unvermeidbare Beeinträchtigungen ausgeglichen werden, und
3. wenn ein Ausgleich nicht möglich, die dem Vorhaben zugrundeliegenden Belange aber Vorrang vor den Belangen des Naturschutzes und der Landschaftspflege haben, das noch verbliebene Ausgleichsdefizit durch Ersatzmaßnahmen ausgeglichen wird.

Die Eingriffsregelung erfaßt nicht alle auf Natur und Landschaft wirkenden Einflüsse. Stoffliche Belastungen, die in erheblichem Maße den Artenrückgang verursachen, sowie Beeinträchtigungen durch Lärm unterliegen nicht dem Reglement der Eingriffsregelung. Der Gesetzgeber geht davon aus, daß die Maßnahmen, die nach den diese Fragen regelnden Gesetze veranlaßt werden, keiner Weiterung bedürfen.

Ferner hat der Gesetzgeber Veränderungen der Gestalt oder Nutzung einer Grundfläche, die im Rahmen der ordnungsgemäßen Bodenbewirtschaftung der Land- und Forstwirtschaft sowie der Fischerei von der Eingriffsregelung freigestellt. Auch dieser Regelung liegt die - wie wir wissen - irrtümliche Annahme zugrunde, daß hierdurch keine erheblichen oder nachhaltigen Beeinträchtigungen von Natur und Landschaft ausgelöst werden.

Die Vorschriften über die Landschaftsplanung enthalten keine derartigen Einschränkungen, so daß Schutz-, Pflege- und Entwicklungsmaßnahmen zur Sicherung

1. der Leistungs- bzw. Funktionsfähigkeit des Naturhaushalts,
2. der Nutzungsfähigkeit der Naturgüter,
3. der Pflanzen- und Tierwelt,
4. der Vielfalt, Eigenart und Schönheit von Natur und Landschaft

frei von rechtlichen Zwängen allein nach naturschutzfachlichen Erkenntnissen ausgewiesen werden können.

Ob es zweckmäßig ist, von diesen uneingeschränkten Möglichkeiten immer auch Gebrauch zu machen, ist hier und heute nicht das Thema.

Die Landschaftsplanung kann sich demnach mit allem befassen, was die natürlichen Funktionen des Bodens im Naturhaushalt beeinflussen kann, d. h.

- mit allen Formen des Bodenverbrauchs, wie z. B. Bodenversiegelung, Bodenverdichtung, Bodenerosion, Bodenauf- und -abtrag, sowie
- mit allen Formen des Stoffeintrags, wie z. B. der Einsatz von Pflanzenbehandlungs- und Düngemitteln, der Schadstoffeintrag über den Luftpfad.

Als natürliche Funktionen, die durch Bodenverbrauch oder Stoffeintrag gestört oder vernichtet werden können und die unter fachlichen und operationellen Gesichtspunkten im Rahmen der Landschaftsplanung unterschieden werden müssen, benennt ein von den beiden Länderarbeitsgemeinschaften für Bodenschutz und für Naturschutz verabschiedetes Positionspapier zum Bodenschutz im Rahmen der Landschaftsplanung und der naturschutzrechtlichen Eingriffsregelung

1. die Lebensraumfunktion,
2. die biotische Ertragsfunktion, und
3. die Puffer- und Filterfunktion sowie Regelungsfunktion für den Wasser- und Stoffhaushalt.

Diese Funktionen entsprechen den unter § 2 Abs. 2 Nr. 1 Buchst. a-c BBodSchG genannten natürlichen Funktionen des Bodens.

Um auf Beeinflussungen der natürlichen Bodenfunktionen in der Landschaftsplanung mit Schutz-, Pflege- und Entwicklungsmaßnahmen reagieren zu können, müssen die natürlichen Bodenfunktionen flächendeckend für das jeweilige Plangebiet erfaßt und bewertet werden.

Landschaftsplanung vollzieht sich in Schleswig-Holstein

- auf Landesebene durch das Landschaftsprogramm,
- auf regionaler Ebene durch die Landschaftsrahmenpläne,
- auf Gemeindeebene durch den Landschaftsplan und
- auf Teilflächen des Gemeindegebietes durch den Grünordnungsplan.

Optimal wäre eine der hierarchischen Gliederung der Landschaftsplanung entsprechend abgestufte Erfassung der pedologischen Situation und Bewertung der natürlichen Bodenfunktionen, zumal Bewertungen immer auch relativ sind.

Dies konnte bisher nicht erreicht werden, so daß Bodenschutzaspekte lediglich mittelbar berücksichtigt werden konnten. Aufgrund der Großmaßstäblichkeit der Pläne kann vermutet werden, daß sich in räumlicher Hinsicht keine großen Veränderungen der schutzwürdigen Gebiete ergeben hätten. In inhaltlicher Hinsicht bestehen jedoch Defizite. Es ist aber möglich, diese Defizite im Rahmen der örtlichen Landschaftsplanung weitgehend zu bereinigen.

Um hierfür die Voraussetzungen zu schaffen, hat das Umweltministerium in enger Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Natur und Umwelt eine Methode zur Bodenbewertung auf der Grundlage der Daten der Reichsbodenschätzung im Rahmen eines Gutachtauftrages erstellen lassen.

Nach Durchführung einzelner Übersetzungs-, Ableitungs- und Bewertungsschritte wird letztlich eine bodenfunktionsbezogene Bewertung des gesamten Bodenprofils durchgeführt und im einzelnen geprüft, wie hoch die relative Bedeutung des betreffenden Standorts im Hinblick auf

- die Lebensraumfunktion,
- die Regelungsfunktion für den Wasserhaushalt,
- die Regelungsfunktion für den Stoffhaushalt und
- die Produktionsfunktion

ist. Die Einstufung erfolgt für jede Funktion gesondert durch die Zuordnung einer dimensionslosen Zahl von 1 (= von untergeordneter Bedeutung) bis 5 (= äußerst hohe Bedeutung).

Neben der differenzierten Darstellung der einzelnen Bodenfunktionen sind auch die Bereiche darzustellen, die durch Wind, Wasser oder Frost besonders abtragsgefährdet sind. Zur Bestimmung dieser Flächen sind neben Daten, die bei der Funktionsbewertung anfallen, wie z. B. Bodenart und Bodenaufbau, hierzu ergänzend

- die Art und Weise der aktuellen Bodennutzung,
- die landschaftliche Gliederung durch Knicks und andere Anpflanzungen,
- die Reliefenergie,
- die Geländeexposition

heranzuziehen.

Und letztlich sind die Bereiche zu ermitteln, in denen die natürlichen Funktionen des Bodens bereits besonders gestört sind. Hintergrund der Erfassung in der Landschaftsplanung sind dabei die Ziele des Naturschutzes und der Landschaftspflege gemäß § 1 Abs. 1 BNatSchG und nicht die Frage gemäß § 2 Abs. 3 BBodSchG, ob dadurch Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit herbeigeführt werden kann. Daß auch solche Bereiche in der Landschaftsplanung dargestellt werden, sollte aber nicht über die Unterschiede hinwegtäuschen. Diese Darstellung erfolgt, wie die Darstellung z. B. von Siedlungen und Straßen, nachrichtlich.

Nähere Kriterien, welche Störungen als landschaftsplanerisch relevant anzusehen sind, müssen aber noch entwickelt werden. Dies ist eine Aufgabe der beiden beteiligten Fachbereiche.

Das gleiche trifft - wie bereits oben erwähnt - für die Archivfunktion des Bodens zu, soweit diese gleichzeitig Schutz-, Pflege- und Entwicklungsmaßnahmen zur Verwirklichung der Ziele des Naturschutzes und der Landschaftspflege begründen kann.

Eine möglichst baldige Klärung dieser Fragen wäre wünschenswert, u. a. auch im Hinblick auf Honorar- und Finanzierungsfragen.

In welcher Weise in der Landschaftsplanung aufbauend auf den vorgenannten Erhebungen und Bewertungen zur Verwirklichung des Bodenschutzes beigetragen werden kann, soll abschließend an § 5 des Entwurfs der Landesverordnung über Inhalte und Verfahren der örtlichen Landschaftsplanung gezeigt werden.

Maßnahmen zum Schutz, zur Verbesserung der Qualität und zur Regeneration von Boden, wie sie § 6a Abs. 1 Nr. 4 LNatSchG fordert, werden insbesondere in den Nrn. 4 und 5 deutlich. Andere Aussagen werden vom Boden

- als Grundlage für bestimmte Ökosysteme und Biotoypen,
- als Standort bestimmter Pflanzengesellschaften,
- als Grundlage für bestimmte Landschaftstypen,

wesentlich determiniert.

Aufgrund der umfassenden Möglichkeiten, Boden und seine Funktionen im Rahmen der Landschaftsplanung zu schützen, zu pflegen und zu entwickeln, wird von den beiden Länderarbeitsgemeinschaften für Bodenschutz und für Naturschutz die Einführung einer eigenständigen Vorsorgeplanung des Bodenschutzes, wie sie in ersten Referentenentwürfen des BBodSchG noch vorgesehen war, für nicht erforderlich gehalten. Dies verpflichtet die Landschaftsplanung, den Boden als Teil des Naturhaushalts und der Landschaft so zu behandeln, wie die diesbezüglichen Funktionen spezialgesetzlich ausgestaltet sind. Wie diesem Auftrag entsprochen werden kann, habe ich in meinem Beitrag versucht darzustellen.

Umsetzung bodenrelevanter Aspekte in der kommunalen Landschaftsplanung

von

WOLF, P.

Mit der Zunahme der Bevölkerung, der Industrialisierung und der Motorisierung und dem damit verbundenen Landschaftsverbrauch, ist die Forderung nach dem Schutz des Bodens als Lebens- und Wirtschaftsgrundlage des Menschen zunehmend lauter geworden. Da der Boden nur begrenzt verfügbar ist, heißt es im § 1 des Bau-GB dann auch unter Aufgabe, Begriff und Grundsätze der Bauleitplanung:

„Mit Grund und Boden soll sparsam umgegangen werden. Landwirtschaftlich, als Wald oder für Wohnzwecke genutzte Flächen sollen nur in notwendigem Umfang für andere Nutzungsarten vorgesehen und in Anspruch genommen werden.“ Speziell wird im § 202 des Bau-GB der Schutz des Mutterbodens behandelt. Es heißt dort: *„Mutterboden, der bei der Errichtung und Änderung baulicher Anlagen sowie bei wesentlichen anderen Veränderungen der Erdoberfläche ausgehoben wird, ist in nutzbarem Zustand zu erhalten und vor Vernichtung oder Vergeudung zu schützen.“* Wenn man unsere Baustellen kritisch betrachtet leuchtet schnell ein, daß beide Paragraphen des Bau-GB noch nicht annähernd voll zur Wirkung gelangt sind.

Brandaktuell heißt es in der Empfehlung des Beirats für Raumordnung in „Beitrag der Siedlungsflächenpolitik zum Ziel nachhaltiger Entwicklung“ vom 11.01.1998, daß es, stärker als bisher, auf eine Konzentration der Flächenangebote zur Befriedigung der verschiedenen Bedarfe, auf richtige Standorte ankommt.

Zur nachhaltigen Entwicklung einer Gemeinde gehören das Erhalten natürlicher Böden, das Vermeiden von Bodenversiegelung und die Entsiegelung dafür geeigneter Flächen. Deshalb hat die Landeshauptstadt Kiel schon sehr frühzeitig ein Konzept zum Bodenschutz als eine wesentliche Grundlage des Landschaftsplans entwickeln lassen. Ausgehend von der Bedeutung der unterschiedlichen Böden in unterschiedlicher Lage zu den verschiedenen Nutzungen in der Stadt wurden Vorranggebiete abgegrenzt in denen bestimmte Maßnahmen zu ergreifen oder zu unterlassen sind. Die Landschaftsplanung als ein Instrument der Umweltvorsorge kann somit die Auswirkungen von Planungen auf die Schutzgüter u. a. auf den Boden darlegen.

Die Leitziele zum Bodenschutz sind im Kieler Landschaftsplan wie folgt charakterisiert:

Der Boden ist so zu erhalten und vor Belastungen zu schützen, daß er seine ökologischen Funktionen als Regulator der Wasser- und Stoffkreisläufe, als Lebensraum und Standort für Pflanzen, Tiere und Menschen, als Produktionsstandort für die landwirtschaftliche, waldwirtschaftliche und gärtnerische Nutzung und als natur- und kulturhistorischer Informationsträger dauerhaft und ohne Schädigung der übrigen Schutzgüter wahrnehmen kann. Bereits vorhandene Belastungen des Bodens sind soweit wie möglich zu beseitigen und von ihnen ausgehende schädliche Auswirkungen auf den Menschen und die Umwelt zu verhindern oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.

Zur Erreichung dieser Ziele, ist Folgendes zu beachten:

- *Einschränkung des Freiflächenverbrauchs durch flächenschonende Zuordnung der Bodennutzung, Vorrang der Flächennutzung im Innenbereich, flächensparendes Bauen und Reduzierung des Flächenverbrauchs für Straßen*
- *Erhaltung und Wiederherstellung der Regelungsfunktion des Bodens durch Beseitigung von Bodenkontamination, Beachtung der spezifischen Empfindlichkeit gegenüber stofflichen Belastungen, Erhaltung und Wiederherstellung bodenschützender Vegetationsbestände*
- *Erhalt und Wiederherstellung der langfristigen Nutzungsfähigkeit landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzter Böden durch Erhaltung und Wiederherstellung der natürlichen Fruchtbarkeit des Bodens, Schutz erosionsgefährdeter Böden, Erhalt und Wiederherstellung schadstoffunbelasteter Böden, Abbau produktionsbedingter Bodenbelastungen*
- *Erhaltung und Wiederherstellung der Lebensraumfunktion im Außenbereich durch Erhaltung der natürlich gewachsenen Böden, des natürlichen Wasser- und Nährstoffhaushaltes, der natürlichen chemischen und physikalischen Bodeneigenschaften und der Vermeidung von Schadstoffeinträgen, Verhinderung von Erosionen*
- *Erhaltung und Wiederherstellung der Lebensraumfunktion im Siedlungs-, Gewerbe- und Verkehrsbereich durch Einschränkung der Versiegelung, Festlegung von Vorranggebieten zur Entsiegelung, Sicherung von Freiflächen, Vermeidung von Schadstoffeinträgen*
- *Erhalt und Wiederherstellung der Trägerfunktion des Bodens für empfindliche Nutzungen im Siedlungsraum durch Erhaltung und Wiederherstellung gesundheitlich unbedenklicher Böden und Vermeidung von Schadstoffeinträgen*
- *Erhalt und Schutz charakteristischer und seltener Böden.*
- *Erhalt und Schutz geologisch-geomorphologisch bedeutender Formationen.*

Inhalt des Bodenschutzkonzeptes ist die räumliche Konkretisierung der o. g. Leitziele zur Erhaltung, Wiederherstellung und Verbesserung der Bodenfunktionen und des Wasserdargebots für das Gesamtgebiet der Landeshauptstadt Kiel.

Im wesentlichen auf der Grundlage der für Kiel flächendeckend vorliegenden Bodenkarte im Maßstab 1 : 20.000 den Nutzungswandeltypen (Chronologen der topographischen Karte 1 : 25.000, sowie der topographischen militärischen Karte des Herzogtums Holstein - Fahrendorfsche Karte - 1789-1796) der Relieftypen und der Vorflutdichte sowie der Karte der Verkehrsdichte und Altlasten wurden folgende Karten erstellt:

1. Erhaltung naturnaher Böden, wobei naturnahe Böden und besondere naturnahe Böden unterschieden in charakteristische Böden und seltene Böden dargestellt sind. Weiterhin sind als Trocken- und Feuchtstandort funktional besondere Böden und besondere Böden mit vielfältiger Eignung als Pflanzenstandort unterschieden.
2. Schutz erosionsgefährdeter Böden
Hier ist unterschieden in Gebiete mit der Gefahr des Bodenabtrags durch Wassererosion, wiederum unterteilt in aktuell erosionsgefährdete Böden und potentiell erosionsgefährdete Böden (Erosionsgefahr bei Nutzungsänderung) sowie in Gebiete mit der Gefahr des Bodenabtrags durch Winderosion, wiederum aktuell und potentiell erosionsgefährdet.
3. Erhaltung humusreicher Gartenböden
Dies sind besondere, aber anthropogen veränderte Böden. Sie sind in Kiel insbesondere durch die große Anzahl von Kleingartenanlagen verbreitet.
4. Schutz von Böden, die besonders zur Schadstoffanreicherung neigen und Ausschluß potentieller Risiken.

5. Schutz von Typen des oberflächennahen Bodenwasserhaushalts mit Potentialen und Qualitäten.

Diese Karte gibt Auskunft über Gebiete zum Schutz von Böden mit Bedeutung für die Grundwasserneubildung, über Gebiete zum Schutz oberflächennah anstehender Grundwasservorkommen und zum Rückbau der Absenkung des Grundwasserspiegels sowie über Gebiete mit dem Risiko der Problemstoffanreicherung im Grundwasser.

Die in den jeweiligen Bereichen notwendigen Maßnahmen zum Schutze, zur Erhaltung oder zur Entwicklung von Natur und Landschaft, so auch für das Schutzgut Boden, sind im Landschaftsplan flächenhaft oder als Symbole kenntlich gemacht.

Diese Darstellung allein würde aber der Landschaftsplanung nicht gerecht. Vielmehr unterliegt das Schutzgut Boden, wenn auch besonders vordringlich, einem ständigen Abwägungsprozeß innerhalb der Landschafts- und Flächennutzungsplanung. Den Planentwürfen gehen daher zahlreiche Abstimmungsgespräche voraus, in denen die Ansprüche von Industrie, Wohnen, Gewerbe, Kleingarteninteressen, Straßenbau usw. mit dem erforderlichen Schutz des Bodens abgeglichen wurden. Insbesondere die aufwendig erstellte Umweltverträglichkeitsprüfung war eine wesentliche Grundlage für die neuen Flächenausweisungen. Es kann allerdings nicht verwundern, daß trotz bestätigter Umweltunverträglichkeit dennoch Flächen, die auch aus Gründen des Bodenschutzes nicht bebaut werden sollten, für eine derartige Nutzung vorgesehen wurden.

Die Selbstverwaltung ist sich der schwierigen Entscheidung bewußt, für oder gegen den Erhalt von Böden zu sprechen. Die Diskussion ist noch nicht abgeschlossen und es bleibt abzuwarten, wie letztlich entschieden wird. Mit der Landschaftsplanung haben sich die Chancen erhöht, daß Natur und Landschaft sachlich fundiert in die Abwägung einbezogen werden.

Vorgenannte Arbeitsschritte zur Berücksichtigung des Bodenschutzes sind nicht auf den Landschaftsplan im Zusammenhang mit dem Flächennutzungsplan beschränkt sondern erfolgen tagtäglich im planerischen Bereich über die Grünordnungsplanung bis hin zur Standortsuche für einzelne Gebäude usw. Hier leisten die o. g. Grundlagen zum Boden seiner Natürlichkeit, seiner Funktion, seiner Mächtigkeit usw. sehr gute Dienste um landschaftsschädliche und häufig auch sehr teure Baulösungen zu vermeiden. So zählt sich auch leicht der Aufwand für die Erarbeitung eines Bodenschutzkonzeptes aus.

Erwähnt sei nicht zuletzt die Eingriffs- Ausgleichsregelung, was den Boden betrifft nach dem Landesnaturschutzgesetz von Schleswig-Holstein. In einer Richtlinie ist vorgeschrieben, daß bei Eingriffen in „normale“ Böden ein Ausgleichsbedarf von 0,3, bei besonderen Böden ein Ausgleichsbedarf von 0,5 besteht. Dies bedeutet, daß bei einem Eingriff von 1 ha Größe 0,3 bis 0,5 ha aus der intensiven (meist landwirtschaftlichen) Nutzung herausgenommen werden und langfristig dem Naturhaushalt zugeführt werden d. h. keine Belastungen auf den Naturhaushalt zukommen. Leider wird der Wert des Bodens in der Biotopbilanz nicht nach seinem Potential sondern nach der aktuellen Vegetationsbedeckung ermittelt, so daß in der Regel intensiv landwirtschaftlich genutzte Flächen nur den Wert 1 in einer neunstufigen Skala haben. Das führt zu der skurrilen Situation, daß Baugebiete auf reinen Ackerflächen durch Pflanzung von Bäumen, Anlegen von Gärten und Grünflächen zu eine ökologischen Aufwertung führen.

Mit dem Entwurf des derzeitigen Landschaftsplans und Flächennutzungsplans ist eine maximale Ausdehnung in den Freiraum für absehbare Zeit erreicht. Weitere Potentiale eröffnen sich aber in den militärischen Nutzflächen, die „recycelt“ werden können als Wohnbauland, Gewerbestandorte Freizeit- und Sportflächen, sobald grünes Licht von der Bundeswehr gegeben ist. Mit der zivilen Nutzung dieser Flächen könnte wirksam dem weiteren Bodenverbrauch entgegengewirkt werden. Um so wichtiger ist es jetzt, den Bodenschutz mit dem aktuellen oder im Trend liegenden Nutzungsanspruch sorgfältig gegeneinander abzuwägen.

Böden in der Landschaftsplanung

von

LIEDL, F.

Einleitung

Als Tätigkeitsfeld beschränkt sich die Landschaftsplanung zunächst keineswegs auf eine Erstellung von kommunalen Landschaftsplänen. Grünordnungspläne, Landschaftspflegerische Begleitpläne, Umweltverträglichkeitsstudien, Pflege- und Entwicklungspläne oder Freiflächengestaltungspläne sind hier u.a. mit zu berücksichtigen. Auch der grobmaßstäbliche Überbau von Landschaftsrahmenplänen und Landschaftsprogrammen zählt zu der Landschaftsplanung und müßte hier in der Diskussion unter dem Gesichtspunkt Boden mit bedacht sein. Bevor ich auf den inhaltlich bei dieser Tagung besonders im Mittelpunkt stehenden Teilbereich der kommunalen Landschaftsplanerstellung zu sprechen komme, möchte ich daher wenigstens in aller Kürze auch die anderen Aufgabenbereiche der Landschaftsplanung hinsichtlich des Themas Boden umreißen und einer auf die Situation in Schleswig-Holstein bezogenen kritischen Würdigung unterziehen.

Zur Behandlung des Themas Boden in unterschiedlichen Bereichen der Landschaftsplanung

1. Grünordnungsplan (GOP)

Im Gegensatz zum Landschaftsplan und in genauerer maßstablicher Ebene geht es beim GOP um konkrete Bauvorhaben. Neben allgemeinen Bodenangaben oder Angaben der Reichsbodenschätzung stehen vielfach bereits Angaben der Baugrunduntersuchung zur Verfügung. Besonderes Augenmerk nehmen Verdachtsbereiche für Altablagerungen, Moorlinsen und Aufschüttungen ein, weil hier ggf. mit Bodenaustausch zu rechnen ist. Weiterhin von besonderer Bedeutung sind Angaben hinsichtlich der Versickerungsfähigkeit von Oberflächenwasser sowie die Grundwasserstände in Beziehung mit dem Reliefausprägung.

Bei der bisherigen Praxis der Eingriffs-Ausgleichs-Ermittlung in S-H konzentriert sich die Problembetrachtung vornehmlich auf Flächenverbrauch und Versiegelung, d.h. gewissermaßen auf die quantitative Oberfläche des Bodenthemas. Während in früheren Jahren in Baugebieten die gesamte Fläche zunächst abgeschoben und der Oberboden großteilig abtransportiert wurde, wird heute bereits aus Kostengründen der Abtransport minimiert bereits über die Planung angestrebt. Leider noch zu sehr vernachlässigt wird der Aspekt der Bodenverdichtung durch Baustellenaktivitäten auf späteren Grünflächen während der Bauphase.

2. Landschaftspflegerischer Begleitplan (LBP) und Umweltverträglichkeitsuntersuchung (UVS)

Da diese Planungsebenen sehr unterschiedliche Eingriffe bzw. Vorhaben zum Inhalt haben können, sind auch die Anforderungen bzw. ist die Bearbeitungstiefe zum Schutzgut Boden entsprechend weitreichend.

Kiesabbau, Deponiestandorte oder Trassen für Gasleitungen und Straßen betreffen den Boden naheliegenderweise nicht nur durch Beseitigung und Umschichtung, sondern auch in seinem Wirkungsgefüge für das Umfeld. Letzteres wird m.E. hierbei häufig zu sehr vernachlässigt.

3. Freiflächengestaltungs-, Ausführungs- und Objektplanung

Während für Baum- und Gehölzpflanzungen im öffentlichen Raum die Bodenverhältnisse unter dem Aspekt standortgemäßer (und heimischer) Artenauswahl Berücksichtigung finden, spielt dies bei privaten Gartenanlagen kaum eine Rolle. Standörtliche Besonderheiten des Bodens werden durch Düngung und Mutterbodenaufbringung so weit nivelliert, bis Standardbepflanzungen etabliert werden können.

4. Landschaftsrahmenpläne und Landschaftsprogramm (Entwurf)

Die vorhandenen Landschaftsrahmenpläne, zumeist älterer Datierung, behandeln das Thema Boden lediglich in allgemeiner Beschreibung der Vorkommen und Entstehung und maximal hinsichtlich allgemeiner Erosionsgefährdung.

Der gegenwärtig vorliegende Entwurf des Landschaftsprogramms gibt hingegen einen wesentlich genaueren Überblick über Verbreitung, Bodenfunktionen, Wechselwirkungen und Belastungen der Böden in der maßstablichen Größenordnung der Landesebene.

Probleme und kritische Diskussion um die Berücksichtigung des Aspektes Boden in kommunalen Landschaftsplänen

Bei der Erstellung von Landschaftsplänen für Gemeinden, dem Kernthema der heutigen Tagung, stellt sich zunächst die Frage, wie weit das Thema Boden bisher durchschnittlich Behandlung findet?

Die Mehrzahl der jüngeren Landschaftspläne behandelt Geologie mit Bodenbildung als knappe Zitierung eiszeitlicher Begleitumstände. Die Verteilung der Bodenarten und/oder Bodentypen im Gemeindegebiet erfolgt von verbal beschreibend über grobmaßstäbliche Wiedergaben von Kartenausschnitten aus Planungsatlanten, Landschaftsrahmenplänen, unterschiedlichen Kartierungen bis zur Reichsbodenschätzung. Letztere hat sich in ihrer Verwendung in gewissem Umfang durchgesetzt, scheint aber in allerjüngster Zeit unter dem Aspekt der Kostenreduzierung und der Verschlinkung des Kartenwerks wieder geringer einbezogen zu werden.

Eine eigens für einen Landschaftsplan durchgeführte Bodenkartierung ist mir nicht bekannt., insofern verbleiben in den Planungsgemeinden auch die durch die Reichsbodenschätzung bedingten Lücken.

Hinsichtlich der Bewertung der Bodenverhältnisse sind Unabgestimmtheiten vorherrschend. So wird häufig von ökologisch wertvollen oder sensiblen Bereichen gesprochen, an anderer Stelle wiederum von für die Landwirtschaft wertvollen Böden und wieder weiter, von für Siedlung und Gewerbe wichtigen Standorten. Die sich in diesen Bewertungen ausdrückenden Widersprüche werden kaum thematisiert und führen selten über eine geordnete Zielsetzung zu einer befriedigend nachvollziehbaren Gesamtplanung.

Als Bodenprobleme werden Flächenverbrauch, Erosion und Eutrophierung zumeist in einem Satz erwähnt, aber nur selten weiter thematisiert und flächenbezogen dargestellt.

Hinsichtlich der Planungsaussagen der Landschaftspläne sind Schlußfolgerungen aus nachteilig bewerteter aktueller Bodennutzung kaum in die Pläne einzubringen, da sich die Landwirte gegenüber derartigen "Planungsvorschriften" entschieden zur Wehr setzen.

Die nächste Frage richtet sich dahingehend, was für die Landschaftsplanerstellung an Information hinsichtlich Bodenangaben benötigt wird.

Die gesetzliche Aufgabenstellung für Landschaftsplaninhalte geht aus dem Bundes- sowie dem Landesnaturschutzgesetz hervor und soll an dieser Stelle nicht eigens zitiert werden. Hinsichtlich weitergehender Präzisierung der Arbeitsinhalte wird auf die in S-H derzeit im Abstimmungsverfahren befindliche Landschaftsplanverordnung (Stand Nov. 1997) verwiesen. Mindestanforderungen der Landschaftsplaninhalte, auch hinsichtlich der Behandlung des Themas Boden können aus allgemeinen Grundsätzen und Mindestanforderungen z.B. der Länderearbeitsgemeinschaft für Naturschutz, Landschaftspflege und Erholung (LANA), 1994 abgeleitet werden.

Im Sinne einer Erfassung vorhandener Bodendaten ist natürlich eine flächendeckende und für die Maßstabebene des Landschaftsplans (M. 1 : 5.000, maximal 10.000) passende aktuelle Kartengrundlage angebracht. In dieser Hinsicht befindet sich ja auch derzeit ein, über das Umweltministerium S-H beauftragtes Darstellungs- und Bewertungsprogramm (Bossa-SH) in der Erprobungsphase.

Da die Landschaftsprobleme bekanntermaßen von Gemeinde zu Gemeinde etwas verschieden liegen, kann auch der Bedarf unterschiedlicher Bodeninformationen hinsichtlich Erfassungs- und Bewertungstiefe variieren. Die Bearbeitungstiefe sollte vor eigentlichem Arbeitsbeginn im Rahmen der Ermittlung des Leistungsumfanges unter Einbeziehung von Fachbehörden definiert werden. Hierbei muß z.B. festgelegt werden, inwieweit eigenständige Kartendarstellungen der Erosionsbelastung bzw. -neigung Darstellung finden sollen. Auch eine flächenhafte Darstellung der aus ökologischer Gesamtbewertung für eine Klärschlammausbringung geeigneten landwirtschaftlich nutzbaren Böden im Gemeindegebiet wäre sinnvoll.

Sollen vom Landschaftsplanersteller entsprechende besondere Leistungen erbracht werden, so muß auch die Honorierung entsprechend vereinbart sein bzw. auch die Bezuschussung des Landes hierauf eingehen.

Für eine Darstellung der Bodenverfüllung, Aufschüttung, Abgrabung oder sonstiger Veränderung im Gemeindegebiet ist die Landschaftsplanung bisher eher auf Zufallsinformationen angewiesen. Besser ist die Situation bei Altlasten und Altablagerungen, wobei wiederum in manchen Fällen z.B. dem Vernehmen nach beim Landschaftsplan Insel Sylt eine Wiedergabe im Landschaftsplan unter dem Aspekt Datenschutz nicht gewünscht wird.

Während sich hinsichtlich abbauwürdiger Rohstoffvorkommen, insbesondere Kiesabbau, in vielen Landschaftsplänen Planungshinweise finden, fehlen fast ausnahmslos Standortvorschläge für Bodenlager.

Auch die bereits angesprochenen Flächennutzungsempfehlungen aus ökologischer und somit auch aus bodenkundlicher Sicht sollten im Landschaftsplan Eingang finden. Wenn eine Darstellung in der Planungskarte nicht durchsetzbar erscheint, so sollte zumindest eine flächenbezogene Darstellung objektiv bestehender Konflikte nicht einer Abwägung bzw. einer teilweisen Wegwägung zum Opfer fallen dürfen.

Hinweise und Fragestellungen für die weitergehende Diskussion zum Thema:

Hinsichtlich der Frage nach bestehenden Problemen und Defiziten erfolgten bereits einige Aussagen, weitere Punkte möchte ich abschließend z.T. in Fragenform für die Fachdiskussion ausformulieren.

Es besteht die Gefahr einer Fixierung der Behandlung des Bodenthemas auf die Oberfläche über Flächenverbrauch und Flächenversiegelung, da diese Bemessungskategorien gut quantifizierbar sind. Andererseits wird häufig unter biologischer Sicht Boden auf seine Bedeutung als abiotischer Rahmen oder als potentielle Lebensgrundlage für bestimmte, insbesondere seltene Tier- und Pflanzenarten reduziert.

Unter ökonomischer Sicht interessiert der Boden wiederum eingeeengt als Produktionsfaktor insbesondere der Landwirtschaft oder als Fläche für Baugrund.

D.h. der Wert des Bodens wird über seine Bedeutung für anderweitige Nutzungen und Benutzungen ermittelt. Konkreter der Verkehrswert für Böden bzw. Flächen in Folge der Landschaftsplanung: Bei

Ausweisung von Siedlungserweiterung steigt der Wert, während die Darstellung von vorrangigen Flächen für den Naturschutz oder sogar lediglich von Flächen der bloßen Eignung hierfür zu einer Wertreduzierung führt.

Frage: hat der Boden keinen unmittelbaren Wert?

Sind seltene Böden einfach so bzw. ohne weiteren Verwendungswert z.B. für Biotopentwicklung und Artenschutz wertvoll und erhaltenswert?

Ist ein gut ausgebildeter, belebter Humusstandort wertvoller als sandige Magerstandorte oder umgekehrt?

Sind durch Fehl- und Übernutzungen versteppte und verkarstete Böden aufgrund ihrer Lebensraumfunktion für bedrohte Arten wertvoller? Z.B. bei Kiesabbaurenaturierung oder -rekultivierung stellt sich diese Frage ganz unmittelbar.

Ist es sinnvoll, z.B. als Ausgleichsmaßnahme den Oberboden auf größeren Flächenanteilen abzutragen und Rohboden freizulegen und erste Dünenbildung zu begrüßen oder aber ist Winderosion mit Oberbodenabtrag als Gefährdung negativ einzustufen?

Zieht eine Magerbodenabdeckung über einer Altablagerung aufgrund ihrer Biotopeigenschaften für Arten der Roten Listen die Endbewertung des Standortes ins Positive?

Ist es zu verantworten, überschüssigen Oberboden zur Verfüllung alter Kiesgruben zu verwenden oder besser in geordneten Bodenlagern zur späteren Weiterverwendung zwischenzulagern?

Ist die Verwendung von Ackerstandorten mit hohen Ertragsstandorten für Eingriffe eher vertretbar als die Verwendung von Magerstandorten oder Moorbereichen?

Diese Fragen haben keineswegs lediglich akademischen Streitwert, sondern hiermit verbinden sich grundlegende Fragestellungen gesellschaftlicher Wertsetzungen um das Thema Boden, die für Zielsetzungen einer qualitativen Landschaftsplanung sehr bedacht reflektiert sein sollten.

Ökologische Bewertung von Böden am Beispiel des Raumes Lübeck

von

KNEIB,W., BONGARD,B., SCHEMSCHAT,B.

Mit der Verabschiedung des Bundes-Bodenschutzgesetzes hat der Boden als „Drittes Umweltmedium“ eine mit Luft und Wasser vergleichbare rechtliche Regelung des Schutzes seiner Funktionen erfahren. Die Betonung liegt ausdrücklich auf dem Schutz der so bezeichneten ökologischen Funktionen unter Berücksichtigung seiner vielfältigen Nutzungsfunktionen. Als wichtigste Potentiale und Funktionen sind zu nennen:

Ökologische Funktionen

- Informationsträger (naturhistorisch, Naturdenkmal)
- Regulator des Kleinklimas
- Regulator des oberflächennahen Bodenwasserhaushaltes
- Lebensraum (für Bodenlebewesen, Wildpflanzen und Tiere)

Nutzungsfunktionen

- Standort (von Nutzpflanzen und Nutztieren)
- Nutzfläche (Siedlung, Verkehr, Entsorgung)
- Informationsträger (kulturhistorisch, archäologisches Denkmal)
- Mobilie (Rohstoff, Füllmaterial, Hilfsstoff)
- Immobilie (Eigentum, Anlageobjekt)

Als *Generelle Kriterien* zur Umsetzung eines ökologisch orientierten Bodenschutzes sind zu nennen:

- Leistungsfähigkeit
Möglichkeit zur generellen Inanspruchnahme der Potentiale und zur Nutzung
- Nachhaltigkeit
Langfristigkeit der Inanspruchnahme

Als *spezielle Kriterien* zur Umsetzung eines ökologisch orientierten Bodenschutzes sollten Berücksichtigung finden:

- Vorbelastung
aktueller Status des Überformungsgrades (Degradation zum Zeitpunkt des Eingriffs, z. B. des Abtrags und der Ablagerung, Verdichtung, Schadstoffbelastung etc.)
- Multifunktionalität
Vielseitigkeit der Potentiale und Nutzbarkeit
- Monofunktionalität
Einseitigkeit der Potentiale und Nutzbarkeit
- Intaktheit (Naturnähe)
standortgemäßer Stoffbestand, Stoffanordnung und biotischer Besatz

- **Besonderheit**
Vorhandensein seltener oder charakteristischer Potentiale (qualitativ oder räumlich)
- **Empfindlichkeit**
Resistenz gegenüber Degradationen
- **Wiederherstellbarkeit**
Reproduktion standortgemäßer Bedingungen
- **Erheblichkeit**
Summe der Eingriffsfolgen bezüglich der vorgenannten Kriterien,
unterteilt nach Vorbelastung und Folgebelastung

Eine ökologische Bewertung von Böden in diesem Sinne muß auf die konkrete Umsetzung von Maßnahmen gerichtet sein, die Schutz schutzwürdiger Böden, Pflege schutzbedürftiger Böden und Entwicklung und Wiederherstellung unbelasteter Standorte gleichermaßen ermöglichen und damit zur Minderung beitragen von:

- **Verlusten**
Zum Beispiel durch Zerstörung (Abtrag und Auftrag) von besonderen, multi- oder monofunktionalen, vielfältigen oder einzigartigen Böden und regional wichtigen (bezüglich Größe, Geschlossenheit und Vernetzung) Bodenqualitäten.
- **Degradationen des Bodens**
Zum Beispiel durch Erosion, Akkumulation, Verschlammung, Verhärtung, Verdichtung, Strukturverlust, Humuszehrung, Versauerung, Versalzung, Problemstoffanreicherung, Vernässung, Austrocknung und Verlust des biotischen Besatzes.
- **Risiken für Populationen (durch kontaminierte Böden für Mensch; Tier; Pflanze)**
Zum Beispiel durch Kontakt, Ingestion, Inhalation, Verzehr und Transfer.
- **Risiken für angrenzende Medien (durch kontaminierte Böden)**
Zum Beispiel durch Austrag ins Wasser, Abgabe an die Luft, Eintrag in das geologische Substrat oder in benachbarte Böden.

Wenn man sich unter diesen Vorgaben die Leitlinien im Entwurf des Landschaftsprogramms Schleswig-Holstein (1997) ansieht, das als „umfassende Fachplanung für die Koordinierung der landesweiten Aufgaben in Naturschutz und Landschaftspflege“ gedacht ist, muß die Berücksichtigung des Bodens als defizitär bezeichnet werden. Zwar werden der Bodenschutz ebenso wie Gewässer-, Klima- und Immissionsschutz als Schwerpunktziele des Naturschutzes formuliert, aber in der räumlichen und vollzugsorientierten Konkretisierung des Programms ist der Boden völlig unterrepräsentiert.

Dieser Befund läßt sich in den folgenden Thesen zusammenfassen.

1. Bei der Schwerpunktsetzung nach Funktionsräumen verfährt das Programm nach dem Motto Naturschutz = Bodenschutz, folglich wird der Funktionsraum 1 mit der höchsten Priorität ausschließlich über den Arten- und Biotopschutz bestimmt. Das heißt in der Konsequenz, der derzeitigen Ausstattung der Naturräume - definiert über relativ instabile bioökologische Indikatoren - wird der Vorzug gegeben gegenüber einer Ausweisung von Räumen hoher Potentiale - definiert über relativ stabile geökologische Faktoren (Substrat, Boden, Wasserhaushalt). Würde man nach dem Motto Bodenschutz = Naturschutz verfahren, hätte man auch für den Naturschutz eine sachgerechtere Entscheidung.
Im Funktionsraum 2 werden lediglich geologisch- geomorphologisch schützenswerte Objekte/ Geotope als Schutzobjekte genannt, dies ist völlig unzureichend.
2. Während bei der Ableitung der Grundprinzipien der Leitbilder der Boden noch gleichgewichtig mitgeführt wird, erfährt er bei der Ableitung der landschaftlichen Leitbilder keine Berücksichtigung.
Auf diese Weise führen z. B. die aus Geschiebemergel entstandenen Schwarzerden von Nordoldenburg/ Insel Fehmarn (obwohl europäische Unikate) zu keiner besonderen Bewertung dieses Leitbilds, wohl aber vereinzelte Kalkmagerrasen.
3. Hinsichtlich der naturschutzfachlichen Anforderungen „Böden und Gesteine“ und den daraus resultierenden Maßnahmen enthält das Programm lobenswerte Absichtserklärungen, aber mit dem Hinweis auf fehlende Daten keine Konkretisierung.

Im Gegensatz zu diesen Thesen steht die konkrete Berücksichtigung des Bodens und des Bodenschutzes in diversen bundesweiten aber auch landeseigenen Planungen auf keiner anderen als der in Schleswig-Holstein verfügbaren Datenbasis.

Als Beispiel soll hier stellvertretend das Beispiel Lübeck gelten, vergleichbare Vorgehensweisen gibt es auch in der Landeshauptstadt Kiel und im Rahmen einer Deponiestandortsuche auch flächendeckend für den Landkreis Pinneberg.

Für eine erste Berücksichtigung geökologischer Schutzobjekte insbesondere des Bodens in der Landschaftsplanung Lübecks wurden in einer Studie des BSD für das Umweltamt (1992) die geologisch pedologisch und morphologisch bedeutsamen Objekte für das Gebiet des Hansestadt Lübeck identifiziert.

Zur Identifizierung der landschaftlichen Entstehungsmuster und Formengruppen wurden als Indikatoren eines bestimmten Formenschatzes die folgenden Kriterien ausgewählt:

Aus den topographischen Karten (TK25):

Abflußlose Mulden / Teiche, Isolierte Kuppen, Böschungen/ Steilränder/ Kliffs, ausgeprägte Rücken, Moor und Sumpf.

Aus den Geologischen Karten 1:25.000:

Moorbildungen, Dünen sand/ Flugsand, Oser/Drumlins, Quellen, Terrassen, Raseneisenstein, Ortsstein, Blöcke/ Findlinge.

Aus den Chronologen der TK25, 1990, 1877, und den Karten von Varendorf 1789-1796:

Wald, Bruchwald.

Aus der Bodenkarte von Schleswig-Holstein 1:500.000, 1981

Böden und Substrate.

Insgesamt wurden sechs Geo-Naturräume für den Raum Lübeck ausgewiesen:

1. Zentraler Beckenbereich,
2. Sandergebiet im nördlichen Teil des Beckens,
3. den Beckenrand formende Moränen und postglazial entstandene Landschaftselemente,
4. Grund- und Endmoränenlandschaft des nördlichen Hügellandes,
5. marin geprägte postglaziale Erosions- und Akkumulationsformen,
6. postglaziale Erosions- und Akkumulationsformen von Trave, Wakenitz und Nebenflüssen.

Einzelne Objekte oder Ensembles wurden dann in die Auswahl der geologisch-pedologisch-geomorphologisch bedeutsamen Objekte aufgenommen, wenn sie:

- selten sind,
- besonders ausgeprägt sind,
- eine große typische Formenvielfalt oder
- geringe Überformung aufweisen.

Unter einem Ensemble wird eine Gruppe verschiedener benachbarter Landschaftsformen eines typischen Formenschatzes und Geo-Naturraumes zusammengefaßt.

Die Objektbeschreibungen gliedern sich in:

Objektnummer, Objektname, Lage des Objekts, Kurzbeschreibung, Bodentyp (generalisiert), Bodenart, Geo-Naturraum, Überformung und Nutzungsempfehlung.

Eine Aufbereitung vorhandener Informationen in dieser Weise gestattet vor allem die Berücksichtigung des Bodens als naturhistorischer Informationsträger (siehe oben) aber ebenso eine erste Vorauswahl der Vorrangflächen von Schutz, Pflege und Entwicklung für andere ökologische Bodenfunktionen.

Eine weitere Studie des BSD im Auftrag des Umweltamtes beschäftigte sich mit der Ausweisung von Vorrangflächen des Bodenschutzes im Rahmen der Landschaftsplanung Lübecks.

Ziel der Studie war der Entwurf von bodenökologischen Konzeptkarten als Grundlage für die Landschaftspflege und die Ableitung von Handlungsempfehlungen in Form eines Maßnahmenkatalogs für den Bodenschutz. Für die Kartenentwürfe sollten alle vorhandenen bodenkundlich relevanten Unterlagen herangezogen werden. Eine Kartierung im Gelände sollte aus Kostengründen unterbleiben. Das Verfahren wurde für die Regionalisierung übergreifender Bodenschutzziele mit einer Darstellung im Maßstab 1:25.000 angewendet. Nach einer "Pilotphase", bei der das Verfahren 1991 an drei ausgewählten „Quadranten“ der TK 25 methodisch erprobt wurde, steht heute eine Karte der Vorranggebiete zum Bodenschutz der Hansestadt Lübeck (bis auf den Quadrant „Innenstadt“) zur Verfügung.

Gemäß Bundesnaturschutzgesetz sollte ein ökologisch-naturräumlich orientierter Bodenfunktionsschutz Priorität haben. Auf der Grundlage dieser externen Wertsetzung und der rechtlichen Vorgaben wurden folgende generelle Bodenschutzziele formuliert:

- A Erhaltung von besonderen Bodenpotentialen und Bodenqualitäten
- B Verhinderung von Degradationen empfindlicher Böden
- C Ausschluß von vom Boden ausgehenden Risiken

Zur Herstellung eines Flächenbezugs für diese Ziele wurden die Böden auf der Grundlage der aus den bodenkundlich relevanten Unterlagen ableitbaren Merkmale typisiert und regionalisiert und zwar in Typen bzw. Einheiten des oberflächennahen Bodenwasserhaushalts zur Kennzeichnung der ökologischen Potentiale des Bodens, sowie in Typen bzw. Einheiten des Nutzungswandels und der Realnutzung zur Kennzeichnung der Überformungsart und des Überformungsgrades.

Die Verknüpfung der Typen bzw. Einheiten und die Zuordnung der generellen Bodenschutzziele A-C ermöglicht die Definition und räumliche Ausweisung von Bodenschutz-Vorranggebieten, z.B.:

Zu A:

Schutz von Potentialen und Qualitäten des Bodens in weitgehend naturnahen Bereichen: besondere bodenökologische Standorte wie Feuchtgebiete und Trockenstandorte, Standorte mit vielfältiger Eignung als Pflanzenstandort, charakteristische und seltene Typen der Geo- und Pedogenese.

Zu B:

Schutz vor Degradationen des Bodens: Problemstoffanreicherung im Boden. Erosion, Verdichtung, Versauerung und Versiegelung des Bodens.

Zu C

Schutz vor vom Boden ausgehenden Gefährdungen und Gefahren: Risiken durch Inhalation und Ingestion sowie über die Pfade Pflanze und Wasser (Grundwasser und Vorfluter).

In einem Maßnahmenkatalog werden den einzelnen Bodenschutz-Vorranggebieten entsprechend der jeweiligen Realnutzung insgesamt 72 Schutzmaßnahmen zugeordnet. Die Karte der Bodenschutz-Vorranggebiete und der Maßnahmenkatalog sollen als Leitfaden für das Verwaltungshandeln bei der kommunalen Umsetzung der generellen Bodenschutzziele dienen.

Die bodenökologischen Konzeptkarten wurden digital abgelegt, damit ist eine schnelle Ergänzung und Korrektur sowie Verknüpfung von Einzelinformationen und Ausgabe von Arbeitskarten in beliebigem Maßstab möglich.

Auf den bestehenden Kartengrundlagen und regionalen Daten ist ein vergleichbares Verfahren flächendeckend für Schleswig-Holstein als Basis des Landschaftsprogramms und der Landschaftsrahmenpläne durchaus anwendbar und kann zur sachgerechten Berücksichtigung des Bodenschutzes dienen.

Literaturhinweis:

Kneib, Wolfram D. : Bodenschutz in der kommunalen Planung - BSD Arbeitsmaterialien Heft 2, Bodenschutz in der Bauleitplanung, Kiel 1998.

Berücksichtigung bodenrelevanter Aspekte in der Landschaftsplanung aus Sicht von Umweltverbänden

von

STARCK,H.-G.

Einleitung

Das Abgrenzen des Einen von dem Anderen, die Definition, steht wie so oft am Anfang und bereitet gerade in der Landschaftsplanung einige Schwierigkeiten. Dies gilt insbesondere für den Begriff „ökologisch wertvoll“? Ist eine Betonfläche im Wald ökologisch wertvoll, weil sie wärmeliebende Eidechsen magisch anzieht, ist ein Magerrasen auf einer ungesicherten Altlast ökologisch wertvoll? Die Begriffsdefinition ist abhängig vom Betrachter (Biologe, Geograph, Bodenkundler, Landwirt etc.) und den damit verbundenen unterschiedlichen Schutzgütern. Aus Sicht des Bodenschutzes ist dann natürlich das durch die Altlast bedrohte Schutzgut Boden ökologisch wertvoll und bedarf der Sanierung ungeachtet des vorhandenen schützenswerten Magerrasens.

Der verantwortungsvolle und nachhaltige Schutz des Bodens kann nur im ökosystemaren Zusammenhang stattfinden, der den Boden im Sinne eines ganzheitlichen Ansatzes als Teil der Ökosphäre betrachtet (s. Abb.). Für die Landschaftsplanung ist deshalb nicht die Detailsicht z.B. eines Biologen gefragt, sondern es eine gewisse Distanz nötig, um mögliche Auswirkungen auf die Umwelt erkennen zu können. Angesichts der zunehmenden Widerstände der Bevölkerung ist der Mensch wieder mehr ins Zentrum der Betrachtung zu rücken, um die Akzeptanz für die Ergebnisse einer Landschaftsplanung zu erhöhen. Die Auswirkungen zunehmenden Naturverbrauchs auf die Zukunft der Menschen ist deutlich heraus zuarbeiten.

Ökosystemare Eigenschaften des Bodens

Für die Sicherung des Bodens als Träger zentraler Stoffkreisläufe des Naturhaushaltes ist der Schutz der ökosystemaren Eigenschaften und Funktionen des Bodens von grundlegender Bedeutung. Der Boden hat im Ökosystem dabei unterschiedliche Lebensraum- und Nutzungsfunktionen. Der Boden erfüllt zum einen *ökosystemare Grundfunktionen* wie:

- Standort und Lebensraum
- Sicherung und Entwicklung der genetischen Vielfalt der Bodenlebewesen
- Stoffumsetzungen durch biologischen Um- und Abbau

Puffer- und Filterfunktionen

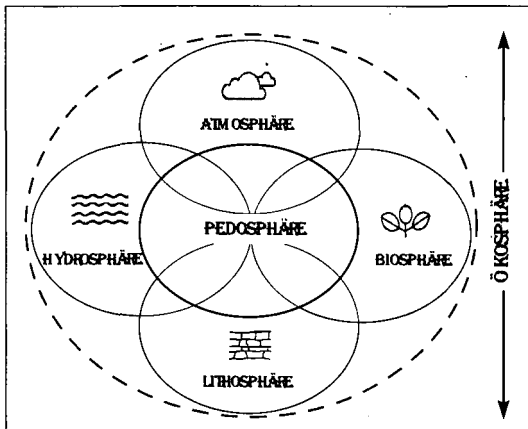


Abbildung: Der Boden im ökosystemaren Zusammenhang

und zum anderen *Nutzungsfunktionen* wie:

- Produktionsfunktionen:
 - Schadstoffabbau
 - Land- und Forstwirtschaft, Gartenbau
 - Wassergewinnung
 - Rohstoffgewinnung
- Infrastrukturfunktion für Wirtschaft, Verkehr, Siedlung, Abfallentsorgung, Freizeit
- Informationsfunktion als Erkenntnisraum und geschichtlicher Datenspeicher

Der Erhalt der ökosystemaren Grundfunktionen wird durch die Nutzung des Bodens gefährdet. Der Mensch lebt vom Boden, er verändert ihn für seine Zwecke und zerstört ihn teilweise. Häuser und Straßen werden gebaut, die Industrie hinterläßt Schadstoffe und die Landwirtschaft bringt unnötig Pflanzenschutzmittel und zuviel Dünger aus.

Aufgabe eines vorsorgenden und nachhaltigen Bodenschutzes ist es, Schäden durch Bodenüberformung und -versiegelung, Bodenbearbeitung und -verdichtung, Erosion, Ent- und Bewässerung und durch Kontamination mit Dünger, Pestizide, Emissionen und Deponien zu vermeiden oder zu begrenzen.

Die Landwirtschaft, Hauptnutzer und -nutznießer des Bodens, beeinträchtigt durch den von außen erzwungenen Strukturwandel ökosystemare Grundfunktionen und auch Nutzungsfunktionen des Bodens. Der Bearbeitungsdruck durch schwere Maschinen hat in weiten Bereichen einen ausgeprägten Verdichtungshorizont unterhalb der Pflugsohle entstehen lassen, mit deutlichen Auswirkungen auf die hydraulischen Eigenschaften des Bodens und damit verbundenen Verlust an Filter- und Pufferfunktionen. Die Feldlerche als Vogel Jahres zeigt welche Auswirkungen das radikale Ausräumen der Landschaft, das maschinengerechte Flurstück, für den Naturhaushalt haben kann. Fehlende erosionshemmende Strukturen in der Landschaft, fehlende Unter- und Zwischensaaten leisten der Erosion fruchtbaren Bodens Vorschub. Neben der Ausräumung der Landschaft ist die starke Entwässerung mit eine Hauptursache des dramatischen Artensterbens. Die Versorgung der Bevölkerung mit unbelasteten Trinkwasser ist in einigen Regionen deutlich eingeschränkt.

Böden besitzen eine bisher überbewertete und vor allem auch endliche Pufferkapazität für den Schadstoffeintrag, wie dies auch beim Waldsterben deutlich wird. Sie sind durch die Belastungen

unterschiedlicher Art in ihren ökosystemaren Grundfunktion beeinträchtigt. Es wird Zeit, dieses zu verstehen und entsprechend zu handeln. Die in der Naturschutzgesetzgebung geschützte *gute fachliche Praxis* bzw. *ordnungsgemäße Landwirtschaft* sollte daher auch aus Gründen des Bodenschutzes neu definiert werden, wie dies zum Teil im neuen Bodenschutzgesetz auch geschehen ist.

Anforderungen und Anmerkungen

Es sollen an dieser Stelle nur einige Anforderungen und Anmerkungen aus der Sicht des **BUND** an den Bodenschutz in der Landschaftsplanung gemacht werden.

Datengrundlage

In der Broschüre „*Landschaftsplanung*“ des Bundesumweltministeriums vom Mai 1997 wird gefordert, für den Aufgabenschwerpunkt „Boden, Wasser Luft und Klima“ im einzelnen folgendes herauszuarbeiten:

- Gebiete mit Bedeutung für den Bodenschutz, die Funktionsfähigkeit des Wasserhaushaltes, den Immissionsschutz und den Klimaausgleich,
- Beeinträchtigungen dieser Funktionen durch vorhandenen und geplante Nutzungen,
- Möglichkeiten zur Minderung vorhandener oder Vermeidung voraussehbarer Beeinträchtigungen,
- Entwicklungsziele für Boden, Wasser, Luft und Klima sowie
- Entwicklungserfordernisse und -möglichkeiten.

Das sind die (Wunsch-)Vorgaben für die Landschaftsplanung. Doch bei der Durchsicht vieler Landschaftspläne kann festgestellt werden, daß der Aufgabenschwerpunkt Boden sehr häufig und zunehmend undifferenziert bearbeitet wird. In der Regel werden die vorhandenen Bodentypen textlich und mit einer Bodenkarte dargestellt. Die Aufnahme des Bodenbestandes aus der Reichsbodenschätzung, vielleicht vorhandenen Bodenkarten oder geologischen Karten ist mit Arbeit und Kosten verbunden, die angesichts der zunehmenden Konkurrenz der Planer untereinander die Erstellung der Bodenkarten als Nebenkostenfaktor bedeutsam werden läßt. Gefährdungspotentiale der Böden werden nur allgemein und ohne Flächenbezug dargestellt. Eine Bewertung der vorhandenen Böden hinsichtlich potentieller Biotope, Erosionsgefährdung, Stoffbelastungen und Entwässerungen findet nur selten statt.

Die nach §29 BNatGes anerkannten Naturschutzverbände sollen Landschaftspläne fachlich bewerten. Um Gefährdungs- und Entwicklungspotentiale, wie gefordert, fachlich beurteilen zu können, sind die Naturschutzverbände auf aussagefähige Informationen angewiesen. Dafür ist eine detaillierte Bodenkarte mit einer einigermaßen maßstablichen Zuordnung zu den Flurstücken als Bewertungsgrundlage für eine umweltverträgliche Nutzung (10-15 Jahre) Voraussetzung. Diese notwendigen Informationen können die §29-Verbände selbst nicht erstellen. Eine fachliche Beurteilung scheidet daher sehr oft an der fehlenden Datengrundlage.

Potentielle Biotope

Eine genaue Betrachtung der Böden in der Landschaftsplanung ist für die Bewertung potentieller Biotope wichtig. Dies gilt insbesondere für die mit bestimmten Bodentypen vergesellschafteten Biotypen, z.B.:

- Erkennen von Moorachsen für spätere Wiedervernässung im Rahmen des Biotopverbundes.
- Erkennen von sandigen Kuppen als potentielle Magerstandorte.
- Erkennen von zugeschütteten ehemaligen Salzwiesen bzw. veränderten Strandwallniederung, die z.B. einem Parkplatz weichen mußten.

Ehemalige wertvolle bzw. entwicklungsfähige Biotop sind z.T. noch über frühere Kartierungen bzw. auch aus alten Flurnamen herauszuholen.

Viele Biotop sind in der Vergangenheit durch Bodenaustausch, Verfüllung, Versiegelung und Altablagerungen zerstört bzw. stark beeinträchtigt worden. Diese für die Landwirtschaft oft unzureichenden Grenzertragsstandorte waren in der Vergangenheit prädestinierte Standorte für Verfüllungen etc.. Der Name einiger Parkplätze entlang der Autobahnen zeigt, daß z.B. alte Moorlinsen vorzugsweise zu diesem Zwecke verfüllt wurden.

Auffüllungen/Altlasten

Das Auffüllen von natürlichen oder anthropogenen „Vertiefungen“ in der Landschaft mit relativ unbelasteten Fremdboden, Bauschutt etc. bzw. mit belasteten Material (Hausmüll, Sondermüll) kann die spätere Nutzung für den Naturschutz, z.B. bei biotopgestaltenden Maßnahmen stark beeinträchtigen. So kann unerwartet auftauchender Bauschutt Planungsziele des Naturschutzes erschweren bzw. diesen entgegenstehen. Die im Boden vergrabenen Altlasten weisen zudem noch eine z.T. erhebliche Gesundheitsgefährdung auf.

Die Darstellung solcher „Altlasten“ in der Landschaftsplanung durch Konfliktkarten ist unbedingt erforderlich, stößt aber auf Schwierigkeiten, da viele Altlasten verdrängt und vergessen worden sind. Eine Darstellung solcher Flächen im Landschaftsplan wird zudem von vielen Gemeinden nicht gern gesehen, da es eventuelle eigene Planungsziele gefährdet.

Die Berücksichtigung aller Bodenfunktion ist für den Natur- und Umweltschutz von außerordentlicher Bedeutung. Eine nach §§15a und b LNatGesetz geschützte Fläche auf einer ungesicherten Mülldeponie ist demnach eigentlich wertlos, da in diesem Fall eine Gefährdung vom Untergrund ausgeht.

Bodentourismus

Bei Baumaßnahmen wird Boden bewegt. Unter dem Motto „*Boden ist gleich Boden*“ hat sich eine heimliche Reisebranche entwickelt. (Rest-)Boden wird von dort nach irgendwo verfrachtet, um dann vielleicht für eine spätere Nutzung wieder von irgendwo nach dort oder sonstwo transportiert zu werden. Die Durchführung eines Bodenmanagement muß in der Bauleitplanung zur Regel werden. Bei der Planung, Vorbereitung und Errichtung von Baustellen muß der Schutz des vorhandenen Bodens aber auch die Anlieferung und Lagerung auf der Baustelle bzw. in der Siedlung im Vorfeld geplant werden.

Gemeinden sollten zudem Bodenlager errichten, um kurze Wege beim tatsächlich notwendigen Bodentransport zu ermöglichen. Diese Bodenlager sollten daher ähnlich dem Kiesabbau und der Rohstofflager Gegenstand in der Landschaftsplanung sein.

Fazit

Für Umwelt- und Naturschutzverbände ist die Betrachtung der ökosystemaren Eigenschaften von Böden von entscheidender Bedeutung (ganzheitlicher Ansatz). Der Schutz dieser Eigenschaften muß auch in der Landschaftsplanung verstärkt Eingang finden. Für die Arbeit nach §29 BNatGes ist eine ausreichende Datengrundlage der Bodendaten erforderlich, aber nur selten gegeben. Zu stiefmütterlich wird das Thema Bodenschutz von den Landschaftsplanern behandelt. Aus den im Landschaftsplan vorliegenden Daten soll die Entwicklungsmöglichkeit potentieller Biotop erkennbar sein. Auffüllungen und Altlasten müssen deutlich und vollständig aufgeführt sein, um keine Überraschungen bei biotopgestaltenden Maßnahmen zu erleben. Schließlich sollte in der Bauleitplanung ein Bodenmanagement für den Schutz des Bodens vor Ort sowie für Bodentransport und -lagerung eingeführt werden.

Berücksichtigung bodenrelevanter Aspekte in der Landschaftsplanung aus Sicht der Landwirtschaft

von

GERTH,H.

Einleitung

Die Landschaftsplanung, die mit zunehmender Tendenz alle Gemeinden in Schleswig-Holstein erfaßt, macht auch vertiefende Aussagen zum Boden und damit zur land- und forstwirtschaftlichen Bodennutzung, die mit rd 75 % den Hauptanteil der gemeindlichen Flächen einnimmt. Daneben werden Ansprüche an den Boden durch die Siedlungswirtschaft, Verkehrsinfrastruktur, Rohstoffgewinnung, Erholungsnutzung usw. gestellt.

Für die Landwirtschaft stellen Grund und Boden neben der Kapitalausstattung den wichtigsten Wirtschaftsfaktor dar. Sie bilden damit die Existenzgrundlage für landwirtschaftliche Betriebe. Dieses erklärt die besondere Sensibilität der Landwirte, wenn in Landschaftsplänen Einschränkungen der Bodennutzung festgelegt bzw. Flächen überplant werden. Die Landwirtschaft sieht sich derzeit mit zahlreichen Gesetzen und Verordnungen, Richtlinien und Programmen aus dem gesamten Umweltbereich konfrontiert, andererseits soll sie sich für den Weltmarkt rüsten und den freien Kräften des Marktes ausgesetzt werden. Beides führt zu Verunsicherung und Ängsten. Aussagen und Informationen über Böden in einem Landschaftsplan müssen nicht zur Irritation führen, sondern können auch für die Landwirte eine zusätzliche Informationsquelle bieten, die bei betrieblichen Entscheidungen Eingang finden.

Begriffe wie „ordnungsgemäße, landwirtschaftliche Bodennutzung“ oder „gute fachliche Praxis“ haben in zahlreichen Gesetzen des Umweltschutzes und der Landwirtschaft ihren Niederschlag gefunden. Gleichmaßen sind die Inhalte dieser Begriffe in die Aus- und Fortbildung des landwirtschaftlichen Nachwuchses eingeflossen und bilden die Grundlage für die Beratungsarbeit der Landwirtschaftskammer.

1. Ordnungsgemäße Bodennutzung

Die ordnungsgemäße landwirtschaftliche Bodennutzung dient der Erhaltung und Förderung der Ertragsfähigkeit. Sie ist unter Berücksichtigung wirtschaftlicher und ökologischer Belange auf einen standortgerechten Anbau der Kulturpflanzen ausgerichtet. Die Fruchtfolgegestaltung dient dazu, die Bodenfruchtbarkeit nachhaltig zu sichern sowie unerwünschte Pflanzen und Schadorganismen abzuwehren.

Jeder Landwirt verfügt über umfassende Kenntnisse über seinen Boden. Dieses rührt insbesondere aus dem jährlich wiederkehrenden Umgang mit dem Boden von der Bodenbearbeitung bis zur Beemtung sowie Bodenuntersuchungsergebnissen her. Zusätzliche Information aus einem qualifizierten Landschaftsplan zur differenzierten Darlegung von Bodenarten können den Landwirten helfen, die Bodennutzung und zugleich den Dünge- und Pflanzenschutzmitteleinsatz für einzelne Teilbereiche unterschiedlich festzulegen.

- Die Kriterien für eine ordnungsgemäße **Ackerbaunutzung** sind u.a.:
- Sicherung der nachhaltigen Ertragsfähigkeit des Bodens unter optimaler Nährstoffausnutzung.
- Förderung und Ausnutzung pflanzenbaulicher Faktoren zur Schaffung leistungsfähiger Kulturpflanzenbestände.

Folgende Grundsätze werden für eine standortgerechte Nutzung aufgestellt:

Ackerbau:

- Auf den Standort angepaßte Nutzungsintensitäten durchführen.
- Düngungs- und Pflanzenschutzmaßnahmen aufeinander abstimmen.
- Geeignete Fruchtarten und Sorten in die Fruchtfolgen einbringen.
- Für eine ausreichende Zufuhr organischer Substanzen sorgen.
- Optimale Zeitpunkte für Maßnahmen der Bearbeitung und Bestandsführung anstreben.
- Angepaßte Maschinen und Geräte zur Bestellung Düngung und Ernte verwenden.
- Empfohlen werden schlagbezogene Aufzeichnungen im Sinne einer Schlagkartei.

Grünlandwirtschaft ist ein Sammelbegriff für zahlreiche unterschiedliche Nutzungsformen. Diese werden differenziert in absolutes und fakultatives Grünland. Kriterien für eine ordnungsgemäße Grünlandnutzung sind zusammengefaßt:

- Auswahl von Grünlandnutzungsformen, die dem natürlichen Standort angepaßt sind und dem natürlichen Ressourcenschutz soweit wie möglich Rechnung tragen. Dabei ist die Erzeugung von Futter mit ausreichendem Nährstoffgehalt, hoher Verdaulichkeit und Schmackhaftigkeit entsprechend den Anforderungen der verschiedenen Nutzungsrichtungen zu gewährleisten.
- Sicherung und nachhaltige Ertragsfähigkeit des Bodens und optimale Nährstoffausnutzung durch standortgerechte Nutzungsintensität.
- Gezielte Beobachtung des Grünlandbestandes zur Förderung und Ausnutzung aller Faktoren zur Erhaltung hochwertiger leistungsfähiger Grünlandnarben.
- Mineralische und organische Düngung ziel- und standortgerecht mit dem Nährstoffbedarf und der Nährstoffnutzungsintensität abstimmen.
- Gezielte Durchführung mechanischer Bearbeitungsmaßnahmen, um den Einsatz Pflanzenschutzmitteln möglich zu vermeiden.

Der **Gartenbau** ist dadurch charakterisiert, daß es eine Vielzahl von unterschiedlichen Kulturen und deren Ansprüche gibt. Unterschieden wird zwischen Anbau von Dauerkulturen, Mehrfachnutzung der Fläche innerhalb einer Vegetationsperiode bis zur Produktion in Gewächshäusern und anderen Kulturräumen. Auch der Gartenbau mit seinen vielfältigen Kulturen ist nachhaltig auszurichten und ordnungsgemäß zu betreiben.

2. Pflanzenernährung (Düngung)

Die ordnungsgemäße Düngung strebt wirtschaftlich optimale Erträge und Produktqualitäten bei möglichst geringem Einsatz von Produktmitteln an. Zugleich ist die Fruchtbarkeit sowie das Puffer- und Filtervermögen der landwirtschaftlich genutzten Böden langfristig zu sichern. Bei Düngungsmaßnahmen sind Umweltbelastungen von Boden, Wasser, Luft soweit wie möglich zu vermeiden. Die Umsetzung dieser Ziele ist gesetzlich im Düngemittelrecht sowie in der Düngeverordnung geregelt.

Die "gute fachliche Praxis" läßt sich in folgenden Grundsätzen zusammenfassen:

- Ermittlung des aktuellen Düngedarfs auf der Grundlage von Bodenuntersuchungsergebnissen, Ertragsfähigkeit und unter Berücksichtigung von Nährstoffgehalten in Wirtschaftsdüngern sowie Sekundärrohstoffdüngern (Klärschlamm etc.).
- Anwendung des Düngers unter weitestgehender Ausnutzung der eingesetzten Nährstoffe mit Geräten, die den allgemeinen anerkannten Regeln der Technik entsprechen.
- Besondere Grundsätze für Wirtschaftsdünger basieren auf der Grundlage der Düngeverordnung für maximale N-Gaben.
- Aufzeichnung und Erfolgskontrolle für alle Betriebe mit mehr als 10 ha LF bzw. 1 ha Gemüsebau.

3. Pflanzenschutz

Ordnungsgemäßer Pflanzenschutz bedeutet, daß vorrangig biologische, biotechnische, pflanzenzüchterische sowie anbau- und kulturtechnische Maßnahmen zu nutzen sind, um die Kulturpflanzen gesund und leistungsfähig zu erhalten. Chemische Pflanzenschutzmittel sollten auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt und ausschließlich durch sachkundige Personen bestimmungsgemäß und sachgerecht angewendet werden. Dabei sind Schadschwellen zu beachten und Beeinträchtigungen aus Abdrift und Abschwemmung zu vermeiden.

4. Bodenbearbeitung

Die Bodenbearbeitung soll unter Berücksichtigung der Witterung und des Bodenzustandes standortangepaßt so erfolgen, daß die Bodenstruktur erhalten und gefördert wird, schädliche Bodenverdichtungen vermieden sowie vorhandene aufgehoben und Erosionsrisiken gemindert werden.

Die Kriterien für eine ordnungsgemäße Bodenbearbeitung sind:

- Nutzung von Anbausystemen, die dem Standort angepaßt sind und eine entsprechende Bodenbearbeitung zulassen.
- Gerätewahl und -kombination sowie Wahl des Bearbeitungszeitpunktes.
- Bearbeitungsverfahren flexibel den Ausgangsbedingungen anpassen.
Als Beispiele für eine bodenschonende Bearbeitung werden angeführt:
- Termingerechter Einsatz von Maschinen und Geräten mit entsprechender Schlagkraft.
- Entsprechende Arbeitsbreiten und Nutzung von Geräte koppelung.
- Abstimmung der Bearbeitungstiefe und -intensität auf Bodenfeuchte.
- Vergrößerung der Reifenaufstandsfläche und Verringerung des Luftdrucks.
- Schlupfverminderung durch Einsatz von allradangetriebenen Zugmaschinen.

5. Zusammenfassende Betrachtung

Alle oben dargelegten Aspekte sind Bestandteil des integrierten Landbaus bzw. begründen diesen. Dabei hat die ordnungsgemäße Landbewirtschaftung das Ziel, gesunde und hochwertige landwirtschaftliche Produkte kostengünstig zu erzeugen und die Ernährung sicherzustellen. Dabei sind gleichzeitig die Bodenfruchtbarkeit und die Leistungsfähigkeit des Bodens als natürliche Ressource nachhaltig zu sichern und erforderlichenfalls zu verbessern. Zu diesen Zielen steht die breite Landwirtschaft. Darüber hinaus gehende Vorgaben und Einschränkungen, die in einzelnen Landschaftsplänen zu finden sind, werden von der Landwirtschaft abgelehnt. Als Beispiel werden

Festschreibung der Grünlandnutzung, Umwandlungsgebot von Grünland- in Ackernutzung oder Extensivierungsgebote genannt.

Ein Landwirt, der sich zunehmend auf die freien Kräfte des Marktes ausrichten soll, muß über seine Flächen im Rahmen der o.a. Leitlinien für ordnungsgemäße Bodennutzung entscheiden können. Informationen über Boden, die aus qualifizierten Landschaftsplänen entnommen werden können, gehen in die Entscheidungen zur Bodenbearbeitung und den Einsatz von Dünge- und Pflanzenschutzmitteln mit ein. Ein Beispiel ist die satellitengestützte teilflächendifferenzierte Bewirtschaftung.

Bodenschätzungs-Standard-Auswertung Schleswig-Holstein. Eine Methode zur computergestützten Übersetzung, Parameterbildung und planungsbezogenen Bodenbewertung

von

REICHE, E.W.

Einleitung und Zielsetzung

Gemessen an der Informationsdichte und dem Grad der Flächendeckung stellt das Datenmaterial der Bodenschätzung eine für das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland einmalige bodenkundliche Wissensbasis dar. In der Vergangenheit dienten die unterschiedlichen Informationsebenen (Schätzkarten, Grablochbeschreibungen) in erster Linie der Bewertung der Ertragsfähigkeit von Böden für steuerliche Belange sowie Flurbereinigungen. Die Nachfrage nach standortbezogenem bodenkundlichen Wissen von Seiten der Raumplanung ist in den letzten Jahren erheblich angewachsen. In Anbetracht einer für die Zukunft zu fordernden stärker ökologisch orientierten Ausrichtung jeglicher Planung ist auf diesem Gebiet mit einem unter den heutigen Verhältnissen der Datenaufbereitung und -bereitstellung kaum zu bewältigenden Informationsbedarf zu rechnen.

Ein wesentliches Anliegen bei der Entwicklung des Programmes "BOSSA-SH" war es, ein sowohl in Bezug auf die erforderliche Hardware-Ausstattung, als auch in Hinsicht auf die Bedienungsfreundlichkeit einfach anzuwendendes Programmpaket herzustellen, welches stufenweise, wie der Experte, die Übersetzung der Bodenschätzungsdaten in die Fachsprache der wissenschaftlichen Bodenkunde vornimmt und darüber hinaus einige wichtige bodenphysikalische Eigenschaften ableitet. Das Programm ist auf allen handelsüblichen WINDOWS-PC's einsetzbar. Im Gegensatz zu anderen digitalen Auswertungsansätzen wurde hier ein besonderer Wert auf eine nicht vorinterpretierende Datenübernahme gelegt. D.h., daß die in den Feldschätzungsbüchern niedergeschriebenen Zeichenfolgen unverändert in die Variablenfelder der Datenbank zu übertragen sind. Eine Vorauswertung hat den entscheidenden Nachteil, daß Informationen durch die auf heute vorhandenes Wissen basierenden Interpretationsregeln verändert werden. Ergeben sich in der Zukunft Variationen in der Auswertungs- und Interpretationsmethodik, so müßte die äußerst aufwendige Dateneingabe wiederholt werden. Dieser Aspekt hat insbesondere deshalb erhebliches Gewicht, weil davon auszugehen ist, daß eine präzise Auswertung jeweilige regionale Besonderheiten mit einzubeziehen hat. Die hierfür erforderlichen Detailkenntnisse ergeben sich aus der intensiven Bearbeitung und Geländeergleichen, so daß für die Zukunft mit einer Präzisierung der Übersetzungsregeln zu rechnen ist.

Das vorliegende Programm ist keineswegs als ein in seiner Entwicklung abgeschlossenes, nicht mehr veränderbares Instrument anzusehen. Gerade weil auch die einzelnen Teilergebnisse der Übersetzungs- und Auswertungsroutinen in Datenfeldern abgelegt werden, kann ohne Schwierigkeiten die Plausibilität der Auswertung überprüft werden. Da es sich um ein konsequent modular aufgebautes Programmpaket handelt, ist die Optimierung bzw. Korrektur einzelner Übersetzungs- und Auswertungsmodule ohne größere Schwierigkeiten möglich. Es soll ausdrücklich dazu ermutigt werden, Kritik und Verbesserungsvorschläge anzubringen. Aufgrund der modularen Struktur ist es z.B. denkbar, in Zukunft für einzelne Übersetzungsschritte durch einfache Verzweigungsalgorithmen die Auswahl spezifischer Unterprogramme von der Zuordnung zu einzelnen Naturräumen abhängig zu machen.

2. Programmaufbau und Datenanforderung

Das Programm ist als bodenbezogenes Auswertungs- und Bewertungswerkzeug konzipiert und soll speziell den Anforderungen der Landschaftsplanung genügen. Im wesentlichen werden vier Bearbeitungsschritte unterstützt:

- Bereitstellung einer Eingabemaske zur Digitalisierung der profilbezogenen Bodenschätzungsdaten und Überprüfung ;
- Übersetzung der Profilbeschreibungen (Grablochbeschreibungen) der Bodenschätzung in die Sprache der wissenschaftlichen Bodenkunde;
- Ableitung von physikalischen und physikochemischen Kenngrößen;
- Durchführung einer funktionsbezogenen Bewertung des jeweiligen Bodenprofils.

Die primäre Ergebnisausgabe des Programmes BOSSA-SH beschränkt sich bewußt auf die aus Sicht des Planers relevanten Kenngrößen und Bewertungsergebnisse. Darüber hinaus ist es für den bodenkundlich ausgebildeten Fachmann möglich, einer routinemäßig nicht angezeigten zweiten Ergebnisdatei eine große Anzahl von horizontbezogenen Einzelparametern zu entnehmen und diese als Grundlage für die Bearbeitung der jeweils spezifischen Fragestellungen zu verwenden.

Das Programm BOSSA-SH verarbeitet die Grablochbeschreibungen der Bodenschätzung. Hierbei handelt es sich um profilbezogene Angaben zur Bodenart, Bodenfeuchte, Bodenfarbe und anderen Charakteristika. Diese Daten werden von einzelnen Finanzämtern jeweils für das Gebiet der Finanzamtsbezirke in Form der Feldschätzungsbücher vorgehalten.

Das Programm bietet die Überprüfung der Dateneingabe an. Wird bei der Eingabe eine Zeichenfolge verwendet, die den Regeln der Bodenschätzung nicht entspricht, so erscheint ein entsprechender Hinweis. Als wichtiges Prinzip bei dem hier gewählten Auswertungskonzept gilt, daß bei der Dateneingabe keine Veränderungen gegenüber den schriftlich vorliegenden Urdaten durchgeführt werden dürfen; d.h. es sind grundsätzlich alle Zeichen so zu übertragen, wie sie aus den Grablochbeschreibungen hervorgehen.

3. Ergebnisausgabe und -interpretation

Grundlage der Übersetzung bilden die von BENNE et al. (1990) zusammengestellten Regel bzw. die von CORDESEN (1993) speziell auf Schleswig-Holsteinische Bodenverhältnisse angepaßten

Vorschriften. Ergebnisse zur Überprüfung von Schätzungsübersetzungen mit Geländedaten liegen im größeren Umfang vor (REICHE& SCHLEUB 1992; KASKE (1996); GÖBEL et al., 1995) Bei der Durchführung der einzelnen digitalen Ableitungsschritte werden eine größere Anzahl von Bodenkenngrößen profilbezogen und horizontbezogen in Anlehnung an die Bodenkundliche Kartieranleitung (4. Auflage) zugeordnet. Hierzu gehören beispielsweise Bodenartenangaben für einzelne Horizonte, Kenngrößen zum Bodenwasserhaushalt für einzelne Bodenhorizonte (Lagerungsdichte, Gesamtporenvolumen, Wassergehalte bei Feldkapazität und permanenten Welkepunkt, gesättigte Wasserleitfähigkeit) und zum Bodenstoffhaushalt (potentielle Kationenaustauschkapazität, effektive Kationenaustauschkapazität, Nitrat-Retentionspotential). Dabei werden zunächst die Kenngrößen in ihren spezifischen Einheiten als Absolutwerte bestimmt. In einem zweiten Schritt erfolgt eine Bewertung dieser Kenngrößen entsprechend der Bodenkundlichen Kartieranleitung 4. Auflage. Der Übersichtlichkeit wegen ist die direkte Ergebnisausgabe bei BOSSA-SH im wesentlichen auf folgende Parameter beschränkt:

- Gesamtfeldkapazität bis zu einer Bodentiefe von 10 dm (Ableitung entspr. Bodenkundl. Kartieranleitung, 4. Auflage);
- Luftkapazität im Oberboden (Ableitung entspr. Bodenkundl. Kartieranleitung, 4. Auflage);
- Nutzbare Feldkapazität im Wurzelraum (Ableitung entspr. Bodenkundl. Kartieranleitung, 4. Auflage);
- Nitrat-Retentionspotential berechnet in Abhängigkeit der Feldkapazität einzelner Bodenhorizonte und einer auf Grundlage der Gemeindekennzahl spezifisch zugeordneten mittleren Grundwasserneubildungsrate: das Verfahren entspricht prinzipiell dem Ansatz von Van der PLOEG&HUWE (1988), wobei die Berechnung auf Grundlage einer iterativen Versickerungsprozedur mit einer zeitlichen Diskretisierung von Tagesritten und einer räumlichen Diskretisierung von 10 cm mächtigen Kompartimenten erfolgt. Ergebnis dieser Berechnung ist der Anteil an Nitrat-Stickstoff, der ausgehend vom herbstlichen Anfangswert nach einer Sickerperiode von 180 Tagen sich noch in durchwurzelbaren Bodenbereichen befindet.
- Die effektive Kationenaustauschkapazität im Oberboden. Die Ableitung erfolgt entsprechend der Regeln der Bodenkundl. Kartieranleitung, 4. Auflage. Die hierzu erforderlichen pH-Werte werden in Anlehnung an die von der LUFA (1998) Schleswig-Holstein empfohlenen pH-Zielgrößen abgeschätzt.
- Die Erosionsgefährdung kann entsprechend der Bodenabtragsgleichung in Abhängigkeit von K, C, R und LS-Faktoren eingestuft werden. Hierzu ist es erforderlich, neben der Eingabe der den Grablochbeschreibungen der Bodenschätzung entnommenen Kenngrößen, Angaben zur Hanglänge und zur Geländeneigung zu machen. Die Ableitung des K-Faktors erfolgt auf Grundlage der Korngrößenzusammensetzung des Oberbodens, beim C-Faktor wird generalisierend nur zwischen Ackerfruchtfolge und Grünland unterschieden.

Auf der Grundlage der Einstufung der obenstehenden Kenngrößen wird eine bodenfunktionsbezogene Bewertung des gesamten Bodenprofils durchgeführt. Es wird im Einzelnen geprüft, wie hoch die relative Bedeutung des betreffenden Standorts für die Landschaft in Hinblick auf Lebensraum-, Regelungs- und Produktionsfunktion einzuschätzen ist. Bei der Regelungsfunktion wird die Bedeutung für den Landschaftswasserhaushalt und jene für den Landschaftsstoffhaushalt getrennt betrachtet. Die Einstufung erfolgt durch die Zuordnung einer dimensionslosen Zahl von 1 (= von untergeordneter Bedeutung) bis 5 (= äußerst hohe Bedeutung).

4. Zitierte Literatur:

Benne, I., Heinicke, H.-J. & Nettelmann, R. (1990): Die DV-gestützte Auswertung der Bodenschätzung. Erfassungsanweisung und Übersetzungsschlüssel.- Technische Berichte zum NIBIS. Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover.

Göbel, B., Kaska, A., Reiche, E.-W. & Schleuß, U. (1995): Erstellung einer Konzeptbodenkarte mit Hilfe eines GIS und der Verifizierung durch eine Kartierung.- Mitteilungen der Bodenkundlichen Gesellschaft 76, S. 1045-1048.

Kaska, A. (1996): Vergleich einer auf Basis der Bodenschätzung erstellten Konzeptbodenkarte mit einer Catenenkartierung gemäß bodenkundlicher Kartieranleitung KA3. Diplomarbeit im Fach Bodenkunde Universität Kiel.

Ploeg, Van der R.R. & Huwe, B. (1988): Die Bedeutung von herbstlichen Nmin-Werten für die winterlichen Nitratausträge. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Bd. 57, S. 89-94.

Reiche, E.-W. & Schleuß, U. (1992): Untersuchungen zur Aussagegenauigkeit von Daten der Bodenschätzung anhand der Ergebnisse einer aktuell durchgeführten Bodenkartierung mit Hilfe eines Geographischen Informationssystems (GIS). Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Bd. 67, S. 249-252.

Tab. 1: Bodenfunktionen und herangezogene Indikatorgrößen zu ihrer standortbezogenen Einstufung.

Bodenfunktion	Bewertungsaspekt	Indikatorgrößen
Lebensraumfunktion	Vielfalt an unterschiedlich ausgestatteten Böden (zu charakterisieren durch Eigenschaften des Wasser- und Nährstoffhaushalts.	effektive Kationenaustauschkapazität, nutzbare Feldkapazität, Grundwasserflurabstand, Sonderstandorte wie Gleye und Niedermoore.
Regelungsfunktion	Infiltrationskapazität, Wasserspeicherkapazität, Sorptionsvermögen durch Tonminerale, Metalloide und organische Substanz, mikrobielle Aktivität.	Luftkapazität, Feldkapazität, kF-Wert der Oberbodens, effektive Kationenaustauschkapazität, Nitrat-Retentionsvermögen, Grundwasserflurabstand, Entfernung zum Oberflächengewässer
Produktionsfunktion	Wasserspeichervermögen, Nährstoffspeichervermögen, Ressourcenverbrauch und Schutzbedürftigkeit.	effektive Kationenaustauschkapazität, nutzbare Feldkapazität, Nitrat-Retentionsvermögen, Grundwasserflurabstand, Sonderstandorte wie Niedermoore und Gleye

Regelungsfunktionen von Böden im Wasser- und Nährstoffkreislauf

von

ELSNER,D.-C., CORDTSEN,E.

Einleitung

Das Bundes-Bodenschutzgesetz verlangt die nachhaltige Erhaltung von Bodenfunktionen, besonders der Regelungsfunktionen der Böden und die Abwehr schädlicher Bodenveränderungen (§2, Abs.2, Pkt.1b, §2, Abs.3; §4, Abs.1; §7 BBodSchG). Die Landschaftsplanung kann bei der Erreichung dieser Forderung eine wichtige Hilfe leisten, wenn sie bei ihrer Arbeit die Bewertungen von Böden nach ihrer Leistungsfähigkeit in bestimmten Regelungsfunktionen berücksichtigt.

Regelungsfunktionen im Wasserkreislauf

Speicherung von Niederschlagswasser

Böden können Niederschlagswasser entgegen der Schwerkraft halten. Sie geben es nicht gleich an das Grundwasser oder an Gewässer ab. Damit gleichen sie den Wasserhaushalt in der Landschaft aus. Sie dämpfen die Zufuhr von hohen Niederschlagsmengen in Fließgewässer und leiten Bodenwasser gleichmäßiger an das Grundwasser weiter. Dieses Wasserhaltevermögen von Böden wird durch die Feldkapazität gekennzeichnet.

Speicherung von pflanzenverfügbarem Wasser

Die Pflanzen können nur einen Teil des von den Böden gespeicherten Wassers nutzen, nämlich das, das nicht zu fest an das Substrat gebunden ist. Die Böden versorgen damit die Pflanzen gleichmäßiger mit Wasser, da z.B. Wasser aus dem Winter den Pflanzen im trockenen Frühjahr zur Verfügung gestellt wird. Anspruchsvolle Ackerkulturen und Grünland z.B. benötigen hohe und gleichmäßig übers Jahr verfügbare Wassermengen. Diese Wassermenge, die die Böden pflanzenverfügbar speichern können, entspricht der nutzbaren Feldkapazität. Bei höher stehendem Grundwasser wird zusätzlich der kapillare Aufstieg berücksichtigt.

* Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein,
Hamburger Chaussee 25, 24220 Flintbek

Grundwasserneubildung

Das Niederschlagswasser fließt zum Teil oberirdisch oder lateral in oberflächennahen Schichten ab, verdunstet über die Bodenoberfläche oder wird von den Pflanzen transpiriert. Ein anderer Teil verbleibt im Bodenkörper selbst. Alles darüber hinaus versickert und trägt damit zur Grundwasserneubildung bei. Damit regulieren die Böden maßgeblich auch die Grundwasserneubildung.

Regelungsfunktionen im Nährstoffkreislauf

Speicherung von pflanzverfügbaren Nährstoffen

Böden können Nährstoffe, weitgehend ausgenommen insbesondere Nitrat sowie andere Anionen, austauschbar und damit pflanzenverfügbar speichern. Damit stellen sie die gleichmäßige Versorgung der Pflanzen mit Nährstoffen, auch mit Spurennährstoffe, sicher. Hiervon hängen die Erträge der landwirtschaftlichen Kulturen maßgeblich ab.

Speicherung von Nitraten

Nitrate können kaum am Bodensubstrat gespeichert werden. Fast alles Nitrat befindet sich in der Bodenlösung. Je höher das Wasserhaltevermögen eines Bodens ist, desto höher ist meist auch die Fähigkeit des Bodens, die darin gelösten Nitrate vor einer Verlagerung in das Grundwasser zurückzuhalten. Damit stehen die Nitrate einerseits länger den Pflanzen zur Verfügung und andererseits reduziert sich die Belastung des Grundwassers mit Nitraten.

Bedeutung in der Landschaftsplanung

Die Regelungsfunktionen von Böden stellen einen zentralen Bereich im ökosystemaren Gefüge der Landschaft dar. Von zentraler Bedeutung ist der Wasser- und Nährstoffkreislauf. Hier wirken Böden meist regulierend und ausgleichend, weshalb ihre Funktion als Ausgleichskörper bzw. -medium nachhaltig gesichert und gegebenenfalls verbessert werden muß. Durch sie werden weiterhin viele Potentiale und Funktionen bestimmt, etwa für die Grundwasserneubildung, die landwirtschaftliche Produktionskapazität oder als Lebensraum und Pflanzenstandort. Deshalb fließen viele der oben genannten Kenngrößen bzw. Potentiale für die Regelungsfunktion in komplexe Bewertungen für die Landschaftsplanung ein.

Nutzung von Fachinformationssystemen

In Schleswig-Holstein liegt für etwa 40% des Landes die Bodenkarte 1:25.000 vor. Für die noch nicht in diesem Maßstab aufgenommenen Flächen sind Daten der Bodenschätzung relativ kurzfristig verfügbar. Insgesamt ist damit bei zeitnaher Bereitstellung der Informationsgrundlagen eine nahezu landesweite Darstellung des bodenkundlichen Bodeninventars möglich. Es werden zu vielen Fragestellungen bereits Aus- und Bewertungsverfahren angewendet. Damit ist eine raumbezogene Analyse und Bewertung der Landschaft möglich.

Ausblick

Es ist mittelfristig geplant, die räumliche Auflösung und den konkreten Bezug zu den Böden im Landschaftsausschnitt durch die Nutzung der Profilbeschreibungen der bodenkundlichen Landesaufnahme zu verbessern. So lassen sich im Einzelfall Informationsdefizite zu Fragestellungen und Landschaftsräumen erkennen und gezielt beseitigen. Der Landschaftsplaner kann damit künftig auf hochauflösende, problemorientierte und amtlich abgestimmte Informationssysteme und Verfahren zurückgreifen.

Bodenübersichtskarte im Maßstab 1:200.000 - Informationsgrundlage für Landschaftsplanung und Bodenschutz

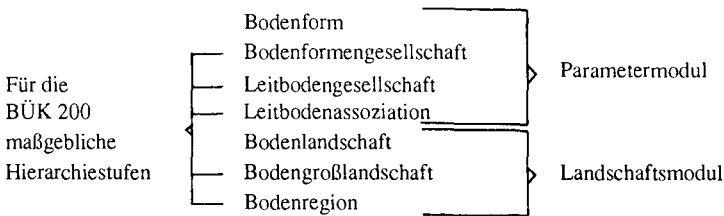
von

BURBAUM,B., JANETZKO,P.

Einleitung: Der Boden als zentrales Glied des landschaftlichen Zusammenhangs - hier durchdringen sich die Litho-, Atmos-, Bio- und Hydrosphäre - und mit ihm verbunden der Bodenschutz gewinnen in der aktuellen Fach- aber auch in der politischen Diskussion zunehmend an Bedeutung. Dies äußert sich nicht zuletzt in dem kürzlich verabschiedeten Bundes-Bodenschutzgesetz.

Die BÜK 200 ist als bundeseinheitliches Kartenwerk konzipiert und soll der wachsenden Nachfrage nach flächendeckenden bodenkundlichen Informationen u.a. auch von landschaftsplanerischer Seite aus Rechnung tragen. Dabei schließt sie die Lücke zwischen den in vielen Bundesländern wie auch in Schleswig-Holstein vorhandenen kleinermaßstäbigen Übersichtskarten (meist 1: 500 000) und den Karten aus Projekten oder der bodenkundlichen Landesaufnahme im Maßstab 1: 5 000 bis 1: 50 000. Für Schleswig-Holstein wurden bisher zwei Blätter der BÜK 200 bearbeitet, die sich zur Zeit in der Redaktion bzw. im Druck befinden. Mit diesen Blättern ist bereits mehr als die Hälfte der Landesfläche abgedeckt.

Vorgaben: Der Maßstab 1: 200 000 erlaubt aus Gründen der Darstellbarkeit keine Ausweisung einzelner Bodenformen (Bodenform = Bodentyp + Ausgangsgestein), vielmehr kommt das Bodengesellschaftsprinzip zur Anwendung. Das heißt, daß die Bodeneinheiten hier durch einen oder mehrere Leitbodenformen mit dazugehörigen Begleitbodenformen beschrieben werden. Die Hierarchie der Bodengesellschaften ist in folgendem Ordnungssystem nach Bodenkundlicher Kartieranleitung (KA4) festgelegt:



Die Bodenregionen als oberste Hierarchiestufe geben für Schleswig-Holstein seine klassische naturräumliche Dreigliederung in Marschen (Küstenholozän), Altmoränenlandschaft und Jungmoränenlandschaft wieder. Auf der Ebene der Bodengroßlandschaften findet nach Vorgabe KA 4 eine weitere Differenzierung der Bodenregionen statt. Die Bodengroßlandschaften bilden den Rahmen für die Kartenrandlegende (Landschaftsmodul).

Auf der Ebene des Parametermoduls sind für die BÜK 200 die Hierarchiestufen der Bodenformengesellschaft mit ähnlichen Bodenformen, die Hierarchiestufe der Leitbodengesellschaft mit einem Leitboden und einem oder mehreren Begleitböden und schließlich die Hierarchiestufe der Leitbodenassoziation mit einem oder mehreren Leitböden und dazugehörigen Begleitern maßgeblich. Die Flächenanteile der einzelnen Bodenformen sind in sechs Klassen eingeteilt.

Zusammen mit den Karten erscheinen Datensätze der Leitböden jeder Bodengesellschaft. Diese Datensätze enthalten beispielsweise Aussagen zum Grundwasserflurabstand, zur überwiegenden Nutzung und zu vielen bodenphysikalischen Kennwerten. Die Datensätze liefern damit die Grundlage für viele praktische Abteilungen aus der BÜK 200.

Konzept: Schleswig-Holstein ist zu ca. 40 % seiner Landesfläche bodenkundlich in Maßstäben 1: 25 000 oder größer kartiert. Die Festlandsmarschen sind nahezu vollständig von diesen Kartierungen erfaßt. Für die Marschen kann daher im Gegensatz zu anderen Landschaften der Weg der reinen Aggregation der ausgewiesenen Einheiten beschränkt werden, um für den Maßstab 1: 200 000 akzeptable Flächengrößen zu erhalten. Für die anderen Bodenregionen mußte ein Weg gefunden werden, die erforderlichen bodenkundlichen Aussagen auch über nicht kartierte Gebiete treffen zu können.

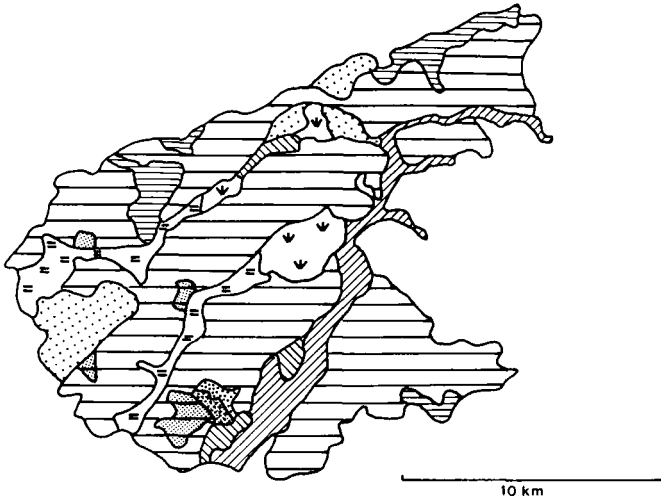
Hierzu wurde von den Verfassern eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe sich ausgehend von der Kausalkette der Pedogenese (Bodenbildungsfaktoren + Bodenbildungsprozesse → Ausbildung bestimmter Bodenformen) über die Erfassung der wichtigsten Bodenbildungsfaktoren die tatsächliche Bodenvergesellschaftung beschreiben läßt. Im Mittelpunkt der Methode stehen sogenannte hydrographisch-geomorphologische Einheiten mit gleichen oder ähnlichen Bodenbildungsfaktoren. Die Methode wurde an typischen hydrographisch-geomorphologischen Einheiten des Alt- und Jungmoränengebietes anhand vorhandener Kartierungen geeicht.








Die Ergebnisse dieser Eichung können nun nach Bildung vergleichbarer hydrographisch-geomorphologischer Einheiten und stichprobenartiger Überprüfung im Gelände sowie ggf. kleinen Änderungen auf nicht bodenkundlich kartierte Gebiete übertragen werden.

Für die Bildung der hydrographisch-geomorphologischen Einheiten im Arbeitsmaßstab 1: 25 000 werden folgende Informationen ausgewertet:

<u>(Karten-) Material</u>	<u>Maßstab</u>	<u>Information über</u>
Höhenschichtenkarten	1: 25 000	Relief
Aktuelle Topographische Karten	1: 25 000	Wasserverhältnisse, Nutzung, Versiegelung, Vegetation
Historische Topographische Karten	1: 25 000	Wasserverhältnisse, Nutzung, Vegetation
Geologische Karten	1: 25 000	Substrat
Geologische Übersichtskarte	1: 200 000	Substrat
unveröffentlichte Manuskripte	untersch.	Substrat, Bodentyp
geologische Schichtenverzeichnisse	—	Substrat, Wasserverhältnisse
bodenkundliche Profilbeschreibungen	—	Substrat, Bodentyp, Wasserverh.

Abb. 1: Ausschnitt aus der BÜK 200 Neumünster



-  Vorherrschend Braunerde bis Podsol-Braunerde aus Geschiebedecksand über Geschiebesand und gering verbreitet Pseudogley-Braunerde aus Geschiebedecksand über Geschiebelehm
-  Verbreitet vergleyter Podsol aus Flugsand, verbreitet vergleyter Podsol aus Flugsand über Geschiebelehm, gering verbreitet Pseudogley-Podsol aus Flugsand über Geschiebelehm
-  Vorherrschend Gley-Podsol und Gley, gering verbreitet Moor-Podsol und Anmoorgley aus Flugsand über Geschiebedecksand
-  Überwiegend podsolierter Pseudogley aus Flugsand über Geschiebelehm, gering verbreitet Pseudogley-Braunerde und Braunerde über Parabraunerde und Pseudogley-Podsol aus Geschiebedecksand über Geschiebelehm
-  Vorherrschend Gley-Pseudogley und Gley und gering verbreitet vergleyter Podsol aus Geschiebedecksand über Geschiebelehm
-  Überwiegend Anmoorgley, gering verbreitet Gley-Podsol und gering verbreitet podsolierter Gley aus Geschiebedecksand, gering verbreitet Niedermoor überwiegend über tiefem Sand
-  Überwiegend Niedermoor, überwiegend über Sand, verbreitet Anmoorgley und gering verbreitet Gley aus Geschiebedecksand
-  Vorherrschend bis ausschließlich Hochmoor und selten Moor-Podsol aus Flugsand über Geschiebedecksand
-  verbreitet Übergänge zu Hortisolen in Gebieten mit derzeitiger Baumschulnutzung

Informationen für Bodenschutz und Landschaftsplanung: Die BÜK 200 kann wegen ihres Übersichtscharakters und ihres Maßstabes nur sehr eingeschränkt als Planungsgrundlage der örtlichen Landschaftsplanung dienen, sollte aber für das Landschaftsprogramm und die Landschaftsrahmenpläne entsprechende Berücksichtigung finden.

Unmittelbar können folgende Informationen - jedoch z.T. in eingeschränkter Weise - entnommen werden:

- Vorkommen und Verbreitung von Bodentyp und Bodenart
- Aussage über Naturnähe der Böden
- Vorkommen und Verbreitung naturhistorisch oder kulturhistorisch wertvoller Böden
- Eignung der Böden für die Biotopentwicklung auf Extrem- und Sonderstandorten
- Eignung der Böden für landwirtschaftliche Nutzung
- Bodenversiegelung

Nach Anfertigung entsprechender Auswertungskarten und unter Verwendung zusätzlicher Informationen können u.a. Aussagen über folgende Eigenschaften und Empfindlichkeiten der Böden bereitgestellt werden:

- landwirtschaftliche Ertragsfähigkeit
- Grundwasserneubildung
- Retentionsvermögen
- Erosionsempfindlichkeit (Wasser-, Wind-)
- Verdichtungsempfindlichkeit
- Auswaschungsempfindlichkeit für Nähr- und Schadstoffe

Aus den Aussagen zu den Bodenempfindlichkeiten, zur Eignung und zu den Eigenschaften der Böden lassen sich entsprechende Bodenschutzmaßnahmen ableiten, die sich dann in der Landschaftsplanung niederschlagen sollten.

Fazit: Die bunte Struktur der Bodendecke erfordert für den Maßstab 1: 200,000 die Darstellung in Form von Bodengesellschaften. Diese lassen sich als hydrographisch-geomorphologische Einheiten abgrenzen. Die BÜK 200 ist eine Grundkarte (Informationsbasis), mit deren Hilfe boden- und landschaftsschutzrelevante Fragestellungen auf regionaler Ebene bearbeitet werden können. Für Auswertungen ist eine komplexe Darstellung wie in der BÜK 200 mit den entsprechenden Datensätzen erforderlich, weil je nach Fragestellung unterschiedliche Parameter herangezogen werden müssen. Die BÜK 200 gelangt allerdings für örtliche Planungen und Projekte wegen ihres Übersichtscharakters an die Grenzen ihrer Anwendbarkeit. Sie kann daher nicht die Landesaufnahme in größeren Maßstäben ersetzen.

Literatur:

- AG Boden (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung. 4. Auflage. - Hannover.
- Fokuhl, C. (1994): Beitrag der örtlichen Landschaftsplanung zum Bodenschutz. In: Naturschutz und Landschaftsplanung 26 (3). S. 106 - 112
- Ministerium für Umwelt, Natur und Forsten des Landes Schleswig-Holstein (Hrsg.) (1996): Bodenschutzprogramm. - Kiel.
- Ministerium für Umwelt, Natur und Forsten des Landes Schleswig-Holstein (Hrsg.) (1997): Entwurf 1997 Landschaftsprogramm Schleswig-Holstein. - Kiel.
- Schmidt, R. (1994): Erarbeitung eines Regelwerkes zur bundesweit einheitlichen Zuordnung der Böden zu den Legegeneinheiten der Bodenübersichtskarte im Maßstab 1: 200 000 (BÜK 200) (Wissenschaftliche Konzeption). - Eberswalde. Unveröffentl.

MITTEILUNGEN
DER
DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN
GESELLSCHAFT

Referate

**Gemeinsamer Workshop der Kommissionen II und III
zum Thema: „ Refractory soil organic matter
(RSOM): Structure and stability**

27. und 28. April 1998

BAYREUTH

Band 87

1998



Workshop Summary: Refractory Soil Organic Matter (RSOM):

Structure and Stability

von

KÖGEL-KNABNER, I., MATZNER, E., KNICKER, H., KANDELER, E., GUGGENBERGER, G.

The major objective of the workshop was to present the actual understanding of the dynamics of refractory soil organic matter (RSOM) and the possibilities of predicting its behaviour as influenced by environmental factors and management. The focus was on natural organic material and its immobilisation in terrestrial aerobic soils under agricultural or forest use. Non-natural organic constituents added to soils, such as sewage sludge, compost, or pesticides were not subject of the workshop.

While a generally accepted definition of RSOM is not available, major progress has been achieved during the last decades with respect to new analytical methods and to the principal and qualitative understanding of processes involved in RSOM formation. However, our understanding of RSOM dynamics is far from being complete as indicated by the uncertainties in our quantitative predictions.

Our hope was, that the interdisciplinary approach outlined in the workshop concept, would help to define new research goals and the lines of progress to be pursued in the next years.

The concept of the workshop was to have review presentations by invited speakers on selected topics and voluntary poster presentations on actual results.

The topics of the workshop were:

A) REGULATION OF RSOM FORMATION AND DECOMPOSITION

This topic focused on the role of soil biota, litter quality and location as well as on physical stabilisation mechanisms.

B) METHODS TO CHARACTERIZE RSOM STRUCTURE AND STABILITY

Structural characterization of RSOM, the use of stable isotopes and ¹⁴C dating, physical fractionation as well as methods to characterize bacterial populations were covered under this topic.

C) DISSOLVED ORGANIC MATTER (DOC)

DOC as a source of RSOM, DOC sorption and DOC dynamics under field conditions in forest soils were the subjects of this topic.

D) MODELLING OF RSOM TURNOVER AND REACTIONS

Topics here were the modelling of DOC as well as of RSOM turnover.

A) REGULATION OF RSOM FORMATION AND DECOMPOSITION

In the first presentation Volkmar Wolters pointed out that although soil animals play a very important role in RSOM formation and decomposition, our knowledge in this area is still limited. Due to the high faunal input to the biomass pool and the multiple interactions of the soil fauna with different organic matter constituents the fauna must have an profound impact on SOM stabilisation. Soil fauna with its high input to the biomass pool and its diversity certainly is very important in this respect. However, different scales (time, volume) are used by ecologists and soil chemists, complicating scientific discussions across the disciplines. To overcome this 'understanding problems' it seems to be necessary to find an agreement on scales usable in both areas or - at least - to define the scales of each approach.

The role of soil microorganisms in RSOM formation and degradation was evaluated by Rainer Jörgensen. Most microbial residues are readily decomposable. However, RSOM of agricultural soils seems not to be enriched in recalcitrant plant residues but in refractory microbial remains. This hypothesis was explained by a cycling system, in which labile compounds of decaying microorganisms are recycled for the build-up of new biomass, while the recalcitrant microbial macromolecules are accumulating. A differentiation between an active and a passive pool of microbial biomass may be possible. On the other hand, there is only a rough idea on how much RSOM is really used by microorganisms. The ratio C_{mic}/C_{org} may represent a good indicator for C availability.

Biodegradation of aromatic compounds in arable soils is considered to be an aerobic process (Andreas Brune). The importance and the consequences of anaerobic microcompartments in the forest floor as well as in the mineral soil for carbon cycling has not yet been addressed. This also refers to the animal gut, that may be at least partially anaerobic. The degradation of aromatic polymers, such as lignin, occurs under aerobic conditions and is considered a co-metabolic process. Degradation of humic compounds may occur in a similar mechanism. Under anaerobic conditions no conclusive evidence for efficient lignin degradation is presented in the literature. A possible impact of humic acids as electron acceptor under anaerobic conditions was discussed. To evaluate the consequences of this observation for soil organic matter stabilisation further research concerning anaerobic degradation in soils and the relevance of aerobic versus anaerobic degradation pathways has to be performed.

Björn Berg reviewed the knowledge on C/N-ratio as a controlling factor of RSOM turnover. In the first phase of litter degradation, high contents of N and P stimulate mineralisation, and lignin is relatively enriched with mass loss in the second phase. At later stages, a negative effect of high N contents on degradation is often observed. It is not clear if this is related to a direct retarding effect of high N concentrations on microbial ligninase enzymes, as there are contradictory results from laboratory experiments. Nutrient storage and humus accumulation largely depend on plant species. Litter rich in N and lignin may produce more refractory organic substances than litter poor in these components. With respect to the determination of lignin content in soil and soil-related systems, one has to bear in mind that the methods used for lignin determination may greatly influence the results. There is still a need for better and more reliable methods to determine lignin in plant residues and soils. It was also realised that there is always an overestimation of carbon loss by mass loss with the litter bag technique. Mass loss determined by such methods thus should not be equalised to carbon mineralisation.

Martin Körschens reported results from long-term field experiments with agricultural soils. An inert carbon pool is postulated, that cannot be degraded even in prolonged periods of fallow. The amount of inert carbon was found to depend mainly on the clay content of the soil and cannot be influenced by management. The C/N ratio for the inert carbon pool is not constant, but is depending on soil texture with a C/N ratio of 9-10 in sandy soils and 11-14 in loamy soils. It was discussed if a completely inert fraction of SOM exists, or if there is a passive fraction that is decomposed at a very low rate.

Andrew Whitmore presented a conceptual model for stabilisation of RSOM at clay surfaces. For the stabilisation of organic matter not only the clay content, but also the surface area of the clay fraction available for protecting OM are responsible. The degree of saturation of the surface area may explain contradictory results on the effect of clay content on OM storage in soils. It seems promising to investigate the relationship between surface area and organic matter protection for a larger number of soils, with a range of different clay mineral types and pH. The nature of the protected carbon is not clear. There is certainly a need for a quantitative differentiation between charcoal and other refractory SOM. An IR-technique that can be used directly in the field is under development in Adelaide.

Konrad Haider focused on the fact that physical stabilisation mechanisms seem to be as important as chemical stabilisation mechanisms for RSOM. The ultrasonic dispersion technique used for physical fractionation of SOM may lead to alteration or redistribution of organic matter. Aggregates may form around plant residues. Within aggregates anaerobic centres may occur. With respect to the data obtained on bound residue formation in soils it is still not clear if this is mainly due to a covalent binding into the humic structure or due to encapsulation or trapping in a macromolecular network. Organomineral complexes and micropores may also be relevant for this aspect. In contrast to other plant components lignin cannot be hydrolysed. White rot fungi have different influence on lignin degradation compared to *Actinomycetes* and *fungi imperfecti*. Most of the information at present comes from studies on degradation of wood. We definitely need more information on the lignin degradation pathway(s) in soils.

Peter Kuikman presented results on the formation of RSOM in the rhizosphere. In a series of laboratory incubations the decomposability of organic deposits in this soil system is characterised by biochemical quality of the substrate, but also by the physical properties of the environment. He explained that root carbon seems to have a fast turnover, but carbon may become more recalcitrant after having been cycled through the soil microbial population. Utilisation and turnover rates of added carbon by microorganisms depend upon the glucose available and the spatial and temporal distribution of the substrate. Whereas no correlation has been observed between glucose and root decomposition, mineralisation of total soil organic matter was enhanced with increasing glucose concentration. At low glucose levels most of the labelled carbon was found in microbial biomass. Based on the observation of different turnover rates in different microenvironments of the rhizosphere, the spatial and temporal differing carbon turnover rates in the rhizosphere should not be disregarded when investigating sequestration of RSOM. Adequate techniques are needed for studying turnover rates. Double labelling may be a promising method for separating root and soil substrate as source for microbial production. Only quantitative molecular microbial techniques will help understanding carbon turnover in the rhizosphere. There is also a need to develop a protocol for rhizosphere sampling. The substrate source for refractory SOM has to be identified. At low concentration of glucose microbes incorporate and store the C for future use. The soluble substrate of roots comprises an endless list of individual compounds but mostly is amino acids and sugars. The role of root litter production for subsoil carbon has been emphasized, as more of the carbon is sequestered in microbial biomass in the subsoil than in topsoil.

B) METHODS TO CHARACTERIZE RSOM STRUCTURE AND STABILITY

Ingrid Kögel-Knabner reviewed the widely accepted and some newly developed techniques for structural characterisation of RSOM. Degradative analytical techniques allow examination of individual components of plant or microbial derived SOM. Thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide and radiocarbon dating of individual compounds seem to be additional promising techniques for revealing the nature and fate of RSOM. The supplementary use of spectroscopic techniques, such as NMR (¹³C and ¹⁵N) or IR spectroscopy provides structural information on the composition of a sample without any chemical pre-treatment. Applying advanced spectroscopic techniques such as PSRE in NMR spectroscopy or DRIFT in IR spectroscopy enhances the informational value of the obtained data. However, both chemical and spectroscopic approaches

have their strengths but also their limitations. The validity of the single technique for studying a certain problem in RSOM formation and degradation has to be evaluated.

A powerful tool for determination of SOM dynamics might be stable isotope techniques allowing a quantification of turnover rates and processes. Martin Gerzabek showed that both stable isotope applications, using stable isotopes as tracers and natural abundances, open the possibility to quantify single processes in the complex soil system. This possibility is based on the fact that various biological materials differ distinctively in their stable isotopic ratios. Although this technique can be used for C, N, S, and O, the main applications in soil systems are the isotopes of C and N. When interpreting stable isotopic ratio determinations one has to consider the physical and chemical heterogeneity found in soils. The influence of climate, stress, and substance-specific isotope fractionation during microbial carbon utilization are not to be neglected in stable isotope work. A combination of stable isotope methods and ^{14}C measurements could lead to a further improvement of depth-dependent turnover estimates of RSOM.

Stabilisation of RSOM is due to chemical recalcitrance and physical protection, at different scales. This has been addressed by the concept of physical fractionation of soil. Georg Guggenberger explained the relevance of physical fractionation techniques, especially particle size fractionation for understanding RSOM formation. SOM becomes stabilised by interactions with mineral particles to form secondary organo-mineral complexes. Particulate organic matter (POM) represents largely intraaggregate matter and declines from natural to agricultural soil. Such immobilised material may represent the intermediate pool of SOM. Chemical analysis showed that POM is derived from plant residues colonised by fungi. The turnover rates of aggregate-protected SOM depends on the turnover of the aggregate itself. DOM may be an important intermediate product at the formation of primary organo-mineral complexes. The data provide evidence that physical fractions do not necessarily represent homogenous SOM pools. Research is needed for improving or developing more efficient techniques for obtaining particle size fractions. The location of SOM on/in these particles has to be defined and a better understanding of the dynamics of different classes of organic constituents within the separates is needed. Reliable techniques for the distinction between fungal, bacterial and plant derived biomass have to be developed, in order to allow the measurement of turnover rates of these distinct RSOM sources and their decomposition products.

Major advances have been achieved in using radiocarbon determination for soil organic matter studies as reported by Piet Grootes. With the new technique of accelerator mass spectrometry (AMS), the amount of sample needed for analysis is considerably reduced. When determining the ^{14}C age of SOM the bomb effect must be considered. This bomb effect may also be used to investigate RSOM dynamics when samples are available from the same soil at different sampling intervals since the spiking of the atmosphere with radiocarbon in the 1960s. In this respect, also Tritium may be a good tracer. Piet Grootes showed the tremendous susceptibility of ^{14}C determination on sample pretreatment. The selection of soil samples of soil fraction to be analyzed is the most crucial step in the application of this technique.

Anton Hartmann explained the new molecular approaches in soil microbiology that may be applied for RSOM examinations. For investigating the structure of the soil microbial community the antibody approach and the genetic approach are available. Phospholipids of the microbial cell wall are used as biomarkers for the microbial community. For the identification of specific organisms oligonucleotide probes can be used. These techniques can be applied to pure cultures, but also to the microbial community in situ, so that it is not necessary to isolate microorganisms from soil. With new microscopic techniques, the microbial communities can be characterised in situ together with the in situ characterisation of the microhabitat. The sensitivity of these new techniques for soils has to be studied. Both activity potential as well as biodiversity of the microbial population have to be considered.

C) DISSOLVED ORGANIC MATTER (DOM)

A special session was devoted to the formation of RSOM via DOM. The paper of Klaus Kaiser focussed on the role of DOM sorption in the mineral soil for RSOM formation, especially in the subsoil. A line of evidence was presented that in many subsoils sorption of DOM may lead to an accumulation of SOM. Sorption of DOM is largely irreversible. Intimate association of labile DOM with soil minerals may protect the organic substances from further microbial decomposition. However, due to their higher molecular weight and larger proportions of aromatic structures and functional groups, refractory substances among the DOM are preferentially sorbed to the minerals. The effect of competing anions, or a saturation of mineral surfaces have to be taken into account when considering formation of RSOM by DOM sorption. Low DOC concentrations in most headwater streams suggest the DOM usually comes in close contact with the mineral matrix. Under some conditions DOM may not come into contact with sorbing surfaces because of preferential flow pathways.

Major research gaps were identified with respect to the regulation of DOC and DON (dissolved organic nitrogen) release in forest floors by Beate Michalzik. Controls of pH, ionic strength and temperature on DOM release from forest floors observed under laboratory conditions are not seen in field data. A conclusion on the dominance of biological or physico-chemical controls of DOM concentrations and fluxes under field conditions cannot be drawn at the moment. However, the formation of RSOM via DOM seems to be an important process as indicated by the structural similarities of DOM and RSOM, the recalcitrance of DOM to decomposition and by the large fluxes of DOM from the forest floor into mineral soil.

D) MODELLING OF RSOM TURNOVER AND REACTIONS

The last session focused on the modelling of DOM behaviour in soils and the modelling of SOM turnover. Ed Tipping pointed out that formation, ion-binding, adsorption, transformation, and transport are major processes governing DOM in soils. The model is based on the assumption that an increasing hydrophobicity caused by a decrease of charge due to binding of protons and other cations to DOM is the primary control of DOM retention in the mineral soil. This model represents an interesting alternative to the conventional assumption of a sorptive control of DOM retention in the subsoil, and can be combined with a transport model. Research needs are in the area of production and transformation of DOM, whereas for adsorption and ion binding sufficient information exists.

Pete Falloon described the state-of-the-art in the development of models that describe SOM turnover. Most models are a mixture of mechanistic and empirical approach. They consider homogenous and well mixed OM pools differing in turnover time and are based on first order exchange reactions. These SOM pools are not well defined and are not directly measured in the field. For future work a clear definition of RSOM is necessary and the models have to be related to measured SOM pools. Results from ^{14}C and ^{13}C isotopic measurements should be considered in the models. Most models also only consider the A horizon and do not include deeper parts of the soil.

Future Research needs

One of the most striking questions arising during the workshop was how to define RSOM? A general agreement was, that the definition has to be via turnover time, rather than via chemical structure or biochemical properties. Thus, the definition might be depending on the hypothesis and the temporal and spatial scale considered.

To improve our capability for predicting and understanding RSOM turnover future research should focus on the following topics:

With respect to the input of C to the RSOM fraction:

- Role of litter quantity for RSOM formation
- Role of the different C sources (litter quality: plant litter, animal faeces, microbial residues, DOM)
- Role of litter location (above ground vs. below ground,) and the role of root litter and exudates

With respect to the protection of RSOM against decomposition:

- Role of biological (edaphon), physical (clay, fine silt, pore size) and chemical controls
- Specific formation and stabilization mechanisms depending on pedogenesis

With respect to the decomposition of RSOM:

- Effects of different soil microbial community structures
- Environmental effects (e.g.: climate, atmospheric deposition)
- Management effects and manipulation of RSOM pools
- Identification of an inert or passive carbon pool in soils

Given the complexity of the problem, the different time scales considered and the lack of process understanding as well as of predictive capabilities, future research approaches will have to

- include different disciplines in RSOM research
- develop new methodological approaches and experimental designs
- combine empirical and experimental studies
- define the time scales and the related RSOM-fraction
- use microhabitats, chronosequences, climatic and land use transects
- consider site history (RSOM might be inherited from a different previous land use)
- consider site heterogeneity
- establish a number of reference sites to coordinate interdisciplinary research on RSOM
- establish a common data base for these sites

We are optimistic that major progress in RSOM research can be made through the above approaches.

Finally, we like to thank all the speakers, poster presenters and discussion contributors for their constructive inputs to the workshop.

Role of soil microorganisms in formation and degradation of RSOM

von

JOERGENSEN, R.G.

Abstract - A certain percentage of microbial synthesis products leaves the microbial biomass immediately and is then transferred to the residual mass, which is the sum of exoenzymes, mucous exudates and necromass. In this easily decomposable fraction, more and more complex and stable structures are developed during repeated growth and decomposition cycles leading to RSOM. The soil microflora must expend energy to synthesize and excrete extracellular enzymes for the breakdown of polymeric substrates. These substrates can be used for microbial growth only if the energy gain of a certain enzyme is larger than the energy demand for their production. The high amino sugar contents of most soils indicate that not only labile organic matter, but also the recalcitrant fraction is originally derived from easily decomposable microbial synthesis products. The transformation of labile SOM into RSOM can be differentiated into chemical (fragmentation, humification), physical (adsorption and compartmentation) and biological processes (interactions with microorganisms). A clear indication of the increase in RSOM is the decrease in biomass C to soil organic C ratios in depth profiles of soils. However, many unsolved questions remain with respect to the formation and microbial degradation of RSOM.

Plant residues are the primary source of soil organic matter (SOM) and thus also of the recalcitrant fraction, sometimes also called refractory soil organic matter (RSOM). Autotrophic microorganisms add only negligible amounts to SOM. The residues of plants are transferred to the soil as substrate for microbial growth in the form of litter, root material or root exudates. Each of these substrates is distributed during decomposition over the following three fractions:

- CO₂,
- microbial biomass and
- unused substrate.

Only very small amounts of plant residues remain unused in the soil under environmental conditions that do not disturb microbial decomposition processes. Unused plant residues are not accumulated in aerobic mineral soils at medium pH under humid climatic conditions. i.e. in arable soils and most of the grassland soils. However, large amounts of unused plant residues, often physically and chemically altered, will be accumulated on the surface of the mineral soil if the microbial decomposition processes are disturbed or obstructed. Examples of this accumulation are litter layers in acidic forest ecosystems or in water-logged peat soils of bogs or mires. Other examples of obstructed microbial decomposition can be observed under dry subtropical or cold mountainous conditions. Under these conditions the importance of soil microorganisms for decomposition declines and is replaced by other processes such as fire (ODUM, 1973).

* Institut für Bodenkunde, Von-Siebold-Str. 4, D-37075 Göttingen, Germany

It can be assumed for arable soils that on average approximately 60% of substrate C is mineralized to CO₂ to match the energy demand of the soil microflora (catabolism) and approximately 40% is incorporated into the microbial biomass (anabolism), which is the mass of living soil microorganisms $< 5 \times 10^3 \mu\text{m}^3$, i.e. fungi, bacteria and protozoa (JENKINSON and LADD, 1981). The figures of this partition between catabolism and anabolism are only very rough estimates and probably vary over a broad range. Nevertheless, the complete substrate cannot be mineralized, because a certain portion must always be incorporated into microbially synthesized products. The less readily decomposable an organic substrate, the smaller the percentage incorporated into the microbial biomass (KASSIM *et al.*, 1981). However, the correct way of measuring this incorporation, i.e. the yield efficiency of soil microorganisms is still the subject of controversial debate (JOERGENSEN, 1995).

Yield efficiency measurements after substrate addition are hampered by the fact that a certain and often significant percentage of these microbial synthesis products leaves the microbial biomass immediately or after a short time and is then transferred to the microbial residual mass, which is the sum of exoenzymes, mucous exudates and necromass. This fraction consists mainly of easily decomposable material because only a few microbial synthesis products are originally recalcitrant, such as melanins in fungal cell walls (HAIDER and MARTIN, 1967; MARTIN and HAIDER, 1969). However, it is not exactly known whether these melanins contribute a significant percentage to the fungal biomass. The results of ¹⁵N NMR spectra strongly indicate that also in these fungal melanins most of the N is bound in peptide-like structures and that heterocyclic aromatic structures add only a small portion to total N (KNICKER *et al.*, 1995).

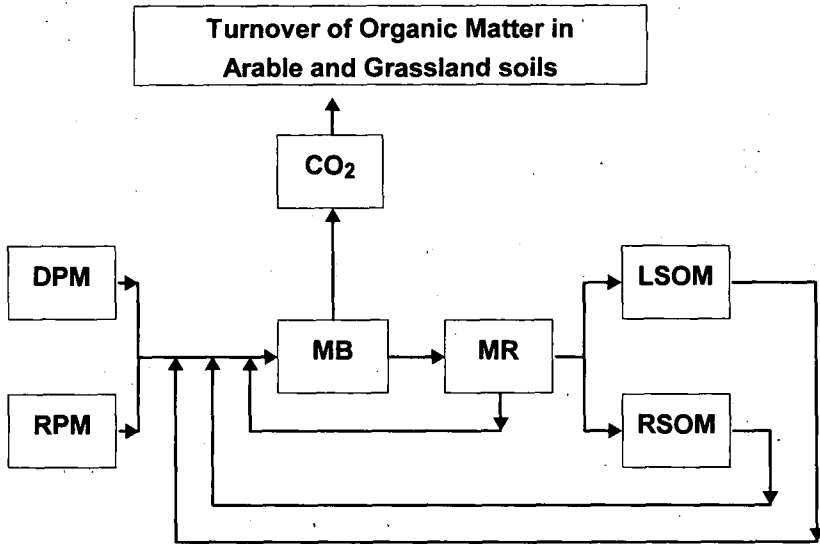


Fig. 1. Conceptual model for the turnover of organic matter in arable and grassland soils at medium pH and under humid climatic conditions. DPM = decomposable plant material, RPM = recalcitrant plant material, MB = microbial biomass, RESM = microbial residues, LSOM = labile soil organic matter, RSOM = recalcitrant soil organic matter.

The formation of microbial residues depends on the turnover of the microbial biomass (Fig. 1). The larger the turnover rate the more microbial residues are formed. The transformation of this microbial residual mass into labile and recalcitrant humic material with relatively short or very long turnover times, respectively, is not directly controlled by the soil microflora itself. It is a function of different soil conditions, especially of the clay content and pH, but also of the soil fauna. However, also the turnover rate of the soil microflora probably has an important indirect influence on the formation of RSOM, although this has not been explicitly proven.

The resistance against acid hydrolysis with HCl is an indication of recalcitrance against microbial decomposition, i.e. the higher the content of non-hydrolysable C, the longer the turnover time (JENKINSON and RAYNER, 1977; SCHARPENSEEL and SCHIFFMANN, 1977; STOUT *et al.*, 1981). The fraction of non-hydrolysable C was only 18% of organic C in a mixture of different fungal material taken from a beech forest on limestone (Table 1). This fraction was thus only a fourth of the plant input by beech leaf litter and less than half of the organic C found in a Rendzina (JOERGENSEN, 1987). This means that recalcitrant plant remains, such as tannins and lignins, are not enriched in SOM. On the other hand, originally labile microbial residues seem to dominate SOM and must be transformed further in unknown pathways into RSOM. The nature and behavior of these microbial residues accumulated in soil are among the most important questions in SOM chemistry today (HEDGES and OADES, 1997).

Table 1. Recalcitrance against acidic hydrolysis with 6 M HCl (JOERGENSEN, 1987)

	Non-hydrolysable C [% organic C]
Beech leaf litter	70
Forest fungi	18
Soil organic matter	50

In the labile material of microbial origin more and more complex and stable structures are developed during repeated growth and decomposition cycles leading to RSOM. The soil microflora must expend energy to synthesize and excrete extracellular enzymes for the breakdown of polymeric substrates. These substrates can be used for microbial growth only if the energy gain of a certain enzyme is larger than the energy demand for their production. For this reason, the decomposition of biopolymers with a regular molecular structure, i.e. starch or cellulose, is more profitable for organisms than complex-structured RSOM, where only very few components have the necessary configuration to be cleaved by a certain enzyme.

Amino sugars are exclusively microbial products in soil (Parsons, 1981). The fraction of amino sugar C is nearly 8% of organic C in fungal material and varies between 2.5 and 3.8% in different forest and grassland soils (Table 2). The high amino sugar contents of most soils indicate that not only labile SOM, but also the recalcitrant fraction is originally derived from easily decomposable microbial synthesis products. The amino sugar content increases with increasing degree of SOM decomposition. An acidic grassland soil was incubated for 240 days at 35°C (JOERGENSEN *et al.*, 1990; JOERGENSEN, 1995). During this period 36% of soil organic C was lost, but only 9% of the amino sugar C (Table 3). Consequently, the percentage of amino sugar C increased from 5.4% to 7.5% of organic C and thus nearly reached the level of forest fungi (Table 2). Not only amino sugar analysis, but also NMR spectroscopy recently gave strong evidence for the hypothesis that microbial synthesis products dominate SOM (BALDOCK *et al.*, 1992; KNICKER *et al.*, 1993, HEDGES and OADES, 1997). Remarkably uniform ¹⁵N NMR spectra during decomposition revealed that the breakdown of

plant protein is accompanied by a *de novo* synthesis of bacterial and fungal proteins (KNICKER and LÜDEMANN, 1995).

Table 2. Organic C and amino sugar C in different Soils

Sample (depth)	Organic C	Amino sugar C	
	[mg g ⁻¹]	[mg g ⁻¹]	[% organic C]
Forest fungi ^a	488.5	37.76	7.7
Forest clay (0-12 cm) ^a	57.4	2.16	3.8
Grass sandy loam (0-10 cm) ^b	42.3	1.06	2.5
Grass clayey loam (0-10 cm) ^b	32.7	0.91	2.8
Grass silty loam (50-60 cm) ^b	9.0	0.34	3.8
Grass loamy sand (0-10 cm) ^b	4.2	0.11	2.6

^a JOERGENSEN (1987); ^b ZHANG and AMELUNG (1996).

Table 3. Changes of organic C and amino sugar C during a 240 day incubation of an acidic grassland soil at 35°C (JOERGENSEN, 1995)

Day	Organic C	Amino sugar C	
	[mg g ⁻¹]	[mg g ⁻¹]	[% organic C]
0	44	2.3	5.4
240	28	2.1	7.5

The ratio of microbial biomass C to soil organic C is an indicator of the availability of substrate to the soil microflora according to ANDERSON and DOMSCH (1986). In reverse, it is also a good indicator for RSOM. In the litter layer of an acidic beech forest of the Solling, the biomass C to soil organic C ratio declined strongly from 5.2% in the L2 horizon to 0.1% in the A horizon as the concentration of RSOM increased (Table 4). In an arable silt loam, the biomass C to soil organic C ratio declined less markedly than in the litter layer but also markedly from 2.9% in the surface layer to 1.0% in the subsoil (Table 5). In contrast to the biomass C to soil organic C ratio, the metabolic quotient qCO_2 increased strongly with depth.

The qCO_2 which is the ratio of CO_2 production to microbial biomass is a measure of the specific activity of the soil microflora and an indication of the age structure of the microbial population (ANDERSON and DOMSCH, 1990). A large qCO_2 indicates a large percentage for young microorganisms for the to two different reasons (1) growth of young organisms after the input of easily decomposable substrate and (2) death of elder organisms caused by stress. Stress induced by low pH (ANDERSON and DOMSCH, 1993), heavy metals (CHANDER and BROOKES, 1991), pesticides (HARDEN *et al.*, 1993) or low oxygen concentrations (KAISER and HEINEMEYER, 1993) result in large qCO_2 values. In the subsoil, the recalcitrance of SOM causes low yield efficiencies and consequently stress on microorganisms (KAISER and HEINEMEYER, 1993; LAVAHUN *et al.*, 1996; MEYER *et al.*, 1996; JOERGENSEN *et al.*, 1998).

Table 4. Microbial biomass C and organic C in the forest floor of an Acidic beech forest in the Solling (JOERGENSEN and SCHEU, 1998)

Horizon	Organic C [mg g ⁻¹]	Biomass C [mg g ⁻¹]	Biomass C/organic C [%]
L1	517	24.0	4.6
L2	515	29.7	5.8
F1	509	10.8	2.1
F2	502	2.9	0.6
H	281	0.8	0.3
A	50	0.1	0.2

Table 5. Depth distribution of microbial carbon variables in an arable silt loam (KAISER and HEINEMEYER, 1993)

Depth [cm]	Biomass C [mg g ⁻¹]	Biomass C/organic C [%]	qCO ₂ [mg CO ₂ g ⁻¹ biomass C h ⁻¹]
0-10	300	2.9	1.4
10-20	274	2.7	1.7
20-30	212	2.1	2.0
30-50	60	1.0	2.9
50-70	37	1.0	3.2

The transformation of microbial residues into SOM and RSOM can be differentiated into

- chemical (fragmentation, humification).
- physical (adsorption and compartmentation) and
- biological (interactions within the microbial decomposer community) processes.

Fragmentation includes all processes which result in the breakdown of polymers into smaller units up to monomers. Humification processes are chemical reactions between different organic components not-controlled by organisms, leading to irregular complex structured polymers. Adsorption phenomena occur between organic components and the solid surface of soil. Compartmentation is the spatial sequestration of chemically or biologically active sites by the soil solids into micropores or microhabitats which must be connected by soil-internal transport processes. Less than 0.1% of the total mineral surface is covered by the amount of bacteria typically present in clay loam even if spread evenly in a one-cell-deep layer (ADU and OADES, 1978). For this reason, the accessibility of a substrate for microorganisms and their extracellular enzymes is often more important than the differences in chemical structure (KNICKER and LÜDEMANN, 1995).

Interactions within the microbial decomposer community lead to a biological equilibrium in soil and thus play an important role in maintaining a certain SOM level. This level depends on the relationship between C input and decomposition rate as results from complex interactions of the microbial community with substrate quality, climate (temperature, humidity), and soil factors. However, the reasons for the accumulation of SOM in terrestrial soils are still not fully understood.

Table 6. Organic matter and microbial biomass in a tidal-flat sediment (Mueller and Joergensen, 1995)

Depth [cm]	Organic C [mg g ⁻¹]	C/N	Biomass C [µg g ⁻¹]	Biomass C/organic C [%]
0-2 (oxic)	2.4	7.0	900	40
2-4 (anoxic)	1.9	6.7	480	27

All results are the mean of 10 profiles.

In contrast to terrestrial or semi-terrestrial soils, negligible amounts of SOM or RSOM are accumulated in some parts of sandy tidal-flat sediments although the C input is comparable to grassland soils (JOERGENSEN and MUELLER, 1995). The average content of organic C in the ten profiles sampled was only 2.4 mg g⁻¹ in the oxic layer at 0-2 cm depth and 1.9 mg g⁻¹ in the anoxic layer at 2-4 cm depth (Table 6). Extraordinarily large percentages of this organic C, i.e. 40 and 27%, respectively, were held in the microbial biomass. Average organic C to total N ratios of 7.0 and 6.7 indicate that SOM and probably also the C input comes entirely from the microflora. The extremely low level of SOM accumulation may be due to the four following reasons: (1) The C input is easily decomposable, (2) the faunal biomass is large, (3) the oxic and anoxic layer are closely connected and (4) suspended or dissolved organic matter is washed away by the tidal exchange of the water masses.

It is also still surprising that the organic matter found in soils is not decomposed to a larger extent. SOM can be decomposed to a much larger degree if the biological equilibrium is heavily disturbed, e.g. by a rise in temperature to 35 °C as shown in a long-term incubation experiment (JOERGENSEN *et al.*, 1990). This experiment showed an overproportionately rapid decrease in SOM of an acidic grassland soil (compare Table 3).

Table 7. Organic C and biomass C in the different zones of a fairy ring formed by *Marasmius oreades* (DJAJAKIRANA and JOERGENSEN, 1996)

	Organic C [g m ⁻²]	Biomass C [mg m ⁻²]	Biomass C/organic C [%]
Outer zone	4400	150	3.4
Ring zone	2000	70	3.5
Inner zone	2900	110	3.8

On a landscape scale, climatic factors (INSAM *et al.*, 1989) and soil factors (WOLTERS and JOERGENSEN, 1991) may dominate the development of microbial biomass and SOM equilibria. In the field, the fairy ring phenomenon points to the enormous importance of the relationships between soil microorganisms for maintaining a certain SOM level. Large rings or arcs (i.e. "fairy rings" of mushrooms and dark green grass associated with bare areas often occur in grassland and result from the presence of soil basidiomycetes, mainly

Marasmius oreades (SHANTZ and PIMEISEL, 1917). The reasons for the invasive growth of this fungi are unknown. However, the changes in the fungal community structure strongly disturb the natural SOM equilibria. In comparison to the non-invaded outer zone, the amounts of soil organic C and microbial biomass C per profile were reduced by 55 and 53%, respectively, in the ring zone and by 34 and 26% in the inner zone (Table 7) (DJAJAKIRANA and JOERGENSEN, 1996). These changes had only slight effects on the biomass C to soil organic C ratio indicating that all fractions of SOM, including RSOM, were similarly affected by the growth of *Marasmius oreades*.

The fairy ring phenomenon points to the importance of microbiological processes for the formation and microbial degradation of SOM and RSOM. However, this phenomenon also reveals that many basic questions remain unsolved in the area of interactions within the microbial decomposer community.

Conclusions

- Recalcitrant plant material is not enriched in RSOM.
- Microbial residues are readily decomposable, but dominate RSOM.
- Transformation of microbial residues into RSOM is not directly controlled by the soil microflora.
- RSOM is formed during repeated growth and decomposition cycles.
- The microbial biomass C to soil organic C ratio is a simple indicator for RSOM.
- RSOM is a stress factor for soil microorganisms.
- RSOM is affected by the biological equilibrium of the microbial decomposer community in soil.

References

- ADU J.K. and OADES J.M. (1978) Physical factors influencing decomposition of organic materials in soil aggregates. *Soil Biology & Biochemistry* **10**, 109-115.
- ANDERSON T.-H. and DOMSCH K.H. (1986b) Carbon link between microbial biomass and soil organic matter. In *Proceedings of the Fourth International Symposium on Microbial Ecology* (F. MEGUSAR and M. GANTAR, Eds.), pp. 467-471. Slovene Society for Microbiology, Ljubljana.
- ANDERSON T.-H. and DOMSCH K.H. (1990) Application of eco-physiological quotients (qCO_2 and qD) on microbial biomasses from soils of different cropping histories. *Soil Biology & Biochemistry* **22**, 251-255.
- ANDERSON T.-H. and DOMSCH K.H. (1993) The metabolic quotient for CO_2 (qCO_2) as a specific activity parameter to assess the effects of environmental conditions, such as pH, on the microbial biomass of forest soils. *Soil Biology & Biochemistry* **25**, 393-395.
- BALDOCK J.A., OADES J.M., WATERS A.G., PENG X., VASSALLO A.M. and WILSON M.A. (1992) Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry* **16**, 1-41.
- CHANDER K. and BROOKES P.C. (1991) Microbial biomass dynamics during the decomposition of glucose and maize in metal-contaminated and non-contaminated soils. *Soil Biology & Biochemistry* **23**, 917-925.
- DJAJAKIRANA G. and JOERGENSEN R.G. (1996) Changes of soil organic matter, microbial biomass C and ergosterol under a fairy ring of *Marasmius oreades*. *Pedobiologia* **40**, 498-504.
- HAIDER K. and MARTIN J.P. (1967) Synthesis and transformation of phenolic compounds by *Epicoccum nigrum* in relation to humic acid formation. *Soil Science Society of America Proceedings* **31**, 766-771.
- HARDEN T., JOERGENSEN R.G., MEYER B. and WOLTERS V. (1993b) Mineralization of straw and formation of soil microbial biomass in a soil treated with simazine and dinoterb. *Soil Biology & Biochemistry* **25**, 1273-1276.
- HEDGES J.I. and OADES J.M. (1997) Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry* **27**, 319-361.

- INSAM H., PARKINSON D. and DOMSCH K.H. (1989) Influence of macroclimate on soil microbial biomass. *Soil Biology & Biochemistry* **21**, 211-221.
- JENKINSON D.S. and RAYNER J.H. (1977) The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments. *Soil Science* **123**, 298-305.
- JENKINSON D.S. and LADD J.N. (1981) Microbial biomass in soil: Measurement and turnover. In *Soil Biochemistry, Volume 5* (E.A. PAUL and J.N. LADD, Eds.), pp. 415-471. Dekker, New York.
- JOERGENSEN R.G. (1987) Flüsse, Umsatz und Haushalt der postmortalen organischen Substanz und ihrer Stoffgruppen in Streudecke und Bodenkörper eines Buchenwald-Ökosystems auf Kalkgestein. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* **91**, 1-409.
- JOERGENSEN R.G. (1995) Die quantitative Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Böden mit der Chloroform-Fumigations-Extraktions-Methode. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* **104**, 1-229.
- JOERGENSEN R.G., BROOKES P.C. and JENKINSON D.S. (1990) Survival of the soil microbial biomass at elevated temperatures. *Soil Biology & Biochemistry* **22**, 1129-1136.
- JOERGENSEN R.G. and MUELLER T. (1995) Estimation of the microbial biomass in tidal flat sediments by fumigation-extraction. *Helgoländer Meeresuntersuchungen* **49**, 213-221.
- JOERGENSEN R.G. and SCHEU S. (1998) Soil microbial properties in moder soils under beech and spruce at different pH due to liming. *Pedobiologia* (in press).
- KAISER E.-A. and HEINEMEYER O. (1993) Seasonal variations of soil microbial biomass carbon within the plough layer. *Soil Biology & Biochemistry* **25**, 1649-1656.
- KASSIM G., MARTIN J.P. and HAIDER K. (1981) Incorporation of a wide variety of organic substrate carbons into soil biomass as estimated by the fumigation procedure. *Soil Science Society of America Journal* **45**, 1106-1112.
- KNICKER H., ALMENDROS G., GONZÁLES-VILA F.J., LÜDEMANN H.-D. and MARTIN F. (1995) ^{13}C and ^{15}N NMR analysis of some fungal melanins in comparison with soil organic matter. *Organic Geochemistry* **23**, 1023-1028.
- KNICKER H., FRÜND R. and LÜDEMANN H.-D. (1995) The chemical nature of nitrogen in native soil organic matter. *Naturwissenschaften* **80**, 219-221.
- KNICKER H. and LÜDEMANN H.-D. (1995) N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15 enriched plant material during 600 days of microbial degradation. *Organic Geochemistry* **23**, 329-341.
- LAVAHUN M.F.E., JOERGENSEN R.G. and MEYER B. (1996) Activity and biomass of soil microorganisms at different depths. *Biology & Fertility of Soils* **23**, 38-42.
- MARTIN J.P. and HAIDER K. (1969) Phenolic polymers of *Stachybotrys atra*, *Stachybotrys chartarum* and *Epicoccum nigrum* in relation to soil humus formation. *Soil Science* **107**, 260-270.
- MEYER K., JOERGENSEN R.G. and MEYER B. (1996) The effects of reduced tillage on microbial biomass C and P in sandy loess soils. *Applied Soil Ecology* **5**, 71-79.
- ODUM E.P. (1973) *Fundamentals of Ecology*. 3rd Ed. Saunders, Philadelphia.
- PARSONS J.W. (1981) Chemistry and distribution of amino sugars in soils and soil organisms. In *Soil Biochemistry, Volume 5* (E.A. PAUL and J.N. LADD, Eds.), pp. 197-227. Dekker, New York.
- SCHARPENSEEL H.W. and SCHIFFMANN H. (1977) Soil radiocarbon analysis and soil dating. *Geophysical Surveys* **3**, 143-156.
- SHANTZ H.L. and PIMEISEL R.L. (1917) Fungus fairy rings in eastern Colorado and their effect on vegetation. *Journal of Agricultural Research* **2**, 191-245.
- STOUT J.D., GOH K.M. and RAFTER T.A. (1981) Chemistry and turnover of naturally occurring resistant organic compounds in soil. In *Soil Biochemistry, Volume 5* (E.A. PAUL and J.N. LADD, Eds.), pp. 1-73. Dekker, New York.
- WOLTERS V. and JOERGENSEN R.G. (1991) Microbial carbon turnover in beech forest soils at different stages of acidification. *Soil Biology and Biochemistry* **23**, 897-902.
- ZHANG X. and AMELUNG W. (1996) Gas chromatographic determination of muramic acid, glucosamine, mannosamine, and galactosamine in soils. *Soil Biology & Biochemistry* **28**, 1201-1206.

**Microbial degradation of aromatic compounds: aerobic versus anaerobic
processes
von
BRUNE, A.**

Abstract

In soils and sediments, and also in the gastrointestinal tracts of soil invertebrates and other animals, microbial degradation of aromatic compounds occurs under two fundamentally different conditions, namely in the presence or in the absence of molecular oxygen. In all aerobic degradation pathways, molecular oxygen is not only terminal electron acceptor in the respiratory chain, but also an essential cosubstrate in many reactions. Monooxygenases and dioxygenases are key enzymes that transform the huge variety of substituted derivatives to a few common intermediates and catalyze the oxidative cleavage of the aromatic nucleus. In anaerobic pathways, the absence of oxygen necessitates completely different degradation principles: a reductive attack on the aromatic nucleus, hydrolytic ring cleavage, and various unusual reactions such as carboxylations, reductive eliminations, and transhydroxylations, which add or eliminate certain substituents prior to ring cleavage. There are several independent degradation pathways with either activated benzoate (benzoyl-CoA pathway) or di- or trihydroxybenzenes as central intermediates (resorcinol pathway, phloroglucinol pathway). Degradation pathways for identical compounds may differ among bacteria from different metabolic groups. The degradation of large and/or insoluble biopolymers such as lignins and humic substances requires enzymes that are secreted into the extracellular space. Since these compounds consist of non-repetitive subunits linked by non-hydrolyzable bonds, they are efficiently degraded only by non-specific enzymes such as laccases and lignin- or manganese peroxidases, which initiate radical chain reactions that lead to a non-specific 'enzymatic combustion' of polyphenols. Such enzymes are largely restricted to fungi and a few actinomycetes, and their activity is directly or indirectly dependent on the presence of molecular oxygen. To date, there is no conclusive evidence for the presence of comparable mechanisms among anaerobic microorganisms.

Introduction

Aromatic compounds are important building blocks of biomass. The most abundant fraction is formed by the lignocellulosic cell walls of higher plants. During the decomposition process, lignin degradation products – together with other plant phenolics and fungal melanins – contribute to the formation of recalcitrant organic matter in soils and sediments. Other ubiquitous sources of aromatic compounds are the aromatic amino acids in proteins; stabilized by sorption or covalent linkage, peptides form another significant fraction of humic substances (Stevenson 1994, Haider 1996).

The degradation of aromatic biopolymers is an important component of global biogeochemical cycles and is almost exclusively the domain of microorganisms. In soils and sediments, and also in the

gastrointestinal tracts of soil invertebrates and other animals, microbial degradation of aromatic compounds occurs under two fundamentally different conditions, characterized by the presence or the absence of molecular oxygen (Schink et al. 1992). Organic-rich aquatic sediments are rendered anoxic by microbial activity within the first few millimeters of depth, or are completely anoxic if mixing of oxygen becomes limiting in the water column. The soils of terrestrial habitats, unless they are water-logged, are usually well-aerated. Nevertheless, hot-spots of microbial activity or dense soil aggregates form anoxic microniches on the scale of a few hundred micrometers (Sexstone et al. 1985). Also the microbe-packed intestinal tracts of the soil macrofauna will contribute appreciably to the heterogeneity of oxygen distribution in soils.

The physiology and biochemistry of aerobic degradation of monoaromatic compounds by bacteria and fungi has been studied in detail for several decades (see reviews by Gibson and Subramanian 1984, Dagley 1986, and Harayama and Timmis 1989). Much less is known about anaerobic degradation of aromatic compounds; the existence of such activities had been long ignored and has been studied intensively for less than 20 years. The existing literature has been recently reviewed (Heider and Fuchs 1997, Harwood and Gibson 1997). This paper will focus on a comparison of pathways of aerobic and anaerobic degradation. For reasons of space and clarity, only the general principles of the degradation pathways for homocyclic monoaromatic compounds will be mentioned and illustrated with a few examples. The role of oxygen in the degradation of polyaromatic substrates will be briefly summarized.

Principles of aerobic degradation

As a general rule, the wide variety of aromatic substrates is transformed to a limited number of central intermediates prior to ring cleavage. Most reactions involved in these *peripheral pathways* are catalyzed by specific oxygenases, which introduce additional hydroxyl groups and remove most other ring substituents. Depending on the number of oxygen atoms incorporated into the aromatic product, oxygenases are differentiated into mono- or dioxygenases (Fig. 1).

The peripheral pathways converge at a few key intermediates – dihydric phenols with the hydroxyl

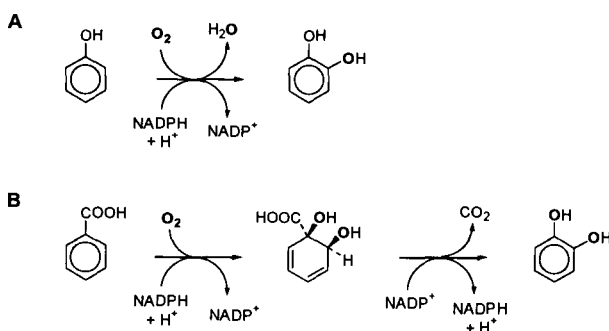


Figure 1: Oxygenases are usually flavoproteins that catalyze the mono- or dihydroxylation of the aromatic nucleus and require external reducing equivalents to generate an activated oxygen species. Two typical examples are given: (A) Phenol 2-mono-oxygenase introduces only one dioxygen atom into the aromatic ring and reduces the second dioxygen atom to water. (B) Benzoic acid 1,2-dioxygenase introduces both dioxygen atoms into the aromatic ring, forming a *cis*-dihydrodiol, which is rearomatized by a separate dihydrodiol dehydrogenase (Dagley 1986).

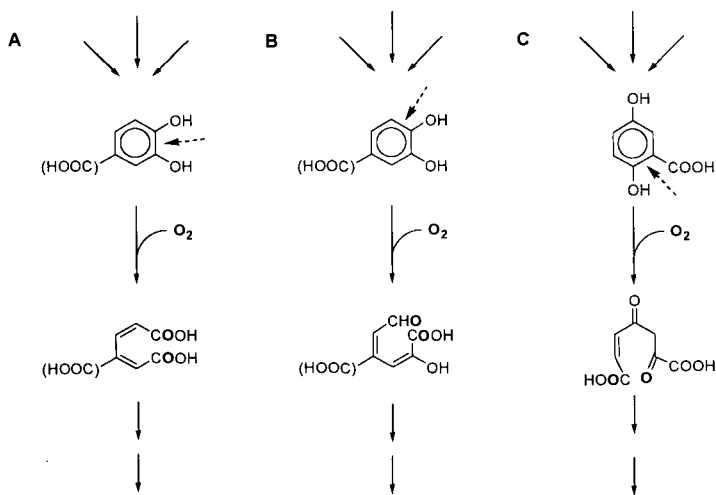


Figure 2: In aerobic degradation of aromatic compounds, the key intermediates formed by the peripheral pathways are further degraded by three major central pathways: the β -ketoadipate pathway (A), the *meta*-pathway (B), and the gentisate pathway (C). Ring-cleaving dioxxygenases attack at the positions indicated by a dotted arrow.

substituents either in *ortho* or in *para* position to each other. These constitutions diminish the resonance stabilization of the aromatic nucleus considerably and facilitate the attack by specific ring-cleaving dioxxygenases, which initiate all *central pathways* (Fig. 2). The few ring-cleaving pathways differ mainly in the position of ring fission relative to the hydroxyl functions. Subsequent reactions lead to the formation of common metabolic intermediates, which are eventually mineralized to CO₂ via the Krebs cycle (Dagley 1986, Harayama and Timmis 1989).

The genes for both central and peripheral pathways are often located on plasmids; this allows a rapid evolution of new pathways when novel substrates (e.g., xenobiotics) are encountered (Harayama and Timmis 1989). The most common β -ketoadipate pathway (*ortho* cleavage), however, is generally encoded chromosomally. It occurs both in bacteria and in fungi, albeit there is growing evidence for an independent evolutionary origin in each kingdom (Harwood and Parales 1996).

Also many filamentous fungi degrade aromatic compounds by the pathways outlined above (Gibson and Subramanian 1984), although there are no detailed reports on an extensive mineralization of aromatic compounds by fungi. An alternative mechanism for the hydroxylation of aromatic compounds is epoxidation by cytochrome P-450 systems. These occur mainly in eukaryotes and probably serve in the detoxification and elimination of aromatic hydrocarbons rather than in their mineralization (Gibson and Subramanian 1984, Dagley 1986).

Principles of anaerobic degradation

Anaerobic microorganisms cannot employ highly reactive oxygen species as strong oxidants; therefore, the principles of substituent removal and ring cleavage must fundamentally differ from the reactions outlined above. In anaerobic degradation, the general strategy for overcoming the resonance stabilization of the aromatic nucleus is a reductive one, which agrees well with a general

surplus of reducing equivalents, especially in fermenting bacteria. Also different key metabolites are used, since those of aerobic degradation are insufficiently activated for a reductive attack on the aromatic nucleus (Schink et al. 1992, Heider and Fuchs 1997).

Benzoyl-CoA pathway

There are at least three independent central pathways with either activated benzoic acid or *meta*-substituted dihydroxy- or trihydroxybenzenes as central intermediates. The most important metabolite is the thioester of benzoic acid and coenzyme A (benzoyl-CoA). The majority of the peripheral pathways converge at this central intermediate and employ a variety of unusual reactions to add or to eliminate ring substituents in preparation of the reductive attack on the aromatic nucleus (Fig. 3).

Studies on anaerobic degradation pathways have been performed with a variety of anaerobic bacteria from different physiological groups, and often the results are far from being exhaustive. The state of knowledge regarding individual reactions spans from the demonstration of activities in cell-free extracts to the biochemical characterization of purified enzymes. Nevertheless, some general rules have emerged from the available body of data: (1) removal of ring substituents is generally reductive;

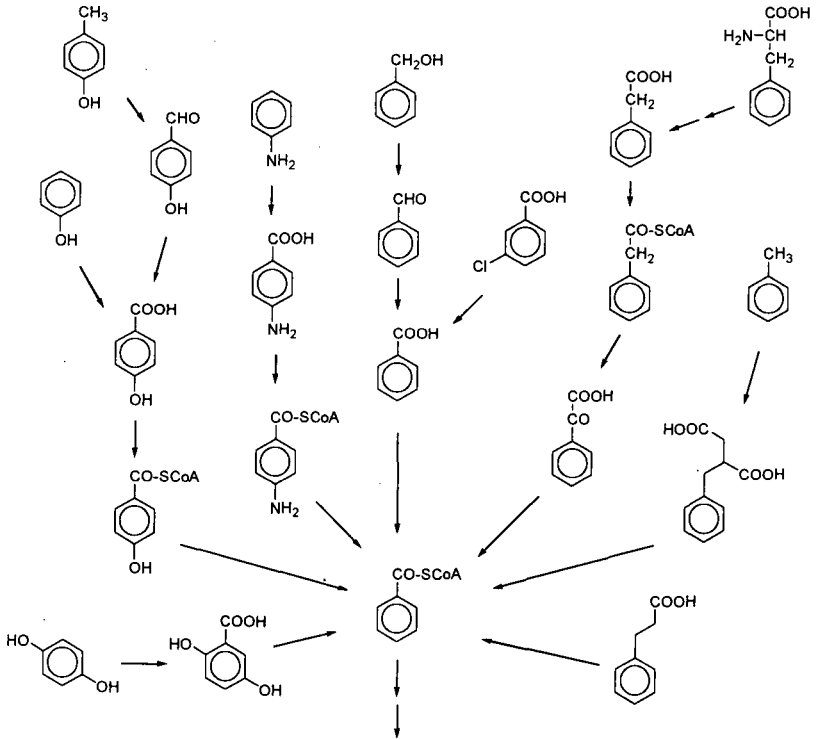


Figure 3: Peripheral pathways leading to the formation of benzoyl-CoA (modified after Heider and Fuchs 1997). The pathways were compiled from data obtained with many different bacterial species; only reasonably well-established routes are shown.

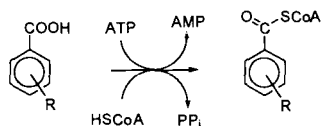


Figure 4: Activation of benzoic acid derivatives by specific acyl-CoA ligases. The reaction is driven by the hydrolysis of ATP to AMP and pyrophosphate (Heider and Fuchs 1997).

(2) reductive eliminations occur generally at the CoA-ester of benzoic acids; and (3) phenolic compounds are carboxylated to the respective hydroxybenzoic acids to allow CoA-activation.

Specific acyl-CoA ligases are present in all anaerobic bacteria that degrade benzoate or related carboxylated aromatic compounds (Fig. 4). Two ATP-equivalents are invested in the formation of the energy-rich thioester, which greatly reduces the resonance stabilization of the aromatic nucleus and thus the threshold of activation energy necessary to abolish aromaticity.

To date, the enzymatic reduction of the aromatic nucleus of benzoyl-CoA has been studied in detail only in nitrate-reducing bacteria (for a review, see Heider and Fuchs 1997). Ring reduction is achieved by the consecutive transfer of two electrons in an unusual radical mechanism, catalyzed by a benzoyl-CoA reductase, and leads to the formation of cyclohexadien carboxyl-CoA (Koch and Fuchs 1992, Boll and Fuchs 1995). It has been shown recently that the natural electron donor for benzoyl-CoA reductase is reduced ferredoxin (Boll and Fuchs 1998). Since each electron transfer is coupled to the hydrolysis of one ATP to ADP and P_i , it has been suggested that an excited state of the enzyme is required to overcome the high activation energy associated with the loss of the aromatic character and/or to render ring reduction irreversible.

The benzoyl-CoA pathway seems to occur among most physiological groups of anaerobic bacteria. There is direct evidence for the presence of a benzoyl-CoA reductase in nitrate-reducing and phototrophic bacteria, but also sulfate-reducing and fermenting bacteria seem to degrade aromatic compounds via benzoyl-CoA. Due to energetic limitations, however, slight modifications have to be expected (see below).

Resorcinol and phloroglucinol pathways

In contrast to monohydroxybenzoates or *ortho*- and *para*-substituted benzenoids, the *meta*-substituted di- and trihydroxybenzenes (resorcinol and phloroglucinol) are sufficiently activated for a direct reduction to non-aromatic products and form the key intermediates of independent, ring-cleaving pathways. The peripheral reactions do not involve carboxylations and the subsequent formation of the respective CoA esters, but rather decarboxylations of carboxylated derivatives to

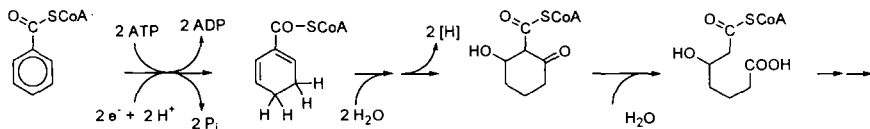


Figure 5: The central benzoyl-CoA pathway in *Thauera aromatica* is initiated by the ATP-dependent reduction of the aromatic nucleus to the respective cyclohexadien derivative. After addition of water to the double bonds, the further reactions resemble the β -oxidation of fatty acids.

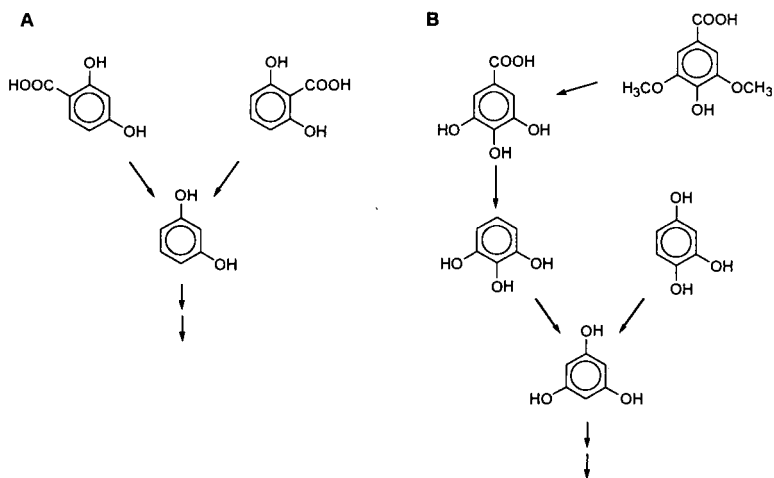


Figure 6: Several peripheral reactions involved in the formation of resorcinol (A) and phloroglucinol (B), which are key intermediates of two independent ring-cleaving pathways.

the respective hydroxybenzenes (Fig. 6). Other trihydroxybenzene isomers, where hydroxyl groups are not in *meta*-position (pyrogallol and hydroxyhydroquinone), are converted to phloroglucinol by intermolecular transhydroxylations, involving tetrahydroxybenzenes as hydroxyl donors (Brune et al. 1992, Reichenbecher et al. 1994).

Resorcinol and phloroglucinol are reduced by specific reductases to the respective dihydro derivatives (Fig. 7), which are hydrolytically cleaved and further metabolized by β -oxidation of the resulting carboxylic acids (Kluge et al. 1990, Brune and Schink 1992).

While *meta*-substituted dihydroxybenzene derivatives are rather rare in nature, the phloroglucinol pathway may be an important route in the degradation of syringic and sinapic acid derivatives from lignin degradation. The methoxy groups of these and other compounds can be removed in an anaerobic demethylation catalyzed by most homoacetogenic bacteria, or by bacteria like *Holophaga*

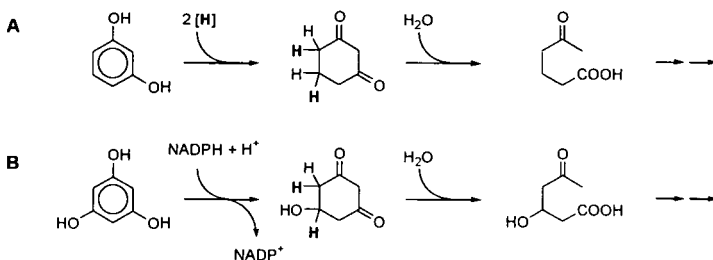


Figure 7: Both resorcinol (A) and phloroglucinol (B) pathways of anaerobic degradation are initiated by ring reduction preceding hydrolytic ring cleavage.

foetida, which unites the capabilities of *O*-demethylating and trihydroxybenzene-degrading bacteria in one organism (Kreft and Schink 1994).

There is growing evidence that bacteria from different metabolic groups may employ different pathways for the degradation of identical compounds. In a fermenting bacterium, hydroxyhydroquinone is degraded via the phloroglucinol pathway (Brune et al. 1992), but there is strong evidence for a direct reduction of hydroxyhydroquinone, and thus for the existence of another, so far unknown ring-cleaving pathway in a sulfate-reducing bacterium (Reichenbecher and Schink 1997). In nitrate-reducing bacteria, there may be yet another, oxidative pathway of hydroxyhydroquinone degradation, which is involved both in the degradation of α -resorcyate (Gallus and Schink 1998) and resorcinol (B. Philipp and B. Schink, submitted).

Unusual reactions

Addition or removal of ring substituents in the peripheral pathways of anaerobic degradation involves many unusual reactions (Fig. 3 and Fig. 6). The two most important motifs are carboxylations and reductive eliminations. The introduction of a carboxyl residue is necessary for the formation of CoA thioesters. For example, in nitrate-reducing bacteria, phenol is carboxylation to *p*-hydroxybenzoic acid via phenyl phosphate as an energy-rich intermediate, probably at the expense of at least one ATP equivalent (Fig. 8A). A similar mechanism is probably present also in the carboxylation of aniline or several dihydroxybenzenes (Schnell and Schink 1991, Gorny and Schink 1994a, 1994b).

The formation of CoA thioesters is also an essential prerequisite for the reductive removal of certain ring substituents, as shown for the dehydroxylation of *p*-hydroxybenzoyl-CoA (Fig. 8B) and for the deamination of *p*-aminobenzoyl-CoA to benzoyl-CoA (Schnell and Schink 1991). Reductive eliminations are also key reactions in the degradation of chlorinated aromatic compounds (Holliger and Schraa 1994).

Very little is known about the anaerobic degradation of aromatic amino acids. Only recently, it has been shown that phenylalanine is degraded via conversion to phenylacetate in nitrate-reducing bacteria (Schneider et al. 1997). The unusual α -oxidation of phenylacetyl-CoA eventually links the reaction sequence with the central benzoyl-CoA pathway (Mohamed et al. 1993).

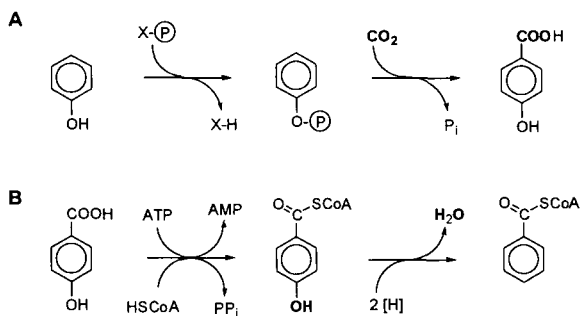


Figure 8: Carboxylation of the aromatic ring (A), followed by CoA activation and reductive dehydroxylation (B) are typical reactions not only in the anaerobic degradation of phenol (Brackmann and Fuchs 1993, Lack et al. 1994), but also in other pathways leading to the formation of benzoyl-CoA.

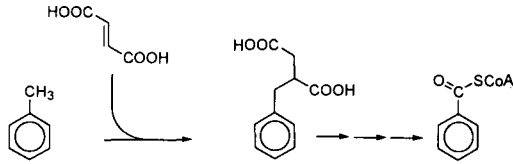


Figure 9: Toluene activation by the addition of fumarate leads to the formation of benzylsuccinate, which is converted to benzoyl-CoA by β -oxidation (Biegert et al. 1996).

Aromatic hydrocarbons

Aromatic hydrocarbons, such as benzene, xylene, and naphthalene, do not carry any of the activating ring substituents that are a prerequisite for the initiation of anaerobic degradation. Initially, it was postulated that toluene is oxidized to benzyl alcohol by a dehydrogenative hydroxylation of the methyl group. Such a methyl hydroxylation has been shown to occur in *p*-cresol degradation both in aerobic and in denitrifying bacteria (Hopper 1978, Hopper et al. 1991). However, the accumulation of benzylsuccinate and other intermediates during toluene degradation led, together with other observations, to the discovery of a very unusual activation mechanism (for review, see (Heider and Fuchs 1997)). It is now well-established that denitrifying bacteria activate toluene by addition of fumarate to the methyl group, yielding benzylsuccinate, which is further degraded to benzoyl-CoA by β -oxidation of the side chain (Fig. 9). There is good evidence for a similar pathway in sulfate-reducing bacteria (Rabus et al. 1993). Also other aromatic hydrocarbons, such as benzene or naphthalene, are mineralized under anoxic conditions, but the mechanisms involved in their activation are not yet understood (Holliger and Zehnder 1996).

Energetic aspects

The amount of chemical energy released during oxidation of aromatic compounds increases with the redox potential of the respective electron acceptor (Table 1). Since the free energy change is roughly proportional to the maximum amount of ATP that can be synthesized, it can be estimated that aerobic microorganisms can potentially generate approximately 40 ATP equivalents during the complete mineralization of one benzoate molecule. The real value will be considerably lower because the electrons that are directly transferred to oxygen in the oxygenase reactions bypass electron

Table 1: Standard Gibbs free energy change for the complete mineralization of benzoate by aerobic (A), denitrifying (B), sulfate-reducing (C) and fermenting/methanogenic (D) bacteria (calculated after Thauer et al. 1977).

Reaction	ΔG° (kJ / mol)
A $C_6H_5COO^- + 2 H^+ + 7.5 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 6 H_2O$	- 3232
B $C_6H_5COO^- + 7 H^+ + 6 NO_3^- \rightarrow 7 CO_2 + 6 H_2O + 3 N_2$	- 3036
C $C_6H_5COO^- + 4.75 H^+ + 3.75 SO_4^{2-} \rightarrow 7 CO_2 + 3 H_2O + 3.75 H_2S$	- 335
D $C_6H_5COO^- + H^+ + 4.5 H_2O \rightarrow 3.75 CH_4 + 3.25 CO_2$	- 156

Table 2: Gibb's free energy change during mineralization of benzoate in a syntrophic culture of fermenting and methanogenic bacteria. Under standard conditions, the fermentative breakdown of benzoate (A) is an endergonic process. Only in syntrophic coupling with the exergonic steps catalyzed by hydrogenotrophic (B) and acetivlastic methanogens (C) does the overall reaction (D) become exergonic (after Schink 1997).

Reactions	ΔG° (kJ / mol)
A $C_6H_5COO^- + 6 H^+ \rightarrow 3 CH_3COO^- + 2 H^+ + CO_2 + 3 H_2$	+ 49.5
B $4 H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	- 130.8
C $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2$	- 35.8
D $C_6H_5COO^- + H^+ + 4.5 H_2O \rightarrow 3.75 CH_4 + 3.25 CO_2$	- 156.0

transport phosphorylation, but certainly still represents a generous energy budget. In the case of anaerobic, denitrifying bacteria, the energy balance is quite similar. Energetic coupling is less efficient in denitrification than in aerobic respiration, but it has to be acknowledged that these organisms are apparently still in a position to invest four ATP equivalents in the activation and reduction of one benzoate molecule (see above).

The situation is much more critical with other electron acceptors. Under sulfate-reducing conditions, only slightly more than four ATP equivalents per benzoate are thermodynamically possible, which is exactly the amount which nitrate-reducing bacteria invest already in benzoate activation and ring cleavage. Under methanogenic (CO_2 -reducing) conditions, the maximum energy gain will be only slightly more than two ATP per benzoate, and it has been postulated that a modified, more energy-efficient benzoyl-CoA pathway must exist in fermenting bacteria and probably also in sulfate-reducing bacteria (Schink 1997). The narrow energy budget is even tighter if the degradation pathway involves an additional energy investment, e.g., a carboxylation reaction. This may explain the slow growth of phenol- or aniline-degrading sulfate-reducing bacteria, and the extreme difficulties in enriching such cultures under methanogenic conditions.

Energy limitation of methanogenic cultures is compounded by the fact that methanogens themselves are not capable of oxidizing complex molecules. The overall process depends on a syntrophic cooperation of methanogens with bacteria that catalyze the fermentation of benzoic acid to, e.g., acetate and molecular hydrogen (Schink 1997). Since the latter reaction is endergonic under standard conditions, such organisms are strictly dependent on their syntrophic partners to keep both hydrogen and acetate at low concentrations (Table 2), and the total free energy change, albeit small, still has to be shared by three different partners.

The energetic situation improves with an increasing number of hydroxyl groups on the aromatic ring (Schink et al. 1992). All trihydroxybenzenes and the dihydroxybenzene resorcinol can be degraded fermentatively in pure culture, and it has been recently shown that also 3-hydrobenzoate can be degraded by a newly isolated, fermenting bacterium without syntrophic partners (Brauman et al. 1998).

Polyaromatic compounds

The ability to degrade polyaromatic compounds is by far not as widespread as the ability to degrade monoaromatic substrates. The reasons for this phenomenon are rooted in the special nature of aromatic biopolymers. Especially anaerobic processes appear to be quite restricted.

A common characteristic of all degradation pathways described above is the intracellular location of all enzymes. As a consequence, potential substrates have to enter the cell, either by passive diffusion or by specific transport systems. This still works for polycyclic aromatic hydrocarbons such as naphthalenè or higher homologues, which are attacked by specific dioxygenases in mycobacteria or *Sphingomonas* spp. (Harayama and Timmis 1989), or by cytochrome P-450 monooxygenases in white-rot fungi (Harayama 1997).

High-molecular-weight biopolymers such as lignins, melanins, or humic acids, however, are much too large to cross the cytoplasmic membrane. Their mineralization requires that enzymes are secreted into the extracellular space and break down the polymers to smaller, soluble degradation products that can be taken up and metabolized by the cells via the pathways outlined above. These are common strategies for depolymerization processes catalyzed by hydrolytic enzymes, such as glycosidases, proteases or esterases: However, hardly any of the linkages in lignin are hydrolyzable, and the absence of repetitive linkages in aromatic biopolymers makes conventional enzymes rather inefficient, unless they have a very broad substrate specificity, such as the laccases (extracellular phenol oxidases). All conventional enzymes that act on aromatic polymers are faced with the problem that their substrates are either insoluble or, in the case of recalcitrant organic matter, strongly adsorbed to the inorganic matrix of soils and sediments, and thus are largely inaccessible to the bulky proteins.

The synergy of these factors contributes to the resistance of lignins to microbial attack and to the recalcitrance of organic matter in soils and sediments. Only a small group of specialists, the aerobic lignolytic microorganisms, have developed mechanisms to overcome these problems. They employ specific, extracellular peroxidases, not to break down the polymer directly, but only to generate small, highly reactive mediators, which diffuse into the polyaromatic structures and initiate their chemical disintegration (Stevenson 1994, Haider 1996). Lignin- and manganese peroxidases generate phenolic cation radicals from veratryl alcohol and other aromatic substrates, whereas manganese peroxidases oxidize Mn^{2+} to the highly reactive Mn^{3+} in the presence of organic chelators (Reddy and D'Souza 1994). In both cases, the resulting strong oxidants initiate radical chain reactions which cause either hydrolysis or carbon-carbon bond cleavages within the polymer and eventually lead to the formation of low-molecular-weight products. Due to the chemical nature of the process and the mechanisms involved, it has been aptly termed 'enzymatic combustion'.

Lignin- and manganese peroxidases occur mainly among fungi. There are several reports of lignin peroxidases also among actinomycetes, and a lignin peroxidase from *Streptomyces viridosporus* has been characterized (Ramachandra et al. 1988). Evidence for lignin degradation among other aerobic bacteria is only circumstantial; their role seems to be more in the complete mineralization of fungal degradation intermediates (Vicuña et al. 1993).

Among anaerobic bacteria, no extracellular system is known to generate highly oxidizing reactants. This may explain why the anaerobic microbial breakdown of non-hydrolyzable lignin polymers, if it exists at all, is considered to be an extremely slow process (Colberg 1988). An anaerobic degradation of oligolignols, however, is at least principally possible, since it has been shown that dimeric lignin model compounds with arylglycerol- β -aryl ether linkage or diarylethan-type dimers with acyloin

linkage are taken up and cleaved into monoaromatic products by aerobic bacteria in reaction sequences that do not involve oxygenases (Vicuña et al. 1993).

In this context, the degradation of aromatic biopolymers in the intestinal tracts of wood-, litter- or humus-feeding soil arthropods deserves brief consideration. The guts of these animals harbor a dense and highly active microbiota, and are generally considered to be anaerobic. There are several, albeit controversial reports of lignin degradation by wood-feeding termites. While none of them provide unequivocal proof for a breakdown of non-hydrolyzable core lignin (see review by (Breznak and Brune 1994)), they certainly document an extensive mineralization of soluble or hydrolyzable monoaromatic compounds in the intestinal tract. It has been shown recently that the mineralization of monomeric phenylpropanoids in termite guts is an aerobic process, mediated by the significant influx of oxygen via the gut epithelium (Brune et al. 1995, Brune 1998). Nevertheless, the activity of aerobic microbial populations in animal guts and also the drastic pH regimen encountered in the intestinal tracts of soil- and humus-feeding insects (pH 12 in the anterior hindgut of soil-feeding termites) may provide new insights into the existing mechanisms for a breakdown of lignins and recalcitrant soil organic matter (Brune and Kühl 1996).

Outlook

While aerobic degradation of monoaromatic compounds is reasonably well understood, anaerobic degradation pathways are visible only in their outlines, and more investigations are needed. Besides the biochemical characterization of the degradation pathways and their genetic regulation, also the relative importance of the individual pathways in nature needs to be established.

Very little is known about the microbial degradation of aromatic polymers in soils and sediments. Under oxic conditions, the degradation mechanism for humic substances seems to be similar to that of lignin depolymerization (enzymatic combustion), albeit there is little experimental evidence for this hypothesis. To date, there is no conclusive evidence for an anaerobic degradation of lignin or humic compounds.

The impact of soil macroinvertebrates and their dense gut microbiota on humus transformations deserves closer attention. Besides the role of the gut microbiota in soil- or humus-feeding species, also the effects of physico-chemical gut conditions, especially in the extremely alkaline gut regions, need to be studied.

References

- BIEGERT, T., FUCHS, G., HEIDER, J. (1996): Evidence that anaerobic oxidation of toluene in the denitrifying bacterium *Thauera aromatica* is initiated by formation of benzylsuccinate from toluene and fumarate. *Eur. J. Biochem.* 238, 661–668.
- BOLL, M., FUCHS, G. (1995): Benzoyl-coenzyme A reductase (dearomatizing), a key enzyme of anaerobic aromatic metabolism. ATP dependence of the reaction, purification and some properties of the enzyme from *Thauera aromatica* strain K172. *Eur. J. Biochem.* 234, 921–933.
- BOLL, M., FUCHS, G. (1998): Identification and characterization of the natural electron donor ferredoxin and of FAD as a possible prosthetic group of benzoyl-CoA reductase (dearomatizing), a key enzyme of anaerobic aromatic metabolism. *Eur. J. Biochem.* 251, 946–954.
- BRACKMANN, R., FUCHS, G. (1993): Enzymes of anaerobic metabolism of phenolic compounds. 4-Hydroxybenzoyl-CoA reductase (dehydroxylating) from a denitrifying *Pseudomonas* species. *Eur. J. Biochem.* 213, 563–571.

- BRAUMAN, A., MÜLLER, J.A., GARCIA, J.-L., BRUNE, A., SCHINK, B. (1998): Fermentative degradation of 3-hydroxybenzoate in pure culture by a novel strictly anaerobic bacterium, *Sporotomaculum hydroxybenzoicum* gen. nov., sp. nov.. Int. J. Syst. Bacteriol. 48, 215-221.
- BREZNAK, J.A., BRUNE, A. (1994): Role of microorganisms in the digestion of lignocellulose by termites. Annu. Rev. Entomol. 39, 453-487.
- BRUNE, A. (1998): Termite guts: the world's smallest bioreactors. Trends Biotechnol. 16, 16-21.
- BRUNE, A., KÜHL, M. (1996): pH profiles of the extremely alkaline hindguts of soil-feeding termites (Isoptera: Termitidae) determined with microelectrodes. J. Insect Physiol. 42, 1121-1127
- BRUNE, A., SCHINK, B. (1992): Phloroglucinol pathway in the strictly anaerobic *Pelobacter acidigallici*: fermentation of trihydroxybenzenes to acetate via triacetic acid. Arch. Microbiol. 157, 417-424.
- BRUNE, A., MIAMBI, E., BREZNAK, J.A. (1995): Roles of oxygen and the intestinal microflora in the metabolism of lignin-derived phenylpropanoids and other monoaromatic compounds by termites. Appl. Environ. Microbiol. 61, 2688-2695.
- BRUNE, A., SCHNELL, S., SCHINK, B. (1992): Sequential transhydroxylations converting hydroxyhydroquinone to phloroglucinol in the strictly anaerobic, fermenting bacterium *Pelobacter massiliensis*. Appl. Environ. Microbiol. 58, 1861-1868.
- COLBERG, P.J. (1988): Anaerobic microbial degradation of cellulose, lignin, oligolignols, and monoaromatic lignin derivatives. In: Biology of Anaerobic Microorganisms (Zehnder, A.J.B., Ed.), pp. 333-372. John Wiley & Sons, New York.
- DAGLEY, S. (1986): Biochemistry of aromatic hydrocarbon degradation in pseudomonads. In: The Bacteria, Vol. 10: The Biology of *Pseudomonas* (Sokatch, J.R., and Ornston, L.N., Eds.), pp. 527-555. Academic Press, Orlando.
- GALLUS, C., SCHINK, B. (1998): Anaerobic degradation of α -resorcyate by *Thauera aromatica* strain AR-1 proceeds via oxidation and decarboxylation to hydroxyhydroquinone. Arch. Microbiol. 169, 333-338.
- GIBSON, D.T., SUBRAMANIAN, V. (1984): Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. In: Microbial Degradation of Organic Compounds (Gibson, D.T., Ed.), pp. 181-252. Marcel Dekker, New York.
- GORNY, N., SCHINK, B. (1994a): Anaerobic degradation of catechol by *Desulfobacterium* sp. strain Cat2 proceeds via carboxylation to protocatechuate. Appl. Environ. Microbiol. 60, 3396-3400.
- GORNY, N., SCHINK, B. (1994b): Hydroquinone degradation via reductive dehydroxylation of gentisyl-CoA by a strictly anaerobic, fermenting bacterium. Arch. Microbiol. 161, 25-32.
- HAIDER, K. (1996): Biochemie des Bodens. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- HARAYAMA, S. (1997): Polycyclic aromatic hydrocarbon bioremediation design. Curr. Opin. Biotechnol. 8, 268-273.
- HARAYAMA, S., TIMMIS, K.N. (1989): Catabolism of aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas*. In: Genetics of Bacterial Diversity (Hopwood, D.A., and Chater, K.F., Eds.), pp. 151-174. Academic Press, London.
- HARWOOD, C.S., GIBSON, J. (1997): Shedding light on anaerobic benzene ring degradation: a process unique to prokaryotes? J. Bacteriol. 179, 301-309.
- HARWOOD, C.S., PARALES, R.E. (1996): The beta-ketoadipate pathway and the biology of self-identity. Annu. Rev. Microbiol. 50, 553-590.

- HEIDER, J., FUCHS, G. (1997): Anaerobic metabolism of aromatic compounds. *Eur. J. Biochem.* 243, 577–596.
- HOLLIGER, C., SCHRAA, G. (1994): Physiological meaning and potential for application of reductive dechlorination by anaerobic bacteria. *FEMS Microbiol. Rev.* 15, 297–305.
- HOLLIGER, C., ZEHNDER, A.J. (1996): Anaerobic biodegradation of hydrocarbons. *Curr. Opin. Biotechnol.* 7, 326–330.
- HOPPER, D.J. (1978): Incorporation of [¹⁸O] water in the formation of *p*-hydrobenzyl alcohol by the *p*-cresol methylhydroxylase from *Pseudomonas putida*. *Biochem. J.* 175, 345–347.
- HOPPER, D.J., BOSSERT, I.D., RHODES-ROBERTS, M.E. (1991): *p*-Cresol methylhydroxylase from a denitrifying bacterium involved in anaerobic degradation of *p*-cresol. *J. Bacteriol.* 173, 1298–1301.
- KLUGE, C., TSCHECH, A., FUCHS, G. (1990): Anaerobic metabolism of resorcylic acids (*m*-dihydroxybenzoic acids) and resorcinol (1,3-benzenediol) in a fermenting and in a denitrifying bacterium. *Arch. Microbiol.* 155, 68–74.
- KOCH, J., FUCHS, G. (1992): Enzymatic reduction of benzoyl-CoA to alicyclic compounds; a key reaction in anaerobic aromatic metabolism. *Eur. J. Biochem.* 205, 195–202.
- KREFT, J.U., SCHINK, B. (1994): *O*-demethylation by the homoacetogenic anaerobe *Holophaga foetida* studied by a new photometric methylation assay using electrochemically produced cob(I)alamin. *Eur. J. Biochem.* 226, 945–951.
- LACK, A., TOMMASI, I., ARESTA, M., FUCHS, G. (1994): Catalytic properties of phenol carboxylase. *Eur. J. Biochem.* 197, 473–479.
- MOHAMED, M.E., SEYFRIED, B., TSCHECH, A., FUCHS, G. (1993): Anaerobic oxidation of phenylacetate and 4-hydroxyphenylacetate to benzoyl-coenzyme A and CO₂ in denitrifying *Pseudomonas* sp. Evidence for an alpha-oxidation mechanism. *Arch. Microbiol.* 159, 563–573.
- RABUS, R., NORDHAUS, R., LUDWIG, W., WIDDEL, F. (1993): Complete oxidation of toluene under strictly anoxic conditions by a new sulfate-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 1444–1451.
- RAMACHANDRA, M., CRAWFORD, D.L., HERTEL, G. (1988) Characterization of an extracellular lignin peroxidase of the lignocellulolytic actinomycete *Streptomyces viridosporus*. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 3057–3063
- REDDY, C.A. AND D'SOUZA, T.M. (1994): Physiology and molecular biology of the lignin peroxidases of *Phanerochaete chrysosporium*. *FEMS Microbiol. Rev.* 13, 137–152.
- REICHENBECHER, W., SCHINK, B. (1997): *Desulfovibrio inopinatus*, sp. nov., a new sulfate-reducing bacterium that degrades hydroxyhydroquinone (1,2,4-trihydroxybenzene). *Arch. Microbiol.* 168, 338–344.
- REICHENBECHER, W., BRUNE, A., SCHINK, B. (1994): Transhydroxylase of *Pelobacter acidigallici*: a molybdoenzyme catalyzing the conversion of pyrogallol to phloroglucinol. *Biochim. Biophys. Acta* 1204, 217–224.
- SCHINK, B. (1997): Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61, 262–280.
- SCHINK, B., BRUNE, A., SCHNELL, S. (1992): Anaerobic degradation of aromatic compounds. In: *Microbial Degradation of Natural Products* (Winkelmann, G., Ed.), pp. 219–242. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York.

- SCHNEIDER, S., MOHAMED, M.E., FUCHS, G. (1997): Anaerobic metabolism of L-phenylalanine via benzoyl-CoA in the denitrifying bacterium *Thauera aromatica*. Arch. Microbiol. 168, 310-320.
- SCHNELL, S., SCHINK, B. (1991): Anaerobic aniline degradation via reductive deamination of 4-aminobenzoyl-CoA in *Desulfobacterium anilini*. Arch. Microbiol. 155, 183-190.
- SEXSTONE, A.J., REVSBECH, N.P., PARKIN, T.B., TIEDJE, J.M. (1985): Direct measurement of oxygen profiles and denitrification rate in soil aggregates. Soil Sci. Soc. Am. J. 49, 645-651.
- STEVENSON, F.J. (1994): Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. 2nd edn. John Wiley & Sons, New York.
- THAUER, R.K., JUNGERMANN, K., DECKER, K. (1977): Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. Bacteriol. Rev. 41, 100-180.
- VICUÑA, R., GONZÁLEZ, B., SEELENFREUND, D., RÜTTIMANN, C., SALAS, L. (1993): Ability of natural bacterial isolates to metabolize high and low-molecular-weight lignin-derived molecules. J. Biotechnol. 30, 9-13.

Organic-matter quality and C/N ratio as controlling factors of RSOM turnover

von

BERG,B.

Summary

The decomposition rate of fresh plant litter may decrease from ca 0.1% day⁻¹ in fresh litter to 0.00001 day⁻¹ or lower in more far-decomposed material. This is due to changes in its organic-matter quality as the recalcitrant chemical components become enriched in the material. The decrease in decomposability (substrate quality) is complex, involving both direct chemical changes in the substrate itself and the succession in microorganisms able to compete for the substrate with a given chemical composition. The concept 'substrate quality' varies among litter species, though.

In newly shed litter when e.g. celluloses are decomposed, there may be a lack of macronutrients, such as N, P and S and the rate may be positively related to e.g. the concentration of N. With the disappearance of celluloses, the concentration increases of the more recalcitrant compound lignin and the effects of N concentration on decomposition rates change completely. The degradation rate of lignin determines the decomposition rate of the whole piece of former litter, now in reality soil organic matter (SOM). At this stage high N concentrations will have a rate-retarding effect on lignin degradation and thus on the litter. It appears that this total retarding effect of N may be ascribed to two different mechanisms. First, low-molecular N reacts with lignin remains creating more recalcitrant aromatic compounds, and further low-molecular N may repress the synthesis of lignin-degrading enzymes in white-rot fungi.

The retardation of the decomposition rate may be so strong that the decomposition of the litter can be estimated to reach a limit value for total mass loss. At such a stage the litter would be close to more stabilized soil organic matter (SOM). The so far estimated limit values range from about 45 to 100 % decomposition indicating that between 0 and 55 % should be stabilized or decompose extremely slowly. We found that N concentration had an over-all effect on this limit value in no less than 130 cases investigated, meaning that the higher the N concentration in the newly shed litter (the lower the C/N ratio) the more organic matter was left. The relation could be described by a highly significant and negative linear relation. Other nutrients were correlated too, to the limit value. Thus Mn and Ca had a generally opposite effect to N and high concentrations were correlated to further decomposition in all studies investigated.

The limit-value concept may mean that at higher initial N concentrations the stage with either stabilized SOM

or a very low decomposition rate was reached earlier, viz. at a lower mass loss. Such an effect would mean that there may be a faster humus accumulation in stands with N-rich litter.

Introduction

The late decomposition stages of plant litter have been studied much less than earlier ones, and these humus-near stages deserve further attention. Several studies have reported declining rates with increasing lignin level, e.g. Fogel & Cromack (1977). Berg et al. (1998) even found in a long climatic transect that substrate quality (e.g. high lignin concentration) dominated over the climate effect.

For the late stages, Lousier & Parkinson (1976) and later Coutaux et al. (1998) found decomposition rates of the magnitude 10^{-5} % day⁻¹. In another approach, Howard & Howard (1974) described rates approaching zero. This was later confirmed by Berg & Ekbohm (1991) for a forest with mainly microbial decomposition. The accumulated mass loss thus approaches a limit value for decomposition which can be described by an asymptotic function. In a field study Coutaux et al. (1998) estimated a limit value of 83% under natural conditions and obtained lower limit values (53-76% decomposition) by transplanting litter samples to the laboratory. That experiment suggests that the microbial succession is important for the continuation of the decomposition process.

Berg et al. (1996) and Berg & Johansson (199X) compared limit values for 106 sets of decomposing foliar litter from natural forest systems. With a wide range in chemical composition they found a significant negative relation between limit values and initial litter N concentrations. The levels of the limit values have also been related to initial concentrations of e.g. Mn and Ca (Berg et al. 1996) and lignin (Berg & Johansson 199X). These components can probably regulate the composition of the microbial community, which would be crucial in the decomposition of recalcitrant substances.

Lignin has been suggested to be important in stabilizing litter due to its being a recalcitrant compound. Its concentration increases during litter decomposition. For lignin-degrading white-rot fungi, high concentrations of low-molecular N compounds suppress the synthesis of lignin-degrading enzymes (Keyser et al. 1978; Eriksson et al. 1990). Further, N has repeatedly been reported to react with remains of lignin to form recalcitrant condensation products. Such products would be formed chemically (Nömmik & Vahtras 1982) rather than biologically, and, as such, they may be highly resistant to biological degradation. The higher the concentrations of lignin and N in a litter material the more likely it is that a higher number of such bonds will be formed.

Although limit values have been estimated for a variety of litters by using asymptotic functions, we cannot conclude that such limit values indicate a completely undegradable remaining organic matter. The residual organic matter could very well consist of a moderately stabilized fraction that decomposes very slowly or a fraction that just does not decompose in a given environment. However, results of numerous chronosequence studies support the idea that, in the absence of disturbance, amounts of organic matter continue to increase in soils for centuries or even millennia (Jenny 1980). Carbon-14 dating has indicated that soil organic matter may be between 1000 and 10000 years (e.g. Paul 1984).

The aim of this paper was to relate the influence of the chemical composition of foliar litter from different tree species to the turnover rate of recalcitrant SOM. To this purpose we used mainly literature data.

Discussion

Model for litter decomposition and chemical changes during decomposition

Concentrations of water-soluble substances decreased quickly (the first year) before reaching relatively similar and stable levels in all the incubated litters (cf Berg et al. 1987).

Concentrations of the recalcitrant sulfuric-acid lignin fraction increased as decomposition proceeded, reaching relatively steady levels in the range of 45 to 51 % (cf Berg et al. 1984). These increases showed partially linear relations to accumulated mass loss (Berg et al. 1984:1997). Also concentrations of N and P increased linearly with accumulated mass loss (cf Staaf & Berg 1982). Earlier work has shown that lignin concentrations raised during decomposition of litter hamper litter decomposition rates (e.g. Fogel & Cromack 1977). This decrease in rate may be lignin degradation rate rules the decomposition of remaining litter. The concentration of other compounds such as N also increase (Staaf & Berg 1982). Thus the litter becomes enriched in, among other components lignin and N.

We may thus see a first phase in which levels of macronutrients will have a rate-regulating effect and a later phase in which lignin degradation rates rule the decomposition of litter (Fig 1a). Simultaneously the rate decreases and may approach a limit value (cf Fig 1b).

Decomposition rates in late stages

The decomposition rates decrease with increasing lignin concentration

Litter decomposition rates decrease with increasing lignin concentrations (cf Fogel & Cromack 1977). The effect of lignin concentration on litter mass-loss rates can be described as a linear relationship (e.g. Berg & Lundmark 1987) in the later decomposition stages, which for e.g. pine litter may start already at ca 20 % mass loss (Fig 2a).

Berg et al. (1993) investigated decomposition rates of Scots pine needle litter over a 2000-km-long climatic transect ranging from the Arctic Circle in Scandinavia to northern Germany. They found very different patterns for rate-regulating factors in the early stages of decomposition as compared to later stages. The early stage decomposition rates (measured over the 1st year) ranged from about 10.9 % yr⁻¹ close to the Arctic Circle to about 43.7 % yr⁻¹ in northern Germany. The dominant rate-regulating factor was climate (e.g. annual actual evapotranspiration - AET), and none of the substrate-quality factors was significant.

For later stages Berg et al. (1993) observed that the slope and intercept of this negative relationship varied among sites with different climates. Johansson et al. (1995) compared slopes for the significant relationships between lignin concentration and annual mass loss for 11 sites over the full length of the climatic transect. The effect of lignin concentration on litter mass-loss rate thus varied with site and this relative effect was negatively related with AET (cf Fig 3).

The lowest effect of lignin concentration on mass-loss rates was found near the Arctic Circle (at low values for AET) whereas in Northern Germany and on the continent the rate-regulating effect of lignin was higher (Fig 2b). The steepest slopes were thus obtained for the southern sites which were warmer and wetter (higher AET) and, thus, had initially higher mass-loss rate than the more northern sites (cf. Fig. 2b). For the northern sites, the slopes were so shallow that we may see that lignin concentration had very little effect. Thus, whereas the slope for site No 13; Fig 2b) was -0.250, the slope was -0.023 close to the Arctic Circle. The slopes for the sites in south and central Sweden were in between (Fig. 2b). Johansson et al. (1995) even found a highly significant relationship between slope and AET (Fig. 3), with an R² value of 0.539.

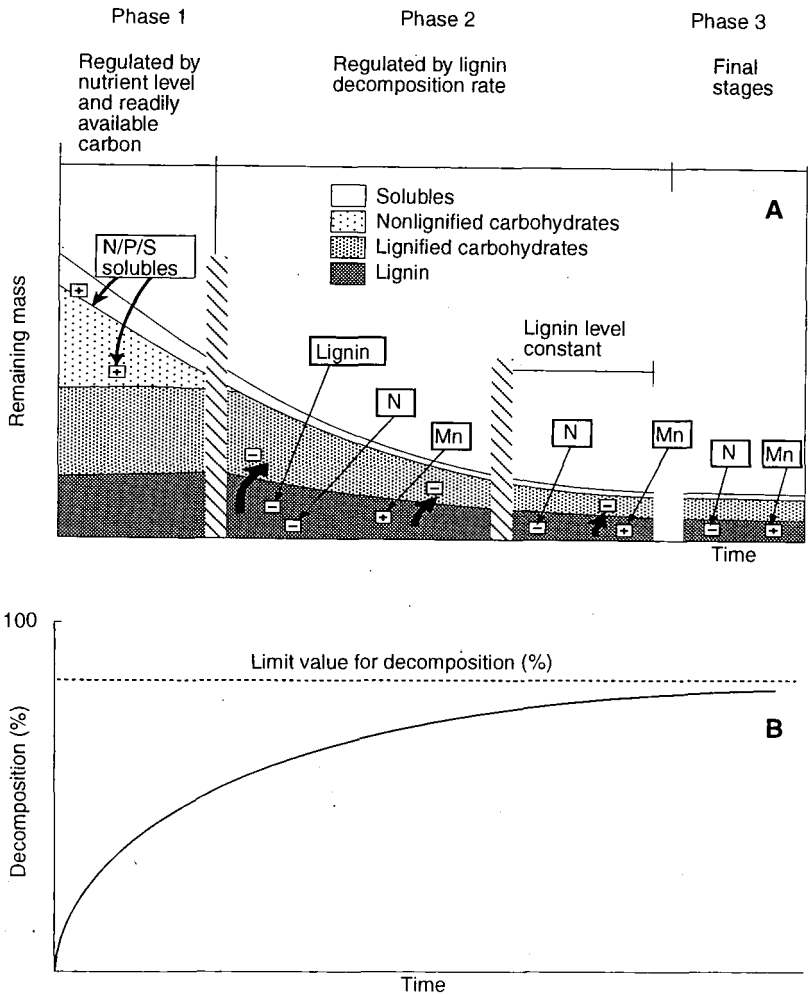


Figure 1. A. Model for chemical changes and rate-regulating factors during decomposition. Modified from Berg & Matzner (1997). B. Asymptotic model for estimating limit values for plant litter decomposition. Limit value indicated by the dashed line. Redrawn from Berg & Ekbohm (1991)

Nitrogen concentration is critical for lignin decomposition

Net increases in the lignin fraction has been reported (Berg & McLaugherty 1988). Such an increase in sulfuric-acid lignin may be due in part to chitin produced by certain ingrown fungal species and to the formation of humic acids

(cf Berg & Theander 1984). However, within a certain range of litter mass loss, there does not appear to be any extensive synthesis of entirely new products. Norden & Berg (1989) did not find any new peaks in the aromatic resonance region when applying high resolution ^{13}C -NMR to needle litter samples in decomposition stages from 0 to 70 % accumulated mass loss.

During late stages in litter with a high N content there was also a clear negative relation between N concentration and lignin mass-loss rate as well as between N concentration and litter mass-loss rate. The lignin mass-loss rate was lowest for N-rich litters and highest for N-poor ones (cf Berg et al. 1982; Berg & Ekbohm 1991), and N may have a rate-retarding influence on the lignin decomposition process. Berg & Ekbohm (1991) found a clearly significant and negative relationship between N concentration and lignin decomposition by fitting a linear model including the N concentration of the litters ($R^2 = 0.677$).

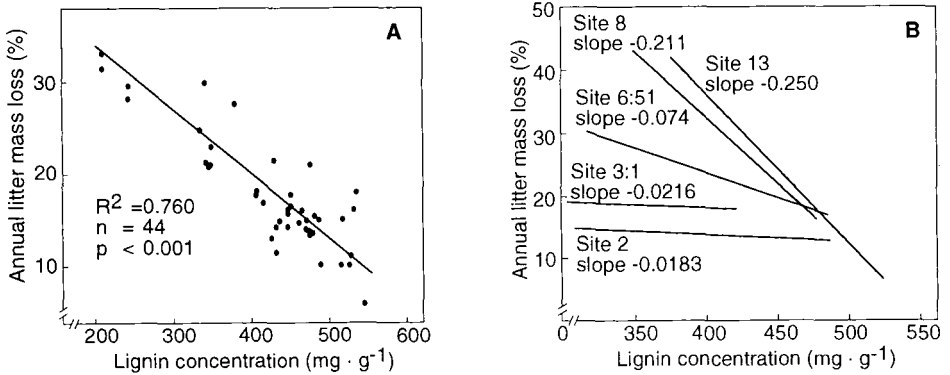


Figure 2. Linear relationships between lignin concentration on decomposing Scots pine needle litter and annual litter mass loss. A. Available data from one site (Jädraås) (recalculated from McClaugherty & Berg (1987)). B. Available data from five climatically different sites (from Berg et al. 1993)

Nitrogen as a rate-determining factor could be supported by a theory including causal relationships based on two phenomena. These also help to explain why mass-loss rates of the sulfuric-acid lignin fraction differed among litters. Keyser et al. (1978) found that low-molecular N compounds repressed the formation of lignolytic enzymes in one fungal species. There now appear to be several species which have this kind of repression (P. Ander, pers. comm.). If this finding thus reflects a more general phenomenon, one could expect that the higher concentrations of N in the leaves of species such as alder (*Alnus*), may suppress lignin degradation to a greater degree than the lower concentrations in brown pine needles. As a further rate-regulating phenomenon, products

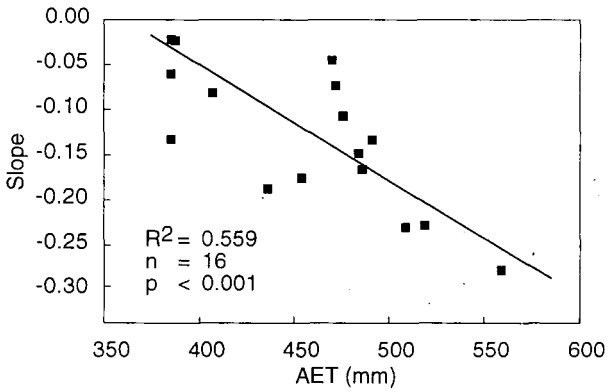


Figure 3. Slopes for the relationships of annual litter mass loss plotted vs the climate index actual evapotranspiration (AET)(cf Fig 2B)(from Johansson et al. 1995).

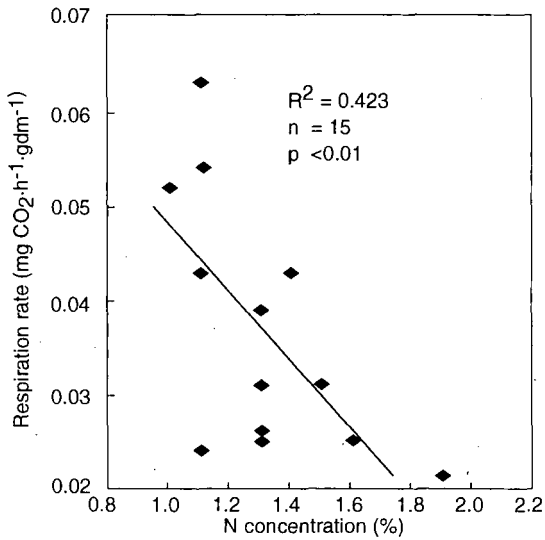


Figure 4. Comparison between N conc. in humus (F and H layers) and CO₂ release rate from the samples incubated under standard conditions (redrawn from a review by Berg & Matzner 1997)

of lignin degradation may react with ammonia or amino acids to form recalcitrant complexes (e.g. Nömmik & Vahtras 1982). The results of laboratory experiments indicate that the concentration of ammonium/ammonia could be rate-limiting for this kind of reaction to proceed (Axelsson & Berg 1988). Combining this information may give us support to why the lignin of the more N-rich litter had lower mass-loss rates. It is reasonable to assume that either one or both of these mechanisms may contribute to decrease the decomposition rate of sulfuric - acid lignin. It may be noted that raised N concentrations both as ammonium and as total N suppress also CO₂ formation from humus (cf review by Berg & Matzner 1997; Fig 4).

To what extent may litter decompose ?

The concept limit values.

When Howard & Howard (1974) and Berg & Ekbohm (1991) described that litter decomposition appeared to come to a halt they estimated limit values (cf Fig 1) that were significantly different among litter species. Their work was based on the assumption that the sum of decomposition processes resulting in litter mass loss should continue to slow down without violent breaks in that pattern.

Limit values versus chemical composition. Berg & Johansson (199X) estimated and collected from the literature in all 106 limit values for decomposing foliar litter. When regressing limit values against concentrations of nutrients and of lignin they found that litter N concentration gave a highly significant and negative relationship ($R^2 = 0.323; n = 106; p < 0.001$) (Fig 5). The possible causal relationships were discussed above. The fact that in this larger data set the N concentration was also significant indicates a general effect of N over a good number of species in the types of ecosystems studied, viz. boreal to temperate forests.

Also Mn gave a highly significant but positive relationship ($R^2 = 0.269; n = 83$). Manganese is essential for the activity of Mn peroxidase, a lignin-degrading enzyme and enhancing its production (Perez & Jeffries 1992). It is also involved in the regulation of other lignolytic enzymes, including laccase (Archibald & Roy 1992) and lignin peroxidase (Perez & Jeffries 1992). There was in the present data set a larger span in Mn and lignin concentrations.

Although the observed effects for the selected groups of litters were largely similar to those observed by Berg et al. (1996) the bigger data set allowed a further analysis. Thus for deciduous litter as a separate group the limit values were related to nutrient levels resulting in that the most significant single relationships were obtained with litter concentrations of Mn and Ca. Manganese was significant at the $p < 0.05$ level ($R^2 = 0.382; n = 13$) and Ca was positively related ($R^2 = 0.455; n = 18; p < 0.01$). Using all data no effect of Ca could be discerned, but Ca was a significant factor for deciduous litter alone. Calcium has been found to support the growth of a white-rot fungal species (*Marasmius*) (Lindeberg 1944), although the effect was pH dependent in his experiments.

For this group of litters the relationship to N was statistically significant ($R^2 = 0.191; p < 0.05$) but weaker than that for Mn and Ca concentrations. Lignin concentration had a weak negative influence, with significance at $p < 0.1$.

There was a good set of data for coniferous litters and the group as such gave a negative relationship between limit values and litter N concentrations ($R^2 = 0.436; n = 86; p < 0.001$) as did Mn ($R^2 = 0.263; n = 74$). Berg & Johansson (199X) found enough studies using exclusively Scots pine litter to allow a special investigation of the factors regulating the limit value for that litter type. They found a highly significant and negative relationship between N concentrations and limit values ($R^2 = 0.466; n = 42; p < 0.001$). A positive relationship was found for Mn.

For Norway spruce needles a highly significant relationship was found between limit values and the concentration of lignin in litter ($R^2 = 0.551; n = 11; p < 0.01$). Also to Ca concentration a relationship was seen.

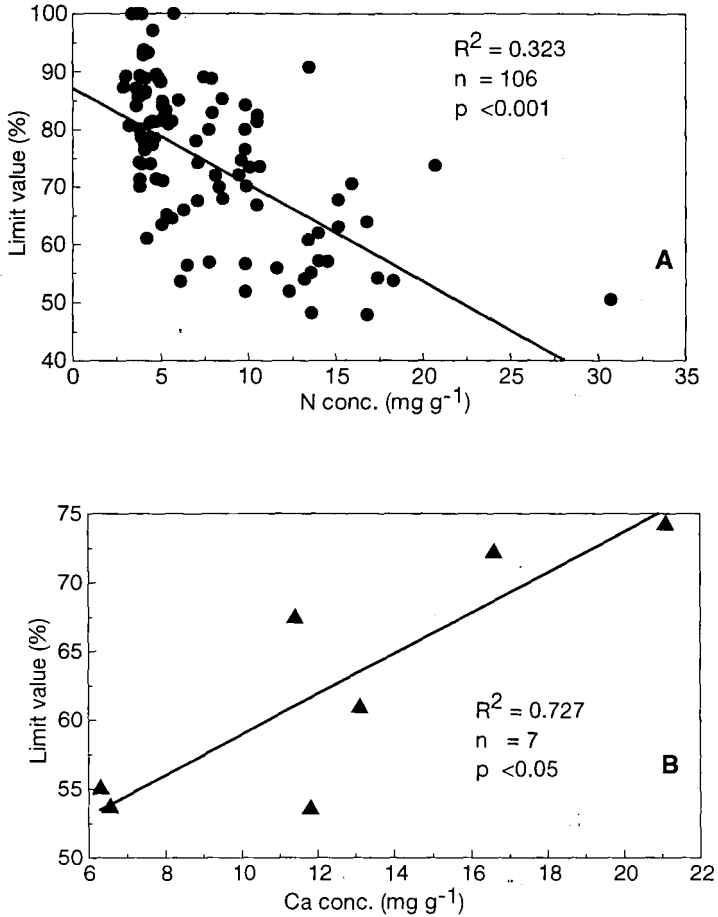


Figure 5. Linear relationship between limit values for decomposition and initial concentrations of nutrients in foliar litter (from Berg & Johansson 199X). A. All available limit values vs. N concentration. B. Available limit values from Norway spruce needle litter vs. litter Ca concentration.

At least three factors could contribute, alone or together, to explaining the limit-value phenomenon: (i) variations in nutrient concentrations may result in concentrations of available nutrients that limit the growth or activity of

microbial decomposers, thereby limiting litter decomposition for reasons such as those discussed above; (ii) certain of the microorganisms required to complete the decomposition process may not be present in a given environment; (iii) for one reason or another, populations of soil animals participating in the mechanical breakdown of litter reach too low a level.

Other influences. Berg & Johansson (199X) found a clear influence of N concentration in the upper humus layer on the level of the limit value ($R^2 = 0.564; n = 46$ and $p < 0.001$), thus giving a direct connection between limit values and the humus. We cannot exclude influences of other nutrients as well. Using ^{15}N , Berg (1988) found that for one of the Scots pine stands, N was actually transported into decomposing litter from the organic matter surface layer. The magnitude of such a transport may depend on the availability of the N in humus which can be indexed by the concentration of total N in the soil organic matter. It would thus lead to a higher availability of N in the surroundings of decomposing litter and the active fungal mycelia, thus exerting a repressive effect. A higher concentration of N in the humus layer would then lead to a higher N level in the freshly shed local litter and thus to a lower limit value. The fact that this relation did not hold for spruce needles as a group still remains to be explained; nevertheless, it deserves to be repeated that for that group, N concentrations in litter had no effect on the limit value. Concentrations of organic N in the topsoil layers (A_{01} and A_0 horizons) were compared (N_{humus}) to the level of the asymptote of local litter. We used all available plots for which data were available on N_{humus} , viz. N in the A_{01} horizon or in the A_0 in those cases where A_{01} and A_{02} could not be separated and obtained a highly significant and negative relation between N_{humus} and the limit value.

When combining N_{humus} and N with Mn, Ca and lignin in a multiple linear regression it was possible to explain about 62 % of the variation in the limit value. A good correlation between the climate index AET and limit values can be explained by clear relationships between AET and initial concentrations of nutrients (Berg et al. 1995) using Scots pine needle litter in a transect stretching from northern Finland to south Poland.

Are there specific rate-regulating factors for a given species?

Berg & Johansson (199X) also showed how different litter types may be grouped according to chemical composition (Fig 6). The two components N and lignin have an overall role in the retardation in litter decomposition (cf Berg & Matzner 1997). When plotting available data on concentrations on N and lignin for foliar litter they found that the litter types actually formed distinct groups. It may be emphasized that the litter species formed these groups in spite of the fact that the sampling was made in large geographical regions e.g. the length of Sweden.

Thus, Scots pine needle litter formed a homogeneous group that did not overlap with the lodgepole pine or Norway spruce groups (Fig 6). In this comparison Scots pine needle litter was characterized as having simultaneously low concentrations of both N and lignin and lodgepole pine litter formed another homogeneous group, with low N and high lignin concentrations. Norway spruce needles formed a group that had higher N and lignin concentrations compared with the two pine species. The birch leaves had lignin concentrations similar to those of the spruce needles except for a generally higher N concentration. The leaves of common beech formed an extreme group, with very high concentrations of both N and lignin. The grouping patterns thus discerned for data collected over a larger region were similar to those obtained for a few nearby stands.

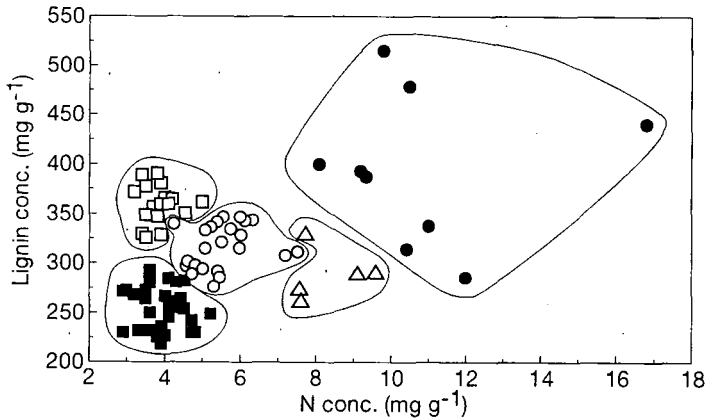


Figure 6. Concentrations of lignin and N in newly shed foliar litter of Scots pine (■), lodgepole pine (□), Norway spruce (○), white birch (△) and common beech (●). A. All available data. B. Scots pine, lodgepole pine and Norway spruce collected at nearby stands (redrawn from Berg & Johansson 199X).

We used the data of Berg & Johansson (199X) and based on species we combined groups of average limit values and N concentration. The average limit values were related to the average N concentrations and a highly significant relation was found ($R^2 = 0.761; n = 8; p < 0.01$) (Fig 6). Further, the average limit values differed significantly in most cases as did the average N concentrations.

If the hypothesis presented above holds also in nature it would be possible to distinguish differences in humus buildup among tree species, provided that suitable test systems are found.

References

- Archibald F & Roy B 1992 Production of manganic chelates by laccase from the lignin-degrading fungus *Trametes (Coriolus) versicolor*. *Appl. and Environm. Microbiol.* 58;1496-1499.
- Axelsson G & Berg B 1988 Fixation of ammonia (¹⁵N) to Scots pine needle litter in different stages of decomposition. *Scand. J. For. Res.* 3;273-280.
- Berg B 1988 Dynamics of nitrogen (¹⁵N) in decomposing Scots pine (*Pinus silvestris* L.) needle litter. Long-term decomposition in a Scots pine forest VI. *Can. J. Bot.* 66;1539-1546.
- Berg B & Ekbohm G 1991 Litter mass-loss rates and decomposition patterns in some needle and leaf litter types. Long-term decomposition in a Scots pine forest VII. *Can. J. Bot.* 69;1449-1456.
- Berg B & Johansson M-B 199X A maximum limit for foliar litter decomposition - a synthesis of data from forest systems. *Environm. Rev.* XX:XXX-XXX.
- Berg B & Lundmark JE 1987 Decomposition of needle litter in lodgepole pine and Scots pine monocultures - a comparison. *Scand. J. For. Res.* 2:3-12.

- Berg B & Matzner E 1997 Effect of N deposition on decomposition of plant litter and soil organic matter in forest systems. *Environm. Rev.* 5;1-25.
- Berg B & Theander O 1984 The dynamics of some nitrogen fractions in decomposing Scots pine needles. *Pedobiologia* 27;161- 167.
- Berg B, Johansson MB & Lundmark JE 1996 Uppbyggnad av organiskt material i skogsmark - har gödsling och trädslagsval en inverkan? In: *Markdagen 1996*. B.Berg (Ed). Report from Depts of For. Ecol. and For. Soils. Swed. Univ. Agric. Sci. Report 72:33-44. (In Swedish).
- Berg B, McLaugherty C & Johansson MB 1997 Chemical changes in decomposing plant litter can be systemized with respect to the litter's initial chemical composition. Reports from the Depts of For. Ecol. and For. Soils. Swed. Univ. Agric. Sci. Report 74, 85 pp.
- Berg B, Meentemeyer V & Johansson MB 1998 Litter decomposition in a climatic transect of Norway spruce forests - climate and lignin control of mass-loss rates. *Plant and Soil* XX;XXX-XXX (in press).
- Berg B, Ekbohm G & McLaugherty C 1984 Lignin and holocellulose relations during long-term decomposition of some forest litters. Long-term decomposition in a Scots pine forest IV. *Can. J. Bot.* 62;2540-2550.
- Berg B, Wessen B & Ekbohm G 1982 Nitrogen level and lignin decomposition in Scots pine needle litter. *Oikos* 38;291-296.
- Berg B, McLaugherty C & Johansson M 1993 Litter mass-loss rates in late stages of decomposition at some climatically and nutritionally different pine sites. Long-term decomposition in a Scots pine forest VIII. *Can. J. Bot.* 71:680-692.
- Berg B, Ekbohm G, Johansson MB, McLaugherty C, Rutigliano F & Virzo De Santo A 1996 Maximum decomposition limits of forest litter types - a synthesis. *Can. J. Bot.* 74;659-672.
- Berg B, Calvo de Anta R, Escudero A, Johansson M-B, Laskowski R, Madeira M, McLaugherty C, Meentemeyer V, Reurslag A & Virzo De Santo A 1995 The chemical composition of newly shed needle litter of different pine species and Scots pine in a climatic transect. Long-term decomposition in a Scots pine forest X. *Can. J. Bot.* 73;1423-1435.
- Cole DW, Compton JE, Edmonds RL, Homann PS & Van Miegroet H 1995 Comparison of Carbon Accumulation in Douglas Fir and Red Alder Forests. In: *Carbon forms and functions in Forest Soils*. (Eds) W.W. McFee and J.M.Kelly. Soil Science Society of American Inc. Madison, WI, USA. pp 527-546.
- Couteaux MM, McTiernan K, Berg B, Szuberla D & Dardennes P 1998. Chemical composition and carbon mineralisation potential of Scots pine needles at different stages of decomposition. *Soil Biol. Biochem.* 30:583-595.
- Eriksson KE, Blanchette RA & Ander P 1990 Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components. Springer Series in Wood Science. Springer Verlag, Berlin.
- Fogel R & Cromack K 1977 Effect of habitat and substrate quality on Douglas fir litter decomposition in western Oregon. *Can. J. Bot.* 55;1632-1640.
- Howard PJA & Howard DM 1974 Microbial decomposition of tree and shrub leaf litter. 1. Weight loss and chemical composition of decomposing litter. *Oikos* 25;311-352.

Jenny H 1980 *The Soil Resource. Origin and Behaviour*. Springer Verlag, New York.

Johansson MB, Berg B & Meentemeyer V 1995 Litter mass-loss rates in late stages of decomposition in a climatic transect of pine forests. Long-term decomposition in a Scots pine forest. IX. *Can. J. Bot.* 73:1509-1521.

Keyser P, Kirk TK & Zeikus IG 1978 Ligninolytic enzyme of *Phanerochaete chrysosporium*: synthesized in the absence of lignin in response to nitrogen starvation. *J. Bacteriol.* 135: 790- 797.

Lindeberg G 1944 Ueber die Physiologie ligninabbauender Bodenhyphenmyzeten. *Symb. Bot. Upsal.* VIII:2, 183 pp

Lousier JD & Parkinson D 1976 Litter decomposition in a cool temperate deciduous forest. *Can. J. Bot.* 54; 419-436.

McClagherty C & Berg B 1987 Cellulose, lignin and nitrogen levels as rate regulating factors in late stages of forest litter decomposition. *Pedobiologia.* 30:101-112.

Nömmik H & Vahtras K 1982 Retention and fixation of ammonium and ammonia in soils. *In* Nitrogen in agricultural soils. Ed. F.J. Stevenson. Agronomy monographs, No. 22. Agronomy Society of America. Madison, WI. pp 123-171.

Paul E 1984 Dynamics of organic matter in soils. *Plant and Soil* 76;75-285.

Perez J & Jeffries TW 1992 Roles of manganese and organic acid chelators in regulating lignin degradation and biosynthesis of peroxidases by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environm. Microbiol.* 58;2402-2409.

Staaf H & Berg B 1982 Accumulation and release of plant nutrients in decomposing Scots pine needle litter. Long-term decomposition in a Scots pine forest II. *Can.J.Bot.* 60:1561-1568.

Abstract

The decomposition rate of fresh plant litter may decrease from ca 0.1% day⁻¹ in fresh litter to 0.00001 day⁻¹ or lower in more far-decomposed material. This is due to changes in its organic-matter quality as the recalcitrant chemical components become enriched in the material. The decrease in decomposability (substrate quality) is complex, involving both direct chemical changes in the substrate itself and the succession in microorganisms able to compete for the substrate with a given chemical composition. The concept 'substrate quality' varies among litter species, though.

In newly shed litter when e.g. celluloses are decomposed, there may be a lack of macronutrients, such as N, P and S and the rate may be positively related to e.g. the concentration of N. With the disappearance of celluloses, the concentration increases of the more recalcitrant compound lignin and the effects of N concentration on decomposition rates change completely. The degradation rate of lignin determines the decomposition rate of the whole piece of former litter, now in reality soil organic matter (SOM). At this stage high N concentrations will have a rate-retarding effect on lignin degradation and thus on the litter. It appears that this total retarding effect of N may be ascribed to two different mechanisms. First, low-molecular N reacts with lignin remains creating more recalcitrant aromatic compounds, and further low-molecular N may repress the synthesis of lignin-degrading enzymes in white-rot fungi.

The retardation of the decomposition rate may be so strong that the decomposition of the litter can be estimated to reach a limit value for total mass loss. At such a stage the litter would be close to more stabilized soil organic matter (SOM). The so far estimated limit values range from about 45 to 100 % decomposition indicating that between 0 and 55 % should be stabilized or decompose extremely slowly. We found that N concentration had an over-all effect on this limit value in no less than 130 cases investigated, meaning that the higher the N concentration in the newly shed litter (the lower the C/N ratio) the more organic matter was left. The relation could be described by a highly significant and negative linear relation. Other nutrients were correlated too, to the limit value. Thus Mn and Ca had a generally opposite effect to N and high concentrations were correlated to further decomposition in all studies investigated.

The limit-value concept may mean that at higher initial N concentrations the stage with either stabilized SOM



Sustainable land use - long-term RSOM behaviour as observed in long-term field experiments

von

KÖRSCHENS, M.

Abstract

The problem of sustainable land use mainly concerns the question of the optimal SOM content in the soil. Despite intensive „humus research“ in the last few decades the question on the optimal SOM content is still unsettled.

To solve these open questions mainly two directions were pursued in the past. On the one hand intensive humus research (humus chemistry) was practiced to elucidate the chemical structures of SOM by developing fractionation methods. On the other hand empirical approaches were followed to quantify SOM by evaluating field and model experiments as well as by the simulation of different compartments of SOM.

The analysis and evaluation of the results of many national and international long-term field experiments leads to the following conclusions:

1. In order to quantify the optimum C_{org} content only the mineralizable carbon or nitrogen can be used.
2. As a criterion for the inert C or N content a plot is used which has stayed unfertilized over decades.
3. The difference of C_{org} between the nil plot and the variant with the highest organic or mineral fertilization was 0.33 % in the average of 24 experiments with differences ranging from 0.14 to 0.66 % C_{org} .
4. From these results it can be concluded that on Central European conditions, the optimum content of mineralizable C is between 0.2 and 0.6 % and that of N between 0.02 and 0.06 %.
5. Hot water extractable C (C_{hwc}) has proved to be an appropriate criterion for the calculation of the decomposable C and thus for the N release from soil.
6. Exceeding the optimum values significantly does not result in any yield advantages and leads to unfavourable C balances, an insufficient use of the CO_2 reduction potential as well as increasing N losses.
7. The idea of arable soil being used as a C sink by C accumulation is practically irrelevant.

1. Introduction

Sustainable land use requires the maintenance and improvement of soil fertility as well as avoiding environmental pollution. This problem mainly concerns the question of the optimal SOM content.

Despite intensive humus research in the last few decades this question is still not settled. In most investigations the total carbon content is taken into account, which may lead to incorrect conclusions, because the mineralizable part of carbon is important as well. This portion can, for example, amount in a sandy soil roughly 50 %, and in a loamy soil only 25 % of the total carbon content. To solve this question, long-term experiments are necessary which, whenever possible, have reached a steady state.

The definition and determination of soil organic matter (SOM) is still not clear as well (compare Körschens et al. 1997). According to Müller (1980) SOM is defined as 'the living and dead organic matter, which is integrated in soil, where the first represents the edaphone (autochthonous microorganisms) and the latter the humus'.

A direct analytical characterisation of SOM is practically not possible, with exception of clay- and carbonate-free soils (Kuntze et al., 1988). It is common to calculate SOM from the analyzed content of organic carbon by multiplication with the factor 1.724 (Kononova, 1958) and 2 respectively (Blume, 1990). According to Kuntze et al. (1988), Rasmussen and Collins (1991), Riek (1995) the conversion factor lies between 1.4 and 3.3. Because of this uncertainty it is more precise to work with the directly analyzed content of C_{org} . The carbon and nitrogen cycles in the soil/plant system are also not fully elucidated and quantified. They, however, are of particular and crucial importance, because:

- both elements are essential for soil functions, but the ranges of favourable and harmful effects are very narrow
- both cycles depend strongly on external influences and are, therefore, difficult to control,
- they are subject to a strong site and especially weather dependent variability impeding their quantification.
- the diversity and stability of their chemical structures are insufficiently known.

To solve these open questions mainly two directions were pursued in the past. On the one hand intensive humus research (humus chemistry) was practiced to elucidate the chemical structures of SOM by developing fractionation methods (Tjurin, 1951, Kononova, 1958, Kögel-Knabner and Guggenberger, 1995). On the other hand empirical approaches were followed to quantify SOM by evaluating field and model experiments as well as by the simulation of different compartments of SOM. On this basis threshold values were derived (Heinonen, 1974; Franko, 1997; Körschens et al., 1986). Between the results of both approaches there is still a big distance.

Up to now the evaluation of field experimental data does not offer sufficient clarity in the cause effect relations. Nevertheless the results allow to derive useful conclusions for a sustainable soil management. In the following we will use long-term experimental data to contribute to the solution of these pending questions.

Results about

- the dynamics of carbon and nitrogen in soil
 - the influence of SOM on crop yield
 - the interactions between soil and adjacent ecosystems (water, atmosphere)
 - the C and N output on basis of balances
- will be presented.

2. Material and Methods

Investigations to the subject of this paper require long-term experiments with a correspondingly intensive data collection over many years, better decades. In particular the parameters 'organic carbon' and 'nitrogen' in soil, but also crop yield show high spatial and temporal variability. Significant results can, consequently, only be achieved with an appropriate number of replications in space and time.

The majority of investigations presented in this paper were done at the site Bad Lauchstädt. It is a Loess Tschernozem (Haplic Chernozem) with 21 % clay, 110 m above sea level, 484 mm annual precipitation (average 1896-1995) and 8.7 °C mean annual temperature (average 1896-1995).

The 'Static Fertilization Experiment Bad Lauchstädt', initiated in 1902, represents the most important data basis.

From 1902 to 1977 differences in the C_{org} content had been observed amounting to 0.66 %, the flow equilibrium had been reached on all treatments (Fig. 1).

This considerable differentiation was used to build a three-factor experiment with the test factors:

- organic fertilization (2 levels: „nil“ and „30 t/hectare FYM every 2nd year)
- C_{org} content (6 levels: 1.6 to 2.3 %)
- mineral N fertilization (5 levels: 0; 42.5; 85; 127.5; 170 kg N/hectare annually in the average of the crops: sugar beet, spring barley, potato, winter wheat).

Additional one model experiment was included.

The soil is tested annually on all plots. C_{org} is determined by means of dry combustion according to STRÖHLEIN, N is determined according to KJELDAHL.

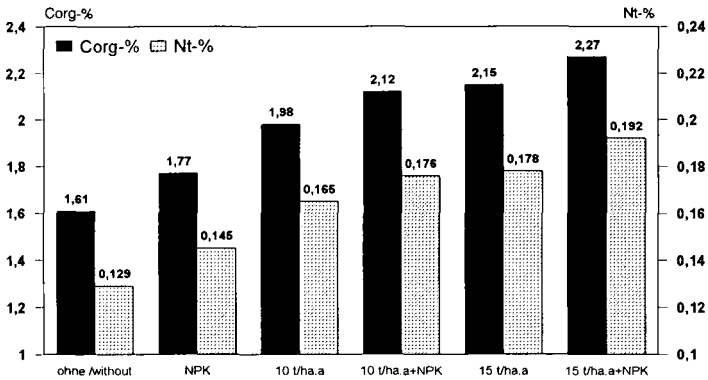


Fig. 1 : Organic carbon and nitrogen content in the main treatments of the Static Fertilization Experiment Bad Lauchstädt -average of main serie and all crops 1989 - 1992

3. Results and Discussion

3.1 The differentiation of the soil organic matter (SOM) according to its ability of mineralization

The SOM is closely correlated with almost all physical, chemical and biological soil properties. There is very little room for potential and at the same time useful changes since only the mineralizable carbon content can be taken into consideration. For mineral soil under the usual management conditions this content is between 0.2 and 0.6 % C (Körschens, 1997) which has been derived from numerous long-term field experiments as the difference between the long-term non fertilized and the highest organic and minerally fertilized variant, respectively. Thus, the difference between the soils which are very well provided with organic substance and those which are very poorly provided is only up to 0.6 %. This differentiation is independent of the total carbon content, which consists of the mineralizable and the quasi inert part, i.e. in the sense of not being involved in decomposition processes. (The term „inert“ carbon is used in the following for that part of carbon, which remains in soil over many decades even under bare fallow and without any fertilization). The latter is hardly contributing to the mineralization processes and is dependent on the local conditions, first of all on the soil texture, but also on the moisture content and the temperature. The inert C content (C_i) of a black earth with 21 % clay in the Central German arid region, for example, is about 1.5 %.

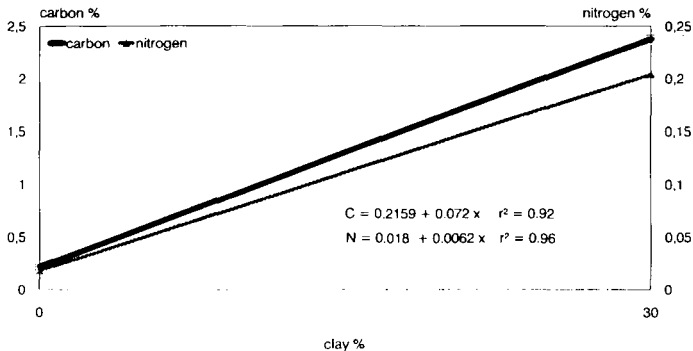


Fig. 2: Relations between clay-, carbon and nitrogen content (linear regression) in Nil plots of different long-term trials

Fig. 2. shows the linear regression between the clay content and the C_{org} content or the N_i content of the nil plots of 13 European long-term field experiments, Fig. 3 the linear regression between the clay content and the inert carbon and the decomposable carbon of 21 selected long-term experiments. The C_{org} content of the nil plots is regarded as a criterion for the inert C content.

Under field conditions this cannot be further reduced even under extreme conditions i. e. bare fallow. For agricultural use the optimum C content of this Tschernozem is at approx. 2 %. Under the conditions of the light sandy soils of Brandenburg, near Berlin, with only 3 % of clay, the inert C content at otherwise equal conditions is about 0.3 %; a total content of between 0.7 and 0.8 % has to be regarded as the optimum and can practically not be surpassed with justifiable amounts of organic fertilizer. This means, black earth with a C content of 1.5 % can be considered as totally impoverished, whereas sandy soil with 0.8 % will be considered as very well supplied. The result of this is, that without the knowledge of the local conditions, especially of the soil texture, the total content of carbon does not allow any assessment of the soil's state of supply.

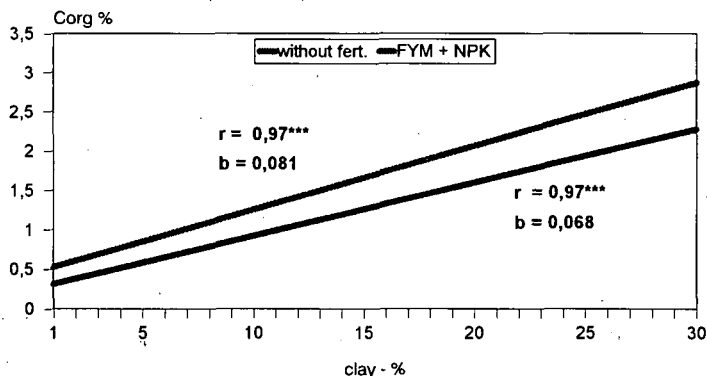


Fig. 3: Linear regression between C_{org} content of nil plots (as a criterion for inert C), the plots with FYM+NPK and the clay content in 21 long-term field experiments

Fig. 4 shows the carbon contents of the unfertilized variant and of the manure + NPK fertilized variant of some selected experiments. It becomes evident that the differences between the locations are caused by the inert C portions strongly differentiated in dependence on the clay content.

The C_{min} content also increases with clay content. Differences are considerably smaller and dependent on the amount of farmyard manure and mineral fertilizer added. The mineralization intensity declines with increasing clay content. The humification on soils rich in clay is thus approximately twice as high as on sandy soils.

Using an average of 24 long-term field experiments (Körschens, 1997) the difference between the control (zero input) and the treatment with the highest organic and mineral fertilization (applying justifiable amounts of fertilizer) was only 0.33 % (range 0.14 - 0.66 %).

The N contents of the long-term field experiments show similar relationships (Fig. 5).

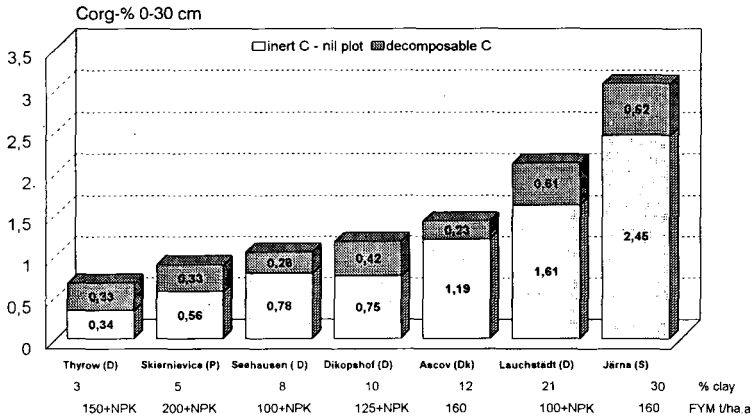


Fig. 4: Content of inert carbon (nil plot) and decomposable C (difference between "nil" and highest fertilization) in selected long-term experiments

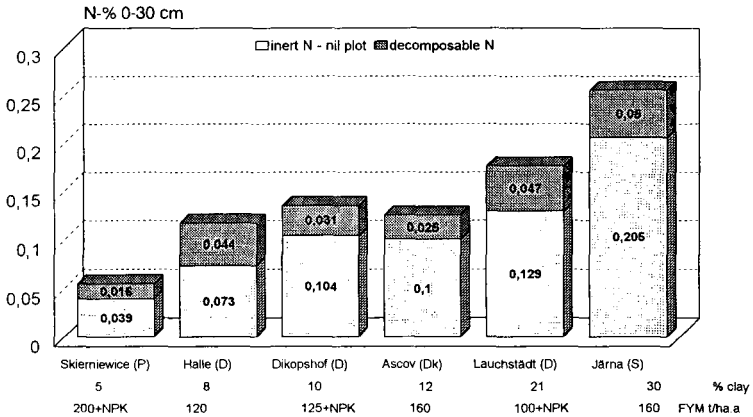


Fig. 5: Content of inert N (nil plot) and decomposable N (difference between "nil" and highest fertilization) in selected long-term experiments

3.2 N release

The N release from the soil pool is mainly determined by the soils state of supply with SOM and the mineralization conditions. This is illustrated by Fig. 6 and 7. Fig. 6 shows the N uptake of the treatment of the Static Fertilization Experiment Bad Lauchstädt, which has remained unfertilized since 1902 and has a C_{org} content of approx. 1.6 %. On average, 52 kg N/hectare are taken up annually. Since the soil has reached equilibrium, this N uptake has to be considered as input from the atmosphere. This amount corresponds exactly to direct measurements of the atmospheric N input at this location (Mehlert, 1996, Russow et al., 1995).

Fig. 7 shows the N uptake of an unfertilized treatment within a 14 year field experiment started in 1984. On average, 167 kg N/hectare are taken up annually. This amount corresponds approximately to the uptake at normal yield level. The long-term results of the Static Fertilization Experiment as well as the experience gathered at this location during the last decades show, that 2.0 to 2.1 % C_{org} in the soil, 0.5 % of which is mineralizable, can be regarded as the optimum on this location. For a crop rotation of sugar beet, spring barley, potato and winter wheat this optimum will be reached by applying 10 t of FYM annually + mineral fertilization. The results of different long-term experiments, especially the extended part of the Static Experiment has clearly shown, that the maximum yield will be reached at 2.0 % C_{org} in combination with optimal mineral fertilization.

Higher applications and the resulting higher C contents in the soil inevitably lead to harmful N losses and unfavourable C balances (Körschens, 1997).

An annual application rate of 10 t of FYM per hectare has also been reported as the optimum for the location of Thyrow by Lettau and Ellmer (1997).

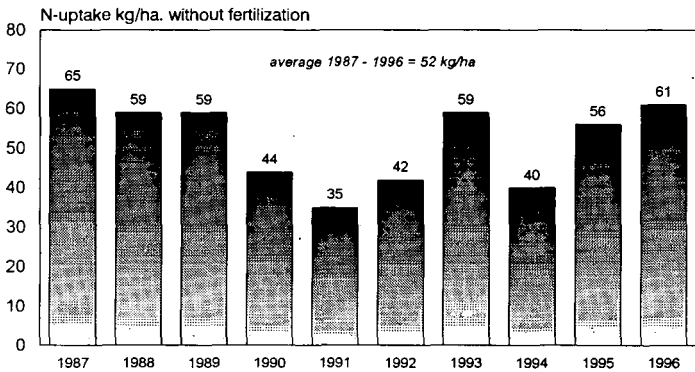


Fig. 6: N uptake without fertilization in the nil plot in the Static Experiment Bad Lauchstädt

N release depends on the soil's content of mineralizable C (C_m) and the intensity of mineralization, which is 1 ½ - 2 times higher on sandy soils than on loamy soils. Thus, at the same amount of fertilization, sandy soils have a lower C_m content and, because of their lower clay content, also less C_i .

A "normally" provided soil mineralizes approx. 80 kg of N/hectare on the average of the years. Additionally, an annual N input from the atmosphere of approx. 50 kg/hectare has to be calculated.

Dependent on the weather conditions of the year, the soil's content of mineralizable organic matter and the kind of crop cultivated, the annually released N can differ very much under otherwise equal conditions.

Fig. 8 shows the N uptake (without fertilization) in the course of 18 years dependent on the C_{org} content. The average difference in the uptake between both C levels amounts to 40 kg/hectare annually. It is clearly recognizable that there is a decrease in the differences in the N uptake between the two C levels with ongoing impoverishment of the high C level. During the first two rotations (1978 to 1985) the difference amounts to 54 kg/hectare per year, during the last two rotations (1988 to 1995) it comes up to only 30 kg/hectare annually. The amount of the N uptake of the nil plot corresponds to the N uptake as it is shown in Fig. 6. The variations between the years come up to 300 % on the same C level. From these results follows an ecologically determined upper limit of the C content, since the mineralized N amounts can only to a certain limit be taken up by the plants and, especially in the season without vegetation, nitrogen gets lost in gaseous form or by leaching. As regards quality, amount and time of application mineral fertilization can be carefully measured out and is thus significantly better made use of by the plants.

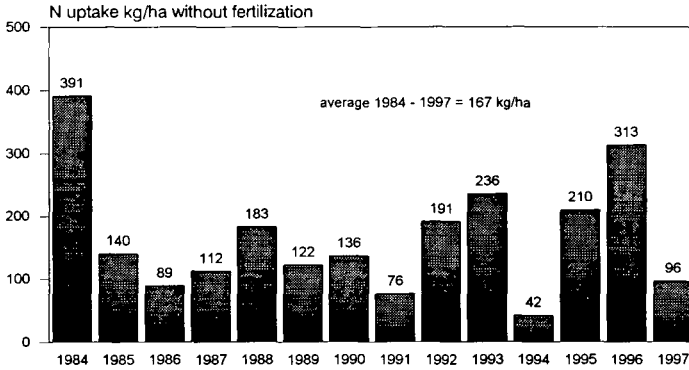


Fig. 7: N uptake without fertilization in a long - term experiment on black earth in Bad Lauchstädt (carried out 1984) in the period 1984 - 1997

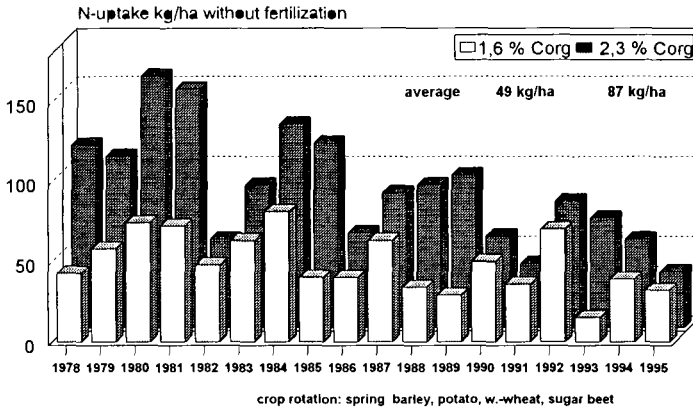


Fig. 8: N-uptake depending on soil organic carbon content - Static Experiment Bad Lauchstädt after extension of experimental question

3.3 Determination of the decomposable carbon (C_{dec})

At present there is still an urgent scientific demand for defining the optimum SOM contents for various sites and management systems.

A simple and reliable method for an approximative determination of C_{dec} is the hot water extraction (Schulz, 1997), by which the readily mineralizable portion of SOM is separated. As water is used as solvent this fractionation nearly corresponds to natural conditions (Körschens et al., 1990; Schulz, 1990) and provides realistic results. Earlier Beck (1984) and Insam & Domsch (1988) already had shown, that changes in the supply of organic matter to soils are visible at first in the easiest mineralizable fraction.

The hot water extractable fraction is not a well defined fraction of the SOM. It contains parts of the soil microbial biomass, simple organic compounds and compounds which are hydrolyzable or depolymerizable under the given extraction conditions by water (Schulz, 1997). Thus C_{hwc} can be considered as part of the active SOM (Franko, 1997).

The close relation of the hot water extractable fraction (C_{hwe}) with the microbial biomass is obvious due to the highly significant correlation between C_{hwe} and soil respiration with $r^2 = 0.97$ ($n=15$) and with the nitrate release during incubation ($r^2 = 0.91$, $n=15$) respectively (Schulz, 1990).

3.4 N balances

In Fig. 9 the N balances of selected treatments of the Static Fertilization Experiment Bad Lauchstädt are presented. In this case it can be assumed that the experiment has reached the equilibrium and, thus, the input can be compared to the output.

Mineral fertilizer has proved to have the lowest losses. An optimum management of N fertilization provided, a great amount of the atmospheric N input can be used for plant production under the given local conditions. Similar conclusions have been drawn from the results of numerous long-term experiments (Klir et al., 1995; Körschens, 1997; Schnieder, 1990; Weigel et al., 1996).

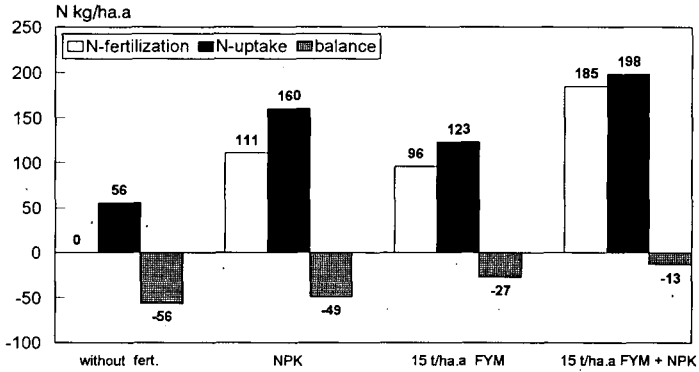


Fig. 9: N balances of selected treatments of the Static Fertilization Experiment Bad Lauchstädt 1968 - 1994

3.5 Carbon balances

For the ecological assessment of a farming system carbon is often ignored. However, it is playing a significant role concerning the soil plant atmosphere cycle. After all, only the plant is able to bind carbon from the atmosphere by photosynthesis. Thus, every increase in SOM that is not followed by an appropriate increase in plant production, leads to unfavourable C balances. (example Fig. 10)

Comparing three variants given in Fig. 10, the exclusive mineral fertilization shows the highest C increase with 4.5 t/hectare annually. Because of the lower yields, the manure variant shows the most unfavourable results, and also the results of the combined fertilization remain well below the mineral fertilization. (For mineral fertilization a C input of 1.5 kg per 1 kg N has been used.)

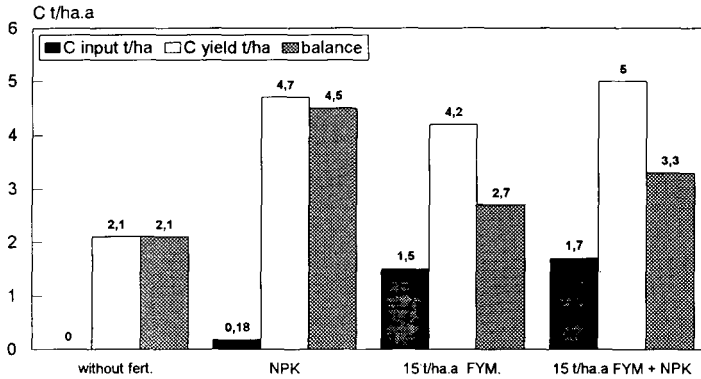


Fig. 10: C balances of selected treatments of the Static Fertilization Experiment Bad Lauchstädt, 1968 - 1994

3.6 Carbon and nitrogen dynamics

Fig. 11 shows the dynamics of carbon content without fertilization since 1978. The direction of the changes in the C_{org} content depends on starting level.

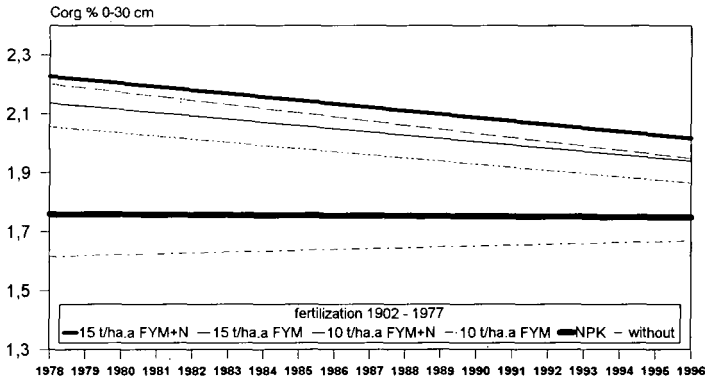


Fig. 11: Dynamics of carbon content in the Static Fertilization Experiment Bad Lauchstädt after extension of experimental question in 1978 (crop rotation: potato, w.-wheat, sugar beet, spring barley) - since 1978 without fertilization

On the high supply level, i. e. farmyard manure + NPK fertilization from 1902 to 1977, a significant decrease in the C and N content has been observed in the period from 1978 to 1996 reaching up to approx. 40 kg N/ha.a. Thus corresponds very well to the difference in the N uptake which comes up to 37 kg/ha.a. Fig. 12 shows the changes in the C_{org} and N_i contents as much as their are significant for both characteristics. It becomes apparent, that only with extreme changes of fertilization, i. e. from „organic mineral“ to „nil“ or vice versa, significant changes occur after 18 years of experiment. Changes are not yet terminated.

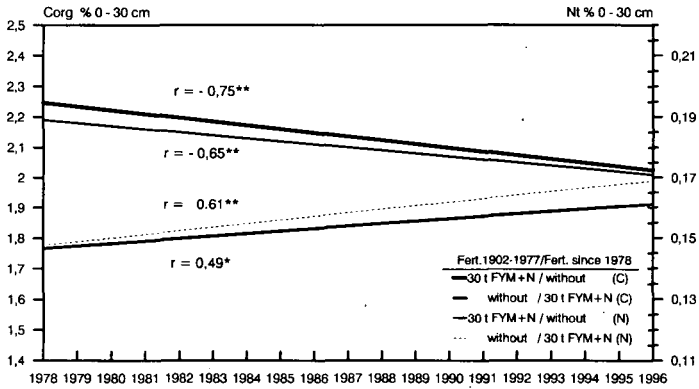


Fig. 12: Carbon and nitrogen dynamics depending on initial level and fertilization in the Static Experiment Bad Lauchstädt after extension of experimental question (crop rotation: potato, w. wheat, sugar beet, spring barley)

Fig. 13 shows results of an model experiment on the same site. It was initiated 1956 by Ansorge (1966) because the plots were highly differentiated in their initial carbon content (small plot experiment). During the 40 years without any fertilizer C_{org} in the zero treatment since 1902 decreased only slightly and seems to reach with 1.5 % C_{org} its final value and a new equilibrium indicating the inert C_{org} content of this site. Adequately higher are the decreases starting from the higher initial C contents.

Analogue results were found in a long-term experiment in Ultuna (Sweden), where after 30 years a final value of 1.04 % C_{org} was practically reached in the unfertilized bare fallow (Kirchmann et al., 1994).

In a light sandy soil at Thyrow (Germany) the C content of the unfertilized plot, being comparable to a bare fallow because there was no plant growth anymore, was stagnating after 50 years at 0.34 % C_{org} (Schneider, 1990).

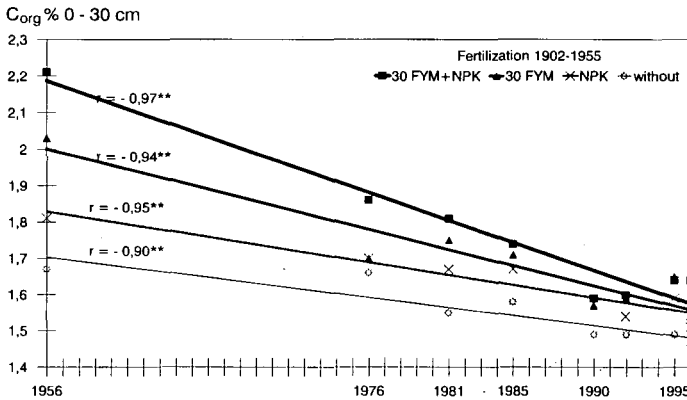


Fig. 13: Changes of C_{org} content depending on initial level under bare fallow in a model experiment on Loess Tschermosem without fertilization since 1956

3. 7. Guideline values for the SOM content of soils

On the basis of results from numerous long-term experiments, from evaluations of about 12000 soil analyses from farmers fields (Körschens, 1980a+b) as well as from various laboratory and field experiments about a meliorative value of organic fertilizers (Körschens et al., 1986), guideline values for the SOM content of loamy and sandy soils without ground water influence were derived (Fig. 14). These values increase from 1 - 1.5 % SOM in sandy soils to 3.5 - 4.4 % SOM in clay soils due to the proportion of C_{inert} increasing with clay content. The ranges for the optimal SOM content are relativ small, where the lower limit is at a content of 0.5 % of decomposable SOM.

The difference between lower and upper limit of the recommended ranges amounts as well 0.5 % decomposable SOM, so that with 1 % the highest recommendable supply is reached, which corresponds 35 to 45 t/ha decomposable SOM in the plough layer. (Fig. 14)

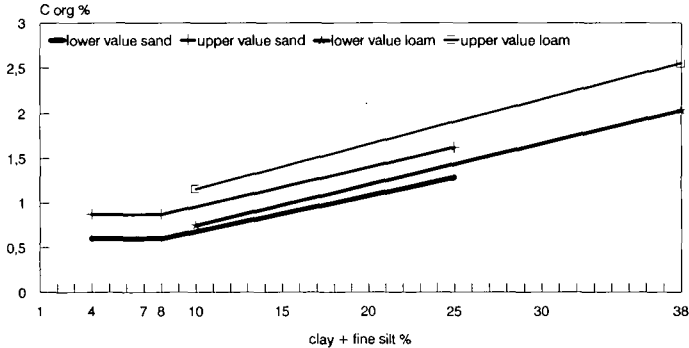


Fig. 14: Guideline ranges for the SOM content of sandy and loamy soils without groundwater influence (% SOM in ploughing layer) depending on fine silt + clay

Summary

SOM is playing a decisive role in the ecological assessment of farming systems. In the interest of a sustainable development there has to be the demand for high and increasing yields on the one hand and the avoidance of environmental pollution on the other hand. Therefore, yield quantity and yield development are just as much criteria for an ecological and sustainable land use as are nutrient efficiency and C increase. In practice, an experimental proof is only possible by long-term field experiments which, in the state of a flow equilibrium, permit the calculation of N and C balances without considering soil changes. These changes run very slowly and are, therefore, very difficult to quantify.

For assessing the soil's state of supply with organic matter only the mineralizable portion is of any interest. Carbon and nitrogen have a very narrow optimum in the soil which is between 0.2 and 0.6 % of C under the usual conditions for agricultural production. Below this optimum soil productivity, yield and CO_2 binding by the plant biomass are insufficient. If the SOM contents are too high, environmental impact by N losses and unfavourable C balances are the inevitable consequence.

Farming systems without mineral fertilization will always lead to an inadequate realization of the yield and, consequently, the CO_2 reduction potential. The necessary amounts of N, which have to be provided within relatively short time in order to get high yields, can only be ensured by well directed mineral fertilization. Since mineral N fertilization has been intensively studied during the last decades, the consequent consideration of the present state of knowledge will not only lead to higher yields but will also result in more favourable N and C balances. The N input from the atmosphere has significantly increased during the last years and has to be considered with approx. 50 kg/hectare annually in order to achieve an appropriate fertilization.

For the ecological development of managing systems the upper limits of the soil's supply with organic matter as well as the limits of the application of mineral fertilizers have to be taken into consideration. The

environmental impacts, which have undoubtedly occurred in the past, are not the result of mineral fertilizer, but the consequence of its inappropriate application.

The analysis and evaluation of the results of many national and international long-term field experiments in combination with specific research on the C and N dynamics in the soil in field and model experiments in the location of Bad Lauchstädt leads to the following conclusions:

1. In order to quantify the optimum C_{org} content only the mineralizable carbon or nitrogen can be used, since only these constituents are part of the mineralization process and can be influenced by cultivation measures. The inert C or N portion is strongly correlated with clay content. This part depends on the local conditions and is, to a great extent, not to be influenced.
2. As a criterion for the inert C or N content a plot is used which has stayed unfertilized over the decades. For sandy and loamy soils distant from ground water this content can also be calculated by multiplying the clay content with the factor 0.07.
3. The difference of C_{org} between the nil plot and the variant with the highest organic or mineral fertilization was 0.33 % in the average of 24 experiments, with differences ranging from 0.14 to 0.66 % C_{org} .
4. From these results it can be concluded that on Central European conditions, i. e. with mean annual temperatures of between 6 °C and 10 °C and an annual precipitation of 450 to 800 mm, the optimum content of mineralizable C is between 0.2 and 0.6 % and that of N between 0.02 and 0.06 %.
5. Hot water extractable C (C_{hwz}) has proved to be an appropriate criterion for the calculation of the decomposable C and thus for the N release from soil.
6. Exceeding the optimum values significantly does not result in any yield advantages and leads to unfavourable C balances, an insufficient use of the CO_2 reduction potential as well as increasing N losses.
7. The idea of arable soil being used as a C sink by C accumulation is practically irrelevant.

References:

- ANSORGE, H. (1966): Untersuchungen über die Wirkung des Stallmistes im 'Statischen Düngungsversuch' Lauchstädt. 2. Mitteilung: Veränderungen des Humusgehaltes im Boden. Thaeer-Archiv, Berlin, 10, 401-412
- BECK, Th. (1984): Der Einfluß unterschiedlicher Bewirtschaftungsmaßnahmen auf bodenmikrobiologische Eigenschaften und die Stabilität der organischen Substanz in Böden. Kali-Briefe, Büntehof 17 (5), 331-340
- BLUME, H.-P. (Hrsg.) (1990): Handbuch des Bodenschutzes: Bodenökologie und Bodenbelastung; vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen. ecomed, Landsberg/Lech 13
- FRANKO, U. (1997): Modellierung von Umsatzprozessen der organischen Bodensubstanz. Arch. Acker-Pfl. Boden., Berlin, 41, 527-547
- HEINONEN, R. (1974): Humusversorgung, Bodenstruktur u. Wasserhaushalt. Landw. Forsch., Frankfurt/M. 27, Sonderheft 30/II, 123-126
- KIRCHMANN, H.; PERSSON, J. and CALGREN, K. (1994): The Ultuna Long-term Soil Organic Matter Experiment, 1956-1991. Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Soil Sciences, Reports and Dissertations, Uppsala; 17
- INSAM, H. and DOMSCH, K.-H. (1988): Relationship between soil organic carbon and microbial biomass on chronosequences of reclamation sites. Microbial Ecology 15, 177-187
- KLIR, J.; KUBAT, J. and D. POVA (1995): Stickstoffbilanzen der Dauerfeldversuche in Prag. Mitteilungen der Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 67, 831-834
- KÖGEL-KNABNER, I. and GUGGENBERGER, G. (1995): Stabilisierungsprozesse der organischen Substanz in Böden. Mittlgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 76, 843-846
- KONONOVA, M. M. (1958): Die Humusstoffe des Bodens. Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, 36
- KÖRSCHENS, M. (1980a): Die Abhängigkeit der organischen Bodensubstanz von Standortfaktoren und acker- und pflanzenbaulichen Maßnahmen, ihre Beziehungen zu Bodeneigenschaften und Ertrag sowie Ableitung von ersten Bodenfruchtbarkeitskennziffern für den Gehalt des Bodens an organischer Substanz. Dissertation B, Akad. d. Landw.-Wiss., Berlin,
- KÖRSCHENS, M. (1980b): Beziehungen zwischen Feinanteil, C_1 - und N_1 -Gehalt des Bodens. Arch. Acker-Pfl. Boden., Berlin, 24, 9, 585-592
- KÖRSCHENS, M.; FRIELINGHAUS, M.; KLIMANEK, E.-M.; SIEMENS, H. and ENCKE, O. (1986): Einsatz organischer Dünger zur Agromelioration. Feldwirtschaft 1 (27), 21-22
- KÖRSCHENS, M.; SCHULZ, E. and BEHM, R. (1990): Heißwasserlöslicher C und N im Boden als Kriterium für das N-Nachlieferungsvermögen. Zbl. Mikrobiol. Jena 145, 305-311

- KÖRSCHENS, M. (1997): Abhängigkeit der organischen Bodensubstanz (OBS) von Standort und Bewirtschaftung sowie ihr Einfluß auf Ertrag und Bodeneigenschaften. Arch. Acker-Pfl. Boden, 41, 6, 435-463
- KÖRSCHENS, M.; SCHULZ, E.; KLIMANEK, E.- M. and FRANKO, U. (1997): Die organische Bodensubstanz - Bedeutung, Definition, Bestimmung. Arch. Acker-Pfl. Boden., 41, 6, 427-433
- KUNTZE, H.; ROESCHMANN, G. and SCHWERDTFEGGER, G. (1988): Bodenkunde. 4. Aufl., Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 139 S
- LETTAU, T. and ELLMER, F. (1997): Kohlenstoffgehalte und -bilanzen nach langjährig differenzierter Düngung eines Sandbodens - Ergebnisse aus einem Dauerfeldversuch. 109. VDLUFA-Kongress 15. bis 19. September 1997 in Leipzig, VDLUFA-Verlag Darmstadt, S. 99
- MEHLERT, S. (1996): Untersuchungen zur atmosphären Stickstoffdeposition und zur Nitratverlagerung. Dissertation, UFZ-Bericht, Nr. 22, ISSN 0948-9452
- MÜLLER, G. (1980): Bodenkunde. Deutscher Landwirtsch.-Verl., Berlin
- RASMUSSEN, P. E. and COLLINS, H. P. (1991): Long-Term Impacts Of Tillage, Fertilizer, And Crop Residue On Soil Organic Matter In Temperate Semiarid Regions. Advances in Agronomy, 45
- RIEK, W. (1995): Standorteigenschaften, Wuchsleistungen und Schädigung von Kiefern- und Eichenforsten im Berliner Raum. Dissertation, in Bodenkologie und Bodengenese: TU Berlin, Institut für Ökologie, Berlin, 16
- RUSSOW, R.; FAUST, H.; DITTRICH, P.; SCHMIDT, G.; MEHLERT, S.; SICH, I. (1995): Untersuchungen zur N-Transformation und zum N-Transfer in ausgewählten Agrarökosystemen mittels der Stabilisotopentechnik. - In: Körschens, M., Mahn, G. (Hrsg.) Strategien zur Regeneration belasteter Agrarökosysteme des mitteldeutschen Schwarzerdegebietes. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart - Leipzig, 131-166
- SCHNIEDER, E. (1990): Die Dauerversuche in Thyrow, in Akademie der Landwirtschaftswissenschaften (ed.): Dauerfeldversuche. Terra-Druck GmbH Olbernhau, 205-229
- SCHULZ, E. (1990): Die heißwasserextrahierbare C-Fraktion als Kenngröße zur Einschätzung des Versorgungszustandes der Böden mit organischer Substanz (OS). Tag.-Ber. Akad. Landwirtsch.-Wiss., Berlin 295, 269-275
- SCHULZ, E. (1997): Charakterisierung der organischen Bodensubstanz (OBS) nach dem Grad ihrer Umsetzbarkeit und ihre Bedeutung für Transformationsprozesse für Nähr- und Schadstoffe. Arch. Acker-Pfl. Boden., 41, 6, 465-483
- TJURIN, I. V. (1951): K metodike analiza dlja sravnitel'nogo izucenija sostava pocvennogo gumusa. - Trudy pov. In-ta im. V.V. Dokucajeva, t. 38
- Weigl, A.; Mercik, S.; Körschens, M.; Ritzkowski, E.-M. (1996): Stickstoff- und Kohlenstoffbilanzen ausgewählter Varianten siebzigjähriger Dauerversuche auf Sandboden in Skierniewice (Polen) im Vergleich zur Lössschwarzerde in Bad Lauchstädt. Mittcilg. der Deutschen Bodenkundl. Gesellsch., 79, 227-230



**Modelling the accumulation of organic matter in soil in relation to physical
protection
von
WHITMORE,A.P., HASSINK,J.**

Abstract

Current computer simulation models do not treat the physical protection of organic matter in soil mechanistically. A model is presented that describes physical protection explicitly as a function of the capacity of clay particles and aggregates to hold organic matter. The net rate of decomposition of organic matter depends not simply on soil texture, but on the degree to which the protective capacity of the soil is already occupied. The rate at which organic matter becomes protected depends on both the amount of free organic matter and the degree to which the protective capacity is filled. The rate at which organic matter is released from protection depends only on the amount of protected organic matter.

The model closely followed the build-up and decline of organic matter in 10 soils to which grass residues were added each year for a period of 10 years and then left without addition for a further 10 years. The capacity of soil to protect organic matter was found to be positively and well related with the clay content of the soil.

Introduction

The rate of decomposition of organic materials in soil is generally thought to be reduced by the presence of clay. Clay and organic matter interact in soil to form complexes and microaggregates which render organic substances less susceptible to biodegradation (Jenkinson, 1977; Ladd et al., 1981, 1985; Tisdall and Oades, 1982; Amato and Ladd, 1992). As a result of this stabilizing effect, fine-textured soils usually contain more organic matter than coarse-textured soils that have received the same input of organic material during a long period (Kortleven, 1963; Jenkinson, 1988).

Although Amato and Ladd (1992) found a very good relationship with the retention of ^{14}C substrate in soil

and clay content, in contrast, Gregorich et al., (1991) found no convincing relationship between clay content of soil and retention of added ^{14}C . These soils differed in the range of clay contents that they tested. Compare a mean clay content of 272 g kg^{-1} soil and range of 193 g kg^{-1} in the soils of Gregorich et al. (1991) with a mean clay content of 256 and range of 710 g kg^{-1} in the soils of Amato and Ladd (1992). Much of the difference in retention of added C can be attributed to this difference in range tested. Hassink and Whitmore (1997) further suggested that it is more instructive, however, to consider the mechanism lying behind the ability of clay to retard decomposition. They showed that soils may have a maximum capacity, X , that can protect organic matter (C) and that it is the unoccupied fraction ($1-C/X$) that determines the rate at which fresh organic matter may become protected (retained in soil). Accordingly the interesting parameter in the two studies introduced above is not the clay content *per se* but $\theta=C/X$.

In many computer models describing the turnover of carbon and nitrogen in soil, physical protection of organic matter has been treated empirically, whether explicitly or implicitly (Van Veen and Paul, 1981; Van Veen et al., 1985; Parton et al., 1987; Jenkinson, 1990; Verberne et al., 1990). In these models it has been proposed that (i) clay soils have a greater capacity to preserve or protect microbial biomass and provide an environment for closer interaction between microorganisms and the products of decay which results in a larger proportion of carbon and nitrogen from decomposing microbial biomass becoming protected physically (Van Veen et al., 1985; Verberne et al., 1990), or (ii) clay soils promote a higher efficiency of use of metabolic products by the soil biota (Van Veen et al., 1985; Parton et al., 1987; Jenkinson, 1990).

Considerable published evidence indicates that one of the principal factors responsible for enhanced retention of organic matter in soils is its ability to associate with clay particles (Allison et al., 1949; Theng, 1979; Martin and Haider, 1986; Hassink, 1995). The binding of organics to clay surfaces has been described by adsorption-desorption kinetics (Burchill et al., 1981). Equilibrium adsorption is attained when the rate of adsorption equals the rate of desorption. The equilibrium adsorption of organics to clays can be described by isotherms. McLaren and Peterson (1965) give equations to describe the adsorption and desorption of organic molecules by clay which depend on both the fraction of the free space on the surface of the clay and the fraction of the organic polymer bonded.

The aim of this paper is to test whether the long-term dynamics of soil organic matter can be calculated with a simple simulation model that is based on the assumptions that: i) the preservation of applied C is controlled by the degree of saturation of the clay and silt size fractions with soil organic matter (instead of soil texture *per se*) and ii) that the protection of soil organic matter can be described kinetically in the same way as adsorption and desorption.

Materials and methods

Incubation experiment

In March 1966 soil from the top 20 cm of nine arable fields and one grassland field (Borum, see Table 1) was taken, roots and stubble removed and sieved through a 0.008 m mesh screen (de Haan, 1977). Four plastic containers were filled with approximately 6 l of each soil. The containers were placed outdoors under a roof during the initial four years. Subsequently they were kept in a greenhouse at ambient temperature. In two replicates of the containers of each soil, 100 g of milled ryegrass was mixed carefully through the samples each spring (starting in 1966). After 10 years (from 1976 on) the application of ryegrass was stopped but the soils continued to be mixed each spring, and the containers were incubated for 10 more years. The samples in the two other containers of each soil were also mixed annually, but received no ryegrass during the whole period. The soils were kept bare during the entire incubation and the moisture content of the soils was kept between 50 and 70% of the maximum water holding capacity by watering regularly with distilled water. During the first 12 months approximately 10 l of water was added in total. As the containers were not drained, concentrations of

mineral N in the soils increased, especially in the treatment to which grass was added. This was mostly nitrate; ammonium concentrations remained much less than nitrate in all pots, but the total mineral N was in reasonable agreement with the N added (de Haan, 1977). We have assumed that the accumulation of nitrate in the soils did not affect the rates of organic matter decomposition.

Each year, before the addition of ryegrass, but after mixing, soil samples were taken and analyzed for their organic C content. Organic C is defined here as dichromate-oxidizable C according to Kurmies (Mebius, 1960). Some characteristics of the soils are given in Table 1. Mineral N (ammonium and nitrate) was measured colorimetrically in 1976 after extraction with 1M KCl solution for 1 hour using a soil:water ratio of 1:2.5 (Table 1). The pH (KCl) of all soils was determined in 1966 and 1976; the pH of the soils receiving grass is given in Table 1 but the pH of soils without addition differed little from the starting value after 10 years (data not shown). The soils Johannes Kerkhovenpolder 1-5 (Table 1) were derived from a polder in the north-eastern part of the Netherlands that was reclaimed from the sea approximately 150 years ago. Interestingly their pedogenesis is almost identical, with a gradual increase in clay content accruing across the polder; since reclamation these arable soils have had a very similar land-use history and, of course, have developed under a similar climate. The other soils are located in different parts of the Netherlands and their history is less well known. At Meppen and Heemskerk, the C:N ratio of the soil organic matter was considerably higher than 10. These sandy soils and others in the region contain charcoal, probably as a result of burning during the past (Hassink, 1994). For the calculations, the carbon over and above that needed to obtain a C:N in soil of 10 was disregarded.

Description of the model

Although we have taken ideas from the kinetics of adsorption and desorption in order to derive this model, the description should be quite general to all mechanisms of physical or physico-chemical protection. Chemical protection, that is the resistance of organic matter to attack purely as a result of its chemical properties, will not be treated here because it is largely independent of the physical characteristics of soil. Nor has any consideration been given to the fact that physically protected organic matter may also be chemically resistant to attack. We will present the arguments in general terms.

Suppose the soil has a fixed capacity, X , to protect organic matter physically in soil. This could be through physico-chemical adsorption on surfaces of clay particles but does not have to be so. If θ is the fraction of this capacity currently holding organic matter, assumed to be uniformly distributed over the capacity X , the rate at which free organic matter becomes protected is proportional to both the concentration of free organic matter in soil and to the fraction of the capacity (space or volume) available (McLaren and Peterson, 1965; Burchill et al., 1981). Then the rate at which free organic matter becomes protected is equal to:

$$K_d(1 - \theta)N_{OM} \quad 1$$

where N_{OM} is the concentration of non-protected organic matter and K_d the rate constant of protection (adsorption). The release of physically protected organic matter, P_{OM} , is treated differently, however. If there are no interactions between adjacent protected organic matter molecules, for example through repulsion or H-bonding, the rate of desorption is dependent on the extent to which the protective capacity, X , is occupied (McLaren and Peterson, 1965; Burchill et al., 1981). The rate of desorption is given by:

$$K_i P_{OM} \quad 2$$

where K_i is the rate constant for desorption (release of protected organic matter). The rate of loss (ignoring for the time being any input from the microbial biomass) of N_{OM} is then described by:

Table 1. Characteristics of the soils used at the start of the long-term study and after 10 years.

Soil	Granular composition (g Particles kg ⁻¹ soil)			pH KCl		C (g kg ⁻¹)	N (g kg ⁻¹)	mineral N in 1976 (mg N kg ⁻¹ soil)	
	<2µm	<20 µm	<50 µm	1966	1976†			- Grass	+Grass
1 Joh. Kerkhovenpolder 1	99	140	384	7.2	6.6	12.1	1.2	298	1833
2 Joh. Kerkhovenpolder 2	112	159	421	7.3	6.6	14.6	1.4	392	2554
3 Joh. Kerkhovenpolder 3	203	294	772	7.3	7.0	15.7	1.5	411	2325
4 Joh. Kerkhovenpolder 4	254	375	837	7.2	7.2	19.7	2.0	468	1504
5 Joh. Kerkhovenpolder 5	444	649	951	7.1	7.1	23.1	2.1	502	2467
6 Noord Oost Polder	33	43	695	7.3	6.3	7.7	0.9	165	2870
7 Tzummarum	158	258	710	7.1	4.5	9.7	1.1	305	1909
8 Heemskerk	23	40	94	6.8	4.4	10.0	0.6	213	1784
9 Burum	271	399	741	4.4	4.4	26.0	2.8	792	1596
10 Meppen	n.d.‡	n.d.	n.d.	5.4	4.4	30.3	1.8	323	1335

† Measurements of pH in 1976 made on soil that had received an annual addition of grass, 1976 pH in soils without grass were similar to 1966 values.

‡ not determined; mass of particles less than 16 µm was 50 g kg⁻¹

$$-\frac{dN_{OM}}{dt} = K_d(1-\theta)N_{OM} + K_N N_{OM} \quad 3$$

where K_N is the first order rate constant describing the decomposition of N_{OM} . This has solution:

$$N_{OM,t} = N_{OM,0} e^{-[K_d(1-\theta) + K_N]t} \quad 4$$

where $N_{OM,t}$ is the amount of non-protected organic matter present in soil after time t and $N_{OM,0}$ the amount present initially at time zero. Although these ideas derive from the treatment of the desorption and adsorption of energetic molecules (*i.e.* gases, *e.g.* Moore, 1962), expression (1) differs in relating the rate of protection not to the available capacity $(1-\theta)X$, but to $(1-\theta)$ alone. This expresses the concept that large insoluble organic molecules do not move as freely over the adsorbing surface as small energetic gas molecules and that a stationary organic matter molecule sees only a part of the total capacity X . It remains true, however, that the rate of change of θ with time is faster in soils with small X so that in these soils θ tends to 1 more quickly than in a soil with larger X .

Note that although the above description follows the kinetics of adsorption and desorption process, we are not proposing that this is exclusively the mechanism by which organic matter is protected. Simple expressions of the rates of adsorption and desorption underpin the derivation of the Langmuir isotherm of surface adsorption. The capacity as we envisage it here may, however, be three-dimensional, rather than two-dimensional, comprising small spaces between particles or microaggregates. Nonetheless we assume a maximum capacity which can not be exceeded.

The model was programmed within MOTOR (*cf.* Whitmore, 1997) and coupled to the FSEOPT system (Stol et al., 1992) which seeks the least residual sum of the squares of the difference between measurements and simulations using the downhill simplex approach (Press et al., 1986). The best values of the parameters E (efficiency), K_R (rate of decomposition of residues), K_B (rate of decomposition of microbial biomass), K_N (rate of decomposition of N_{OM}), K_a (rate of adsorption) and K_d (rate of desorption) were sought; these were the same for all ten data-sets, but X varied from soil to soil. Initial values of the non-protected organic matter pools were set at 25% of the total organic matter in soil because initial simulations suggested that this pool would be at about this level with regular annual inputs of organic matter. Long-term monthly weather data from the nearby weather station at Eelde airport were used to run the model for the first four years. During later years when the containers were kept inside, the temperatures were rather higher. Measurements of the temperature in the greenhouse during 1993-94 allowed us to estimate how much.

The output of the models was compared with reference to the size of the residual sums of squares and the mean difference between simulation and measurement. The lack of fit between simulation and measurement was also calculated and compared with the magnitude of the random error in the measurements (LOFIT: Whitmore, 1991). This statistic is calculated as follows:

$$LOFIT = \frac{\sum_{j=1}^N n_j (\bar{y}_j - x_j)^2}{N} \cdot \frac{\sum_{j=1}^N (n_j - 1)}{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} [(y_{ij} - x_j) - (\bar{y}_j - x_j)]^2} \quad 5$$

N is the number of occasions on which measurements were made minus the degrees of freedom taken by each model (16), n_j the number of replicate measurements made on the j th occasion, \bar{y}_j the mean of the i replicate measurements made on that occasion, y_{ij} each replicate measurement and x_j the corresponding value given by the model. Put simply, the smaller this statistic is, the better the model; a value of zero indicates perfect agreement.

Results

By systematically varying the rate constants and efficiencies, the model was tuned to produce good fits of the data. The values of the derived rate constants and efficiency at best fit are given in Table 2; the residual sum of squares was 6.303 with 273 degrees of freedom and the lack of fit statistic was 5.50 (20 datasets); only 2.08% of the total variance about the mean was not accounted for by the model (cf. Greenwood et al., 1985).

Table 2. Values of the most important parameters in the model.

Description	Symbol	Value
Efficiency of use of organic matter	E	0.581
Rate of decomposition of fresh organic matter (residues)	K_R	19.9†
Rate of decomposition of biomass (2nd order)	K_B	13.8‡
Rate of decomposition of N_{OM}	K_N	0.0938†
Rate of protection (adsorption)	K_a	0.662†
Rate of release (desorption) of P_{OM}	K_d	0.0124†

N_{OM} = Non protected organic matter, P_{OM} = Protected organic matter.

† year⁻¹

‡ g μg⁻¹ year⁻¹ see Whitmore (1995)

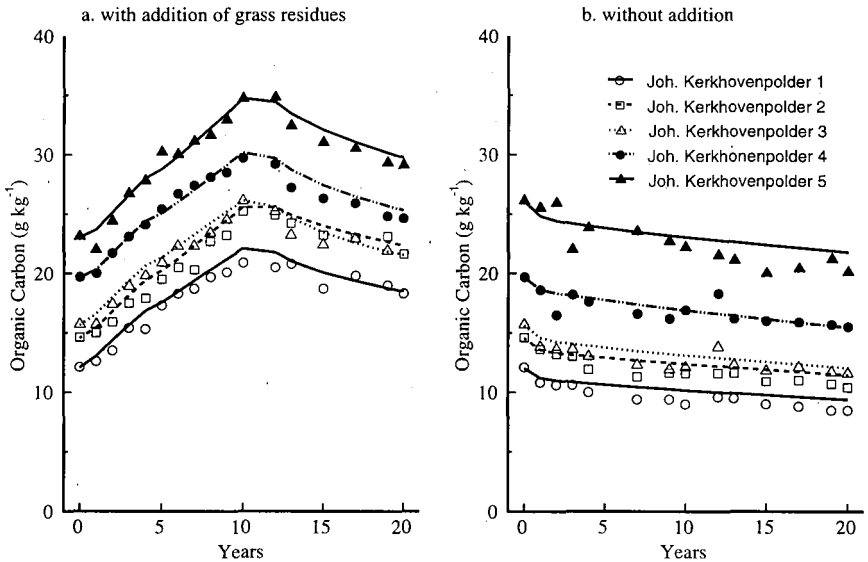


Fig. 1. The build-up and decline of organic carbon in soils numbered 1 to 5 in Table (1), (a) with addition of grass residues every year for 10 years and no addition during a subsequent 10 years ; (b) no addition throughout the 20 year period. Lines are simulated and symbols measured data.

Fig. 1 shows the data and the fit attained with the model to the measurements made on the soils taken from the Johannes Kerkhovenpolder. It is quite clear that the model is able to reproduce the build-up and decline of organic matter in soil very well (Fig. 1a). The organic matter build-up and decline was simulated almost

equally well in soils formed with quite different concentrations of clay. The decrease in soil C in the soils without additions was also simulated very well (Fig. 1b). Fig. 2 a and b show that the model also simulated the data from the other five soils equally well.

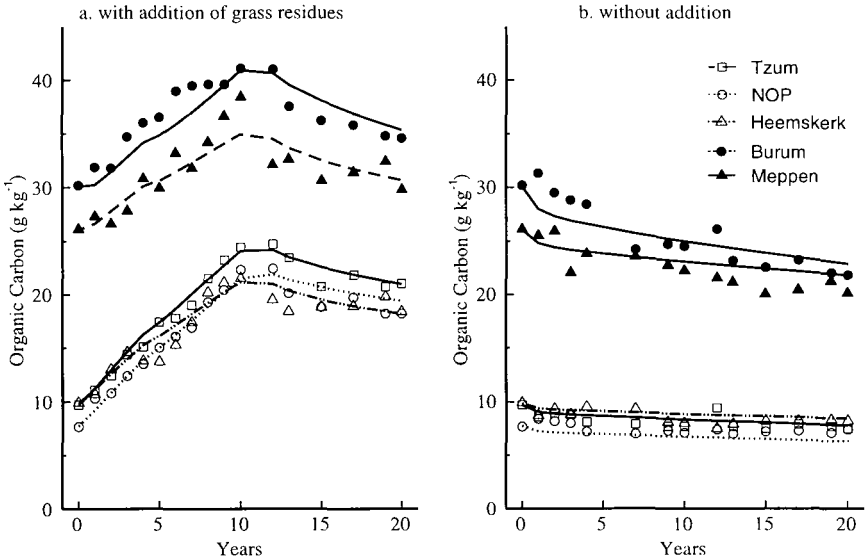


Fig. 2. The build-up and decline of organic carbon in soils numbered 6 to 10 in Table 1 (a) with the addition of grass residues every year for 10 years and no addition during a subsequent 10 years; (b) no addition throughout the 20 year period. Lines are simulated and symbols measured data.

We found a linear relationship between the clay content of the soils (particles < 2 μm) and the protective capacity, X , in each soil. If an outlier (Burum with a very low pH) is excluded, the relationship becomes very good indeed (Fig. 3; $X = 21.1 + 0.0375 \times (\text{Particles} < 2 \mu\text{m})$. 76.3% of the variance is accounted for). As can be seen from the size of the intercept, a part of the protection of organic matter in soils was not related to the clay content of the soil. Note that the Meppen soil has not been included in the relationships presented above or in Fig. 3, because only the percentage of particles smaller than 16 μm was recorded in this soil.

Alternative models have also used to simulate physical protection: Jenkinson et al. (1987) suggested that the relationship between protection and soil would not be with clay content but with the cation exchange capacity of the soil. Different types of clay vary greatly in CEC; the nature of clay might also be expected to affect X in model explaining more of the variations about the fitted line in Figure 3. Even so the nature of clay is not very different within a country such as the Netherlands where the soil is largely derived from alluvial or marine deposits.

The amount of soil initially added to the containers was relatively small and so a correction was made in the model for the amount of soil removed and not replaced during sampling. The measured changes of the masses of the soils to which grass was added during the incubation, agreed quite well with the calculated changes of the masses of the soils. This shows that the correction is sound. Surprisingly, the correction was far less good for the soils receiving no organic matter addition. The soils appeared to be losing mass at a greater rate than the

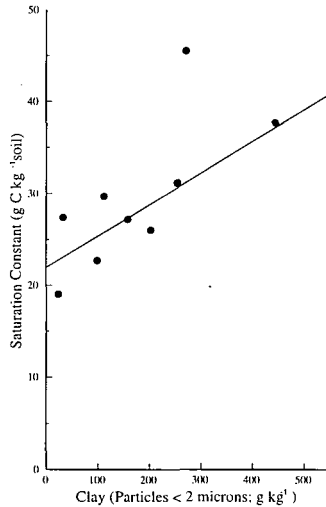


Fig. 3. The relationship found between the capacity of each soil to protect organic matter (X) and the amount of clay (particles < 2 μm) in the soils in Table 1 (excluding Meppen - Soil 10).

sampling record suggests and no explanation can be offered for this observation. Accordingly the results and simulations in Figs. 1(b) and 2(b) should be given less weight than the results and simulations in Figs. 1(a) and 2(a).

Discussion

The fact that we observed a good relationship between the estimated values of X and the clay contents of soils suggests that θ controls the build-up and decline of organic matter in soil and that the mechanism of protection proposed provides a good explanation for the processes actually occurring in the soil. This is in line with previous findings (Hassink, 1996) and it explains how Amato and Ladd (1992) found clay soils with a low organic matter content that could preserve more applied C than sandy soils while Gregorich et al. (1991) found identical preservation of added C in clay and sandy soils even though the former soils had greater organic matter contents than the latter. The soils investigated by Amato and Ladd had values of $(1-\theta)$, calculated using the formula derived above, ranging from 0.1 to 0.86 and a mean of 0.54, in contrast the soils of Gregorich et al., have values of $(1-\theta)$ ranging from 0.79 to 0.82 only. The range of clay contents was much smaller in the soils chosen by Gregorich et al. (1991) and the soils have, to within 5%, the same available capacity to protect organic matter. Not only this but the relatively large values of $(1-\theta)$ ensure that the protective capacity is unaffected in the short-term by additions of organic matter. In contrast the soils of Amato and Ladd (1992) have as maximum a value of $(1-\theta)$ close to that of the soils of Gregorich et al. (1991) but a much greater range stretching down to 0.1: at this point the soil protection of organic matter will be relatively difficult and this soil will behave very differently from those containing proportionately less organic matter.

θ is unlikely to be related purely to clay content; clay type will probably play a dominant role in determining surface area and hence X and θ . Surface area may influence protection either directly by

providing a greater area onto which organic matter can adsorb, or indirectly in providing the means by which organic matter and other soil substances bind to produce large aggregates. Sagggar et al (1996) quantified ^{14}C retention in soil with a mean residence time (MRT) derived from the rate constants of a computer model fitted to a series of decomposition experiments with ^{14}C added to soils differing in particle surface area, ϕ as measured by the adsorption of para-nitro phenol onto the uncovered clay surface. The relationship they found between MRT and ϕ was excellent despite the very different clay types chosen. It is important to realize, however, that although ϕ provides an excellent index as to how any one soil will interact with added OM, it is probably X , and θ derived from it, that determine the long-term response needed for modelling. Two different soils may have identical ϕ (available surface area, equivalent to $1-\theta X$) yet may differ enormously in response to continuously added, identical quantities of OM where X differs between soils. If X is small the soil will soon become saturated in OM and its ability to protect (retain) OM will decline steeply. On the other hand if X is large the protective capacity will decline much less steeply. The model of Hassink and Whitmore (1997) illustrates this.

In most cases a decrease in pH favours increased bonding of organics (Varadachari et al., 1994), although this is not always the case (Harter and Stotzky, 1971) and depends on the kind of clay. The low pH of the Burum soil might have increased the strength of the binding of organic matter explaining why we estimated its protective capacity to be greater than that of soils with similar clay contents and using an identical value of K_d (Fig. 3). pH also helped explain more of the variation in results about the data of both Gregorich et al. (1991) and Amato and Ladd (1992).

The size of the intercept in Fig. 3 shows that a part of the protection being afforded to organic matter in soils was not related to the clay content of the soil. Between one third and one half of the total protection of organic matter in clay rich soils appears to be independent of the clay content. This additional protection may occur through stabilization of organic matter by organic or ferritic soil colloids (Burchill et al., 1981) or chemical stabilization of organic matter. Alternatively it is possible, even likely, that at low clay contents the relationship shown in Fig. 3 is no longer linear. This additionally stabilized organic matter may well be refractory or it may be charcoal deposited after natural fires in the past or stubble burning more recently.

Elliot and Cambardella (1991) pointed out that the organic matter associated with clay can be a heterogeneous pool, which violates our assumption that, when released, P_{OM} joins a N_{OM} pool with uniform decomposition rate. Humus may also form different layers around clay particles and aggregates. Materials associated with external layers of organic matter coatings on clay and silt particles are younger and less protected than organics associated with internal layers (Buyanovsky et al., 1994). All these observations suggest that there is probably a continuum from non-protected to completely protected organic matter. If organic matter can itself bind further organic molecules then expressions (1) and (2) may no longer valid. McLaren and Peterson (1965) suggested that the adsorption of large molecules would depend not just on the probability of finding an available space but also on the probability of finding v empty spaces where v is the number of binding groups in the organic molecule. It is, however, virtually impossible to characterize v for the diverse molecules of the soil humus. In spite of our simple assumptions that only a mono-layer of organic matter can be built up and that there is only free and physically protected organic matter in soil, the model predicted the build-up and decline of soil organic matter in different soils remarkably well.

Conclusion

Our model of physical protection in soil provides an explanation for the apparently contradictory observations that soils receiving identical amounts of fresh residues as input, but differing in texture, have sometimes been reported to build up soil organic matter to the same extent (Gregorich et al., 1991) but on other occasions to different extents (Amato and Ladd, 1992). The net rate of accumulation of organic matter depends not on the protective capacity of a soil *per se*, but on the extent to which this capacity is already occupied by organic matter. The binding and release of organic matter to these protective sites can be described well by simple adsorption-desorption kinetics.

References

- ALLISON, F.E.; SHERMAN, M.S.; PINCK, L.A. (1949): Maintenance of soil organic matter, I. *Soil Sci.*, 68, 463-478.
- AMATO, M.; LADD, J.N. (1992): Decomposition of ^{14}C -labelled glucose and legume material in soils: properties influencing the accumulation of organic residue C and microbial biomass C, *Soil Biol. Biochem.*, 24, 455-464.
- BURCHILL, S.; HAYES, M.H.B.; GREENLAND, D.J. (1981): Adsorption. p. 221-400. *In* D.J. Greenland and M.H.B. Hayes (ed.) *The chemistry of soil processes*. John Wiley & Sons, New York.
- BUYANOVSKY, G.A.; ASLAM, M.; WAGNER, G.H. (1994): Carbon turnover in soil physical fractions. *Soil Sci. Soc. Am.*, J. 58, 1167-1173
- ELLIOTT, E.T.; C.A. CAMBARDELLA. (1991): Physical separation of soil organic matter. *Agric. Ecosyst. Envir.*, 34, 407-419.
- GREENWOOD, D.J.; NEETESON, J.J.; DRAYCOTT, A. (1985): Response of potatoes to N fertilizer: dynamic model, *Plant and Soil*, 85, 185-203.
- GREGORICH, E.G.; VORONEY, R.P.; KACHANOSKI, R.G. (1991): Turnover of carbon through the microbial biomass in soils with different textures. *Soil Biol. Biochem.*, 23, 799-805.
- HAAN, S., DE (1977): Humus, its formation, its relation with the mineral part of the soil, and its significance for soil productivity. *In*: *Soil Organic Matter Studies*. Volume I. IAEA, pp 21-30.
- HARTER, R.D.; STOTZKY, G. (1971): Formation of clay-protein complexes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 383-388.
- HASSINK, J. (1994): Effects of soil texture and grassland management on soil organic C and N and rates of C and N mineralization. *Soil Biol. Biochem.*, 26, 1221-1231.
- HASSINK, J. (1995): Organic matter dynamics and N mineralization in grassland soils. Thesis submitted for the degree of Ph.D., Wageningen Agricultural University, Wageningen. pp 250.
- HASSINK, J. (1996): Preservation of plant residues in soils differing in unsaturated protective capacity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 6, 487-491.
- JENKINSON, D.S. (1977): Studies on the decomposition of plant material in soil. V. The effects of plant cover and soil type on the loss of carbon from ^{14}C labelled ryegrass decomposing under field conditions. *J. Soil Sci.*, 28, 424-434.
- JENKINSON, D.S. (1988): Soil organic matter and its dynamics. p. 564-607. *In* A. Wild (ed.) *Russell's soil conditions and plant growth*, 11th ed. Longman, New York.
- JENKINSON, D.S., HART, P.B.S., RAYNER, J.H. AND PARRY, L.C. (1987): Modelling the turnover of organic matter in long-term experiments at Rothamsted. *Intecol Bull.* 15, 1-8.
- JENKINSON, D.S. (1990): The turnover of organic carbon and nitrogen in soil. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, 329, 361-368.
- LADD, J.N.; AMATO, M.; OADES, J.M. (1985): Decomposition of plant materials in Australian soils III Residual organic and microbial biomass C and N from isotope-labelled plant material and soil organic matter decomposing under field conditions. *Austr. J. Soil Res.*, 23; 603-611.
- LADD, J.N.; OADES, J.M.; AMATO, M. (1981): Microbial biomass formed from ^{14}C , ^{15}N -labelled plant material decomposing in soils in the field. *Soil Biol. Biochem.*, 13, 119-126.
- MARTIN, J.P.; HAIDER, K. (1986): Influence of mineral colloids on turnover rates of soil organic carbon. p. 283-304. *In* P.M. Huang and M. Schnitzer (ed.) *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- McLAREN, A.D.; PETERSON, G.H. (1965): Physical chemistry and biological chemistry of clay mineral-organic nitrogen complexes. p. 259-284. *In* W.V. Bartholomew and F.E. Clark (ed.) *Soil nitrogen*. American Society of Agronomy, Madison.
- MEBIUS, L.J. (1960): A rapid method for the determination of organic carbon in soil. *Anal. Chim. Acta*, 22, 120-124.
- MOORE, W.J. (1962): *Physical Chemistry*. Longmans, 4th Edition, 844 pp.
- PARTON, W.J.; SCHIMEL, D.S.; COLE, C.V.; OJIMA, D.S. (1987). Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plains grasslands. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 1173-1179.
- PRESS, W.H.; FLANNERY, B.P.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T. (1986): *Numerical recipes, the art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge.

- SAGGAR, S.; PARSHOTAM, A.; SPARLING, G.P.; FELTHAM, C.W.; HART, P.B.S. (1996): ¹⁴C-labelled ryegrass turnover and residence times in soils varying in clay content and mineralogy, *Soil biology and biochemistry* 28, 1677-1686.
- STOL, W.; ROUSE, D.I.; KRALINGEN, VAN, D.W.G.; KLEPPER, O. (1992): FSEOPT a FORTRAN Program for calibration and uncertainty analysis of simulation models. Simulation report CABO-TT no 24.
- THENG, B.K.G. (1979): Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier, Amsterdam.
- TISDALL, J.M.; OADES, J.M. (1982): Organic matter and water-stable aggregates in soils. *J. Soil Sci.*, 33, 141-163.
- VEEN, J.A., VAN; PAUL, E.A. (1981): Organic carbon dynamics in grassland soils: I. Background information and computer simulation. *Can. J. Soil Sci.*, 61, 185-201.
- VEEN, J.A., VAN; LADD, J.N.; AMATO, M. (1985): Turnover of carbon and nitrogen through the microbial biomass in a sandy loam and a clay soil incubated with [¹⁴C(U)]glucose and [¹⁵N](NH₄)₂SO₄ under different moisture regimes. *Soil Biol. Biochem.*, 17, 257-274.
- VARADACHARI, C.; MONDAL, A.H.; NAYAK, D.C.; GHOSH, K. (1994): Clay-humus complexation: effect of pH and the nature of bonding. *Soil Biol Biochem.*, 26, 1145-1149.
- VERBERNE, E.L.J.; HASSINK, J.; WILLIGEN, P., DE; GROOT, J.J.R.; VEEN, J.A. VAN. (1990): Modelling organic matter dynamics in different soils. *Neth. J. Agric. Sci.*, 38, 221-238.
- WHITMORE, A.P. (1995): Alternative kinetic laws to describe the turnover of the microbial biomass. *Pl. Soil.*, 181, 169-173.
- WHITMORE, A.P. (1991): A method for assessing the goodness of computer simulation of soil processes. *Journal of Soil Science*, 42, 289-299.

Physical and Chemical Stabilization Mechanisms of RSOM

von

HAIDER, K.

Physical and Chemical Stabilization Mechanisms of RSOM

Abstract Humification of plant residues results by progressive biochemical and chemical transformations of the parent structures. But even less stabilized residues can be protected against rapid degradation by sorption, complexation with metal ions or metal oxides, by spatial sequestration outside or inside of organic and inorganic particles or in aggregates. Concerning of mean residence times, chemically or physically stabilized residues can be similar.

The type of clay minerals e. g., and the sizes of aggregates influence the biochemical activity, the SOC-dynamics and the allocation of chemical SOM-structures. Organic molecules that are entrapped in pores with diameters smaller than 100 nm are probably unavailable to any living organisms. This diminution in bioavailability may last for longer if hydrophobicity in pores affects the diffusion of sequestered molecules or substrates to microsites, accessible for degrading organisms. Humic compounds therefore, are products from a continuous transition from less altered, but sometimes highly stabilized molecules, to more and more biochemically inert structures. Even these structures, however, can be additionally stabilized by sorptive and complexing reactions, which lower their concentrations in the solution phase.

The recalcitrance of substrates in soil is often effected by their limited uptake through microorganisms. Intracellular microbial degradation occurs only at molecular masses < 600 D. The bulk of plant residues consists of molecules with sizes much beyond. Therefore, such large molecules have to be enzymatically cleaved outside the microbial cells. This occurs easily with polysaccharides, proteins and other biopolymers, whereas lignin is more resistant and also results in even more stabile products.

Biodegradation rates of even smaller molecules are sometimes inhibited by sorption and binding processes to already existing organic or inorganic soil particles. This limits their mass transfer into solution and their accessibility to microbes. Processes of this kind are relatively well studied for residues from pesticides or xenobiotics, but should also be considered as general processes in humus formation.

Introduction The starting material of soil humic substances are plant residues like leaves, straw, litter, dead roots, and wood particles. Humic substances are an intermediate carbon storage between residues from plants and microorganisms, and CO₂ as the ultimate mineralization product which is released again into the atmosphere. Any of the residues including the humic compounds are utilized as far as possible by microorganisms as sources for nutrients and energy. This is also valid for the numerous minor ingredients consisting of sugars, amino acids and phenols, and the more than 100.000 compounds produced by the secondary metabolism of plants and microorganisms. On the long range, an incomplete mineralization of any of these compounds should lead to their ultimate accumulation and to a disturbance of the overall carbon cycle.

K. Haider, Kastanienallee 4, D-82041 Deisenhofen

Residues from plant are immediately attacked by the community of microbes and soil animals. Depending on climate and soil texture about 70% or more of their organic C is mineralized to CO₂ before a more steadily conversion starts. The initial degradation rates depend on the chemical complexity of the residues and their nutrient contents. Various investigators reported negative correlations between decomposition rates and the initial lignin contents (Shevchenko and Bailey, 1996). Initial lignin:N ratios of litter, however, are often better predictors for the first 2 to 3 years of litter decomposition than lignin or N concentrations alone (Mellilo et al., 1982). Compact wood or needles are more slowly decomposed than finely grinded materials.

The most resistant polymers are lignin, tannins, or polymethylenic molecules like lipids and waxes. Lignin in lignocellulosic materials is scarcely degraded to more than 30% within one year (Haider et al. 1988). Since plant residues generally contain between 10 to 30% lignin, Waksman postulated already 60 years ago (Waksman, 1938) that lignin and its transformation products play an important role in humus formation. Considering the annual production of lignin, its transformation into humus is quantitatively and qualitatively a very important process. Fats and waxes are probably also important and we know from solid-state ¹³C NMR that polymethylenic materials occur in the organic compounds of many soils. When isolated even these compounds, however have turnover times of only 10 to 100 years, whereas humic compounds in soils have a much longer residence time, because of their interaction with the inorganic matrix of soils, which offers extensive surfaces for adsorption of substrates, microorganisms or their metabolic products (Haider, 1992).

1. PHYSICAL STABILIZATION MECHANISMS OF SOIL ORGANIC MATTER

A. Influence of Soil Texture Depending on soil texture decay rates at similar climatic conditions of even simple molecules or biopolymers may vary orders of magnitudes. Already small amounts of clay ranging of less than 10% offer enough adhesive surfaces to adsorb materials during biologic reactions (Jenny, 1980). Clay contents are positively correlated with soil organic matter even when other factors like vegetation, mean annual temperature, and drainage classes are comparable (Davidson et al. 1995). Andisols with their high contents of allophanes and ferrihydrite have an even greater stabilizing influence of organic matter than predicted from their clay contents (Parfitt et al., 1997).

Humic compounds form with clay minerals organo-mineral complexes. Experiments using particle size fractionation by Anderson et al. (1981) and Ladd et al. (1993) showed that the greatest amounts from organic residues are located in the fine silt size fraction (50 - 2 μm) and the clay size fraction (<0.2 - 2.0 μm).

Table 1 shows that more than 95% of the total amount of organic C and N are connected to inorganic particles, with more than 40% in the silt fraction and nearly 60% in the clay fraction. Striking is the fact that the C/N-ratio with decreasing particle size becomes more and more narrow. The material which is combined with the clay fraction therefore, is richer in nitrogen than this combined with the silt fraction.

Table 1: Distribution of organic carbon, nitrogen, and polysaccharides, and the C/N-ratio among particle size fractions in a black chemozemem soil (according to Anderson et al., 1981)

Fraction	Whole soil (2mm)	Sand (0.05-2mm) 37 % w/w	Coarse silt (5-50μm) 35.3 %w/w	Fine silt (2-5μm) 4.1 % w/w	Coarse clay (0.2-2 μm) 14.3 % w/w	Fine clay (0.2 μm) 8.3 % w/w	% Recovery
Organic C %	3.30	3.9	25.0	16.4	37.6	17.1	96.3
Organic N %	0.34	2.3	21.2	14.7	39.1	22.6	93.2
Carbohydrate C %	0.32	2.6	19.3	14.1	36.6	27.5	95.5
C/N	9.8	17.0	11.9	11.2	9.7	7.6	-

The application of ultrasonic dispersion and the relatively high energy inputs to reach a consistent particle size distribution may cause massive losses of primary particles and of microbial biomass C and N, which may be followed by a redistribution of cells and cell products. Partial dispersion of soils by using more gentle procedures avoided severe losses of biomass, but confirmed that with decreasing particle sizes, the sorbed organic materials became more rich in nitrogen (Amelung, 1997; Stemmer et al., 1997). The original composition of the plant residue material therefore, was increasingly altered. Observations made by solid state ^{13}C NMR investigations of the adsorbed residue materials by Baldock et al. (1992) are shown in Table 2.

Table 2: Composition of the organic matter adsorbed to different particle size fractions as investigated by solid state ^{13}C NMR-spectrometry (Baldock et al., 1992).

-
1. Contents of aliphatic and alkane materials are accumulated in the fine particle size fractions, but they contain only small amounts of carbohydrates.
 2. Aromatic components accumulate in the particle size fraction between 2 - 50 μm .
 3. Tannins and other polyphenolic components have their greatest concentrations in the coarser particle size fractions.
-

Several other authors also indicated that organic materials adsorbed to clay and silt particles mainly consist of aliphatic compounds (Buyanovsky et al., 1994; Golchin et al., 1995; Zech and Guggenberger, 1996). In combination with their appreciable nitrogen contents they probably consist predominantly of proteinaceous materials of microbial origin, which are either incorporated into the interlayers of clays or form thin coatings around the fine particles. If they are deposited in small microniches or in pores of less than 100 μm in diameter they are unavailable to any living organism since even the smallest bacterium has greater dimensions.

The stabilization of the nitrogen containing components in soils is certainly still most puzzling. It is well known that from the 5. to 8.000 kg or more of organic N are immobilized in the humus layers of one ha arable soil, but only less than 1 % of it is available to plants during one growing season. It was assumed that this N-containing compounds are integral part of humic compounds and most of it are linked by covalent linkages and represent also heterocyclic N-compounds or nitriles. We are, however, getting more and more aware that this N is mostly presented by bacterial and fungal polypeptides or other N-containing biological materials (Knicker and Lüdemann, 1995; Knicker et al., 1997). A considerable part of this nitrogen can be separated from humic compounds by hot water extraction or by passage through cation exchange resins and is therefore, not attached by covalent linkages.

B. Aggregates and their stabilizing influences

Particles in tropical Oxisols can be aggregated by inorganic materials such as oxides of aluminium or iron. These aggregates, however, suddenly may lose structural stability, and in most other soils biota play the major role as stabilizing structures, especially in sandy and loamy soils. Here polysaccharides, mucilages or still structured particles from plant residues or microorganisms are responsible in keeping the aggregates together. According to Golchin et al. (1994) clay-humus-complexes in aggregates are formed when microorganisms on decaying plant particles become incrustated by adsorbed clay minerals. The residues become protected against further decay and may form the centers of small aggregates. Low energy sonification frequently show that these complexes contain residues from lignified plant tissues. Investigations by scanning electron microscopy (SEM) showed that many aggregates of 100 - 200 μm in diameter

have cores of plant debris, and when such aggregates are disrupted by ultrasonic energy, fine fragments of partly degraded, but still structured plant particles can be obtained by density separation (Oades, 1993).

The physical protection of organic particles within aggregates is an important factor controlling their decomposition because it limits their accessibility to microbes and fauna, and especially in small aggregates pores are too small to be accessible to microbes (Juma, 1993). Microaggregates with diameters from 10 - 250 μm combine again to less stable macroaggregates with diameters $> 250 \mu\text{m}$, which leads to the concept of an aggregate hierarchy (see: Oades, 1993).

Gregorich et al. (1997) isolated by density fractionation of soil suspensions a free light organic fraction, and upon further ultrasonic dispersion another light fraction which was enclosed in aggregates. Both fractions together contain between 6 - 15% or more of the total organic C in soils. The light fraction of plant residues not enclosed into aggregates is a transitory pool of SOM between fresh residues and humified stable organic matter. In arable systems with regular tillage and management it is the most sensitive pool for SOM-turnover, whereas the fraction enclosed into aggregates has different chemical stability and is sometimes well physically protected.

An additional stabilizing effect for lignocellulosic residue materials occurs by anaerobic conditions inside watersaturated aggregates. Lignocellulosic materials are relatively resistant if oxygen is lacking inside aggregates in an otherwise well aerated arable soil. This was demonstrated by direct measurements of the O_2 -concentration in aggregates from cultivated or prairie soils by Sextone et al. (1985) that centers of aggregates with 12 mm diameter or below were virtually free of oxygen.

At the aggregate scale the distribution of microbial populations is nonuniform and different groups of organisms are favored in different locations. It is improbable that aerobic microorganisms are deeply active within large aggregates. Kilbertus (1980) found that only 6% of the inner volume of soil aggregates was colonized by microorganisms and biomass declined with increasing aggregate diameters up to 20 mm.

Soil organic matter is usually divided into several compartments with specific ranges of degradation rates and residence times for carbon. In reality no distinctive pool boundaries exist and there is a continuous transformation of carbon with overlapping residence times. Furthermore, even incompletely humified plant residues can be stabilized by sorption, being entrapped, or by complexation with metal oxides. Various size fractions of soil material can be used as a criterion for the residence times of carbon. Table 3 confronts the mean residence times of humic compounds in theoretical soil organic matter pools according to Jenkinson and Rayner (1997) to those which are stabilized in aggregates and soil physical fractions according to Buyanovsky et al. (1994).

Pools I to II are mostly plant fragments with easily available cell constituents and a relatively rapid turnover; they both therefore, present a transient C-pool. As these fragments become reduced in size, the available C becomes exhausted by soil organisms and resistance to degradation increases. Plant fragments in macroaggregates of 1 - 2 mm have about the same life span as the resistant plant material fraction. Pool III also presents material with still a relatively short mean residence time and consists of biomass as well as of processed carbonaceous materials including those in macro- and larger microaggregates.

On average about 20 to 30 % of the total soil C is involved in pools I to III in a continuous stage of transformation. They are designated as the 'active carbon pools', because in maintaining a relatively constant C-level, the material always has to be renewed by fresh plant residues. Balance between decay and renewal processes controls nutrient availability and it is sensitive to management practices.

The most stable pools of SOM are the physically or chemically protected C pools as the 'stable soil organic matter'. This also contains material which is associated with the fine silt and the fine clay particles outside or inside their particles as multilayer films of organic matter. Po-

lyvalent cations of Fe³⁺ and Al³⁺ additionally favor strong bonding of humic substances onto the clay particles. The materials have turnover times of more than 1000 years and contain 50 - 70 % or more of the total soil carbon (Stevenson, 1994).

Table 3: Comparison of mean residence times of C in theoretical pools of soil organic matter and in soil physical fractions.

Pool	Chemical fraction Jenkinson & Rayner (1977)	Physical fraction Buyanovsky et al. (1994)
I	Decompos. plant material 0.24 yr	Veget. fragments 2 - 0.2 mm 0.5 - 1 yr
II	Resistant plant material 3.3 yr	Veget. fragments >0.05 - 0.025 mm 1 - 3 yr Veget. fragments in macroaggregates 2 - 1 mm 1 - 4 yr
III	Soil biomass 2.4 yr	Veget. fragments in aggregates 1 - 0.5 mm 2 - 10 yr 0.5 - 0.1 mm 3 - 10 yr in nonaggreg. soil 7 yr
IV	Physically stabilized soil C 72 yr	C in fine silt ≈ 400 yr
V	Chemically stabilized soil C 2900 yr	C in fine clay ≈ 1000 yr

In summary: during progressed humification less and less degradable residues remain. Equivalent to this chemical stabilisation however, is a physical stabilization of still degradable residues sequestered in the microcompartments of aggregates, adsorbed on surfaces or entrapped in micropores. In the physically and chemically complex environment of soils any of these mechanisms can equally and simultaneously contribute to soil humic compounds.

2. BIOCHEMICAL STABILIZATION MECHANISMS OF THE MAIN INGREDIENTS OF PLANT RESIDUES

Ninety to ninetyfive percent of dead plant residues consist of high molecular weight compounds like polysaccharides, lignin and proteins which cannot be directly taken up by microbes. Only an enzymatic depolymerisation outside the microbial cells into smaller molecules renders their metabolismization by microorganisms.

The pathways of polysaccharide and protein degradation are relatively well understood and the linkages of their building blocks are hydrolyzed by enzymes outside the cells. Polysaccharides and mainly cellulose are the most frequent biopolymers in nature, their constituent sugars therefore, are important sources for metabolic processes in microbes.

In the lignocellulosic plant cell walls, cellulose occurs together with hemicelluloses and lignin in a highly ordered structure. Fengel & Wegener (1984) showed by electron-microscopic studies that the cellulose fibers are covered by layers of hemicelluloses (polyoses) which again are surrounded by lignin molecules. This complicated structure guarantees the strength of cell walls against mechanic stress and their resistance against microbial attack. To degrade cellulose or

hemicelluloses it is necessary to surmount the lignin mantle, which in general is only manageable by the activity of fungi and actinomycetes.

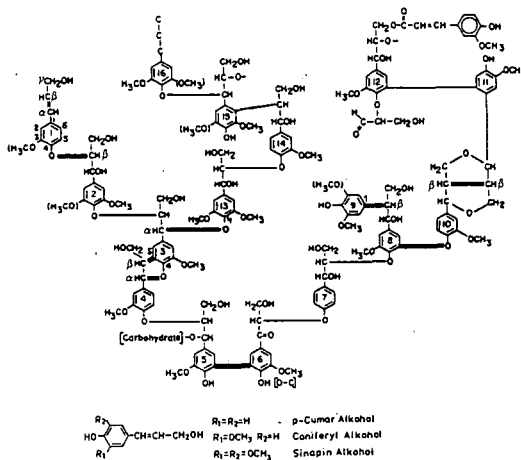
Polysaccharides occur frequently in soils and are active in connecting particles to aggregates and fixing microbes onto soil particles. They are important factors for the maintenance of soil structure and its function (Robert and Chenu, 1992). They originate from hemicelluloses of plant residues, but probably their biosynthesis by microbes is more important (Anderson, 1991). Isolated polysaccharides readded to soils are rapidly mineralized, but naturally they are stabilized in soils by complex formation with metal oxides or by the already indicated sorptive mechanisms. Furthermore, they are continuously added through plant residues or synthesized by microbes.

A. Role of lignin in refractory humus formation: Lignin is a three dimensional phenolic polymer with a molecular weight of 100,000 daltons or more. Linkages in lignin cannot be cleaved by hydrolyzing exo-enzymes, but need peroxidases which catalize oxidative reactions in the presence of H_2O_2 . In Fig. 1 a schematical segment of lignin is shown and indicates that the most frequent linkage are ether linkages between the side chains and the aromatic rings (β -O-4 and α -O-4-linkages) followed by diphenylether, diphenyl linkages and C-C linkages between side chains and the rings. None of these linkages can be disconnected by hydrolyzing enzymes or acids.

Depending upon plant species there are three big groups of lignins:

1. The lignin of conifers, which is mainly a polymer of coniferylalcohol (fig. 1);
2. the lignin of deciduous trees which is a polymer of coniferyl and sinapyl alcohol,
3. the lignin of gramineous plants as a polymer of these two alcohols and p-coumar alcohol units in addition (fig. 1).

Fig.1: Schematical structural segment from the lignin of conifers and structure of the three lignin alcohols (Adler 1977).



The most efficient ligninolytic organisms are fungi; bacterial degradation is slower and less efficient. Fungi also differ in their ability to degrade lignin. White rot fungi induce a more ex-

tensive decay than do brown rot fungi. Both occur frequently in forest soils, but less frequently in arable soils. Here the more effective ligninolytic organisms are *Fungi imperfecti* and actinomycetes. Actinomycetes are especially important for composting and humification of plant residues since they demethylate methoxyl groups and introduce additional hydroxyl groups. Therefore, lignin becomes more water soluble (Ball et al., 1990). Together with other organisms they synergistically complete humification and degradation.

¹³C-labeled lignins were used to analyze the ligninolytic potentials of different organisms and to study the influences of environmental and nutritional factors on lignin degradation (see: Haider, 1992, 1994). This method revealed specific characteristic features of lignin biodegradation as shown in Table 4.

Table 4: Specific characteristics of lignin degradation.

1. Lignin biodegradation is an aerobic process and is enhanced at higher oxygen tensions.
 2. Microbes do not grow with lignin as a sole carbon source and need additional easily available carbon sources like hemicelluloses.
 3. Lignin degrading microbes produce specific oxidases which catalyze the degradation by a radical mechanism.
 4. Microbes and their enzymes do not cleave lignin into single phenols, but splitting of bonds occurs irregularly in side chains and rings.
 5. Lignin degrading organisms also degrade other organic constituents of soil including humic acids, hydrocarbons and even recalcitrant xenobiotics.
 6. The ligninolytic activity of some, but not of all organisms can be suppressed by high nutritional nitrogen concentrations in a medium and possibly also in soil.
-

These characteristics also have important impacts on the formation of the refractory humic compounds.

To 1: Aeration e. g. strongly influences lignin degradation and lack of oxygen is the reason for the accumulation of lignocellulosic residues in peats and even in coals. Lack of oxygen in the center of wet macroaggregates inhibits therefore, the degradation of enclosed particles from lignocelluloses.

To 3: Freudenberg and other former researchers indicated that the biosynthesis of lignin occurs via a radical mechanism until its molecule reaches a distinct size; from this they concluded that further importation of radicals initiates its biodegradation. This was explained more recently by Shoemaker et al. (1985) by the formation of radicals in dimer lignin model compounds by ligninases and H₂O₂ leading to further radicals as splitting products which stabilize by rearrangements, by addition of oxygen or of H₂O.

To 4: From the constitutional scheme of lignin in fig. 1 it was formerly supposed that ligninolysis occurs by enzymatic cleavage of the β-O-4 and/or α-O-4-ether bonds and free phenols are released which are repolymerized enzymatically or by heavy metal oxidation in soil to humic compounds. This relatively simple 'repolymerization' hypothesis for the transformation of lignin into humic compounds turned out to be much more complicated, since lignin is degraded continuously by a gradual dissolution of linkages and structural features of lignin still remain intact for extended time periods.

Pathways of lignin biodegradation were elucidated by ¹³C NMR-spectrometry and essentially by using lignin enriched with ¹³C in distinct C-atoms of its macromolecule (Ellwardt et al., 1981; Kern et al., 1989). This latter method showed the specific alterations in the chemical environment of certain carbon atoms during biodegradation which became evident by their largely increased NMR-signals compared to those from carbons with only natural ¹³C-abundance.

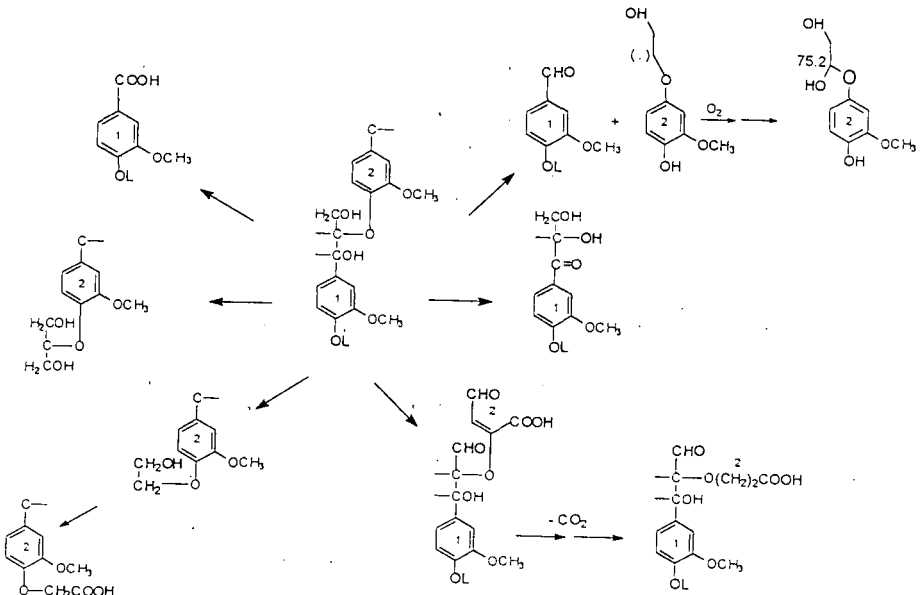
Without going into details it is interesting to note in the context of this lecture that several structural features of humic compounds show characteristic similarities with structural features of biodegraded lignin as they are shown in fig. 2.

Lignin becomes microbially attacked in both side chains and aromatic rings. By splitting of the C_α-C_β bonds numerous new carboxyl groups are generated at both the aliphatic side chains and the aromatic rings. These reactions also can lead to keto groups as they are well known to occur in humic compounds. A similar increase in carboxyl groups is reached by ring splitting reaction which even may lead to a transformation of an aromatic system into aliphatic ethers. These aliphatic ethers are also produced by cleavage reactions in side chains and any of these products have their ¹³C NMR resonances in the region from 45 to 65 ppm. This region in the NMR spectra of humic acids is usually denoted as 'polysaccharide region', but resonances in this region obviously also can originate from lignin biodegradation products, but are then coordinated to ethers.

The same is true for resonances in the region between 80 to 110 ppm, usually designated as the region of anomeric signals from polysaccharides. Numerous signals in this region were observed in a partially degraded lignin and an example is shown also in figure 2.

Fig. 2 also indicates that cleavage reactions in the side chains and aromatic rings of lignin produce additional carboxyl and hydroxyl groups. As a further result, the compact structure of this polymer becomes much more dispersed and more hydrophilic. Bigger cleavage products with additional carboxyl and hydroxyl groups sometimes in vicinal positions can easily form organo-mineral complexes with metal ions on clays or on the surfaces of metal oxides. By these means they are stabilized against further degradation.

Fig. 2: Structural features in a microbially altered lignin (Haider, 1988; Eriksson et al., 1990)



Copper oxidation of a microbially attacked lignin delivers less aldehydes but more phenolic acids. In a more progressed stage of lignin degradation, however, less phenolic products with structural relationship to lignin are released, and the attaching protons of aromatic compounds are frequently substituted by alkyl and carboxyl groups. This and similar structural alterations will be described in the lecture by Mrs. Kögel-Knabner and her colleagues.

To 5: Beside lignin also degradation of very recalcitrant xenobiotics like DDT, dioxines and or TNT residues by ligninolytic organisms has been reported (Barr & Aust, 1994). They are probably also responsible for the complete mineralization of the refractory soil organic matter. The question, however arises to what extent these organisms can use it as a source of carbon and energy ?

To 6: The white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* is known that inorganic, but also easily available organic nitrogen compounds effectively inhibit lignin biodegradation by inhibiting ligninolytic enzyme production (Keyser et al. 1978). Similar effects on lignin biodegradation were also observed with other white rot fungi, but others like *Pleurotus ostreatus* or *Leninus edodes* did not show similar effects (Leathham & Kirk, 1983). No effects of nitrogen additions on lignin degradation were observed by us with ligninolytic Fungi imperfecti and actinomycetes. Their lignin degrading activity were at all rather small when compared with that of white rot fungi.

In soils initial N-concentrations in litter are positively related to mass loss, but the effects of exogenous N on long term decomposition and nutrient mineralization are not yet well understood. In the reviews by Fog (1988) and by Berg & Matzner (1997) either negative effects, no effects, or positive effects of N addition on decomposition are reported. Depending on the C:N ratio of the residues and the addition of exogenous N, nitrogen becomes either immobilized or is released in mineral form. On the other hand it was reported that repeated soil entry of C-rich materials like straw or forest litter caused an increase in the fungal biomass with a lower N-content than that in bacteria. There is also a competition between plant roots and heterotrophic microorganisms for the same available N in soils which reduces N-immobilization. Also here are conflicting observations about the effect of plant roots being negative, neutral or positive on the mineralization of soil or plant residue C and N (Wang & Bakken, 1997).

3. STABILIZATION OF LOW MOLECULAR WEIGHT COMPOUNDS BY COVALENT BINDING AND BY SEQUESTRATION

J. P. Martin from Riverside and I (Haider and Martin, 1975) observed that single phenols like vanillic, ferulic, protocatechuic or caffeic acids, and several others, when incubated in soils became mainly and rapidly degraded to CO₂. At low amendments, however, about one third or less became incorporated into soil organic matter and could be only extracted together with humic compounds. This incorporation also but less occurred in a sterile soil. Some years later, we and other scientists (see: e. g. Hance and Führ, 1992) became interested in the formation of 'bound' or 'nonextractable' residues from pesticides and other xenobiotics and investigated the mechanisms of their sorption, and especially whether or not these residues become irreversibly bound or reversibly absorbed to the organic and inorganic soil matrix (Calderbank, 1989; Alexander, 1995).

Recently various ¹³C- or ¹⁵N-labeling techniques in combination with liquid or solid state NMR-spectroscopy were applied to investigate the retention mechanism of xenobiotics with ¹³C- or ¹⁵N-enriched atoms in their molecules. These enriched molecules showed strongly increased NMR-signals allowing their detection in a matrix of natural isotopic abundance, but also their metabolic alterations during their retention in soils (Haider et al. 1993, Thom et al. 1997; Dec et al. 1997).

Details of these investigations will not be described here, but in the context of this lecture it will be emphasized that small easily degradable molecules can be stabilized against further microbial decay by binding, by sorption, or by being entrapped in humic compounds and clays.

This will be shortly exemplified from recent work about the retention of Cyprodinil, a new broad spectrum fungicide, manufactured by the Novartis Crop Protection AG, Basel, Switzerland. It is a pyrimidyl-amine derivative and was labeled by both ¹³C and ¹⁴C in the phenyl- and the pyrimidylring, respectively (Fig. 3).

Incubation of cyprodinil in soils at recommended field rates of 1 - 2 kg ha⁻¹ showed that after 90 days about 60% remained in the soil as nonextractable 'bound' residues. Fractionation of the soil organic matter according to standard procedures (fig. 3), furthermore, revealed that about 28% remained in the humin fraction, 11% in the humic acid, and 13% in the fulvic acid. Only from this latter fraction, 4% of the radioactivity were extractable with methylenechloride, but nothing from the other fractions.

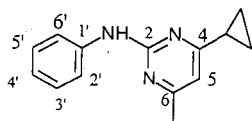
Recently we observed that silylation of whole soil, of humin or humic and fulvic acids with chlorotrimethylsilane the derivatized humic compounds become largely soluble in organic solvents like acetone, tetrahydrofurane, dimethylformamide or dimethylsulfoxide (Haider et al. 1993, Haider et al., 1998). Together with the solubilized humic compounds the nonextractable 'bound' ¹⁴C-labeled residues from xenobiotics also became soluble and could be extracted as this is shown in table 5 for the 'bound' residues of ¹⁴C-labeled Cyprodinil (Dec et al., 1997).

Table 5: Release of 'bound' (nonextractable) ¹⁴C-residues from Cyprodinil by silylation after previous exhaustive extraction with organic solvents.

	Solubilization of initial ¹⁴ C-activity by silylation with trimethylchlorosilane
Whole Soil	< 80%
Humin	< 70%
Humic Acid	20 - 30%

Fig. 3: Formula and degradative pathways of labeled Cyprodinil during incubation in soil

Cyprodinil, a broad spectrum fungicide with ¹⁴C-labeling at C₂ and C_{1'} to C_{6'}, respectively



Soil incubation for 90 days: 20% ¹⁴CO₂↓

; 5% degradation products; 60% nonextractable residues

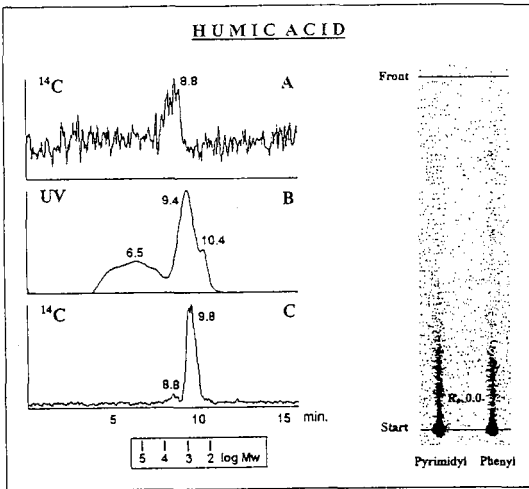
NaOH-extraction and fractionation: Humin 28%

Humic acids 11%

Fulvic acids 13%

Size-exclusion chromatography on gel permeation HPLC-columns combined with radioscanning showed that the radioactive residues from silylated humic acids were eluted together with humic materials at an apparent molecular weight of 2 - 3 thousand Dalton. Radioactivity of ^{14}C -labeled Cyprodinil added as an internal standard to the the silylated humic acid solution was eluted at a retention time which corresponded approximately to 500 D (fig. 4). Chromatography of the radioactive column effluent on TLC-plates with the solvent system toluene/methanol 85/15) showed that the radioactivity remained mostly at the starting point together with the organic matrix (fig. 4, right side).

4: Size exclusion chromatography of the silylated extracts from **humic acids** after soil incubation with ^{14}C -labeled Cyprodinil

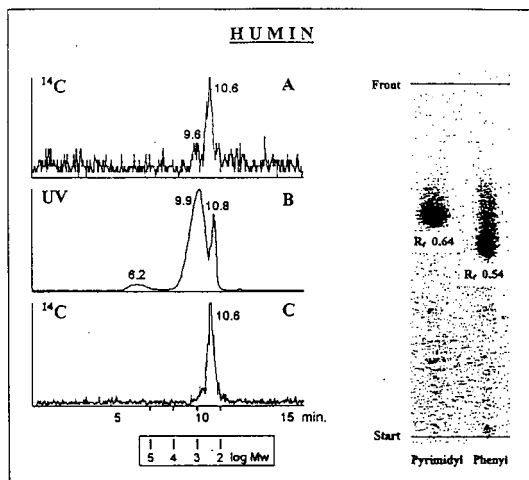


In contrast, size exclusion analysis of the silylated humin fraction dissolved in tetrahydrofuran showed that the radioactive residues from cyprodinil were mostly eluted at a retention time which corresponded to a molecular mass of about 300 D (Fig. 5). This agreed well with the molecular weight of the low molecular weight splitting products from cyprodinil. Chromatography of the radioactive column effluent on TLC-plates and radioimaging indicated that residues with ^{14}C -labeling in either the phenyl- or the pyrimidyl-moiety resulted in spots with different Rf-values (Fig. 5, right side). Obviously therefore, Cyprodinil was cleaved during soil incubation into products containing either one of the moieties. These cleavage products, however, were not covalently bound like in the humic acid fraction, but rather strongly adsorbed or sequestered, but being not extractable by exhaustive extraction with cold organic solvents and behaved therefore, like bound residues, and are strongly protected against further microbial decay.

The reactivity of humic compounds to sequester xenobiotic or other molecules is attributed to their micellar structure as it is described by the membrane-micelle model originally postulated by Wershaw (1986, 1993). It is formed from smaller sub-units held together by weaker interactions and contains hydrophilic and hydrophobic domains which are contiguous to each other by forming voids in which molecules including also those of xenobiotics can be entrapped. Such a model was demonstrated by Engebretson and v. Wandruzka (1994) for the entrapment of polyaromatic hydrocarbons in dissolved humic matter in water.

These sorptive interactions of molecules with humic compounds in the dissolved stage can easily be transferred to the processes relevant in soils. During prolonged residence times or aging in soil, molecules of natural or xenobiotic origin are entrapped in structural voids and hydrophobic interiors of micelle-like humic aggregates or in the micropores of organic and clay minerals (Xing and Pignatello, 1997). The formation of these entrapped or sequestered compounds can be viewed as a gradient process leading with time to increasingly stable fractions. Biodegradation rates of even smaller and otherwise easily degradable molecules are considerably inhibited by these processes due to their limited mass transfer into solution. They are relatively well studied for residues of xenobiotics, but should be also considered as processes contributing to the formation of refractory soil organic matter.

Fig. 5: Size exclusion chromatography of the silylated extracts from humin after soil incubation with ^{14}C -labeled Cyprodinil



REFERENCES

- Adler, E. (1977): Lignin chemistry. Past, present and future. *Wood Sci. Technol.* 11, 169-218.
- Alexander, M. 1995. How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci Technol.* 29:2713-2717
- Amelung, W. & W. Zech (1996): Organic species in ped surfaces and core fractions along a climosequence in the prairie, North America. *Geod.* 74, 193-206.
- Amelung, W. (1997): Zum Klimaeinfluss auf die organische Substanz nordamerikanischer Prärieböden. *Bayreuther Bodenkundliche Berichte* 53: 140 S. + Anhang.
- Anderson, D.W., S. Saggar, J.R. Bettany & J.W.B. Stewart (1981): Particle size fractions and their use in studies of soil organic matter (I). *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 767-772.
- Anderson, T.-H. (1991): Bedeutung der Mikroorganismen für die Bildung von Aggregaten im Boden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 154, 409-416.
- Baldock, J. A., J. M. Oades & A. G. Waters, X. Peng, A.M. Vassallo & M.A. Wilson (1992): Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Biogeochem.* 16:1-42.
- Ball A.S., B. Godden, P. Helvenstein, M.J. Penninckx & A.J. McCarthy (1990): Lignocarbhydrate solubilization from straw by actinomycetes, *Appl. Environ. Microbiol.* 56:3017-3022.
- Barr, P.B. & S.D. Aust (1994): Mewchanisms white rot fungi use to degrade pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 28:78A-87A.

- Berg, B. & E. Matzner, (1996): Effect of N deposition on decomposition of plant litter and soil organic matter in forest systems. *Environ. Rev.* 5:1-25.
- Buyanovsky, G.A., M. Aslam, & G.H. Wagner, (1994): Carbon turnover in soil physical fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58,1167-1173.
- Calderbank, A. (1989): The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.* 103:71-103.
- Davidson, E. (Rapporteur) (1995): What are the physical, chemical, and biological processes that control the formation and degradation of nonliving organic matter. In: *Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle*. Zepp, R.G. & Ch. Sonntag (eds.). Dahlem Workshop Reports 16:305-324.
- Dec, J., K. Haider, A. Schäffer, E. Fernandes and J.-M. Bollag. 1997. Use of a silylation procedure and ¹³C-NMR spectroscopy to characterize bound and sequestered residues of cyprodinil in soil. *Environ. Sci. Technol.* 31:2991-2997.
- Ellwardt, P.-C., K. Haider and L. Ernst. 1981. Untersuchungen des mikrobiellen Ligninabbaus durch ¹³C-NMR-Spektroskopie an spezifisch an ¹³C-angereichertem DHP-Lignin aus Coniferylalkohol. *Holzforsch.* 35:103-109.
- Engelbreton, R.R., T. Amos & R. v. Wandruzka (1996): Quantitative approach to humic acid association *Environ. Sci. Technol.* 30:990-997.
- Eriksson K.E., R.A. Blanchette & P. Ander (1990): Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components. Springer, Berlin, 407 pp.
- Fengel, D. & G. Wegener (1984) *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. De Gruyter, Berlin, 613 pp.
- Fog, K. (1988): The effect of added nitrogen on the rate of decomposition of organic matter. *Biol. Rev.* 63:433-462.
- Golchin, A, J.M. Oades, J.O. Skjemstad & P. Clarke (1994): Soil structure and carbon cycling. *Aust. J. Soil Sci.* 32, 1043-1068.
- Gregorich, E.G., C.F. Drury, B.H. Ellert & B.C. Liang (1997): Fertilization effects on physically protected light fraction organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 482-484.
- Haider, K. & J.P. Martin (1975): Decomposition of specifically carbon-14 labeled benzoic and cinnamic acid derivatives in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39:657-662.
- Haider, K. (1988): Der mikrobielle Abbau des Lignins und seine Bedeutung für den Kreislauf des Kohlenstoffs. *Forum Mikrobiol.* 11:477-483.
- Haider, K. (1992): Problems related to the humification processes in soils of temperate climates. *Soil Biochemistry*, Vol. 7. G. Stotzky & J.-M. Bollag (eds.), M. Dekker, p. 55-94.
- Haider, K., M. Spitteller, A. Wais and M. Fild. 1993. Evaluation of the binding mechanism of anilazine and its metabolites in soil organic matter. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51:125-137.
- Haider, K. (1994): Advances in the basic research of the biochemistry of humic substances. In: *Humic Substances in the Global Environment and Implication on Human Health*. N. Senesi & T.M. Miano (eds.) Elsevier, Amsterdam, p. 91-108.
- Haider, K., M. Spitteller, J. Dec & A. Schäffer (1998): Silylation of soil organic matter: extraction of humic compounds and soil-bound residues. *Soil Biochemistry* Vol. 10 (in preparation).
- Hance, R.J. & F. Führ (1992): Rolle der organischen Bodensubstanz bei der Festlegung und Entgiftung von Xenobiotika. *Ber. Landwirtschaft.* 206:82-96.
- Jenkinson, D. & J.H. Rayner (1977): The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments. *Soil Sci.* 123, 298-305.
- Jenny, H. (1980): *The Soil Resource*. *Ecologic. Stud.* 37. Springer, New York, 377 S. Jenny, 1980
- Juma, N.G. (1993): Interrelationship between soil structure/texture, soil biota/soil organic matter and crop production. *Geod.* 57:3-30.
- Kern H.W., K. Haider, W. de Pool & L. Ernst (1989): Comparison of the action of *Phanerochaete chrysosporium* and its extracellular enzymes on lignin preparations. *Holzforsch.* 43:375-384.

- Keyser, P., Kirk, T.K. & Zeikus, J.G. (1978): Ligninolytic enzyme system of *Phanerochaete chrysosporium*: synthesized in the absence of lignin in response to nitrogen starvation. *J. Bacteriol.* 135:790-797.
- Kilbertus, G. (1980): Etude des microhabitats contenus dans les agrégats du sol. *Rev. Ecol. Biol. Sol.* 17:543-557.
- Knicker, H. & H.-D. Lüdemann (1995): N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15-enriched-plant material during 600 days of microbial degradation. *Org. Geochem.* 23:329-341.
- Knicker, H., H.-D. Lüdemann, K. Haider (1997): Incorporation studies of NH_4^+ during incubation of organic residues by ^{15}N -CPMAS-NMR-spectroscopy. *Europ. J. Soil Sci.* 48, 431-441.
- Ladd, J.N., R.C. Foster, P. Nannipieri & J.M. Oades (1995): Soil Structure and biological activity. *Soil Biochemistry* Vol. 9, G. Stotzky & J.-M. Bollag (eds.), S. 23-78.
- Leatham, G.F. & T.K. Kirk (1983): Regulation of ligninolytic activity by nutrient nitrogen in white-rot-basidiomycetes. *FEMS Microbiol. Lett.* 16:65-67.
- Mellilo, J.M., J.D. Aber & J.F. Muratore (1982): Nitrogen and lignin control of hardwood leaf litter decomposition dynamics. *Ecology* 63:621-626.
- Oades, J.M. (1993): The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure. *Geoderma* 56:377-400.
- Parfitt, R.L., B.K.G. Theng, J.S. Whitton & T.G. Shepherd (1997): Effects of clay minerals and land use on organic matter pools. *Geod.* 75, 1-12.
- Robert, M. & C. Chenu (1992): Interactions between soil minerals and microorganisms. In: *Soil Biochemistry* Vol. 7, G. Stotzky & J.-M. Bollag (eds.), M. Dekker Inc. New York, S. 307-404.
- Sextone, A.J., N.P. Revsbech, T.B. Parkin & J.M. Tiedje (1985): Direct measurement of oxygen profiles and denitrification rates in soil aggregates. *Soil. Sci. Soc Am J.* 49:645-651.
- Shevchenko, S.M. & G.W. Bailey (1996): Life after death: Lignin-humic relationship reexamined. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 26, 95-153.
- Schoemaker, H.E., P.J. Harvey, R.M. Bowen & J.M. Palmer (1985): On the mechanism of enzymatic lignin breakdown. *Fed. Eur. Biochem. Soc.* 183:7-12.
- Stemmer, M., M.H. Gerzabek & Kandeler, E. (1997): Soil organic matter and enzyme activity in particle size fractions of soil obtained after low-energy sonication. *Soil Biol. Biochem.* (in press).
- Stevenson, F.J. (1994): *Humus Chemistry*, 2nd ed., Wiley, 443 S.
- Thom, K. A., P. J. Rettigrew, W. S. Goldenberg and E. J. Weber. 1996. Covalent binding of aniline to humic substances. ^{15}N NMR studies of nucleophilic reactions. *Environ Sci. Technol.* 30:2764-2775.
- Waksman, S.A. (1938): *Humus - origin, chemical composition, and importance in nature.* 2. Aufl., Williams & Wilkins, Baltimore, 526 S.
- Wang, J. & L.R. Bakken, 1997: Competition for nitrogen during mineralization of plant residues in soil: microbial response to C and N-availability.
- Wershaw, R. L. 1986. A new model for humic materials and their intermediates with hydrophobic organic chemicals in soil-water and sediment-water systems. *J. Contam. Hydrol.* 1:29-45.
- Wershaw, R. L. 1993. Model for humus in soils or sediments. *Environ. Sci. Technol.* 27:814-816.
- Xing, B. and J. J. Pignatello. 1997. Dual model of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Science Technol.* 31:792-799.
- Zech, W. & G. Guggenberger (1996): Organic matter dynamics in forest soils of temperate and tropical ecosystems. In: *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, Chapter 3, Elsevier, Amsterdam 101-170.

Refractory Soil Organic Matter Turnover in the Rhizosphere

von

KUIKMAN, P.J.; GORISSEN, A.

Abstract

In this paper we concentrate on aspects of turnover of soil organic matter that are specific to the rhizosphere. Estimates of carbon input rate, in situ decomposition and residence time of rhizodeposits from measurements after ^{14}C -pulse-labelling of grassland under field conditions are presented. The rhizosphere as an environment for microbial activity is characterized in terms of residual ^{14}C compounds derived from a range of substrates. Volume of the rhizosphere in relation to root mass is presented as affected by nitrogen supply, atmospheric CO_2 concentration and plant species. Rhizosphere processes depend on the actual concentrations of substrates and their physical behaviour in soil. We discuss the hypothesis that decomposability of rhizodeposit is not simply a characteristic of biochemical quality of the substrate but also of their physical characteristics. Discarding rhizosphere soils in analyses of plant-soil systems is wasting information due to the high concentration of rhizodeposits in this part of the soil.

Technologies on the basis of stable and radio-active isotopes of carbon are available to quantify rhizodeposition and their decomposition and to separate root from rhizo-microbial or soil-microbial respiration. We conclude that double labelling, using ^{13}C and ^{14}C , will give better understanding of the carbon dynamics in the rhizosphere. When applied in an appropriate way, they enable to distinguish between three carbon pools, e.g. growing roots, young plant residues and old native soil organic matter.

Introduction

Primary production is the main source of organic matter in soil. Via littering and rhizodeposition, organic C enters the soil where it is transformed by soil biota in to other organic compounds or returned to the atmosphere as CO_2 . If the carbon content of an ecosystem would increase, this storage would occur in standing biomass but mainly as soil organic matter. Understanding the factors that determine decomposability of litter and rhizodeposits is needed in the process to predict i) the potential of soils to sequester C and help to reduce atmospheric CO_2 concentrations and ii) the mineralization dynamics of plant residues in soil. Soil organisms are not just transformers and inhabitants of soil but they are part of the soil. They make up a relatively small part of the soil organic matter but are the major producers of the soil organic matter. Soil organic matter is to a large extent dead microbial biomass or microbial products. Their location within the soil matrix and their quality will determine their refractory behaviour in soil.

Objectives

In this paper we will concentrate on aspects of turnover of soil organic matter that are specific to the rhizosphere. We will present estimates on input rate, in situ decomposition and residence time of rhizodeposits from ^{14}C -pulse-labelling of grassland under field conditions. Further, the rhizosphere as an environment for microbial activity will be defined and discussed in terms of residual ^{14}C compounds. Data on size of the rhizosphere in relation to root mass will be presented as affected by nitrogen supply, atmospheric CO_2 concentration and plant species. Specific rhizosphere deposition (carbon per unit of root mass, rhizosphere soil and ratios of rhizodeposition in rhizosphere and bulk soil) in relation to nitrogen supply and atmospheric CO_2 concentration will be discussed.

In a series of laboratory incubations, we tested the hypothesis that decomposability of rhizodeposits is not simply a characteristic of biochemical quality of the substrate but also of their physical characteristics.

Decomposition of soluble and structural ^{14}C -labelled substrates in soil was studied to determine feedback among substrates and soil organic matter.

We will further review our understanding of the spatial and temporal distribution of substrates and their metabolism in soil and discuss the consequences of the heterogeneous nature and distribution of rhizodeposits for their transformation into refractory soil organic matter.

Soil organic matter and the global carbon cycle

Soil organic matter in natural and agroecosystems not only contributes to building and stabilization of soil structure (aeration and water supply) and forms a buffer in the supply of plant nutrients but also plays a role in biogeochemical budgets of greenhouse gases. Soils contain a large pool of carbon that is relatively dynamic with respect to the global carbon cycle. Inventories of soil organic matter suggest a pool of about 1500×10^{15} gC (Schimel, 1995). A significant portion of the soil carbon is relatively labile and subject to return to the atmosphere as CO_2 as a result of decomposition. Soil respiration releases about 68×10^{15} gC/yr to the atmosphere - roughly 15 times the annual release from fossil fuels (Raich and Schlesinger, 1992). A net increase of 1% in the rate of CO_2 production from soils (i.e. to 68×10^{15} gC/yr) as a result of global warming would be equivalent to approximately 14% of the annual flux of CO_2 to the atmosphere from the burning of fossil fuels, currently approximately 5×10^{15} gC/yr. This would enhance global warming during the next century (Jenkinson et al. 1991).

Sequestration of CO_2 in SOM

Sequestration of CO_2 in terrestrial ecosystems is now an issue on the international political agenda. Storage of C in forests is negotiated to be part of the emission balance of nations and as such may become an economic asset. Generally, deforestation leads to decreased contents of soil organic matter and contributes to emission of greenhouse gases (Schimel, 1995; Van Dam et al., 1997). Afforestation in the tropics may sequester soil C and has been proposed as a management tool to aid in controlling rising levels of atmospheric CO_2 . Bashkin and Binkley (1998) conclude that the net effect of afforestation of cultivated land not only depends on the new C gained but also on the C lost from the previous management. It is possible that the current assumption that afforestation can sequester 50 Mg/ha in 30 years may be a large overestimate.

Torbert et al. (1995) consider the inability of scientists to account for the flow of C as the central problem in understanding global C cycling. Sources of atmospheric CO_2 are well documented whereas sinks for C are not with an unknown terrestrial sink of approx. 1.4 Gt C; this is the difference between total fixation and total production of CO_2 and amounts to approx. 25% of the total annual emissions of CO_2 (Schimel, 1995). The level of soil organic carbon will depend not only on current and past management practices but also on soil texture, precipitation and soil productivity and on fertilisation. Decisions on future management practices

(cropping, fertilisation) will have important consequences for the soil capacity to sequester atmospheric carbon-dioxide.

Below-ground processes seem to be particularly important, with most systems showing an initial increase of biomass accumulation and/or turnover. The missing carbon maybe sequestered as soil carbon but these pools are too small to be detected by direct measurements with sufficient accuracy (Gifford, 1994). CO_2 efflux from the soil surface is caused by heterotrophic decomposition and the respiration of live roots and mycorrhizal fungi. These processes complicate the direct interpretation of soil carbon dynamics from soil respiration measurements. Although some fractions of soil organic matter are thousands and thousands of years old, when reasonable assumptions about root respiration are applied, the global mean residence time (mass/output) of soil organic matter is about 32 years (anonymous, 1991).

Quantification of C fluxes in grassland

Input rates of organic C into the soil system are hard to quantify, particularly for natural ecosystems and to a lesser extent for agricultural ecosystems. Whereas quantity and quality of input of carbon via litter fall and plant residues after harvest might be directly measurable, inputs via roots and rhizodeposition are more difficult to assess.

The quantification of gross root production, rhizodeposition, microbial assimilation and the production of organic materials in soil has made increasing progress ever since stable (^{13}C) and radio-active (^{14}C) carbon isotopes have been used. Measurements on soil organic matter dynamics without these isotopes are difficult due to the large amount present as compared to the smaller rates of input.

We applied *in situ* pulselabelling of grasses with $^{14}\text{C}\text{-CO}_2$ under field conditions with the objective to quantify the gross, annual fluxes of carbon (net-assimilation, shoot- and root-turnover and decomposition) in production grasslands and so assess the net input of carbon (total input minus root respiration minus microbial respiration on the basis of rhizodeposition and soil organic matter) and carbon fixation in soil under ambient climatic conditions in the field (Kuikman, 1996). Such information is necessary to validate simulation models on C-dynamics and so assess the potential sequestration of C as a result of a changing climate.

The applied methodology has been developed for studying carbon dynamics in wheat and barley by Swinnen et al. (1994a; 1994b). In short: 1) columns were inserted into the soil and the grass on these columns in the field was supplied with $^{14}\text{C}\text{-CO}_2$ for 1-2 h, 2) roots and soil were isolated from the atmosphere by silicone rubber to trap root-soil respiration, 3) gross assimilation of $^{14}\text{C}\text{-CO}_2$ was measured from the total uptake, 4) determination of distribution of ^{14}C after a 21 day equilibration period and 5) net-assimilated C was determined and converted to amounts of C. Gross C-fluxes were calculated from curves fitted to data on shoot biomass production and data on ^{14}C distribution from 9 pulse labelling events during the growing season of 1993.

C budget

Based on data on distribution of ^{14}C from 9 pulse-labels throughout the growing season and the data on above-ground biomass accumulation as removed through cutting the sward, gross carbon fluxes were calculated (table 1). Our results on ^{14}C distribution indicate that from 15 to 25% of the net ^{14}C assimilation was transferred to the roots and that there are seasonal differences in the distribution of assimilated carbon. Based on the C content of harvested grass and the ^{14}C distribution, we estimate that the total input via roots was 2205 kg C per ha. By mid-June, 60% of the total annual C input to soil had already been recovered as either root mass or as root-soil respiration. The contribution from aboveground littering was estimated at 1545 kg C per ha and the total annual C input to soil at 3750 kg C per ha.

Decomposition of roots

Turnover of root mass and decomposition of roots in soil was studied by applying a pulse label and measuring the distribution of the label up to 459 days later (table 2). At 21 days after labelling, 9.4% of the net-assimilated ¹⁴C was recovered in roots and 2.0% in soil. At 66 days after labelling, 5.0 % of the net-assimilated ¹⁴C was recovered in roots and 2.4% in soil. This indicates a rapid turnover (death and decomposition) of almost 50% of the recent root growth. At 387 and 459 days after labelling (from 1-1.5 years), still 1.6% of the net-assimilated ¹⁴C or 55 kg C per ha was recovered in roots. After 1 and 1.5 year, 4.9% and 3.8% of the net-assimilated ¹⁴C is found in soil organic matter, respectively. This recovery on an annual basis ranges from 710-550 kg C per ha and is considered to represent organic matter which is relatively resistant from further decomposition.

The total stock of C is appr. 30000 kg C per ha in the top 30 cm; annual input is 2200 kg per ha and between 550 and 710 kg C of this is stored in soil per year. In addition to this belowground input, 1550 kg C is gained from aboveground littering. Applying the same turnover rates to the litter C-input as in soil, 375-500 kg C of this is stored in soil per year. This is from 3.1-4.1% of the total C stock in soil and represents a rapid turnover of the soil organic matter pool. Wedin et al. (1995) analysed changes in the stable C isotope composition (δ¹³C) of above- and belowground litter of C₃- and C₄-grasses and monitored the short-term (4 years) accretion of soil organic matter in soils with a known isotopic composition. They concluded on the basis of the measured isotopic shifts that 14 % of the total soil C was new C over the period of 4 years. This amount was estimated to equal 30% of NPP over these 4 years.

Table 1 Estimation of gross annual carbon fluxes in a Dutch grassland ecosystem

	estimate kg C × ha ⁻¹ × y ⁻¹	based on
C-flow to soil roots, soil respiration, soil shoot litter	2205 1545	removal by cutting of 70% total shoots - removal = litter
C input to soil (total)	3750	
Remaining C in roots 1-1.5 years after labelling	55 (10%)	Recalcitrant SOM
Remaining C in soil 1-1.5 years after labelling	175-135 (33% to 25%)	

Table 2 Decomposition of roots on loamy clay soil *in situ*

Harvest day	Harvest day	net-assimilation	Recovery	
days after labelling	Julian day in 1993+1994	MBq	% of net-assimilated ¹⁴ C in root	% of net-assimilated ¹⁴ C in soil
0	158			
21	179	4.5	9.4	2.0
66	224	3.7	5.0	2.4
192	350	4.2	*	*
387	365+180	3.9	1.6	4.9
459	365+252	4.3	1.6	3.8

Pro's and con's of pulse-labelling

The methodology to study the C economy and C fluxes of plant-soil interfaces is fraught with problems (see review by Meharg, 1994). Studies employing isotopes of C, particularly ^{14}C , seem to provide the only feasible way to obtain accurate figures for root-derived C. Pulse-labelling is relatively simple and cheap and there is no need for complicated apparatus in the field (Veldkamp, 1993, Swinnen, 1994). Our approach provided an estimate of gross C fluxes under ecologically realistic conditions but has the disadvantage that C fluxes are derived from fitting data to a mathematical model rather than from direct measurement (Martin and Merckx, 1992; Swinnen, 1994). The decomposition of roots was measured by leaving pulse-labelled plants in the field. The dynamics of the remaining carbon was followed during 1.5 years following the addition shoots and labelling of roots, respectively. This approach has the advantage that root decomposition was studied *in situ*.

The major assumption in pulse labelling is that the distribution of the carbon assimilated during labelling with $^{14}\text{C-CO}_2$ is representative for the carbon assimilated during that period. Jensen (1994) addressed some of these assumptions by measuring the distribution of photoassimilated C in spring barley plants at different times after the onset of light and at different light intensities during assimilation. Higher proportions (15-20% more) of assimilates tended to be transported belowground at lower light intensities and after labelling early in the morning (40-60% more). These results were confirmed by Swinnen et al. (1994a,b). Recently, pulse-labelling has been frequently applied to determine the fate of carbon in crops such as barley and wheat and to determine the losses from roots and subsequent microbial transformations. Pulse-labelling was applied by Meharg and Killham (1988) to measure the C distribution in perennial rye-grass (*Lolium perenne*). At 8 days after the pulse with ^{14}C , 26% of the label was recovered in shoots, 7% in roots and 1% in soil and the remainder was returned to the atmosphere as CO_2 (Meharg and Killham, 1988). In field studies, the annual belowground C transfer in wheat and spring barley have been estimated to be 475-1765 $\text{kg C ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ and 583-1652 $\text{kg C ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$, respectively (Jensen, 1994). Swinnen (1994a) estimated that more carbon was transferred to the roots by wheat than by barley and gave a range of 1500-2300 $\text{kg C ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$. Total rhizodeposition constituted 29-50% of the carbon translocated below ground and was 1.5-2.1 times the amount of C in roots left at crop harvest (Swinnen, 1994b). Microbial respiration of rhizodeposits was higher under conventional than under integrated management. Of the annual root growth, about 50% had decayed by the end of the growing period. (Jensen, 1993; Swinnen 1994b; Swinnen *et al.*, 1995) Several authors have shown by pulse-labelling wheat and barley plants at 4-5 stages during growth that the distribution of carbon during the growing season will change. Also, approximately 10% of total crop carbon fixation was released within the soil during the first 24 hours after labelling. (Gregory and Atwell, 1991). Rattray et al. (1995) used ^{14}C pulse labeling to study the dynamics of C partitioning with *Lolium perenne* and its associated rhizosphere in plant-soil microcosms. The results indicate a translocation of ^{14}C to belowground as rapid as 30 minutes and was maximal within 3 hours after the pulse application. After 3 hours, the microbial biomass accounted for 74% of the total ^{14}C rhizosphere pool. After 24 hours, approximately 30% of the ^{14}C assimilate had been translocated belowground. Partitioning of recent assimilates changed with increasing CO_2 concentration in the atmosphere. The proportion of ^{14}C translocated below ground almost doubled from 18% at ambient CO_2 concentration (450 ppm) to 34% at 750 ppm CO_2 concentration.

Soil respiration

Three sources of the CO_2 released by a soil with living roots can be recognized: 1) root respiration, 2) microbial respiration of root derived materials (rhizo-microbial respiration) and 3) microbial respiration of soil C. Different sources of substrate are concurrently available and used. Due to many technical difficulties and intimate association of root and microbial respiration, most research in this area has been done in

gnotobiotic systems, and in nutrient solutions or artificial soils (Lambers, 1987). However, questions can be raised whether the results obtained are representative for the complex interactions at the soil-root interface in natural conditions. Few methodologies are available to separate root from microbial respiration and microbial respiration of rhizodeposits and soil organic matter, respectively, in soils. Swinnen (1994), used a ^{14}C -labelling model rhizodeposition technique, estimated the proportion of root respiration in overall soil respiration of plant assimilates as greater than 75%. Johansson (1993) in a different approach gives an estimate of 32% for microbial respiration over a 7 week period. Cheng et al (1993) saturated planted soils with unlabelled substrates to eliminate the microbial use of labelled substrates from a pulse-labelled plant and estimate microbial respiration at 60%. The disadvantage of the latter method is the short time period for redistribution of the pulse-labelling and the potential for roots to absorb and use added unlabelled substrates; both mechanisms will underestimate root respiration. Swinnen J. (1994) discussed the methods and methodologies to separate root from microbial respiration and for relatively fast turnover during growing season of root-derived C.

A recent advancement is the use of $\delta^{13}\text{C}$ differences between C_3 and C_4 plants or soils to separate root and microbial respiration in the rhizosphere (Robinson and Scrimgeour, 1995; Högberg and Ekblad, 1996; Cheng et al. 1994). Rochette and Flanagan (1997) monitored soil respiration during a growing season and separated root respiration and microbial-rhizosphere-respiration from microbial soil organic matter respiration in a soil developed under C_3 plants and now planted to C_4 -corn (*Zea mays* L.). The CO_2 respired by the rhizosphere was equivalent to 18-25% of crop net photosynthesis and 24-35% of crop net CO_2 assimilation during most of the growing season. This methodology assumes that the organisms in the C_4 soil are no different from organisms in a C_3 soil and are able to utilize the C_4 substrates.

We conclude that recent advances in the use of tracers, albeit ^{14}C or ^{13}C , offer a solution to some of the technological difficulties to quantify and separate microbial from root respiration. Combinations of these tracers may even overcome the last of the problems discriminating between all three sources of CO_2 released from soil.

Scientific relevance

We conclude that the methodology of pulse-labelling plants under field conditions can very well be applied to study carbon dynamics in the very short term (root and microbial respiration and root-exudation) and longer term (turnover and decomposition of roots). The release of organic compounds from roots of growing plants may have substantial effects on vital soil ecosystem processes, such as organic matter dynamics, structure formation and nutrient cycling. The fundamental mechanisms involved are not yet fully understood let alone that proper quantification of the release of organic and inorganic C compounds from roots or seasonal dynamics in various ecosystems have been assessed.

It is important to realize that any changes in the proportional allocation of carbon that form coarse and fine roots or in the rate of exudation may affect C sequestration in terrestrial ecosystems. Elevated CO_2 has been reported to increase carbon incorporation into below-ground pools with short residence times such as fine roots. (Norby et al., 1992; Rygielwitz et al., 1994). Changes in carbon distribution pattern over exudation, fine roots and coarse roots may strongly affect subsequent decomposition patterns; some materials may be protected within the soil matrix while others remain unprotected (Ladd et al., 1995). Eventhough exudates consist of simple sugars that are generally qualified as easily decomposable, Martin and Merckx (1992) showed that some of this carbon is recovered from very recalcitrant organic materials in soil shortly after their release from roots. Swinnen (1994) showed that exudation can amount to 25% or more of the total carbon translocated belowground in annuals such as barley and wheat.

Rhizosphere and rhizodeposits

Hiltner (1904) first mentioned rhizosphere to describe interactions between bacteria and legume roots. The description in current dictionaries is more appropriate: The "Rhizosphere" is the soil that surrounds and is influenced by the roots of a plant and the "Rhizosphere effect" is the *enhancement of the growth* of a soil microorganism resulting from *physical and chemical alteration* of the soil and the *contribution of excretions and organic debris of roots* within a *rhizosphere*.

By definition, all carbon except aboveground littering, enters the soil via the rhizosphere. The rhizosphere is a highly dynamic and complex environment both in time and in space. The *excretions and organic debris of roots* consist of a wide array of chemical compounds most of which can and will be utilized for growth by soil microorganisms (see review by Grayston et al., 1996). Here, we will arbitrarily consider 2 groups with a distinct physical behaviour, i.e. solubles and structural, particulate organic matter (Griffiths et al., 1994). These distinctive environments are i) growing root-tip (exudation of solubles diffusing away from the source into the soil characterized by a gradient of substrate concentrations), ii) aging root (cortical senescence with release of solubles and cell material, diffusion and hot-spot) and iii) dying roots (structural compounds which are non-soluble, particulate characterized by a local high concentration of substrates). The boundary of rhizosphere is hard to demarcate (figure 1). Dimensions may vary with plant species and cultivar, stage of development and type of soil. Soil moisture may affect the measurable size of the rhizosphere as well: wetter soils may stick better to roots than drier soils. This will alter the measured concentration in rhizosphere and in non-rhizosphere soil.

response variable

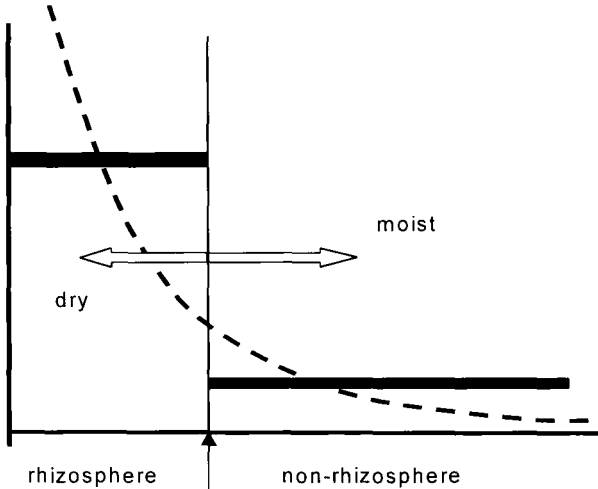


Figure 1 Schematic representation of the dynamics of a response variable in, e.g. concentration of rhizodeposited C, the rhizosphere (dashed line) and the measured concentrations in rhizosphere and non-rhizosphere samples (solid lines); the arrow indicates the separation of rhizosphere and non-rhizosphere soil; the effect of soil moisture is indicated by arrows.

Rhizosphere dimensions

High levels of available substrates in soil microsites may be utilized at the site at which they are released or they may move through the soil due to mass flow or diffusion. A laboratory experiment was conducted where the movement and utilization of ^{14}C -glucose applied on a filterpaper in contact with soil was monitored (figure 1). At the high application rate, 45% of added glucose-C was respired while only 36% was respired at the lower rate and confirmed results from Bremer and Kuikman (1994). Considerable movement of glucose-C occurred into the soil: up to 3 or 4 mm at the lower application rate and up to 6 mm at the higher application rate. The volume of the actual rhizosphere will depend on the rate of exudation and impact microbial utilization of rhizodeposits.

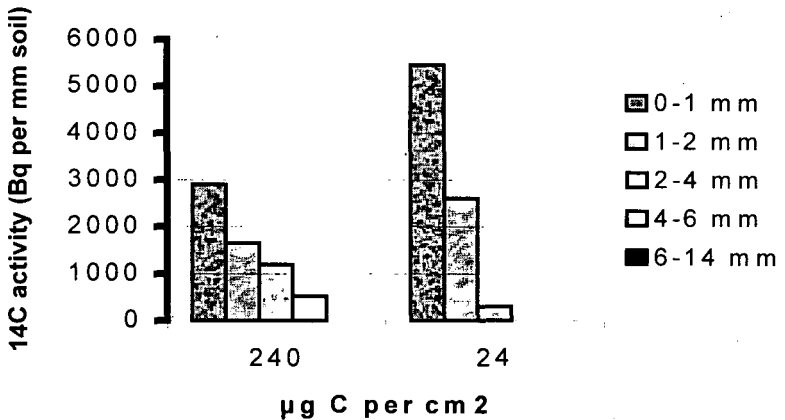


Figure 2 Distribution of total ^{14}C in soil four days after addition of glucose ^{14}C at two different levels. Labelled glucose was applied on a filter paper at 24 and 240 $\mu\text{g C / cm}^2$, and placed in contact with moist sandy soil. The microcosms (dia 7 cm, height 40 mm) were incubated at 25°C for 4 days and then sampled in layers.

For many years, the growth enhancement of microbes in the rhizosphere was illustrated by comparing planted with non-planted soils. Only recently, data from rhizosphere and non-rhizosphere soil have been presented (Ratray et al., 1995; Cardon 1996; Darrah 1996; Paterson et al., 1996) showing much larger differences than in planted versus unplanted soils. Analysis of the ^{14}C distribution among soil and plant components by Cheng et al. (1994) suggests that most root exudates were utilized by the microbes in the rhizosphere once leaving the roots; only 3-4% of the exudates was recovered from the bulk soil. Darrah (1991), among others, regarded a zone of 1-2 mm around roots as the zone in which microbial growth was influenced by root exudates.

Effect of N, grass species and CO_2 on rhizospheres

Cotrufu and Gorissen (1997) studied the effect of an elevated atmospheric CO_2 concentration on the distribution of carbon and rhizodeposition for 3 grass species. Extension of their data showed that the rhizosphere volume increased two-fold by higher nitrogen supply through an increase in root mass (table 3). Rhizosphere volume per unit root mass showed the opposite: at low N the rhizosphere volume was twice that at high N. The amount of rhizodeposition recovered per gram rhizosphere soil at high N was twice as

high than at low N. This is proportional with root density. An explanation for this phenomenon may be a difference in root morphology, i.e. low N plants having finer roots, capable of exploring more soil volume for limited nutrients or a difference in the utilization efficiency of rhizodeposits, i.e. less efficient use at low N and substrates moving away over longer distances. In a separate experiment, using 4 grass species, these results were confirmed: at lower N supply, larger rhizosphere volumes (ratio lowN-to-highN 1.4) and less ^{14}C per gram of rhizosphere soil (ratio lowN-to-highN 0.6) but no difference for the non-rhizosphere soil that at higher N supply were found (Kuikman, unpublished results).

The total rhizosphere volume was equal for all 3 species. Rhizosphere volume per unit root mass increased in the order *Lolium perenne*, *Agrostis capillaris*, and *Festuca ovina*. This means that *Lolium* has more root mass per unit rhizosphere soil. Again, differences in root morphology with *Lolium* having thicker roots than *Festuca* could explain this. The amount of rhizodeposition left per gram rhizosphere soil was higher in soil planted with *Lolium*, but less than could be expected on basis of the root density.

The total rhizosphere volume was 15% higher at high CO_2 . This was caused by an increased mass of the root system: rhizosphere volume per unit root mass was equal for both CO_2 treatments. Root morphology seems not affected by CO_2 . At high CO_2 , more rhizodeposition per gram of rhizosphere soil was found. This could indicate an increased rhizodeposition at high CO_2 .

Clearly, concentration of exudates and rhizodeposits depend on soil nutritional status and on species and this may affect the microbial utilization and subsequent turnover of rhizodeposits in soil.

Table 3 Characteristics of rhizosphere and non-rhizosphere soil for 3 grass species grown in a continuous ^{14}C - CO_2 labelled atmosphere after 8 weeks; rhizodeposition is measured as ^{14}C recovered from soil adhering to the roots or soil not adhering to the roots. Soil moisture contents were constant in all treatments.

	Ratio 350-to-700 ppm CO_2	Ratio Low-to-High N supply
Rhizosphere soil (dry wt)	0.86	0.52
Rhizosphere soil per g root	1.02	1.96
Ratio $^{14}\text{C}_{\text{rhizosphere}}$ -to- $^{14}\text{C}_{\text{bulk}}$	0.84	0.49
$^{14}\text{C}_{\text{rhizosphere}}$ per g rhizosphere soil	0.86	0.53
$^{14}\text{C}_{\text{bulk}}$ per g bulk soil	0.79	0.41

Metabolization of rhizodeposits

Swinnen (1994) added labelled (model) rhizodeposits to planted soils to measure their respiration and residual and compared a number of soil factors and different substrates. He discussed their representativeness for actual rhizodeposits. A higher fraction of the soluble substrates (glucose, 38% or root extracts, 37%) were respired than of root residues (26%) during the 21 days of incubation in a climate room. Incubation in field soils reduced the respiration of substrates compared to the incubation in climate rooms (23-25% for solubles and 12% for root residues). Naumova and Kuikman (unpublished results) studied the influence of three levels of glucose addition on microbial utilization of ground root residues (solubles extracted with water) and native soil organic matter and their interactions during an incubation of 24 days (table 4). The mineralization rate of CO_2 from roots was stimulated during day 0-3 by the low level of glucose addition and during day 3-24 by the high level of glucose addition. The accumulated evolution of CO_2 , the amounts of extractable C (2 $\mu\text{g C}$ per g soil) and the microbial carbon (29 $\mu\text{g C}$ per g soil) produced during the decomposition from added root material were not affected by addition of glucose.

However, the addition of glucose increased the mineralization rate of native SOM by 11% and 22% under low and high levels of glucose addition, respectively (table 4). Virtually all residual ¹⁴C in soil at the low addition rate of glucose was glucose-derived microbial biomass C, whereas under the high addition rate of glucose, glucose derived microbial biomass contributed about 50% to the residual ¹⁴C in soil (table 5). This indicates that a high level of soluble substrate stimulates the turnover of newly formed microbial biomass. On the contrary, a low level of substrate may be less well utilized by the microbial population awaiting further mineralization.

It is concluded that the decomposition of soil organic matter and particularly the microbial biomass present at the start, was accelerated by adding glucose as a soluble substrate for growth only at a relatively high rate. Soluble substrates are not interacting with plant structural substrates during their decomposition in soil. The latter can be explained by assuming that fractions with a different physical behaviour in soil are decomposed by spatially separated microbial populations. Clearly differences between soluble and particulate substrates exist in the short term and may not last at longer incubations.

Table 4 Accumulated CO₂ evolution from root residues (RM), soil organic matter (SOM) and glucose (µg C per g soil) during 24 days of incubation

Treatment (µg C per g soil)	C source for CO ₂			Total (% of added RM+glucose)
	RM	SOM	Glucose	
No glucose	128	253		30
Glucose (45 µg C)	133	280	14	31
Glucose (541 µg C)	126	308	383	53

* in all treatments root material was added at a constant rate

Table 5 Soil C and microbial C (µg C per g soil) derived from glucose

	C _{soil}	C _{microbial}	ratio C _{soil} -to-C _{microbial}
Glucose (45 µg C)	12.1	13.1	1.08
Glucose (541 µg C)	156.8	72.5	0.46

Production of RSOM from rhizodeposit

Sofar, we have no answer to the issue whether the nature of the substrate determines if the products are refractory or not. The hypothesis is that decomposability of rhizodeposits is not simply a characteristic of biochemical quality of the substrate but also of their physical characteristics and the rate at which they are supplied to the soil. Most simulation models that are used in soil organic matter studies will partition residues into 2-3 pools from easily decomposable to recalcitrant organic compounds. Each of these pools will have a distinct turnover rate and a distinct probability to produce refractory soil organic matter. The easily decomposable substrate may very well end up in refractory pools whereas substrate that initially is decomposed slowly, will in the end be decomposed to a larger extent and result in less refractory soil organic matter. Organic matter formed from glucose is metabolized at a fast rate, but the residue is only further mineralized at a low rate (<150 µg per gram soil) and less at a low addition rate of glucose than at higher addition rates of glucose (Bremer and Kuikman, 1994).

Sørensen et al. (1996) hypothesized that finer plant residues (i.e. upon grinding) may have better contact between substrate and decomposer organisms within the soil matrix and would decompose less extensively than coarser (i.e. intact, ungrounded) plant residues. They tested this hypothesis by measuring decomposition and biomass formation in soils with ground and ungrounded plant residues and with glucose. The results led them to conclude that glucose derived C was retained more in soil than residue retained C; this confirms data reported by Ladd et al. (1995). Sørensen et al. (1996) also suggested that grinding plant residues, upon addition to soil, favours, on their addition to soil, a more intimate contact between the plant residues and the soil matrix, thereby enhancing opportunities for the colonization by decomposer organisms that are more protected against predation and further decomposition and result in higher retention.

Conclusions

- We have presented data on the annual input of carbon in grassland ecosystems from field ^{14}C pulse labelling and subsequent turnover of rhizodeposits. Pulse-labelling is an adequate technology for in situ measurements of quantification of rhizodeposits and their decomposition.
- Rhizosphere processes depend on the actual concentrations of substrates and their physical behaviour in soil. Rhizosphere volume and concentration of substrates depend on soil conditions and plant species. Disregarding rhizosphere soils is wasting information due to the high concentration of rhizodeposits in this part of the soil.
- Technologies on the basis of stable and radio-active isotopes of carbon are a prerequisite to separate root from rhizo-microbial or soil-microbial respiration; double labelling enables to distinguish between root and microbial respiration and between different substrate sources for microbial growth.

Future outlook

- Recurrent is the lack of adequate techniques to assess carbon flows through the plants and microbes into soil organic matter (Patterson et al., 1997). Most important is the development of techniques and protocols to separate rhizosphere from non-rhizosphere soil as well as possible in analyses of soil carbon dynamics. The use of carbon isotopes, and where possible applying double labelling with ^{13}C - and ^{14}C , seems inevitable in order to separate the contribution of different substrates in the formation of SOM.
- We need to develop hypotheses on which C-compounds make up precursors for and which conditions will yield refractory soil organic matter. Information on which species, i.e. tree or other or combinations (see Frederich and Klein, 1994) and which cultivation regime on which soil type in which environment form a combination that is likely to contribute to net C accumulation on soils is needed.
- Protocols for rhizosphere sampling need to be developed. Upon quantifying processes at the rhizosphere level, we may find whether large or small rhizosphere volumes or whether high or low rates of exudation are plant specific and in which form they will benefit plants is not clear so far and is an area for future research.
- The challenge for molecular techniques is to provide quantitative measures for microbial cells and activities rather than just qualitative measures for who's around without knowing who's doing what and how much.

References

- Anonymous (1991) Soil warming experiments in global change research. Report of a workshop held in Woods Hole by NSF-Ecosystem Studies Program, Massachusetts, USA, Sept 27-28, 1991.
- Bashkin, M.A. and Binkley, D. (1998) Changes in soil carbon following afforestation in Hawaii. *Ecology* 79: 828-833

- Bremer, E. and Kuikman, P.J. (1994) Microbial utilization of ^{14}C [U]glucose in soil is affected by the amount and timing of glucose additions. *Soil Biology Biochemistry* 26: 511-517
- Cardon-ZG 1996 Influence of rhizodeposition under elevated CO_2 on plant nutrition and soil organic matter. *Plant Soil* 187: 277-288
- Cheng, W., D.C. Coleman, Carroll, R. and Hoffman, C.A. (1994) Investigating short-term carbon flows in the rhizosphere of different plant species using isotopic trapping. *Agron. J.* 86: 782-788
- Cotrufo, F. and Gorissen, A. (1997) Elevated CO_2 enhances below-ground C allocation in three perennial grass species at different levels of N availability. *New Phytologist* 137: 421-431
- Darrah, P.R. (1991) Models of the rhizosphere. I. Microbial population dynamics around a root releasing soluble and insoluble carbon. *Plant and Soil* 133: 187-199
- Darrah, P.R. (1996) Rhizodeposition under ambient and elevated CO_2 levels. *Plant Soil* 187: 265-275
- Frederich, B.A. and Klein, D.A. (1994) Nitrogen effects on rhizosphere processes of range grasses from different successional seres. *Plant and Soil* 161: 241-250
- Gifford R.M. (1994) The global carbon cycle: a viewpoint on the missing sink. *Aust. J. Plant Physiol.* 21: 1-15
- Grayston, S.J., Vaughan, D., Jones, D. (1996) Rhizosphere carbon flow in trees, in comparison with annual plants: the importance of root exudation and its impact on microbial activity and nutrient availability. *Applied Soil Ecology* 5: 29-56
- Gregory P.J. and Atwell B.J. (1991) The fate of carbon in pulse-labelled crops of barley and wheat. *Plant and Soil* 136: 205-213
- Griffiths, B. (1994) Microbial-feeding nematodes and protozoa in soil: their effects on microbial activity and nitrogen mineralization in decomposition hotspots and the rhizosphere. *Plant Soil* 164: 25-33
- Högberg P. and Ekblad A. (1996) Substrate-induced respiration measured in situ in a C_3 -plant ecosystem using additions of C_4 -sucrose. *SBB* 28: 1131-1138
- Jenkinson D.S., Adams D.E. and Wild A. (1991) Model estimates of CO_2 emissions from soil in response to global warming. *Nature* 351: 304-306
- Jensen B. (1993) Rhizodeposition by $^{14}\text{CO}_2$ -pulse-labelled spring barley grown in small field plots on sandy loam. *Soil Biology and Biochemistry* 25: 1553-1559
- Jensen B. (1994) Distribution of ^{14}C in pulse-labelled spring Barley. Effect of light intensity and length of photoperiod before labelling. *Acta Agric. Scand. Sect. B, Soil Plant Sci.* 44: 214-218
- Jensen B. (1994) Rhizodeposition by field-grown winter barley exposed to $^{14}\text{CO}_2$ -pulse-labelling. *Applied Soil Ecology* 1: 65-74
- Johansson G. (1993) Carbon distribution in grass (*Festuca Pratensis* L.) during regrowth after cutting - utilization of stored and newly assimilated carbon. *Plant and Soil* 151: 11-20
- Kuikman, P.J. (1996) Quantification of carbon fluxes in grassland. Report no. 410 100 047 of the Dutch National Research Programme on Global Air Pollution and Climate Change, RIVM, Bilthoven, the Netherlands, pp 52
- Ladd, J.N., Amato, M., Grace, P.R. and Van-Veen, J.A. (1995) Simulation of ^{14}C turnover through the microbial biomass in soils incubated with ^{14}C -labelled plant residues. *Soil Biology and Biochemistry* 27: 777-783
- Martin, J.K. and Merckx, R. (1992) The partitioning of photosynthetically fixed carbon within the rhizosphere of mature wheat. *Soil Biology Biochemistry* 24: 1147-1156
- Meharg A.A. and Killham K. (1988) Comparison of carbon flow from pre-labelled and pulse labelled plants. *Plant and Soil* 112: 225-231
- Meharg, A.A. (1994) A critical review of labelling techniques used to quantify rhizosphere carbon-flow. *Plant and Soil* 166: 55-62

- Norby, R.J., Gunderson, C.A., Willschleger, S.D., O'Neill, E.G. and McCracken, M.K. (1992) *Nature* 357: 322-324
- Paterson, E., Hall, J.M., Rattray, E.A.S., Griffiths, B.S., Ritz, K. and Killham, K. (1997) Effect of elevated CO₂ on rhizosphere carbon flow and soil microbial processes. *Global Change Biology* 3: 363-377
- Paterson, E., Rattray, E.A.S. and Killham, K. (1996) Effect of elevated atmospheric CO₂ concentration on C-partitioning and rhizosphere C-flow for three plant species. *Soil Biology Biochemistry* 28: 195-201
- Raich J.W. and Schlesinger W.H. (1992) The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate
- Rattray, E.A.S., E. Paterson & K. Killham (1995) Characterization of the dynamics of C-partitioning within *Lolium perenne* and to the rhizosphere microbial biomass using ¹⁴C pulse chase. *Biology Fertility Soils* 19: 280-286
- Robinson D. and Scrimgeour C.M. (1995) The contribution of plant C to soil CO₂ measured using δ¹³C. *SBB* 27: 1653-1656
- Rochette, P. and Flanagan, L.B. (1997) Quantifying rhizosphere respiration in a corn crop under field conditions. *Soil Sci Soc Am J* 61: 466-474
- Rygielwitz, P.T. and Andersen, C.P. (1994) Mycorrhizae alter quality and quantity of carbon allocated belowground. *Nature* 369: 58-60
- Schimel, D.S. (1995) Terrestrial ecosystems and the carbon cycle. *Global Change Biology* 1: 77-91
- Sørensen, P., Ladd, J.N. and Amato, M. (1996) Microbial assimilation of ¹⁴C of ground and unground plant materials decomposing in a lamy sand and a clay soil. *Soil Biology Biochemistry* 28: 1425-1434
- Swinnen J. (1994) Production and turnover of root-derived organic matter in the rhizosphere of wheat and barley under field conditions. Doctoraatproefschrift Nr. 247. Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen, K.U. Leuven (Belgie), pp 126
- Swinnen J., van Veen J.A. and Merckx R. (1994a) ¹⁴C pulse-labelling of field grown spring wheat: an evaluation of its use in rhizosphere carbon budget estimations. *Soil Biol. Biochem.* 26: 161-170
- Swinnen J., van Veen J.A. and Merckx R. (1994b) Rhizosphere carbon fluxes in field grown spring wheat: model calculations based on ¹⁴C partitioning after pulse-labelling. *Soil Biol. Biochem.* 26: 171-182
- Swinnen J., van Veen J.A. and Merckx R. (1995) Root decay and turnover of rhizodeposits in field-grown winter wheat and spring barley estimated by ¹⁴C pulse-labelling. *Soil Biol. Biochem.* 28: 000-000
- Swinnen, J. (1994) Evaluation of the use of a model rhizodeposition technique to separate root and microbial respiration in soil. *Plant Soil* 165: 89-101
- Torbert H.A., Prior S.A. and Rogers H.H. (1995) Elevated atmospheric carbon dioxide effects on cotton plant residue decomposition. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59: 1321-1328
- Van Dam, D., Veldkamp, E. and Van Breemen, N. (1997) Soil organic carbon dynamics: variability with depth in forested and deforested soils under pasture in Costa Rica. *Biogeochemistry* 39: 343-375
- Veldkamp E. (1993) Soil organic carbon dynamics in pastures established after deforestation in the humid tropics of Costa Rica. Thesis, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 117 pp.
- Wedin, D.A., Tieszen, L.L., Dewey, B. and Pastor, J. (1995) Carbon isotope dynamics during grass decomposition and soil organic matter formation. *Ecology* 76: 1383-1392

Characterization of the chemical structure of RSOM

von

KNICKER, H., KÖGEL-KNABNER, I.

ABSTRACT

For the characterization of refractory soil organic matter, a suite of analytical approaches are available. Chemical degradative methods involve an extraction scheme with which the soluble part of the mixture is isolated and analyzed by colorimetric or chromatographic means. Such techniques comprise the determination of the content of amino acids, amino sugars, carbohydrates, lipids, nucleic acids and lignin monomers. Macromolecular structures can be subjected to thermolytic or combined thermochemical degradation. The obtained fragments are isolated and analyzed. Because secondary reactions (rearrangement, cracking, hydrogenation and polymerization) in a heterogeneous mixture cannot be excluded, it is obvious that conclusions regarding the original structure in the macromolecular phase have to be drawn with caution.

Alternative techniques for the examination of organic matter in heterogeneous macromolecular mixtures are non-destructive spectroscopic methods, including nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy and electron resonance (ESR) spectroscopy. The advantage of such techniques is that the sample can be analyzed without major pretreatment and extraction. Thus, the sample can be examined as a whole and secondary reactions are avoided. Most of these methods, however, are relatively insensitive and have low resolution. These techniques give good results concerning the gross chemical composition, specific compounds are hardly identified.

Although much progress has been achieved in revealing more about the chemical structure of refractory soil organic matter and the mechanism involved in its formation, we are still far away from completely understanding this soil component. The combination of spectroscopic techniques with thermolytic and chemical methods will add substantially to the understanding of the nature and transformation process of refractory soil organic matter.

INTRODUCTION

A widely used approach for analyzing refractory organic matter in soils involves the use of alkaline solutions to extract the organic material (1). The subsequent acidification with hydrochloric acid separates humic and fulvic acids. The residue which is not soluble in water at any pH is the humin fraction. However, alkali solutions also dissolve structural components from fresh biological residues (1-3). Consequently, the extracts do not solely contain humified soil organic matter. It has further to be born in mind that under alkaline

¹*Lehrstuhl für Bodenkunde, Technische Universität München, 85350 Freising, Germany*

conditions autooxidation reactions of some organic constituents may occur in contact with air, both during extraction and when the extracts are allowed to stand. Other chemical reactions also may occur. During the last years, it has been discussed whether the differences observed in these fractions are assignable to physical (i.e., solubility at different pH) rather than chemical properties.

An alternative to chemical extraction procedures represents the physical fractionation of soils into their particle size separates. This technique has been proven to be more efficient than chemical extraction in isolating soil fractions differing in the turnover time of their associated organic matter (4,5). For the characterization of the chemical composition of organic matter in soils, humic fractions and organic material associated with particle size separates, several approaches can be used.

EXTRACTION OF LOW MOLECULAR WEIGHT COMPOUNDS AND CHEMICAL DEGRADATIVE TECHNIQUES

The first step in investigating the chemical composition of soil organic matter is the isolation of their low molecular weight components applying well established extraction procedures. Commonly used techniques comprise the determination of carbohydrate content, the amount of amino acids, amino sugars, nucleic acids and lipids.

Macromolecular structures cannot be isolated by simple extraction schemes. In general, their investigation involves thermolytic and/or chemolytic degradation of the macromolecule into small fragments that are separated and analyzed by chromatographic techniques.

Carbohydrates:

Carbohydrates represent between 5 to 25 % of total soil organic matter (1). The significance of sugars in soils arises largely from their role as an energy source for most soil microorganisms. They are able to complex inorganic soil particles and metal ions, forming stable aggregates which may serve as building blocks of refractory soil organic matter. Converted into uronic acids, they can influence the cation-exchange capacity of soils. Some sugars may stimulate seed germination and root elongation. Due to their lability against microbial degradation, free sugars are present in soils only in small quantities. Some more complex polysaccharides can derive from partially degraded plant remains and exist as cellulose and hemicellulose. A high percentage of polysaccharides in soils are believed to represent products of microbial metabolism. Carbohydrates in soils can also exist as polymeric molecules of various size and shape. Due to structural complexity and/or interaction with the mineral phase of soils, this fraction is hardly isolated by common extraction procedures.

Free carbohydrates are most satisfactorily isolated from soils with water or 80 % ethanol. After extraction and purification, they can be determined by a chromatographic procedure. The analysis of complex sugars in soils involves hydrolysis of the sample with mineral acids, often H_2SO_4 , to release monosaccharides from the polymeric molecules. With appropriate hydrolysis conditions, a differentiation of crystalline cellulose and non-crystalline polysaccharides is possible. After conversion into colored products such as

hydroxymethylfurfurales (hexoses) and furfurales (pentoses, uronic acids), their concentration can be determined photometrically.

In a recent work, however, an alternative for extracting sugars from soils was introduced. 4 M trifluoroacetic acid was used to hydrolyze neutral and acidic sugars simultaneously from non-cellulosic soil carbohydrates (6). A single hydrolytic step was used. It was suggested that this technique may be more efficient in releasing sugar monomers from soil than other recommended hydrolysis procedures.

Compared to colorimetric approaches, a more precise determination of the total amount and the identification of specific sugars can be obtained by chromatographic procedures such as gas chromatography (GC) and high performance anion-exchange chromatography. For GC, the individual sugars are converted into derivatives that are volatile at temperatures below 300° C. Methyl esters, trimethylsilyl ethers and acetates have been found to be suitable for this technique. A problem of this method may be the preparation of volatile compounds. The preparation of such compounds, however, can be avoided when using high performance anion-exchange chromatography.

Even with elaborate extraction procedures, complete recovery of polysaccharides from soils has not been achieved, yet. This has led to the conclusion that a part of the carbohydrates are stabilized, possibly included in structures which are resistant to enzymatic attack. Martin (7) postulated that the polysaccharides in soil are formed by recombination of monomeric units. Cheshire (8) concluded that the persistence is caused by chemical combinations, complexing or insolubility but not at a biologically stable molecular structure.

Soil organic nitrogen:

A typical procedure to isolate N-containing soil organic compounds, such as amino acids, amino sugars and nucleic acids, includes a hydrolysis of the soil sample with 3N or 6N HCl at a temperature of 120 °C for 12 to 24 hours (9). The hydrolysate is then purified and analyzed. After addition of ninhydrine to this solution, colored complexes are formed from the reaction of ninhydrine and the amino groups of amino acids and amino sugars. Measuring their concentration by photometric means allows the determination of the amount of amino acids and amino sugars in the hydrolysate. For the identification and quantification of single amino acids, the hydrolysate is subjected to chromatography such as ion exchange chromatography or high performance liquid chromatography (HPLC or GC).

Besides amino acids, the hydrolysate contains amino sugars, nucleic acids and other nitrogenous biomolecules. For their separation and identification, specific techniques are required (10). NH₃, produced during hydrolysis, can be recovered by steam distillation with MgO (10). This nitrogen derives from soil ammonium and ammonia liberated after degradation of some amino acids and/or nucleic acids. Because an assignment to the originating compounds is not possible, this fraction is commonly termed the hydrolyzable unknown-N (HUN).

After hot acid hydrolysis, approximately 80 to 50 % of the total nitrogen remains in the hydrolysis residue (10). An increase of this fraction was observed with increasing humification (1.11). The resistance of this 'acid-insoluble' fraction to harsh chemical treatment has been explained by several theories. The most common of these represents the stabilization of organic-N via reaction with lignin, its degradation products, tannins and reducing sugars forming stable aromatic polymers (1.12). Such polymers are expected to resist both chemical and biological degradation. Another pathway of soil organic matter stabilization could be the

adsorption of biogenic N-compounds by clay minerals and metal ions, resulting in complexes and aggregates which are protected from attack of chemicals or microorganism (13-15). Small labile compounds, however, could also be captured in micro- or mesopores of clay minerals which are inaccessible for microorganisms and are even too small for efficient functioning of enzymes (16,17). To explain the occurrence of peptide structures in the hydrolysis residues of organic-rich algal sediments Knicker and Hatcher (18) suggested that originally labile peptide structures are protected from chemical and biological degradation by encapsulation into the hydrophobic network of refractory biopolymers. Such hydrophobic refractory structures deriving from bacterial cell walls were previously detected in soil samples (19).

Lipids:

Lipids comprise a wide range of chemical compounds which are soluble in organic solvents. They include simple fatty acids, phospholipids, waxes, resins, terpenes, sterols and polynuclear hydrocarbons. They contribute with approximately 2 to 6 % to the total organic matter in well aerated soils (1). In wetlands, peats and acid soils, their percentage increases, most possibly due to inhibited microbial degradation. Lipids such as certain higher alcohols, paraffines or waxes are more resistant to microbial degradation and can persist for longer periods than phospholipids and fatty acids.

A common approach to analyze soil lipids is the sequential extraction with organic solvents with decreasing polarity (20). Their concentration can be determined by gravimetical means. For the identification of specific lipids, they are derivatized to their methylesters or silylated and subjected to chromatography.

CuO oxidation:

One of the mostly studied macromolecular biopolymers in soils represents lignin. Although lignin is less easily metabolized by microorganisms under aerobic conditions, pathways exist for its complete degradation. Structural units deriving from this phenolic polymer are widely distributed in soils and are considered to represent precursors of refractory soil organic matter. The most commonly used technique for the characterization of lignin and its degradation products in soils is oxidation with CuO, transforming the phenol units to aldehyde, carboxylic acid and methylketone derivatives (21). After extraction, purification and addition of internal standards, the amount of the individual monomers can be determined by quantitative gas chromatography. Total carbon-normalized yields of the predominant lignin monomers (the so-called A parameter) have been used to estimate the relative amount of lignin in soil horizons. The degree of lignin alteration can be recognized by the ratios of the oxidized derivatives (carboxylic acids) versus the corresponding aldehyde (Ad/Al) (21). This ratio has been shown to systematically increase as the lignin is degraded in soils (22,23). Subsequent determination of the stable carbon isotopic ratios of lignin-derived CuO oxidation products allows to distinguish between lignin derived from C3 or C4 plants (24) and therefore a further differentiation of possible soil organic matter precursors. Such a compound-specific stable isotopic ratio determination, however, could also be expanded to other geobiogenic components, a technique which is frequently used in geochemistry for the determination of source and fate of decaying organic material in sediments. In soils, stable isotopic ratios are determined mostly for bulk samples (25). The chemical and physical heterogeneity of such samples, however, may be a reason why the examination of compound-specific stable isotopic ratios is still not a routinely applied technique in soil science. For the determination

of turnover rates of specific organic components in soils, the determination of the compound-specific radiocarbon may represent a powerful tool. Only recently Eglinton and coworkers (26) introduced a novel approach for isolating sufficient individual compounds from complex organic matrices for natural abundance radiocarbon measurement, which are subsequently analyzed via accelerator mass spectrometry (AMS). Based on the preliminary results of this study, this approach holds promise for the accurate determination of ^{14}C ages on compounds specific to a given source within complex, heterogeneous samples.

THERMOLYTIC TECHNIQUES

Analytical pyrolysis:

Lignin degradation can also be studied by analytical pyrolysis (27,28). This technique is based on the thermal degradation of polymers. Volatile products, the polarity of which is low enough for chromatographic separation, can be analyzed by GC and GC-MS and assigned to specific compounds of the original sample. Examining lignin degradation of the white-rot fungus *Coriolus versicolor*, differences in the distribution pattern of the pyrolysis products obtained from degraded lignin and sound lignin were observed (27). Softwood, hardwood and grass lignin can be distinguished by their typical pyrolysis products (29).

Analytical pyrolysis was also applied in the study of whole soils to reveal the structure of refractory polymers which cannot be analyzed by common chemical approaches (30). From data obtained with this technique, structural models were developed in which refractory soil organic material occurs mainly as aromatic building blocks that are connected through alkyl chains. According to these models, nitrogen is incorporated into this polymeric network in pyridinic and pyrrolic structures but can also be found as nitrile-N (31).

In other studies, comparing soil organic material from different sources by analytical pyrolysis, marker substances were identified which may help to discriminate between refractory soil organic material developed from different precursors and/or under different pedogenetic conditions (32).

The interpretation of pyrolysis data requires a detailed knowledge of the pyrolysis behavior of the compounds under study. Thermal secondary reaction can cause considerable modification of the original compound, which may bias the pyrolysis data. Cellulose was shown to result in carbonyl compounds, acids, furanes, pyranones, anhydrosugars and phenols (33). Besides other compounds, the pyrolysate of proteins revealed alkylpyrrolediones and pyrrolidinediones (34). Fatty acids are decarboxylated under the pyrolysis procedure, only alkanes and alkenes can be identified. Nitriles found in soils could originate from the reaction of long chain fatty acids and nitrogen derivatives during pyrolysis. Saiz-Jimenez (35) suggested that the alkylbenzenes derive from artifacts during pyrolysis of triglycerides or unsaturated fatty acids in the presence of sulfur.

The given examples illustrate the complexity of pyrolysates obtained from macromolecular structures and the difficulties involved in the interpretation of data obtained from pyrolytic studies of soil organic material.

Thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH):

To overcome some of the problems envisaged in pyrolysis, an alternative technique has been introduced which is based on simultaneous pyrolysis and methylation of the produced monomers with

gaseous tetramethylammonium hydroxide (TMAH) (36-40). This procedure yields methyl esters of carboxylic acids and methyl ethers of hydroxyl groups, rendering many of the polar products volatile enough for gas chromatographic analysis. The technique of pyrolysis/methylation has already been successfully applied for the characterization of lignins (38), humic materials (36,37), asphaltenes and kerogens (41) but also natural and fossil resins and resinates (42,43). Previously, Schulten et al. (44) used this technique for the identification of unknown soil nitrogen. They detected N-derivatives of benzene and long-chain nitriles, not usually detected in pyrolysis-mass spectrometry of plants and microorganisms. These compounds were proposed to be characteristic of soils and to result from stable transformation products of soil nitrogen.

Sub-pyrolysis temperatures of 300°C in the presence of TMAH was found to produce a suite of products similar to that observed at higher pyrolysis temperatures (38,45). It was suggested that the reaction involved in the TMAH/pyrolysis scheme is one of a chemolysis rather than pyrolysis (46). Performing chemolysis in sealed glass ampoules prior to gas chromatographic analysis, internal standards can be used allowing a quantitative determination of the products. With this technique, lignin degradation can be analyzed much in the same way as with CuO oxidation. Λ -values but also acid-aldehyde ratios can be determined (47).

A significant feature of this method is that it may be able to trace lignin where extensive degradation has occurred and resulted in sufficient alteration of lignin to render it undetectable by the conventional CuO oxidation method or pyrolysis procedure. Microbial demethylation of lignin would not impact the TMAH thermochemolysis because the lignin ancestry is preserved in contrast to the CuO procedure which destroys demethylated lignin units (38).

Thermochemolysis with TMAH in sealed ampoules was recently performed to investigate the nature of refractory organic nitrogen in the hydrolysis residues of sediments (18) and soils after addition of biowaste composts (48). Several products, also observed after thermochemolysis of bovine albumin (18) and algal material (unpublished data), were detected. From these studies, it was assumed that in soils some peptides can resist harsh acid hydrolysis. Pyridinic structures were not identified.

SPECTROSCOPIC TECHNIQUES

Electron spin resonance

Electron spin resonance (ESR) spectroscopy, also known as electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, can detect and characterize species containing unpaired electrons. Samples can be analyzed both in liquid and solid state. Placed into a magnetic field, the energy level of each unpaired electron in the sample is split into two discrete states. Subjecting the sample to electromagnetic radiation in the range of microwaves induces transition between the energy levels. This transition can be observed in a spectrum as a signal line, appearing at a certain g -value characteristic of the radical being investigated. Depending on the interactions with the surrounding environment, a hyperfine splitting of the lines occurs. It is obvious that an ESR spectrum of a multicomponent mixture can be very complex. Under a given set of conditions, the intensity of ESR adsorption is proportional to the number of unpaired spins in the sample. For humic material, spin concentrations of 10^{17} to 10^{19} spins/g have been measured (49,50). The free radicals of humic substances appear to be remarkably stable with respect to time and chemical attack (51). A direct relationship between the free radical content of humic material and the degree of humification was found (50-53). Removal of

carbohydrates, amino acids, phenol and aliphatic substances which have a low radical content increases the concentration of the organic radicals in the residue (54).

A typical ESR spectrum of humic material consists of a single broad line at a g -value around 2.0040 (55). This is consistent with semiquinone radical units possibly conjugated to aromatic rings (1). The rather broad line widths can be ascribed, at least in part, to superimposed resonances from different structural units. Extensive studies by Atherton et al. (54) revealed evidence for hyperfine splitting in alkaline solution of a large number of soils. Soils with a $\text{pH} > 4.2$ show a radical signal with no hyperfine splitting whereas material with $\text{pH} < 4.2$ showed hyperfine splitting into four lines. Results from some soils with $\text{pH} > 4.2$, which still showed hyperfine splitting, were explained on the basis of a change in pH even as long ago as 200 years when forest land was cultivated for agriculture (56). The presence of hyperfine structure was explained by the domination of modified lignins, plant tannins or fungal products. A pH of 4.2 is probably the point at which a predominately bacterial population gives way to one which is predominantly fungal (57). The sources of stable free radicals in soil organic material are assigned to hydroxyquinones, semiquinone polymers, radicals in organomineral complexes and free radicals trapped in the polymeric matrix of humic material (1). However, recent research indicated that quinone and quinone-like substances are primarily responsible for the free radical properties of humic material (58). A study by Cheshire and McPhail (55) indicated that radicals in humic substances do not give spectra resembling those of the semiquinone monomer radicals generated from catechol or protocatechuic acid. Identifying the nature of the radical centers could be valuable in determining the origins of the soil organic matter.

NMR spectroscopy

Nuclear magnetic resonance spectroscopy takes advantage of the magnetic properties of nuclei. The energy levels of the nuclei of a sample can be split into two, if they are posed into a static magnetic field. Irradiation with an electromagnetic field in the region of radio frequency induces transition between the energy levels if the resonance condition is fulfilled. This is the case if the energy of the radiation corresponds to the difference between the two energy levels of the specific nuclei. The transitions can then be observed in a NMR spectrum as a signal at a resonance frequency typical for the specific nuclei in a certain chemical environment. Applying an appropriate instrument setup, the intensity of a NMR signal is proportional to the number of transitions and therefore to the concentration of the nuclei creating the signal.

Solid-state ^{13}C NMR spectroscopy represents one of the most widely used NMR techniques for the study of soil organic matter formation (59,60). Applying this technique to incubated plant material revealed a decrease of carbohydrates with a simultaneous increase of aromatic carbon and aliphatic and carboxylic compounds with increasing humification (61). Similar results were obtained in soil profiles with increasing depth (62). Examining humin, isolated from several soils, it was concluded that aliphatic structures represent an essential part of the refractory soil organic matter (11). Further studies of forest soils indicated that these aliphatics do not originate from plant cuticles (63).

Solid-state ^{13}C NMR spectroscopy was also applied to particle size separates (64). The most degraded form of soil carbon was found to be associated with the finest fraction ($< 2 \mu\text{m}$). The spectra of these fine particle size separates further indicate high concentration of aliphatic carbons, possibly deriving from refractory biopolymers of microorganisms or selectively preserved plant residues.

Recently, ^{13}C NMR spectroscopy was used for the determination of charred material introduced to soils by natural fires (65,66) or coal power plant emissions (67). Such material can be detected by a pronounced peak in the aromatic region of a ^{13}C NMR spectrum. Subjecting several Australian soils to UV-photooxidation Skjemstad and coworkers (14) revealed that charred material from former bush fires are contributing considerably to the protected carbon in some Australian Black Earths.

One major problem of ^{13}C NMR spectroscopy is its low sensitivity. This is in particular true if mineral soils, low in carbon, are of interest. For such samples with a carbon content below 5 g kg^{-1} it becomes difficult to acquire a ^{13}C NMR spectrum with an acceptable signal to noise ratio. This problem can be overcome by concentrating the organic matter in the sample when dissolving the mineral material and paramagnetic material with hydrofluoric acid. Several studies have shown that this treatment does not lead to major changes within the resolution of solid-state NMR in the structural composition of SOM in bulk samples as well as in particle size fractions (68-70).

Nitrogen functional groups in refractory soil organic matter can be studied by means of solid-state ^{15}N NMR spectroscopy. The application of this technique to several soils (71), their humic fractions (3) and particle size separates (72) revealed that most of the soil organic nitrogen is bound in amide functional groups. Signals of pyridinic or imine nitrogen were not identified in those spectra and were also missing in spectra obtained from residues after HCl hydrolysis (18,48,73). The latter, however, are dominated by the amide signal, indicating that some amides can survive microbial degradation and are protected against harsh chemical treatment. Additional studies revealed that at least some of these amides can be assigned to peptide structures (18,48). Those results are in strong contrast to common models explaining the formation of refractory soil organic matter via recondensation or repolymerization of partly degraded plant material. Undoubtedly, the mechanisms involved in the protection of such compounds will be the focus of future research.

For many soils, a high proportion of phosphorus occurs in organic form, difficult to analyze by chemical techniques. The magnetic properties and its 100 % natural abundance makes ^{31}P easy to detect by NMR spectroscopy. This technique has been used for the examination of the chemical nature and transformations of P in the a wide range of soil environments (74-76). The most common approach for the ^{31}P NMR spectroscopy in soils is the analysis of NaOH extracts in solution (77,78). ^{31}P NMR spectroscopy revealed the presence of hitherto unidentified soil organic P species such as phosphonates and teichoic acids (79,80). Narrow lines allow to distinguish between different chemical classes such as orthophosphates, phosphate mono- and diesters, phosphonate and polyphosphates (74). Studying the impact of soil type, climate, vegetation, cultivation and long-term fertilizer inputs clearly showed that orthophosphate diester forms of organic P are mineralized more readily in soil than orthophosphate monoesters (75).

Solid-state ^{31}P NMR spectroscopy results in poorly resolved spectra, hindering any attempt to obtain detailed information (74). One possibility to overcome this problem represents proton spin relaxation editing (PSRE) (81). This technique takes advantage of differences in relaxation behavior of protons associated with the observed nuclei of different components of a mixture of two or more types of material. These types can be distinguished, if subspectra are obtained which only exploit signals of compounds with a specific proton spin lattice relaxation time constant. Applying this technique to a Pukaki soil from New Zealand, the broad line observed in the total spectrum was separated into three distinct peaks with different proton spin relaxation

constants (74). The observed signals were assigned to inorganic ortho and/or monophosphates, mono- and/or diesters and polyphosphates, respectively. Comparing the subspectra to those obtained from PSRE ^{13}C NMR experiments, the mono- and diesters were associated to strongly humified material. It was assumed that they are related to inert P species that survive through humification processes.

Although ^1H shows high sensitivity for NMR spectroscopy, little application of ^1H NMR spectroscopy for the examination of soil organic matter has been reported in literature. This may be mainly due to very broad lines, even in spectra of solutions, and the dominating H_2O peak obscuring other signals. However, suppressing the latter by advanced NMR pulse sequences can result in spectra giving information on the distribution of hydrogen types which cannot be obtained otherwise. Recent developments in NMR spectroscopy provide techniques which allow the examination of interactions between ^1H 's and to other neighboring nuclei. Such experiments are for example solid-state ^1H NMR or CRAMPS (Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy) or 2D ^1H - ^{13}C heteronuclear correlation (HECTOR) experiments. These techniques, requiring careful instrument setup, are mainly applied to coals (83,84) but are rarely used in soil science (82). However, instrumental development may open the door for a more routine application of such techniques in NMR spectroscopy of soils. Providing additional information about intra- and intermolecular interactions within heteropolymers, these techniques may have great potential in revealing more insights in the nature and structure of refractory soil organic material.

IR spectroscopy

Infrared spectroscopy (IR) is based on the rotational movements of molecular groups and chemical bonds of a molecule. After irradiation of the sample with infrared light of the same frequency as that of the vibrations, energy is absorbed. An adsorption signal can be detected and is exploited as a peak at a specific wavelength in an IR spectrum. Because, to a certain limit, the vibration frequency corresponds to specific bond, an assignment of adsorption bands to functional groups becomes possible.

A major problem of IR spectroscopy for the analysis of soil organic material are interferences due to adsorbed moisture. A technique to overcome this problem is diffuse reflectance Fourier-transform (DRIFT) spectroscopy. With this technique, the bands resulting from water are digitally subtracted. Another possibility for the elimination of the influence of water is the deuteration of the sample.

Most of the infrared spectra of soil organic material were obtained from solids. A typical IR spectrum of humic material consists of few, relatively broad overlapping signals caused by the complexity of the sample. Main adsorption bands are found for H-bonded OH groups, aliphatic C-H bonds, C=O in carboxyl groups and ketones, aromatic C=C bonds and C-O stretching and OH deformation. The intensity of the different bands reveals some information about the relative abundance of the specific functional group. Recent studies comparing the IR spectra of soil horizons of subalpine Rendzinas (85) or degrading plant material (86) can give some insights in the chemical changes occurring during formation of refractory soil organic matter. These studies confirm the loss of polysaccharides and increase of lignin degradation with prolonged humification. Subjecting the particle size fractions of Vertisols to IR spectroscopy (87), an intense and broad line, ascribed to strong hydrogen bonds was observed, which was not identified in IR spectra of humic material extracted from peats (88). These strong bonds were associated with interactions between minerals and soil organic matter. Aromatic compounds appeared to be concentrated in the water-stable, silt-size

aggregates. Simple aliphatic compounds seemed to prevail in clay fractions. In a recent study, IR spectroscopy was used for the investigating of the hydrophobicity of organic matter in soils (89). A hydrophobicity index was defined (90). The results showed that organic carbon loss due to agricultural management can be related to a decrease in hydrophobicity of soil organic matter.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Soil science offers a wide range of analytical approaches for the characterization of soil organic matter in soils, humic fractions and organic material associated with particle size separates. Low molecular weight molecules can be isolated and analyzed by established extraction procedures. However, such procedures represent only a part of the gross chemical composition, since the nature of the macromolecular fraction, insoluble in any solvent, is excluded from further investigation.

Pyrolysis with subsequent gas chromatographic analysis of volatile products allows the examination of bulk soil samples without prior extraction. Marker substances can be identified and assigned to specific precursors, even at low concentrations, as the technique is very sensitive. However, secondary reactions, occurring during thermal degradation, have to be considered. In heterogeneous mixtures they can bias the results to a high extent. Applying this technique, it has to be born in mind that only volatile compounds, the polarity of which allows chromatographic separation, can be identified. In most cases, a quantification is not possible.

Alternative techniques for the examination of organic matter in heterogeneous macromolecular mixtures are nondestructive spectroscopic methods. Secondary reactions obscuring the gross chemical composition can be avoided. Most of these techniques, however, are relatively insensitive and reveal low resolution, both of which can complicate the interpretation of the data. Although specific compounds are hardly identified, these techniques can produce good results concerning the gross chemical composition of the sample. Considering the advantages and limitation of most of the available analytical techniques in soil science, it becomes obvious that a better understanding of the chemical structure of refractory soil organic matter and the mechanism involved in its formation cannot be reached by one methodological approach alone. Only the combination of spectroscopic techniques with thermolytic and chemolytic methods will substantially add to our knowledge of this soil component.

REFERENCES

- 1) Stevenson, F. J. *Humus Chemistry- Genesis, Composition, Reactions*; 2 ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.
- 2) Kögel-Knabner, I. In: Bollag, J.-M. and Stotzky, G., Ed.; *Soil Biochemistry* Marcel Dekker: New York, 1993; Vol. 8, pp 101-135.
- 3) Knicker, H.; Fründ, R.; Lüdemann, H.-D. In: Nanny, M., Minear, R. A. and Leenheer, J. A., Ed.; *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Environmental Chemistry*. Oxford University Press: London, 1997, pp 272-294.
- 4) Tiessen, H.; Stewart, J. W. B.; Hunt, H. W. *Plant and Soil* **1984**, 76, 287-295.
- 5) Christensen, B. T. *Advances in Soil Science* **1992**, 20, 1-90.

- 6) Amelung, W.; Cheshire, M. V.; Guggenberger, G. *Soil Biol. Biochem.* **1996**, *28*, 1631-1639.
- 7) Martin, J. P. *Soil Biol. Biochem.* **1971**, *3*, 33-412.
- 8) Cheshire, M. V. *J. Soil Sci.* **1977**, *28*, 1-10.
- 9) Schnitzer, M. In: Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. and MacCarthy, P., Ed.; *Humic Substances in Soil, Sediment and Water* John Wiley & Sons: New York, 1985, pp 303-325.
- 10) Kelly, K. R.; Stevenson, F. J. In: Piccolo, A., Ed.; *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems* Elsevier Science: Amsterdam, 1996, pp 407-427.
- 11) Hatcher, P. G.; Breger, I. A.; Maciel, G. E.; Szeverenyi, N. M. In: Aiken, G. R., McKnight, D. M. and Wershaw, R. L., Ed.; *Humic Substances in Soil and Water* John Wiley & Sons: New York, 1985, pp 275-302.
- 12) Waksman, S. A.; Iyer, N. R. N. *Soil Sci.* **1932**, *34*, 43-69.
- 13) Sørensen, L. H. *Soil Biol. Biochem.* **1981**, *13*, 313-321.
- 14) Skjemstad, J. O.; Clarke, P.; Taylor, J. A.; Oades, J. M.; McClure, S. G. *Aust. J. Soil Res.* **1996**, *34*, 251-271.
- 15) Marshmann, N. A.; Marshall, K. C. *Soil Biol. Biochem.* **1981**, *13*, 127-134.
- 16) Mayer, L. M. *Chem. Geol.* **1994**, *114*, 347-363.
- 17) Theng, B. K. G.; Churchman, G. J.; Newman, R. H. *Soil Sci.* **1986**, *142*, 262-266.
- 18) Knicker, H.; Hatcher, P. G. *Naturwissenschaften* **1997**, *84*, 231-234.
- 19) Lichtfouse, E.; Chenu, C.; Baudin, F. *Org. Geochem.* **1996**, *25*, 263-265.
- 20) Ziegler, F. *Soil Biol. Biochem.* **1989**, *21*, 237-243.
- 21) Ertel, H.; Hedges, J. I. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, *49*, 2097-2107.
- 22) Kögel, I. *Soil Biol. Biochem.* **1986**, *17*, 589-594.
- 23) Guggenberger, G.; Christensen, B. T.; Zech, W. *Eur. J. Soil Sci.* **1994**, *45*, 449-458.
- 24) Goñi, M. A.; Eglinton, T. I. *Org. Geochem.* **1996**, *24*, 601-615.
- 25) Gerzabek, M. H.; Pichlmayer, F.; Blochberger, K.; Schaffer, K. Z. *Pflanzenernähr. Bodenkd.* **1989**, *152*, 370-384.
- 26) Eglinton, T. I.; Aluwihare, L. I.; Bauer, J. E.; Druffel, E. R. M.; McNichol, A. P. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 904-912.
- 27) Saiz-Jimenez, C.; de Leeuw, J. W. *Org. Geochem.* **1984**, *6*, 417-422.
- 28) Mulder, M. M.; Puvereen, J. B. M.; Boon, J. J.; Martinez, A. T. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1991**, *19*, 175-191.
- 29) Saiz-Jimenez, C.; de Leeuw, J. W. *Org. Geochem.* **1987**, *10*, 869-876.
- 30) Schulten, H. R. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1987**, *12*, 149-186.
- 31) Schulten, H.-R.; Schnitzer, M. *Naturwissenschaften* **1993**, *80*, 29-30.
- 32) Bracewell, J. M.; Robertson, G. W. *J. Soil Sci.* **1976**, *27*, 196-205.
- 33) Powels, A. D.; Eijkel, G. B.; Boon, J. J. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1989**, *14*, 237-280.
- 34) Boon, J. J.; de Leeuw, J. W. *J. Anal. Pyrol.* **1987**, *11*, 313-327.
- 35) Saiz-Jimenez, C. *Org. Geochem.* **1995**, *23*, 81-85.
- 36) Saiz-Jimenez, C.; Piccolo, A., Ed.; *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems* Elsevier: Amsterdam, 1996, pp 1-44.

- 37) del Rio, J. C.; Hatcher, P. G.; Gaffney, J. S., Marley, N. A. and Clark, S. B., Ed.; *Humic and Fulvic Acids, Isolation, Structure, and Environmental Role* ACS Symposium Series 651, American Chemical Society: Washington, DC, 1996; pp 78-95.
- 38) Clifford, D. J.; Carson, D. M.; McKinney, D. E.; Bortiatynski, J. M.; Hatcher, P. G. *Org. Geochem.* **1995**, *23*, 169-175.
- 39) Challinor, J. M. *J. Anal. Pyrol.* **1995**, *35*, 93-107.
- 40) Martín, F.; del Río, J. C.; González-Vila, F. J.; Verdejo, T. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**, *35*, 1-13.
- 41) Kralert, P. G.; Alexander, R.; Kagi, R. I. *Org. Geochem.* **1995**, *23*, 627-639.
- 42) Anderson, K. B.; Winans, R. E. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2901-2908.
- 43) Clifford, D. J.; Hatcher, P. G. In: Anderson, K. B. and Crelling, J. C., Ed.; *Amber, Resinite and Fossil Resins* ACS Symposium Series 617, American Chemical Society: Washington, D.C., 1995; pp 92-104.
- 44) Schulten, H. R.; Sorge-Lewin, C.; Schnitzer, M. *Biol. Fertil. Soils* **1997**, *24*, 249-254.
- 45) Hatcher, P. G.; Clifford, D. J. *Org. Geochem.* **1994**, *21*, 1081-1092.
- 46) de Leeuw, J. W.; Baas, M. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1993**, *26*, 175-184.
- 47) Hatcher, P. G.; Nanny, M. A.; Minard, R. D.; Dible, S. D.; Carson, D. M. *Org. Geochem.* **1995**, *23*, 881-888.
- 48) Siebert, S.; Knicker, H.; Hatcher, M. A.; Leifeld, J.; Kögel-Knabner, I.; Stankiewicz, B. A. and van Bergen, P. F., Ed.; *Fate of Nitrogen Containing Macromolecules in the Biosphere and Geosphere*, ACS Symposium Series 707, American Chemical Society: Washington, D.C., 1998; in press.
- 49) Steelink, C. In: Wershaw, R. L. and Mikita, M. A., Ed.; *NMR of Humic Substances and Coal Techniques, Problems and Solutions* Lewis Publisher: Chelsea, Michigan, 1987, pp 47-72.
- 50) Almendros, G.; Fründ, R.; González-Vila, F. J.; Lüdemann, H.-D.; Martín, F. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **1987**, *150*, 201-207.
- 51) Steelink, C.; Tollin, G. *Biochem. Biophys. Acta* **1962**, *59*, 25-34.
- 52) Schnitzer, M.; Lévesque, M. *Soi Sci.* **1979**, *127*, 140-145.
- 53) Knicker, H. *Quantitative ¹⁵N- und ¹³C-CPMAS-Festkörper- und ¹⁵N Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie an Pflanzenkomposten und natürlichen Böden*; Dissertation, Universität Regensburg: 1993.
- 54) Atherton, N. M.; Cranwell, P. A.; Floyd, A. J.; Haworth, R. D. *Tetrahedron* **1967**, *23*, 1653-1667.
- 55) Cheshire, M. V.; McPhail, D. B. *Eur. J. Soil Sci.* **1996**, *47*, 205-213.
- 56) Cheshire, M. V.; Cranwell, P. A. *J. Soil Sci.* **1972**, *23*, 424-430.
- 57) Cheshire, M. V.; Goodman, B. A.; McPhail, D. B.; Sparling, G. P. *Org. Geochem.* **1985**, *8*, 427-440.
- 58) Senesi, N.; Stewart, B. A., Ed.; *Adv. Soil Sci.* Springer Verlag: New York, 1990; Vol. 14, pp 77-130.
- 59) Preston, C. M. *Soil Sci.* **1996**, *161*, 144-166.
- 60) Kögel-Knabner, I. *Geoderma* **1997**, *80*, 243-270.
- 61) Knicker, H.; Lüdemann, H.-D. *Org. Geochem.* **1995**, *23*, 329-341.
- 62) Kögel-Knabner, I.; Hatcher, P. G. *Sci. Tot. Environ.* **1989**, *81/82*, 169-177.
- 63) Kögel-Knabner, I.; Ziegler, F.; Riederer, M.; Zech, W. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **1989**, *152*, 409-413.
- 64) Baldock, J. A.; Oades, J. M.; Vassallo, A. M.; Wilson, M. A. *Austr. J. Soil Res.* **1990**, *28*, 193-212.
- 65) Skjemstad, J. O.; Janik, L. J.; Head, M. J.; McClure, S. G. *J. Soil Sci.* **1993**, *44*, 485-499.

- 66) Knicker, H.; Almendros, G.; Gonzalez-Vila, F. J.; Martin, F.; Lüdemann, H.-D. *Soil Biol. Biochem.* **1996**, *28*, 1053-1060.
- 67) Schmidt, W. I.; Knicker, H.; Hatcher, P. G.; Kögel-Knabner, I. *Or. Geochem.* **1996**, *25*, 28-39.
- 68) Preston, C. M.; Schnitzer, M.; Ripmeester, J. A. *Soil Sc. Soc. Am. J.* **1989**, *53*, 1442-1447.
- 69) Skjemstad, J. O.; Clarke, P.; Taylor, J. A.; Oades, J. M.; Newman, R. H. *Austr. J. Soil Res.* **1994**, *32*, 12215-1229.
- 70) Schmidt, M. W. I.; Knicker, H.; Kögel-Knabner, I. *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, *48*, 319-328.
- 71) Knicker, H.; Fründ, R.; Lüdemann, H.-D. *Naturwissenschaften* **1993**, *80*, 219-221.
- 72) Knicker, H.; Schmidt, M. W. I.; Kögel-Knabner, I. In: Berthelin, J., Huang, P.-M., Bollag, J.-M. and Andreux, F., Ed.; *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments* Plenum Press, 1998, in press.
- 73) Knicker, H.; Kögel-Knabner, I. In: Stankiewicz, B. A. and van Bergen, P. F., Ed.; *Fate of Nitrogen Containing Macromolecules in the Biosphere and Geosphere* ACS Symposium Series 707, American Chemical Society: Washington, D.C., 1998, in press.
- 74) Condon, L. M.; Frossard, E.; Newman, R. H.; Tekely, P.; Morel, J.-L. In: Nanny, M. A., Minear, R. A. and Leenheer, J. A., Ed.; *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Environmental Chemistry* Oxford University Press: New York, 1997, pp 247-271.
- 75) Zech, W.; Alt, H. G.; Blasek, R. Z. *Pflanzenernäh. Bodenk.* **1987**, *150*, 119-123.
- 76) Guggenberger, G.; Christensen, B. T.; Rubaek, G.; Zech, W. *Eur. J. Soil Sci.* **1996**, *47*, 605-614.
- 77) Cade-Menun, B. J.; Preston, C. M. *Soil Sci.* **1996**, *161*, 770-785.
- 78) Condon, L. M.; Goh, K. M.; Newman, R. H. *J. Soil Sci.* **1985**, *36*, 199-207.
- 79) Ogner, G. *Geoderma* **1983**, *29*, 215-219.
- 80) Newmann, R. H.; Tate, K. R. *Com. Soil Sci. Plant Anal.* **1980**, *11*, 835-842.
- 81) Zumbulyadis, N. *J. Mag. Res.* **1983**, *53*, 486.
- 82) Frye, J. S.; Bronnimann, C. E.; Maciel, G. E. In: Wershaw, R. L. and Mikita, M. A., Ed.; *NMR of Humic Substances and Coal* Lewis Publishers, Inc.: Chesisea, Michigan, 1987, pp 42.
- 83) Hanna, J. V.; Vassallo, A. M.; Wilson, M. A. *Energy & Fuels* **1992**, *6*, 28-34.
- 84) Wilson, M. A.; Hanna, J. V.; Anderson, K. B.; Botto, R. E. *Org. Geochem.* **1993**, *20*, 985-999.
- 85) Zech, W.; Hempfling, R.; Haumaier, L.; Schulten, H.-R.; Haider, K. *Geoderma* **1990**, *47*, 123-138.
- 86) Gilardi, G.; Abis, L.; Cass, A. E. G. *Enzym Microb. Technol.* **1995**, *17*, 268-275.
- 87) Ristori, G. G.; Sarvoli, E.; de Nobili, M.; Acqui, L. P. D. *Geoderma* **1992**, *54*, 295-305.
- 88) Stevenson, F. J. *Humus Chemistry*; Wiley: New York, N.Y., 1982.
- 89) Capriel, P. *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, *48*, 457-462.
- 90) Capriel, P.; Beck, T.; Borchert, H.; Gronholz, J.; Zachmann, G. *Soil Biol. and Biochem.* **1995**, *27*, 1453-1458.



Soil organic matter (SOM) dynamics determined by stable isotope techniques

von

GERZABEK, M.H.

Abstract

Being aware of limitations and possible bias the ^{13}C natural abundance technique using the different ^{13}C enrichments in plants with differing photosynthetic pathways is a powerful tool to quantify turnover processes, both in long-term field studies and short-term laboratory experiments. Special care is needed in choosing reference plots and the proper number of replicate samples. The combination of ^{13}C and ^{14}C measurements has a high potential for a further improvement of isotope techniques in SOM studies. Natural abundance of ^{15}N is less powerful with respect to quantification of SOM processes than the isotope dilution technique. However, its usefulness could be distinctly improved by introducing other stable isotopes into the studies.

Introduction

Soil organic matter has a large number of functions within the biosphere. It is e.g. the basis of a favourable soil structure, hydrological properties and biological activity, offers sorption sites for plant nutrients and pollutants, is itself an important source for nutrients and acts as a sink for atmospheric CO_2 . All these functions may be influenced by changes in climate (Tinker and Ingram, 1994), land use and the overall situation of the environment. Thus, the questions we ask in soil science concerning soil organic matter are much more complex than a few decades ago, when soil productivity was the main matter of concern. The major difficulty is the quantification of the different processes involved in the previously mentioned functions of soil organic matter. Especially the determination of turnover rates, both of labile and of stable or resistant or recalcitrant or refractory organic matter pools are the basis for modelling the overall system. The use of isotopes in this respect is not new. Already in the sixties and seventies quite a number of experiments focused on the determination of organic matter pools of different stability by using ^{14}C -labelling or radiocarbon dating (Führ and Sauerbeck, 1968, Goh, 1991, Jenkinson, 1977, Oberländer and Roth, 1972, 1974, 1975) and basic models were derived from these data (Jenkinson and Rayner, 1977). The use of the radioactive ^{14}C with a physical half-life of 5730 years implies considerable radiation protection measures, which is a great disadvantage. Field experiments with ^{14}C -labelled material are not longer admitted in most countries. Stable isotopes of carbon, nitrogen and sulphur allow in principle similar experimental designs and the rapid development of mass spectrometry and its applications overcame the disadvantage of complicated and time consuming analytical procedures. The following pages attempt to sum up the present use of stable isotopes in organic matter studies and to present some examples from typical experiments using tracer or isotopic dilution methods.

Determination of stable isotopes

The main method determining stable isotopes abundances is mass spectrometry. Since the fifties dual inlet gas isotope ratio mass spectrometers were used, especially for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio analysis (Boutton, 1991). Due to technical and electronical improvements the precision of such instruments is now a factor of ten better than in the early days. The great problem was that the element of interest had to be isolated from the sample and the conversion into the measured gas (e.g. CO_2 , N_2 , SO_2) must not cause any isotopic fractionation. In the case of carbon the conversion to CO_2 is accomplished by dry combustion in an excess of oxygen (Boutton, 1991). The sample preparation of an off-line method has a precision of app. 0.1‰ (1 SD), the mass spectrometric precision is much better (1 SD = 0.01‰). For nitrogen isotope measurements the standard

procedures were the methods of Kjeldahl-Rittenberg (wet chemistry) and Dumas (dry combustion) (Barrie, 1991). In the eighties a considerable step forward was undertaken by coupling an elemental analyser with an isotope ratio mass spectrometer (Preston and Owens, 1985, Pichlmayer and Blochberger, 1988). This combination results in a similar overall precision compared to the off-line methods and an app. fivefold increase of the number of analyses per day (app. 100 instead of 20 per day).

For the determination of N-isotopic composition at higher ¹⁵N enrichments optical emission spectroscopy offers a cheap and simpler alternative (Preston, 1991). For this technique samples are prepared by direct Dumas conversion in sealed sample tubes containing app. 10 µg total N. The ¹⁵N enrichment is determined from the relative intensities of the three N₂ lines of masses 28, 29 and 30 after exciting the sample nitrogen gas in a discharge tube by an external radiofrequency source. Precision is about ± 0.01 - 0.02 at.‰¹⁵N, which is satisfactory for most tracer studies, but not suitable for natural abundance measurements.

The ratio of the peaks of the masses 28, 29, 30 and 44, 45, 46 are used to determine the ratio of ¹⁵N/¹⁴N and ¹³C/¹²C, respectively. Normally the quantity reported is not the isotope ratio of a sample itself, but the relative difference between the isotope ratio of the sample and that of a standard (δ-notation). The δ values are calculated as:

$$\delta (\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}})/R_{\text{standard}}] \times 1000 \quad (1)$$

where R is the ratio of the heavy to the light isotope of sample or standard. For N, the standard is air, for C it is the Cretaceous carbonate fossil *Bellemnitella americana* from the PeeDee Formation in South Carolina, USA (PDB), and for S the mineral troilite from the Cañon Diablo meteorite is used as standard (Barrie and Prosser, 1996). Especially for C the accepted standard has limited availability. In practice the samples (SAM) are measured against a laboratory reference material

Table 1. Primary isotope standards (δ = 0‰) (according to Barrie and Prosser, 1996)

PeeDee Belemnite (PDB)	¹³ C/ ¹² C = 0.0112372 ¹⁸ O/ ¹⁶ O = 0.0020671
Atmospheric nitrogen (air)	¹⁵ N/ ¹⁴ N = 0.0036765
Cañon Diablo meteorite troilite (CDT)	³⁴ S/ ³² S = 0.0450045

which has been calibrated against the international standard (Boutton, 1991). Table 1 shows the isotope ratios of important primary standards. Values obtained by using the laboratory reference material (REF) can be converted to values relative to a standard (STD) by (Barrie and Prosser, 1996):

$$\delta_{\text{SAM-STD}} = \delta_{\text{SAM-REF}} + \delta_{\text{REF-STD}} + (\delta_{\text{SAM-REF}}\delta_{\text{REF-STD}})/1000 \quad (2)$$

Another way to report results, especially for tracer studies, is using the abundance:

$$^{13}\text{C abundance (atom\% } ^{13}\text{C)} = [(^{13}\text{C}) / (^{12}\text{C} + ^{13}\text{C})] \times 100 \quad (3)$$

Atom% excess is a similar index, but gives the enrichment level of the sample in excess of the background. It should be mentioned that due to minor ¹⁷O contributions to the mass 45 signal the calculation of ¹³C/¹²C ratios (¹³R) from mass 45/44 (⁴⁵R) and mass 46/44 (⁴⁶R) has to be corrected. There is no way in which an equation exactly relating ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O ratios in all pools of oxygen can be deduced (Santrock et al., 1985). However, the mentioned authors describe one possible way using three basic equations, which partly contain empirical values. A simpler method was already proposed 1957 by Craig, which yields quite similar results (Equation 4):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{SAM-STD}} = [(^{45}\text{R}_{\text{SAM}} - ^{45}\text{R}_{\text{STD}})/(^{45}\text{R}_{\text{STD}} - 1/1333.7)] \times 10^3 - 0.0336 \times \{ (^{46}\text{R}_{\text{SAM}} - ^{46}\text{R}_{\text{STD}})/^{46}\text{R}_{\text{STD}} \} \times 10^3$$

The use of the natural abundance of isotopes in SOM dynamics studies

SOM turnover - changes in plant input

Theory

Atmospheric CO₂ is the important link between inorganic and organic compounds involved in the global C-cycle. Atmospheric CO₂ has a mean δ¹³C value of approximately -7.8‰ (Boutton, 1991). Plants differ

distinctly in their C-isotopic composition from atmospheric CO₂ due to fractionation processes during assimilation. The largest difference occur between plant species with different photosynthetic pathways. Trees and gramineae of temperate regions use the Calvin-cycle (C₃) and incorporate less ¹³C than plants with a Hatch-Slack (C₄) cycle. The first group exhibit a δ¹³C value of app. -27‰, whereas the second group is significantly higher (-13‰δ¹³C). Thus, C₃- and C₄-plants are differentiated by approximately 14‰ on the δ-scale. As already mentioned, modern elemental analyser - mass spectrometer combinations reach accuracies of at least 0.1‰ δ¹³C. Therefore, the difference between C₃ and C₄ plants is sufficient to be used for tracer studies (Baladesdent et al., 1987). A third photosynthetic pathway, the Crassulacean acid metabolism is used by 10% of all plant species, by some of them obligate, by some of them facultative. The latter can switch to C₃ photosynthesis, which causes a wide range of δ¹³C values from -28‰ to -10‰ (Boutton, 1996) and make them less suitable for SOM turnover determinations. Several investigations of SOM turnover under field conditions were undertaken using the fact that the vegetation cover changed between C₃ and C₄ plants (Baladesdent and Mariotti, 1996). Cerri et al. (1991) described the discrimination between SOM originating from indigenous vegetation (forest, C₃) and sugar cane (C₄) after 50 years of cropping introducing two SOM compartments of different stability. Another example is the change from prairie vegetation (C₄) to different C₃-crops and the evaluation of the carbon origin at or near equilibrium (Wagner, 1991). Investigating a mixture of carbon originating from successive vegetations A (C₃) and B (C₄), the carbon content of source B can be calculated following Puget et al. (1995):

$$C_B = [(\delta_S - \delta_A) / (\delta_B - \delta_A)] \times C_T \quad (5)$$

where C_B is the carbon derived from the C₄-vegetation, C_T is the carbon at sample time, δ_A is the isotopic composition of a reference plot kept under C₃ vegetation, δ_B is the isotopic composition of the C₄ vegetation and δ_S that of the soil sample. A slightly overestimated uncertainty of C_B can be derived using the following equation proposed by Puget et al. (1995):

$$e_B = [(\delta_S - \delta_A + e_S + e_A) / (\delta_B - \delta_A)] \times e_T + [(e_S + e_A) / (\delta_B - \delta_A)] \times (e_T + C_T) \quad (6)$$

where e_S, e_A, e_T and e_B are the standard deviations of the respective δ-values.

Changes of plant cover like from pasture to forest vegetation or vice versa can have a considerable impact on soil bulk density. E.g. cultivation or forest clearing may cause compaction. Veldkamp (1994), therefore proposes to convert carbon contents of soil samples to total organic carbon (TOC) in [Mg ha⁻¹] before using equation (5):

$$TOC = C_S L \rho_b \times 10^4 \quad (7)$$

where C_S is the carbon content of the soil sample (g C g⁻¹ soil), L the soil layer thickness (m) and ρ_b the bulk density (Mg m⁻³). It should be mentioned that the calculation of organic matter pools by using the ¹³C method may be subject to uncertainties, which are especially introduced by spatial variability of the δ¹³C values. Veldkamp and Weitz (1994) estimated the necessary number of soil samples by determining frequency distributions on a forest and pasture site. An estimation of C pools within ± 10% of the mean at the 90% confidence level required 5 measurement in the forest and 7 in the pasture. To estimate the C loss with the same precision requires 170 measurements in forest and pasture.

Examples

Figure 1 shows the δ¹³C values of SOM of a giant podzol profile investigated in the Congo (Schwartz et al., 1986). The obtained results show clearly the potential of the isotopic abundance method to differentiate between different processes. The isotopic composition of SOM from A1 horizon matches with those in grass shoots (C₄) of the present Savannah vegetation. The decreasing δ¹³C values give evidence of a previous forest (C₃) vegetation. Age determinations with radioactive carbon resulted in an estimated age of the Bh horizons of 40.000 to 30.000 yr BP. It could be concluded that the podzolisation process observed clearly occurred during the forest conditions, the grass cover had no or little impact on the accumulated humus in the Bh horizons.

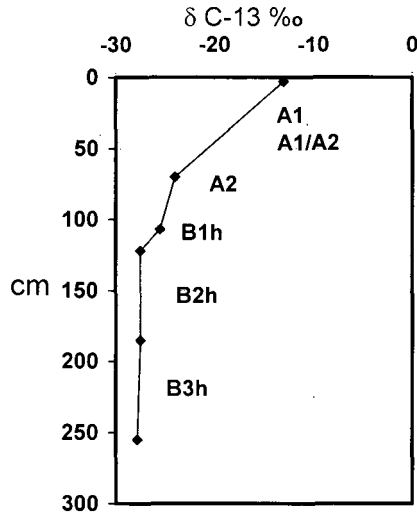


Figure 1. Giant podzol profile from Gangalingolo (Congo) (Schwartz et al., 1986)

Mariotti and Peterschmitt (1994) used a transect approach to elucidate the history of a forest savannah ecotone in India. A series of soil profiles were investigated and resulted in a clear picture of the ecotone dynamics. It could be shown that the creation of a savannah after forest's clearance is not an irreversible process although soils have been degraded. For quantification of carbon losses from such studies it is a prerequisite to exactly know the history of the site. Martin et al. (1990)

Table 2. ¹³C natural abundance and C₄-carbon loss in the topsoils of four sites of an unburnt savannah plot (WS) as compared to a reference savannah (SS) (Martin et al., 1990)

site	depth (cm)	δ ¹³ C (‰)	C ₄ -C loss (%)
SS	0-10	- 12.9	
SS	20-25	- 12.9	
WS1	0-10	- 21.5	53
WS1	20-25	- 16.3	34
WS2	0-10	- 20.9	60
WS2	20-25	- 15.8	36
WS3	0-10	- 22.6	71
WS3	20-25	- 16.5	44
WS4	0-10	- 23.1	54
WS4	20-25	- 16.0	39

compared savannah sites at Lamto (Ivory Coast) and a gallery forest. At some sites, which were fire-protected for 16 years trees (C₃) could invade the savannah (C₄) and the carbon losses from the C₄ vegetation could be quantified (Table 2).

Veldkamp (1994) calculated decomposition rate constants for forest soil humus after deforestation and establishment of a C₄ pasture from experimental sites in Costa Rica. A time series of samplings (0, 3, 5 10 and 18 yr) after deforestation allowed curve fitting of the following equation, which identifies a decomposable (DF) and a passive fraction (PF) of the initial forest soil organic carbon (SOC_i):

$$SOC_t = DF \exp(-k_{DF} t) + PF \exp(-k_{DP} t) \quad (8)$$

Table 3 shows the calculated decomposition rate constants (k) and the relative growth rates of carbon derived from pasture (r_p).

Table 3. Relative growth rate of organic carbon derived from pasture (r_p) and decomposition rate constants of decomposable (k_{DF}) and passive (k_{DP}) forest soil organic carbon (Veldkamp, 1994)

depth (m)	r_p (yr^{-1})	k_{DF} (yr^{-1})	k_{DP} (yr^{-1})
0.0-0.1	0.19	0.44	0.003
0.1-0.2	0.05	0.23	0.003
0.2-0.3	0.05	0.24	0.001

The higher decomposition rate in the top layer could be explained by the high concentration of easily decomposable litter and probably by a more active microbial community. Turnover of introduced carbon can only be deduced if the carbon input is known exactly. Such an approach using plots with continuous corn

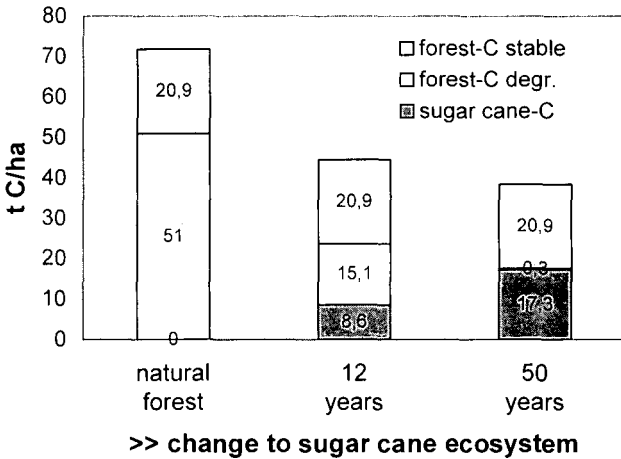


Figure 2. Organic carbon origin in the topsoil layer (0 - 20cm) under a forest and sugar cane ecosystem (drawn after Cerri et al., 1991).

cultivation (C_4) on a soil developed under C_3 vegetation was already proposed by Baldesdent et al. (1987). Cerri (1986, cited in Cerri et al., 1991) used a single exponential function describing the decay of biodegradable carbon (C_{dff}) from an initial forest vegetation (C_3) proposing the following function to calculate the amount of forest carbon (C_{dff}) left after a given time (t) assuming a stable carbon pool derived from the forest vegetation (C_{dffs}):

$$C_{dff} = C_{dffs} + C_{dff} \exp(-k t) \tag{9}$$

Figure 2 explains the origin of total carbon present in the topsoil 12 and 50 years after the change from forest to sugarcane vegetation cover. Wagner (1991) described a similar approach used in the Sanborn Field long-term experiment (100 years of cropping history). The labile SOM fraction originating from the former prairie vegetation had a half-life of 11 years, for the resistant pool a turnover time of 1000 years was deduced. The latter pool contributed at least 50% of the current SOM for all systems of cultivation studied. A similar observation was made in the previously mentioned experiment in Brazil for the stable forest - SOM (Cerri et al., 1991).

More recent studies use ^{15}N -labelled C_4 -plant residues or ^{13}C -labelled C_3 -plants (Hopkins et al., 1997) to elucidate the fate of carbon and nitrogen in soils developed under C_3 -vegetation. Both in situ experiments (Aita et al., 1997) and laboratory incubations (Stemmer et al., 1998) are very useful to evaluate carbon and nitrogen mineralisation and fluxes from crop residues into SOM pools. In the latter experiment the double tracer (^{13}C , ^{15}N) method was used to investigate the effect of maize straw placement on the mineralisation dynamics and on the distribution of maize derived organic matter within particle size fractions. ^{15}N -labelled maize straw (C_4 plant) was added to soils (13.2 g dry matter kg^{-1} soil) from C_3 plant cultivation, establishing two treatments: (i) soil mixed with maize straw (mixed) and (ii) soil with maize straw applied on soil surface (surface). Samples were incubated in the laboratory at 14°C for 365 days. The size fractions (200-200 μm , 200-63 μm , 63-2 μm , 2-0.1 μm and $< 0.1 \mu\text{m}$), obtained after low-energy sonication (0.2 kJ g^{-1}), were separated by a combination of wet-sieving and centrifugation. The mineralisation of maize C observed in bulk soil samples did not differ clearly between the two treatments after one year; but mineralisation did differ between the soils used in the experiment. Fitting of maize C to a two component model similar to equation (8) yielded a quickly mineralisable maize-C pool (about 20% of total C) and a slowly mineralisable maize-C pool (about 80%). Generally, the size of labile C was rather small due to rapid immobilisation of inorganic N after maize straw application. However, different mean half life times of the C pools (labile C: $t_{1/2}(\text{mixed}) = 0.035$ years, $t_{1/2}(\text{surface}) = 0.085$ years; more resistant C: $t_{1/2}(\text{mixed}) = 0.96$ years, $t_{1/2}(\text{surface}) = 1.7$ years) indicated a delayed straw mineralisation in the surface-treated soils, which was mainly attributed to the missing intimate contact between soil microflora and plant residues. A significantly smaller portion of maize C and N remained in the fraction $>200 \mu\text{m}$ in the mixed treated soils vs. the surface treated soils. The transfer of maize-C (Figure 3) and -N to particles $<200 \mu\text{m}$ was enhanced by maize incorporation into the soil matrix. Physical fractionation of bulk soil into particle sizes in this study proved to be of advantage to follow short and long-term dynamics of crop residues within SOM, although the initial distribution of the labelled material is influenced by the fractionation procedure itself. Especially the fraction of the coarse particles reflects clearly the short-term decay of crop residues and thus amplifies the mineralisation dynamics.

Limitations of the ^{13}C abundance method and fractionation processes

Several factors may influence the accuracy of the determination of SOM turnover by the ^{13}C abundance method. It was already mentioned that spatial variability is a major matter of concern. However this factor may be controlled by a geostatistically sufficient number of data (Veldkamp and Weitz, 1994) and the appropriate selection of a control plot. Especially the calculation of stable SOM of the previous vegetation by curve fitting of a x -exponential function is subject to significant uncertainties, if the number of sampling dates are too small. Even in laboratory experiments it was not possible to obtain statistically significant correlations and derived decay constants for all particle sizes of all soils investigated (Stemmer, 1997). Spatial variability of isotopic abundances differs distinctly between soils and vegetation covers (Baladescent and Mariotti, 1996). Thus, these questions should be carefully considered during planning of such a study. Another source of possible bias, especially for the determination of old, stable SOM pools, may be the variation of the $\delta^{13}\text{C}$ values of vegetation due to concentration changes of atmospheric CO_2 in the past. There is clear evidence from investigations of peat cores and ^{14}C and ^{13}C measurement of mosses and sedges that the CO_2 concentration in the past 13.000 years changed rapidly several times (White et al., 1994). Changes in the CO_2 concentration result in deviations of the $\delta^{13}\text{C}$ values of vegetation, although the plants investigated are from the same species. $\delta^{13}\text{C}$ of mosses showed a very large variability of app. 10% during the last deglaciation. Comparing wood samples (C_3) Leavitt and Danzer (1992) concluded that there was a significant decline of 3‰ $\delta^{13}\text{C}$ from the pre - to post-10.000 yr. BP. This study showed a distinct variability of C isotopic abundances during the past 7000 years. The isotopic composition of plants is also influenced by other environmental factors like nutrient status, salinity of the soil and temperature. Generally $\delta^{13}\text{C}$ values of C_4 plants are less subject to variations due to such factors than those of C_3 plants. Additionally, it is well known that $\delta^{13}\text{C}$ of tropospheric CO_2 itself changed during historic time due to the release of fossil fuel C and biogenic C from deforestation and intensified agriculture during the last century (Baladescent and Mariotti, 1996). The mean $\delta^{13}\text{C}$ of tropospheric CO_2 decreased from -6.4‰ (1750) to less than -7.8‰ (1990). The above underlines again the importance of choosing suitable reference plots for SOM studies. An additional source of possible variability is the heterogeneity of isotopic composition of plant tissue itself. Table 4 shows the different $\delta^{13}\text{C}$ values of major components of vascular plants.

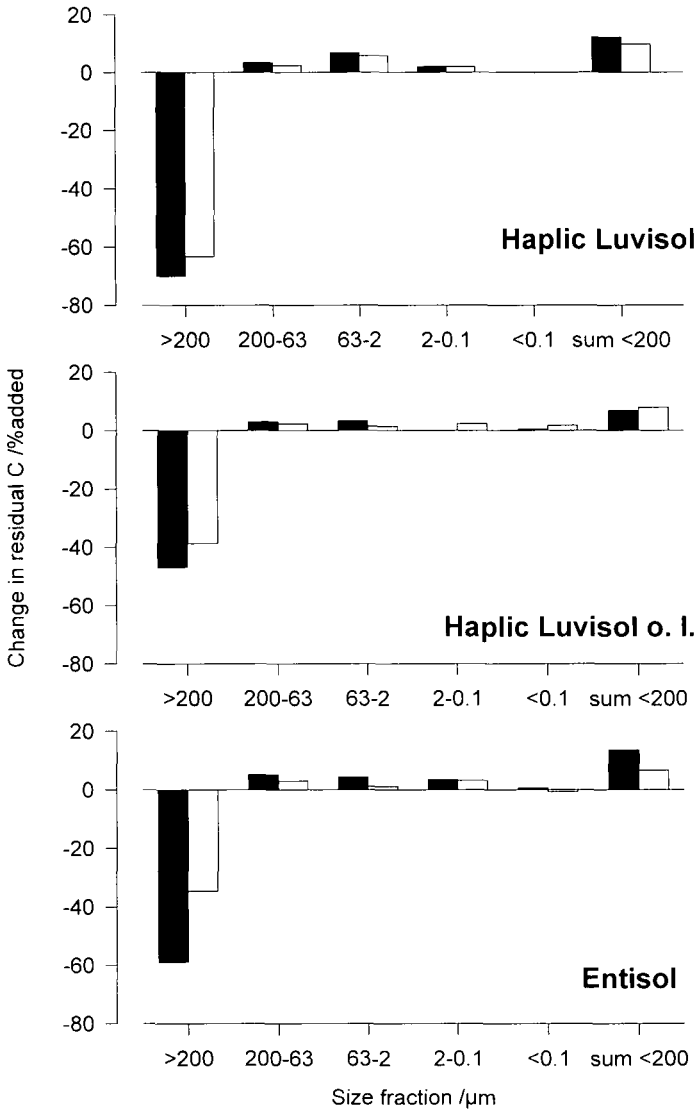


Figure 3. Losses and gains of maize-C in particle size fractions between 14 days and 365 days after start of an laboratory incubation; black columns: maize straw incorporated, white columns: surface treatment (calculated from Stemmer et al., 1998)

Table 4. Stable carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}\%$) of major components of plant tissues (Benner et al., 1987)

plant species	tissue	whole tissue	hemi-cellulose	cellulose	lignin	uncharact-erised
<i>Spartina alterniflora</i> (C ₄)	leaf	-13.1	-11.6	-11.8	-17.4	-16.5
<i>Juncus roemerianus</i> (C ₃)	leaf	-23.6	-22.5	-22.5	-26.8	-26.8
	rhizome	-23.7	-24.0	-24.4	-29.3	-27.9
<i>Quercus niger</i> (C ₃)	wood	-27.5	-28.4	-27.2	-30.8	-20.3
<i>Acer rubrum</i> (C ₃)	wood	-27.2	-27.6	-25.9	-29.2	-28.7

The observed differences in the isotopic composition of plant tissue components gain importance due to the velocities of decomposition and mineralisation observed for the different organic compounds. During litter decomposition polysaccharides are preferentially removed and the remaining material is enriched in lignin components causing a decline of $\delta^{13}\text{C}$. A decay study combined with model calculations with *Spartina alterniflora* demonstrated a possible isotopic shift of -4‰ during a 10 years period (Benner et al. (1987).

Soil microbial activity is also an important source for small but in many cases significant changes in ^{13}C and ^{15}N δ -values. These changes are of course influenced by the organic compounds used by the microbes and additional environmental factors. Table 5 presents some results from laboratory model studies, which show

Table 5. Isotope fractionation of organic substrates by bacteria (Macko and Estep, 1984)

Nitrogen and carbon source	$\Delta^{15}\text{N}^*$	$\Delta^{13}\text{C}^*$	% amino acid used
alanine + NO ₃	-9.0	+9.9	87.5
d-alanine	-12.9	+3.1	89.7
glutamate	+22.3	+1.0	79.5
tyrosine	+5.7	-5.5	95.4
arginine	+4.6	-2.6	64.1
glycine	+2.7	+6.0	n.d.

* Δ : δ value of initial substrate - δ value of bacterial cellular material

clearly that each compound needs a separate explanation of the fractionation observed. Under natural conditions in most cases a slight enrichment of ^{13}C and ^{15}N is observed during the overall decomposition/mineralisation process. Figure 4 demonstrates typical ^{13}C profiles in undisturbed forest soils. The delta values increase with depth and age of the SOM. Only the spodo-dystric cambisol has diverging results showing first a small enrichment and then again a decrease of the delta values. This observation could be explained, both by an enrichment of isotopically lighter resistant litter compounds like lignin in the uppermost horizon (O1) and/or leaching of isotopically lighter organic fractions into deeper layers. Gerzabek et al. (1991) demonstrated - based on size exclusion chromatography - that there is a significant increase in $\delta^{13}\text{C}$ values of extractable humic substances with molecular size. E.g. fulvic acids of the Ah-horizon of the spodo-dystric cambisol had $\delta^{13}\text{C}$ values of -27.0‰, whereas grey humic acids were enriched in ^{13}C (-26.0‰). A similar trend was observed for the humic extracts of the O1 horizon.

Changes in the natural abundance of stable isotopes are also possible due to input of isotopically different C and N sources like organic manures, quantification, however is not easy because of the small isotopic differences between soil and manure carbon and nitrogen. In a long-term field experiment on a clay loam soil at Uppsala, Sweden, changes of organic carbon in the topsoils receiving various organic amendments at the rate of 2000 kg C ha⁻¹ y⁻¹ were studied to determine soil organic matter characteristics, variations of $\delta^{13}\text{C}$ in the soil and to estimate a carbon balance (Gerzabek et al., 1997). The field experiment is on an Eutric Cambisol (FAO) with 37% clay and 41% silt. A complete documentation of the experiment and compilation of data can be found in Kirchmann et al. (1994). In 1956 the soil (0-20 cm depth) had 15 g kg⁻¹ of organic carbon, 1.7 g kg⁻¹ of nitrogen and a pH of 6.6. Five of the treatments, fallow, no-N, green manure, animal

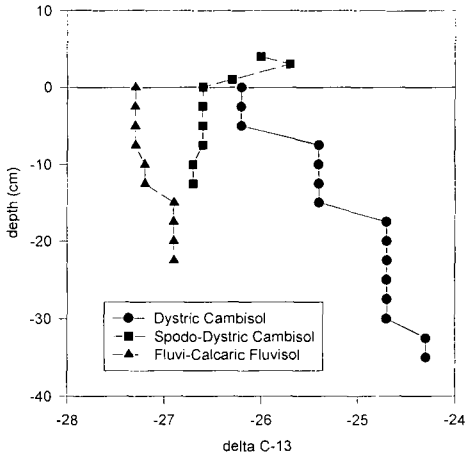


Figure 4. Natural abundance of ^{13}C in Austrian forest soil profiles ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$); DC: Dystric Cambisol (Ah: 0-5 cm, B: 5-15cm, BwCw: 15-30cm, Cw: >30cm), SDC: Spodo-Dystric Cambisol (Ol: 4-3cm, Of: 3-1.5cm, Oh: 1.5-0cm, Ah: 0-6cm, Bw: 6-10cm), FCF: Fluvi-Calcaric Fluvisol (Ah1: 0-7.5cm, Ah2: 7.5-12.5cm, Ah3: 12.5-20cm); (redrawn after Gerzabek et al., 1989)

manure and peat (sphagnum) were selected for this study. Organic matter (C_3) was added in 1956, 1960, 1963 and thereafter every second year by hand. Cereals (70 %), rape crops (25 %) and fodder beet (5 %) were grown alternately. The organic carbon contents of the topsoils changed distinctively during the 37 years of treatment. In fallow C decreased from 15 g kg^{-1} to 9.8 g kg^{-1} , whereas peat application led to an increase to 30.1 g kg^{-1} during the same period. The soil organic matter (SOM) content remained fairly constant in plots treated with green manure but increased in the plots receiving animal manure. The changes in the C contents of topsoils in the different treatments were linearly related, indicating that equilibrium has not yet been reached. The stable portion of the added organic materials after 37 years of continuous input was calculated using the difference method and amounted to 12.8%, 27.3%, and 56.7%, for green manure, animal manure and peat, respectively. This was reflected by half-lives of organic carbon originating from the amendments of 3.3 y for green manure C, 7.0 y for animal manure C, and 14.6 y for peat C. The initial humus had a half life of 57.6 y corresponding to a yearly decomposition of 0.012 y^{-1} . The initial humus (1956) had a $\delta^{13}\text{C}$ value of -26.3‰, which is typical for soils cropped with C_3 plants for long times (Puget *et al.*, 1995). The fallow showed a slight, but significant increase in the $\delta^{13}\text{C}$ values ending with -25.9‰ in 1993 (Figure 5). This effect is due to the preferential decomposition of the lighter ^{12}C isotope during mineralisation (Becker-Heidmann, 1986). The topsoil of the no-N-treatment exhibited no significant isotopic changes indicating that a δ -value of -26.3‰ could be the value near equilibrium for the decomposing soil humus at constant input of the isotopically lighter plant root material (shoots: $\delta^{13}\text{C} = -27.08 \pm 0.92\text{‰}$). The $\delta^{13}\text{C}$ of green manure (-27.25‰) and animal manure (-27.45‰) were slightly more negative than the original soil humus, whereas that of peat (-25.61‰) was more positive. Changes in the isotopic composition of topsoil organic matter were significant only for green manure and animal manure, the latter showing a highly significant correlation with time (yr) after start of the experiment. Applying equation (5) for the year 1993, a fraction of $55.4 \pm 19.6\%$ (mean \pm standard deviation according to equation (6)) of top soil C which originated from

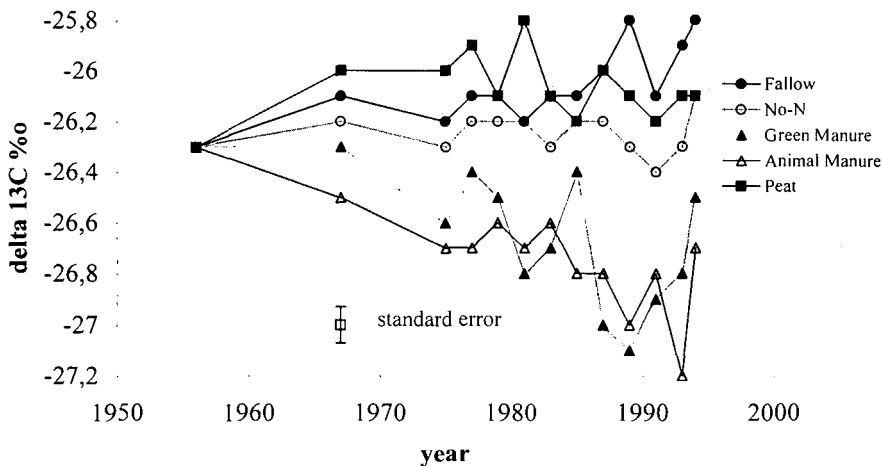


Figure 5. $\delta^{13}\text{C}$ -values (‰) of soil organic matter of the topsoils of the Ultuna long-term field experiment during the first 38 years (Gerzabek et al., 1997)

animal manure can be obtained. Comparing this quite uncertain estimate with the value of 34.5%, which was calculated from the carbon balance, no statistically significant difference could be deduced. A difference could be due to the priming effect of the animal manure on the mineralisation of native soil humus, which was not taken into account for the carbon balance.

The isotope dilution method

Besides the ^{15}N tracer technique, which is widely used to elucidate the fate of crop-N during decomposition (e.g. Rao and Shinde, 1991) and was already briefly referred to in the previous chapter, ^{15}N natural abundance techniques and ^{15}N isotope dilution techniques are presently used (Hart and Myrold, 1996) to examine the complicated biogeochemical cycle of nitrogen. Applying natural abundance of ^{15}N is an interesting technique, but the application is limited by the small changes observed and the uncertainties due to partly unknown fractionation processes (Högberg, 1997). The ^{15}N isotope dilution method has been widely used in the last two decades to quantify biological nitrogen fixation. Considerable progress has also been made due to this method in estimating absolute rates of mineralisation, immobilisation, nitrification and nitrate reduction in soil, which cannot be directly deduced from non-tracer experiments. An interesting topic from the agronomic and environmental point of view seems to be the measurement of nitrogen uptake by plants in general (Bowen and Zapata, 1991) and N released from organic residues, like N-fixing plants (Elwaraky and Haunold, 1991), sewage sludge (Gerzabek et al., 1997) or other manures. In principle a soil N pool is labelled with ^{15}N and the changes of the size of the pool and the ^{15}N enrichment with time is measured. The assumptions are that the pool is homogeneous and ^{15}N behaves like ^{14}N . This implies that the N-outflow from that pool changes only the N-content, but not the isotopic composition. On the other hand, in the receiving pool both the N-content and the isotopic composition will be changed. For most questions more than one process is involved and the answer cannot be obtained by such a simple approach. Additionally a theoretical model and the use of control treatments, which allows calculations by the difference method is needed.

As an example some results of a three years experiment with large pots in the field aiming at mineralisation of sewage sludge N and its availability to plants are presented (Gerzabek and Herger, 1997). The experiment was started in 1995 at the Research Centre Seibersdorf/Austria using a Chernozem, which was diluted with quartz sand (1:1) to amplify the effects. In the first experimental year an equivalent of 7.5 t d.m. sewage

sludge (sterilised by γ -irradiation or not sterilised) per hectare was applied in combination with ^{15}N -labelled or unlabelled ammoniumsulphate (four replicates). Control pots received only labelled or unlabelled ammoniumsulphate (50 kg N/ha). In the second year the unlabelled pots were treated with another equivalent of 7.5 t sewage sludge per hectare and ^{15}N -labelled ammoniumsulphate. In 1997 all pots received only labelled ammoniumsulphate in a split application (25 + 25 kg N/ha) to quantify the residual effects of the previous sewage sludge applications. Rape was the experimental crop in all three years. In total three N pools contributed to the N uptake by rape: soil N, mineral fertiliser N and sewage sludge N. The mineral fertiliser uptake could be directly calculated from the change of the isotopic ratios in the labelled fertiliser. N originating from sewage sludge was obtained by comparing the isotopic ratios measured in rape biomass of labelled mineral fertiliser treatments and treatments receiving labelled mineral fertiliser and sewage sludge. N quantities provided by the initial soil N pool are the difference between the total N-uptake of rape and N from the previously calculated two pools. The following equations can be used for that purpose:

Nitrogen uptake into rape derived from mineral fertiliser (Ndff) can be calculated according to the isotope dilution method:

$$\% \text{ Ndff} = [(\%^{15}\text{N a.e. rape}) / (\%^{15}\text{N a.e. fertiliser})] \times 100 \quad (10)$$

The nitrogen fraction derived from unlabelled sewage sludge (Ndfss) is obtained by:

$$\% \text{ Ndfss} = [(\%^{15}\text{N a.e. in rape treated with } ({}^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) / (\%^{15}\text{N a.e. in rape treated with } ({}^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ and sewage sludge}) - 1] \times 100 \quad (11)$$

Percent nitrogen derived from soil (Ndfs) is calculated as difference:

$$\% \text{ Ndfs} = 100 - \% \text{ Ndff} - \% \text{ Ndfss} \quad (12)$$

In the first experimental year Gerzabek and Herger (1997) observed a clear increase of dry matter yields and nitrogen uptake into rape shoots due to the application of 7.5 t sewage sludge d.m. per hectare. Average rape shoot dry matter in sewage treated pots was 150% higher than in pots only treated with mineral nitrogen fertiliser. Differences between irradiated and not irradiated sewage sludge were not significant. Calculations

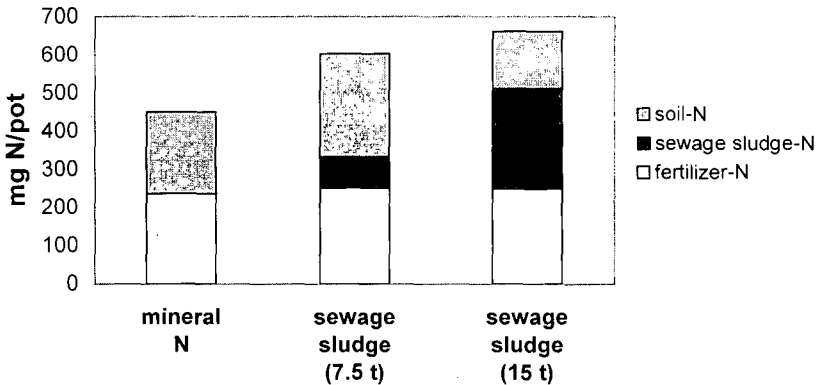


Figure 6. Contributions of different N-pools to the N-uptake by rape (year 1997). 7.5 t sewage sludge/ha; third crop after application; 15 t sewage sludge/ha; third and second crop after application of the first and second portion of sewage sludge, respectively.

by means of the ^{15}N -dilution method showed that on average 61% of nitrogen in rape shoots originated from sewage sludge. Utilisation of sewage sludge nitrogen was 7.4%.

In the year 1996 rape yield, nitrogen contents and ^{15}N -enrichment in rape biomass showed no statistically significant differences between treatments. It is suggested that high ^{15}N losses during spring 1996 and a slow development of rape plants were the major factors responsible for these findings. This explanation is supported by the low N-utilisation by rape from labelled ammoniumsulphate in the year 1996 of 2 to 3.5%, which was a factor of 2.4 to 6 lower than in 1995. A trend of increasing ^{15}N contents in plants grown on sewage sludge treated plots was observed. This result may suggest that sewage sludge treated pots kept a higher portion of mineral fertiliser nitrogen. The input of organic matter to the soil increased probably the microbial biomass, which biologically fixed some of the nitrogen introduced through the ^{15}N -labelled ammoniumsulphate.

In the year 1997 a distinct positive residual effect of sewage sludge additions in the previous years was observed. Increases in rape yields and N-uptake in the sewage sludge treated pots were significant. The average contribution of residual sewage sludge - N to the plant uptake was 13.3% and 39.8% for the 7.5 t/ha and 15 t/ha treatment, respectively. N-utilisation from sewage sludge ranged from 0.63 to 2.10%. The overall N-utilisation by rape plants observed by the ^{15}N dilution technique was 11.5% of N_i introduced by sewage sludge.

The presented results show that the isotope dilution technique has a high potential to quantify the nitrogen release from organic manures, if the experimental design is optimised. The isotopic enrichment, both in the source pool and the receiving pool is high enough to cover isotopic shifts due to fractionation processes. The tracer technique has less applicability for such experimental questions, because it is expensive and labelling of nitrogen sources like manures is complicated.

Conclusions and future perspectives

- Being aware of limitations and possible bias the ^{13}C natural abundance technique using the different ^{13}C enrichments in plants with differing photosynthetic pathways is a powerful tool to quantify turnover processes, both in long-term field studies and short-term laboratory experiments. Special care is needed in choosing reference plots and the proper number of replicate samples. The small isotopic fractionations introduced by e.g. microbial activity, leaching processes and differences of isotopic abundances of plant tissue compounds are useful to obtain qualitative information on the history of soil development with respect to SOM. Combination of stable isotope methods and ^{14}C measurements could lead to a further improvement of depth-dependent turnover estimates (see e.g. van Dam et al., 1997).
- Natural abundance of ^{15}N is less powerful with respect to quantification of SOM processes. However, its usefulness could be distinctly improved by introducing other stable isotopes into the studies. Especially the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio seems to be of value investigating the source and fate of nitrate in soil (Högberg et al., 1997). ^{34}S abundance, although not used very often (see e.g. Kirchmann et al., 1996) could be of major interest in examining SOM dynamics.
- The isotope dilution method is a powerful technique for elucidating single processes, especially of the N-cycle. Efforts must be undertaken to gain efficient labelling of the soil N-pool. In field experiments this may be obtained by split applications of the labelled fertilizer.

In general, further potential of stable isotope techniques in SOM dynamics studies can be envisaged e.g. in the field of quantifying the pools contributing to N-mineralisation and plant uptake, in the role of soil microbial biomass in this context, in the sulphur cycle (^{34}S), climate change and in the impact of nitrogen oxide pollution on SOM dynamics, especially in semi-natural environments.

Acknowledgement: Dr. F. Pichlmayer and Dr. G. Haberhauer are gratefully acknowledged for commenting on the present paper.

References:

- AITA, C.; RECOUS, S.; ANGERS, D.A. (1997): Short-term kinetics of residual wheat straw C and N under field conditions: characterization by ^{13}C - ^{15}N tracing and soil particle size fractionation. *Eur. J Soil Sci.* 48, 283-294.
- BALDESSENT, J.; MARIOTTI, GUILLET, G. (1987): Natural ^{13}C abundance as a tracer for studies of soil organic matter studies. *Soil Biol. Bioch.* 19, 25-30.
- BALDESSENT, J.; MARIOTTI, A. (1996): Measurement of soil organic matter turnover using ^{13}C natural abundance. In: T.W.Boutton and S-i. Yamasaki (eds.): *Mass spectrometry of soils*. Marcel Dekker, New York, pp. 83-111.

- BARRIE, A. (1991): New methodologies in stable isotope analysis. IAEA-SM-313/106, 3-25.
- BARRIE, A.; PROSSER, S.J. (1996): Automated analysis of light-element stable isotopes by isotope ratio mass spectrometry. In: T.W. Boutton and S-i. Yamasaki: Mass spectrometry of soils. Marcel Dekker, New York, pp. 1- 46.
- BECKER-HEIDMANN, P. (1986): Dünnstichtbeprobung und Analyse der natürlichen ^{13}C - und ^{14}C -Gehalte einer Parabraunerde unter Wald. Hamburger Bodenkundliche Arbeiten 1, 11-20.
- BENNER, R.; FOGEL, M.L.; SPRAGUE, E.K.; HODSON, R.E. (1987): Depletion of ^{13}C in lignin and its implications for stable isotope studies. *Nature* 329, 708-710.
- BOUTTON, T.W. (1991): Stable carbon isotope ratios of natural materials: I. Sample preparation and mass spectrometric analysis. In: D.C. Coleman and B. Fry: Carbon isotope techniques, Academic Press, San Diego, pp. 155-171.
- BOWEN, G.D.; ZAPATA, F. (1991): Efficiency in uptake and use of nitrogen by plants. IAEA-SM-131/130, 349-362.
- CERRI, C.C.; EDUARDO, B.P.; PICCOLO, M.C. (1991): Use of stable isotopes in soil organic matter studies. IAEA-SM-313/48, 247-259.
- COLEMAN, D.C.; FRY, B. (1991): Carbon isotope techniques. Academic Press, San Diego.
- CRAIG, H. (1957): Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 12, 133-149.
- ELWARAKY, M.K.; HAUNOLD, E. (1991): Use of ^{15}N to determine N_2 fixation by legumes. utilization of fertilizer N and residual effects on a subsequent wheat crop. IAEA-SM 313/24, 201-207.
- FÜHRF.; SAUERBECK, D. (1968): Decomposition of wheat straw in the field as influenced by cropping and rotation. In: Isotopes and radiation in soil organic matter studies, Proc. IAEA/FAO Symp. Vienna, 1968, pp. 241-250.
- GERZABEK, M.H.; HERGER, P. (1997): Use of sewage sludge for plant nutrition. OEFZS-report-A-4283.
- GERZABEK, M.H.; PICHLMAYER, F.; BLOCHBERGER, K.; SCHAFFER, K. (1989): Über die Humusdynamik in vier österreichischen Waldböden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 152, 379-384.
- GERZABEK, M.H.; PICHLMAYER, F.; BLOCHBERGER, K.; SCHAFFER, K. (1991): Use of ^{13}C measurements in humus dynamics studies. IAEA-SM-313/42, 269-274.
- GERZABEK, M.H.; PICHLMAYER, F.; KIRCHMANN, H.; HABERHAUER, G. (1997): The response of soil organic matter to manure amendments in a long-term experiment at Ultuna, Sweden. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 273-282.
- GOH, K.M. (1991): Bomb carbon. In: D.C. Coleman and B. Fry: Carbon isotope techniques. Academic Press, San Diego, pp.147-151.
- HART, S. C.; MYROLD, D.D. (1996): ^{15}N tracer studies of soil nitrogen transformations. In: T.W. Boutton and S-i. Yamasaki: Mass spectrometry of soils. Marcel Dekker, New York, pp. 225-245.
- HOPKINS, D.W.; CHUDEK, J.A.; WEBSTER, E.A.; BARRACLOUGH, D. (1997): Following the decomposition of ryegrass labelled with ^{13}C and ^{15}N in soil by soil-state NMR spectroscopy. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 623-631.
- HÖGBERG, P. (1997): Tansley review No. 95. ^{15}N natural abundance in soil-plant systems. *New Phytol.* 137, 179-203.
- JENKINSON, D.S. (1977): Studies on the decomposition of plant material in soil. V. The effects of plant cover and soil type on the loss of carbon from ^{14}C labelled ryegrass decomposing under field conditions. *J. Soil Sci.* 28, 424-434.
- JENKINSON, D.S.; J.H. RAYNER, J.H. (1977): The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments. *Soil Sci.* 123, 298-305.
- KIRCHMANN, H.; PERSSON, J.; CARLGREN, K. (1994): The Ultuna long-term soil organic matter experiment, 1956-1991. Reports and Disseration 17. Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala.
- KIRCHMANN, H.; PICHLMAYER, F.; GERZABEK, M.H. (1996): Sulfur balances and sulfur-34 abundance in a long-term fertilizer experiment. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 174-178.
- LEAVITT, S.W.; DANZER, S.R. (1992): $\delta^{13}\text{C}$ variations in C_3 plants over the past 50,000 years. *Radiocarbon* 34, 783-791.
- MACKO, S.A.; ESTEP, M.L. (1984): Microbial alteration of stable nitrogen and carbon isotopic compositions of organic matter. *Org. Geochem.* 6, 787-790.
- MARIOTTI, A.; PETERSCHMITT, E. (1994): Forest savanna ecotone dynamics in India as revealed by carbon isotope ratios of soil organic matter. *Oecologia* 97, 475-480.

- MARTIN, A.; MARIOTTI, A.; BALDESSENT, J.; LAVELLE, P.; VUATTOUX, R. (1990): Estimate of organic matter turnover rate in a savannah soil by ^{13}C natural abundance measurements. *Soil Biol. Biochem.* 22, 517-523.
- OBERLÄNDER, H.E.; ROTH, K. (1972): Die Umwandlung von ^{14}C -markiertem Gründünger im Boden. *Landwirtsch. Forsch.* 25, 295-318.
- OBERLÄNDER, H.E.; ROTH, K. (1974): Ein Kleinfeldversuch über den Abbau und die Humifizierung von ^{14}C -markiertem Stroh und Stallmist. *Bodenkultur* 25, 111-129.
- OBERLÄNDER, H.E.; ROTH, K. (1975): Die Umwandlung eines ^{14}C -markierten Düngers aus Gülle und Stroh im Boden. *Bodenkultur* 26, 139-145.
- PICHLMAYER, F.; BLOCHBERGER, K. (1988): Isotopenhäufigkeitsanalyse von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel mittels Gerätekopplung Elementaranalysator-Massenspektrometer. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 331, 196-201.
- PRESTON, T.; OWENS, N.J.P. (1985): Preliminary ^{13}C measurements using a gas chromatograph interfaced to an isotope ratio mass spectrometer. *Biomed. Mass Spectrom.* 12, 510
- PRESTON, C.M. (1991): Optical emission ^{15}N analysis techniques in forestry research. IAEA-SM-313/136P, 49-50.
- PUGET, P.; CHENU, C.; BALDESSENT, J. (1995): Total and young organic matter distributions in aggregates of silty cultivated soils. *Europ. J. Soil Sci.* 46, 449-459.
- RAO, K.V.; SHINDE, J.E. (1991): Uptake and balance of ^{15}N labelled green manures and urea in tropical wetland rice culture. IAEA-SM-313/43, 317-325.
- SANTROCK, J.; STUDLEY, S.A.; HAYES, J.M. (1985): Isotopic analyses based on the mass spectrum of carbon dioxide. *Anal. Chem.* 57, 1444-1448.
- SCHWARTZ, D.; MARIOTTI, A.; LANFRANCHI, R.; GUILLET, B. (1986): $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of soil organic matter as indicators of vegetation changes in the Congo. *Geoderma* 39, 97-103.
- STEMMER, M. (1997): Soil organic matter and enzyme activities in particle-size fractions during maize straw decomposition. PhD-thesis, Agricultural University of Vienna.
- STEMMER, M.; v.LÜTZOW, M.; KANDELER, E.; PICHLMAYER, F.; GERZABEK, M.H. (1998): The effect of maize straw placement on mineralisation of C and N in soil particle size fractions. submitted manuscript.
- TINKER, P.B.; INGRAM, J.S.I. (1994): Soils and global change - an overview. In: M.D.A. Rounsvell and P.J. Loveland: Soil responses to climate change. NATO ASI Series 23, Springer-Verlag Berlin, pp. 3-11.
- VAN DAM, D.; VELDKAMP, E.; VAN BREEMEN, N. (1997): Soil organic carbon dynamics: variability with depth in forested and deforested soils under pasture in Costa Rica. *Biogeochem.* 39, 343-375.
- VELDKAMP, E. (1994): Organic carbon turnover in three tropical soils under pasture after deforestation. *Soil Sci. Soc. Am.J.* 58, 175-180.
- VELDKAMP, E.; WEITZ, A.M. (1994): Uncertainty analysis of $\delta^{13}\text{C}$ method in soil organic matter studies. *Soil Biol. Biochem.* 26, 153-160.
- WAGNER, G. (1991): Using the natural abundance of ^{13}C and ^{15}N to examine SOM accumulated during 100 years of cropping. IAEA-SM-313/8, 261-286.
- WHITE, J.W.C.; CIAIS, P.; FIGGE, R.A.; KENNY, R.; MARKGRAF, V. (1994): A high-resolution record of atmospheric CO_2 content from carbon isotopes in peat. *Nature* 367, 153-156.

SOM pools and transformation determined by physical fractionation

von

GUGGENBERGER, G., KAISER, K.; ZECH, W.

Abstract

Physical fractionation of soil with subsequent chemical analysis of SOM within the different fractions can provide information about forms, turnover and transformation pathways of SOM within its physical environment. Based on different vigor of the applied energy, physical fractionation techniques separate soil and SOM into different primary and secondary organo-mineral complexes or selectively enrich protected carbon, e.g. by UV photo-oxidation. This paper discusses recent knowledge and hypotheses on SOM transformation linked to physical soil separates, starting with fresh particulate plant debris and ending with small organic remnants of plant and microbial origin which are intimately associated with mineral surfaces. Physical protection of plant and microbial debris by occlusion within aggregates is usually studied by aggregate fractionation and by density separation following destruction of (macro)aggregates. Such studies showed that the stability of soil structure is closely related to active and intermediate SOM fractions. *Vice versa*, the turnover of macroaggregates and large microaggregates appears to strongly affect the fate of SOM physically protected within these aggregates. Finer, more degraded structural units may enter the small pores within small microaggregates, and, since this type of aggregates is considered not to participate in the aggregate turnover, are preserved in the long term against microbial decomposition by physical protection. This type of SOM can be additionally stabilized by sorption to and complexation with minerals which is studied on isolates of primary particles. Products of microbial resynthesis and highly biooxidatively altered lignin moieties are enriched in the clay, whereas silt-sized separates show high concentrations of refractory remnant lignin. Possibly, the functionality (i.e. water-solubility), the size and the steric configuration of the organic molecules exert a pronounced influence on the distribution to clay- and silt-sized separates. The relevance of different physical (analytical) soil fractions for SOM cycling is summarized in a conceptual model. As a weak point, physical fractions often do not represent homogeneous SOM pools but contain organic substances of different sources, different transformation pathways, and different turnover rates. Calculation of turnover rates for individual biopolymers such as lignin, hemicellulose, microbial metabolites (e.g. amino sugars) in the different fractions using gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry may help to reduce this uncertainty.

1. Introduction

Many recent challenges in soil science are highly related to SOM chemistry and turnover. For instance, an advancing knowledge on SOM structure and function is a prerequisite for (i) a sustainable exploitation of inherent soil fertility, in particular in tropical environments (Coleman et al., 1989), (ii) a proper environmental assessment of the fate of many organic and inorganic soil contaminants (Blume, 1992), and (iii) an understanding of the soils' role in the global carbon cycling (Ojima et al., 1993).

Already Waksman (1938) showed that SOM is a heterogeneous mixture of plant, animal and microbial residues in all stages of decay. A number of interacting biotic and abiotic factors exert control on SOM

transformation. Kögel-Knabner (1993) and Zech and Kögel-Knabner (1994) elucidated that decomposition and transformation processes of SOM may be divided into two major steps. A rapid initial phase of plant litter (primary resources) decomposition of easily mineralizable materials is followed by a second phase. In this phase, the microbial biomass and its metabolic products (secondary resources) which were built up during the initial phase, and recalcitrant, selectively preserved compounds are slowly decomposed. The rate of organic matter decomposition in the second phase is controlled by various stabilization processes. According to Christensen (1996a), the mechanisms responsible for stabilization of SOM may be divided into:

- (i) *Chemical recalcitrance* of the organic matter due to inherent chemical characteristics or protection of otherwise decomposable substances by bonding to recalcitrant organic compounds, e.g. tannins;
- (ii) *Chemical stabilization* of otherwise decomposable compounds by sorptive or chemical interaction with inorganic soil colloids and formation of organo-mineral complexes;
- (iii) *Physical protection* of otherwise decomposable substrates within soil aggregates by spatial separation between substrates and decomposers.

Haider (1997) concluded that the SOM structure changes dramatically over the whole soil profile as well as at the microscale due to the simultaneous action of the various stabilization processes. In order to meet the small-scale heterogeneity of SOM forms and turnover, the soil needs to be fractionated into functional different compartments. Based on different vigor of the applied energy, physical fractionation techniques separate soil into different primary and secondary organo-mineral complexes (Christensen, 1992, 1996a) or selectively enrich protected carbon, e.g. by UV photo-oxidation (Skjemstad et al., 1993). Such physical fractions are often defined as functional SOM pools with distinctively different properties in terms of SOM turnover and composition. While radiocarbon (Grootes, this issue) and stable isotope (Gerzabek, this issue) techniques are well suited to date and to determine turnover of SOM associated with these fractions, physical fractionation with subsequent chemical analysis provides information about sources and forms of SOM, and the transformation processes associated with transition from one to another pool.

This paper discusses recent knowledge and hypotheses on analytical SOM pools and transformation processes of SOM as determined by chemical analyses of physical fractions. The discussion starts with SOM transformation and stabilization at the level of secondary organo-mineral complexes (=aggregates) and proceeds to the primary organo-mineral complexes.

2. Soil Aggregation and SOM Transformation

In the last two decades, the theory of soil aggregate hierarchy and its implications for organic matter cycling in soils through physical protection has earned increasing attention (Tisdall and Oades, 1982; Elliott, 1986; Ladd et al., 1993; Jastrow, 1996). Aggregation determines accessibility of substrate to microorganisms and faunal grazers and rates of diffusion of reactants and extracellular compounds like enzymes. Since the walls of the pores are the surfaces of the soil particles, the protection of SOM from decomposition is determined by the pore-size distribution (Elliott and Coleman, 1988). As an extreme, van Veen and Kuikman (1990) calculated that 95% of the pore space in a silt loam soil is not accessible for bacteria. According to Elliott et al. (1996) the rate of decomposition may be limited if the tortuosity within the aggregate results in a low concentration of enzyme at the site of the substrate. In addition, aggregation affects also other factors than accessibility. Sexstone et al. (1985) reported low oxygen concentrations in the centre of aggregates which may limit respiration.

For studies targeting the relationship between SOM turnover and secondary soil structure, a range of different physical methods to separate and disintegrate aggregates, including various sieving techniques, density fractionation, sonication, and UV photo-oxidation, are employed. Depending on the specific purpose of the individual study, the methods are either applied separately or in combination with each other.

A significant proportion of the aggregate-protected organic matter is thought to comprise a pool having an intermediate turnover time of 10-50 yr (Elliott et al., 1996). This SOM pool is believed to be a key determinant of soil structural properties, and is in turn sensitive to a variety of management practices that affect soil aggregation. Elliott (1986) showed that the rapid loss of SOM following cultivation of native sod is associated with loss of organic matter located in macroaggregates which appeared to be qualitatively more labile and less highly processed than that associated with microaggregates. Cambardella and Elliott (1992) isolated a particulate organic-matter (POM) fraction by dispersing the soil in hexametaphosphate and sieving (53 µm) the suspension. In the native sod, POM C represented 39% of total organic carbon (TOC) (Table 1). 20 years of cultivation reduced the total SOM content, with a reduction of the proportion of POM C on TOC to 18-25%. Cambardella and Elliott (1992) suggested that the POM fraction matches the intermediate SOM pool being affected by cultivation. Later, Cambardella and Elliott (1993) showed that POM being lost during cultivation represented primarily intramacroaggregate POM, and suggested that the loss of structural stability in cultivated soils with slaking is related, either directly or indirectly, to the loss of this POM fraction.

Table 1: Contents of total organic carbon (TOC), mineral-associated OC, and particulate organic matter (POM) C in the surface soil (0-20 cm) at Sidney, NE (from Cambardella and Elliott, 1992).

Tillage treatment	TOC	Mineral-associated OC	POM C	POM C/ TOC
		g m ⁻²		%
Bare fallow	3055c†	2492c	563c	18
Stubble mulch	3494b	2813a	681c	19
No-till	3729b	2803a	926b	25
Native sod	4237a	2566b	1671a	39

† Values in the same column followed by the same letter are not significantly different at $P \leq 0.05$ according to Fisher's least significant difference mean separation test.

Jastrow (1996) investigated the soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral-associated organic matter in soil under corn and restored prairie. Although she observed a positive relationship between the amount of soil contained in macroaggregates and intramacroaggregate POM, less than 20% of the accrued C occurred in the form of POM and most of the accumulated C occurred in the mineral-associated fraction of macroaggregates. Jastrow (1996) suggested that inputs of organic debris were rendered relatively rapidly into particles or colloids that are associated with mineral matter and thus are physically protected, slowing decomposition and promoting the development of stable microaggregates within macroaggregates.

The transformation processes that the organic debris undergoes after entering the soil can be described by following changes in the structural composition of physical fractions. Golchin et al. (1994a, b) used CP MAS ¹³C NMR spectroscopy to investigate the chemical composition of free POM (= light fraction), intraaggregate POM, and colloidal or clay-associated SOM, which were obtained by a combination of density fractionation and sonication. Based on the chemical composition of intraaggregate POM within differently stable aggregates of surface horizons of six virgin Australian soils, Golchin et al. (1994b) developed a conceptual model that links SOM turnover, chemistry, and aggregate stability (Fig. 1).

Fresh plant debris contains readily available C sources and act as nucleation sites for soil microorganisms. Microbial exudation of extracellular polysaccharides and other substances leads to an encrustment of the plant fragments by mineral particles. Particulate plant debris thus become the centre of water-stable aggregates and is protected from rapid decomposition. Hence, fresh POM both forms and is incorporated into aggregates. As decomposition proceeds within aggregates, the more labile portions of the organic cores are consumed by the decomposers and more resistant materials being poor in O-alkyl C and rich in alkyl C and aromatic C are concentrated as occluded particles within the aggregates. As a result,

intraaggregate POM becomes less available for microorganisms, the production of microbial metabolites declines, and the aggregate becomes increasingly unstable. Golchin et al. (1994b) showed that cores with high carbohydrate content cannot be separated from mineral particles by limited ultrasonic dispersion. With increasing decomposition, the organic cores become less associated with mineral particles after limited sonication and are finally released in the fraction with density $< 1.6 \text{ Mg m}^{-3}$. The mineral particles coating the cores and their associated microbial products are separated from the cores as subcomplexes and concentrated in the fractions with density $> 2.0 \text{ Mg m}^{-3}$.

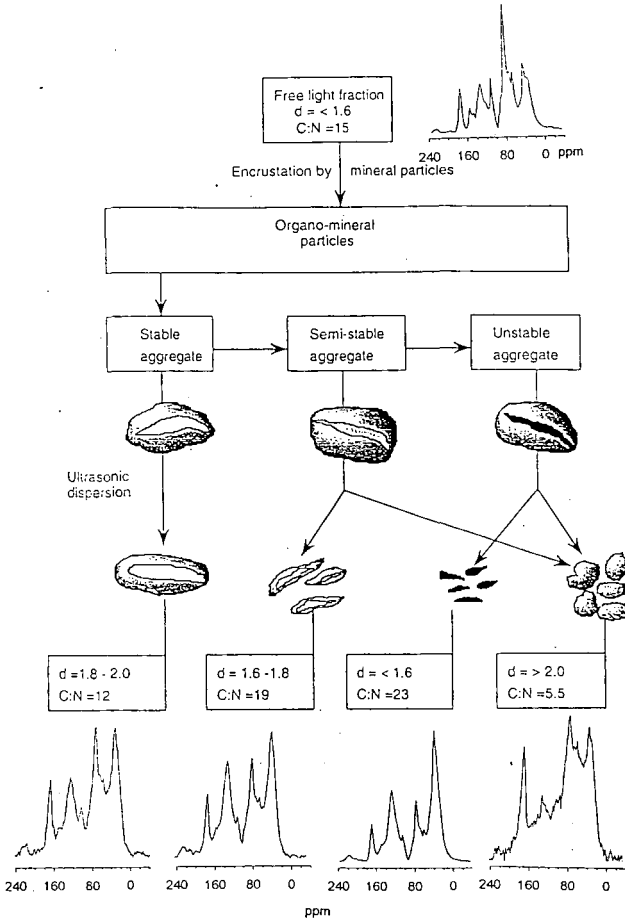


Figure 1: A model that links the organic matter turnover, chemistry, and aggregate stability (from Golchin et al., 1994b).

The hypothesis that intraaggregate POM is released with a concomitant destruction of the aggregates after easily available C sources have been mineralized is confirmed in a study on aggregation and SOM accumulation in North American grassland soils (Six et al., 1998). Using the stable isotope approach, the

authors showed that the light fraction had an older signature than the intraaggregate POM of the same size, suggesting that the partially decomposed intraaggregate POM becomes part of the light fraction. Hence, the light fraction is a mixture of recently deposited, easily available but unincorporated residues and older, more chemically inert materials. Presence of charcoal particles in the light fraction increases the heterogeneity of this type of separate (Skjemstad et al., 1990).

The conclusion of these studies was that the stability of soil structure is more closely related to the young and active SOM fraction than to total SOM contents and more completely degraded compounds. Tisdall and Oades (1982) elucidated that microbial activity and the release of microbial metabolites are actively involved in the formation of aggregates. However, Beare et al. (1992) suggested that the composition of the microbial community is important in determining the rate of SOM decomposition and nutrient turnover and availability. They showed that conventional tillage (CT) agroecosystems contain a bacterial-dominated microbial community with faster residue decomposition and nutrient mineralization, whereas no-tillage (NT) agroecosystems contain a community richer in fungi with slower residue decomposition and greater nutrient retention.

Recently, Frey et al. (1998) examined the factors controlling fungal and bacterial biomass in NT and CT agroecosystems, and assessed the relationship of the microbial community structure with soil aggregation and the accrual of SOM. TOC, total N, and the mean weight diameter of water-stable aggregates (MWD) were significantly higher in NT relative to CT at three of six investigated sites. Fungal hyphal length was 1.9 to 2.5 times higher in surface soil of NT compared to CT at all sites sampled, while there was no consistent tillage effect on bacterial abundance. According to Table 2, bacterial and fungal biomass in surface soil of NT and CT were not strongly related to soil texture, MWD, and pH, but were positively correlated with TOC and total N. Soil water content measured at the time of sampling described the highest proportion of the variation in bacterial and fungal biomass. However, fungal biomass was linearly related to soil moisture while bacterial biomass was relatively constant at higher water contents. Frey et al. (1998) suggested that bacteria were substrate limited at higher water contents, which is required for maximum growth rates. While fungi could utilize more recalcitrant SOM bacteria require labile SOM sources.

Table 2: Correlation coefficients among soil physical and chemical characteristics, bacterial biomass, fungal biomass, and the proportion of total biomass composed of fungi for the 0-5 cm depth increment of six soils under CT and NT tillage (from Frey et al., 1998 and Frey, personal communication).

Soil characteristics	Bacterial biomass C	Fungal biomass C	Fungal contribution
	µg g ⁻¹ soil		% of total biomass
Sand, g kg ⁻¹	NS	NS	NS
Silt, g kg ⁻¹	0.42*	NS	NS
Clay, g kg ⁻¹	-0.39*	NS	NS
MWD	NS	NS	NS
pH	NS	NS	NS
Water content, g g ⁻¹ dry soil	0.67***	0.85***	0.67***
TOC, mg g ⁻¹ soil	0.44**	0.45**	NS
Particulate organic matter C, mg g ⁻¹ soil	0.65***	0.49**	NS

*, **, *** Significant at the 0.05, 0.01, and 0.001 probability levels, respectively; NS = not significant.

The results showed that the microbial biomass highly depends on the soil moisture content. Chantigny et al. (1996) reported that soil microbial biomass varied greatly with time in some Canadian soils and generally decreased in the observation period (1990-1991) due to drought conditions, while MWD increased during the same period. In a laboratory incubation experiment, Guggenberger et al. (1998a) showed that soil microorganisms and in particular soil fungi led to a rapid formation of macroaggregates. While at later phases

of the experiment the fungal and bacterial biomass declined rapidly, the macroaggregates remained stable, suggesting that more resistant compounds like cell-wall residues are involved in the stabilization of aggregates. Hence, it appears that measurement of microbial biomass may not be sufficient to establish the microbial contribution to aggregation and concomitant SOM accrual.

Chantigny et al. (1997) found no significant relationship between microbial biomass and the MWD, but observed a strong correlation between MWD and fungal glucosamine ($r^2=0.68^{***}$) and bacterial muramic acid ($r^2=0.48^{***}$). Since glucosamine and muramic acid are important constituents of the fungal and bacterial cell-wall, respectively, Chantigny et al. (1997) proposed that soil aggregation may be more closely related to total microbial cell-wall mass (living and residual) than to the viable fraction. This result was corroborated by Guggenberger et al. (1998b) who analyzed amino sugars in bulk samples and aggregate fractions of the soil samples from Frey et al. (1998). Larger contents of fungal glucosamine in the surface soil samples in NT agroecosystems coincided with larger values for MWD, POM C and TOC, and the additional amino sugars stored in the NT soils were distributed into the larger aggregate size classes only (Fig. 2a). A significantly higher ratio of glucosamine to muramic acid in the larger fractions (Fig. 2b) confirmed the association of large microaggregates and macroaggregates with hyphal cell-wall residues, and a positive interaction between the stabilization of aggregates by hyphal cell-wall residues and the physical protection of cell-wall residues inside the aggregates from microbial decomposition was hypothesized. The enrichment of SOM in fungal glucosamine suggested that the accrual of hyphal cell-wall residues is an important process in NT agroecosystems leading to a higher SOM storage in the surface soil as compared CT agroecosystems (Guggenberger et al., 1998b).

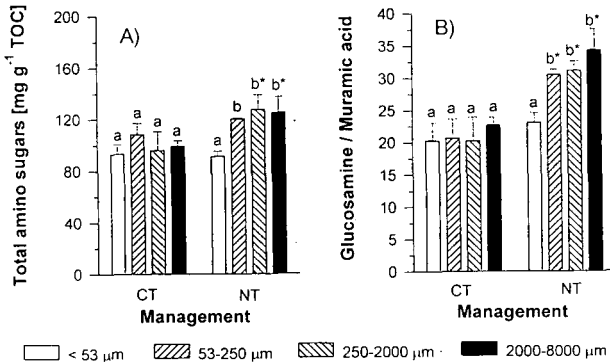


Figure 2: Carbon-normalized amino sugar concentrations (A) and glucosamine/muramic acid ratios (B) in aggregate size separates of surface soil samples under conventional tillage (CT) and no-tillage (NT) cropping systems; pairs of bars with the same letter signify no significant difference at $P \leq 0.05$ between the aggregate-size classes; values of the NT treatment with * are significantly different from corresponding values of the CT plots at $P \leq 0.05$ (from Guggenberger et al., 1998b).

Such cell-wall residues may thus represent a microbial-derived intermediate SOM pool as proposed by Elliott et al. (1996). In their conceptual model of SOM dynamics, the intermediate pool of the CENTURY model was subdivided into a plant-derived and a microbial-derived subpool. An important prerequisite of the functioning of this model is that the two subpools correspond to analytically measurable fractions. The plant-derived fraction may be well represented by POM which is partially decomposed but maintains some structural integrity due to the persistence of a lignified skeleton (Cambardella and Elliott, 1992). The

microbial-derived pool is believed to correspond to the physically protected so-called enriched labile fraction (ELF) (Cambardella and Elliott, 1994). This fraction is isolated by a sequence of aggregate-size fractionation and densitometric separation. After applying a minimal amount of sonic energy to break down macroaggregates, the resultant 2 to 20 μm -size particles with a density of 2.07-2.22 Mg m^{-3} were found to be enriched in C and especially in N (C/N ratio under NT is ~ 7.5) and labile when incubated. Cambardella and Elliott (1994) suspected that fungal cell-wall debris may have accumulated in ELF resulting in the observed high percentage of total soil N.

Recently, light fraction, intraaggregate POM, and ELF were separated from the same soil as used earlier by Cambardella and Elliott (1992, 1994) and analyzed in comparison to the bulk soil for their plant-derived (lignin) and microbial-derived (amino sugars) constituents (Guggenberger, Elliott, Paustian and Six; unpublished). The analysis of the CuO oxidation products suggests that the light fraction and the intraaggregate POM was rich in weakly degraded lignin (Table 3), confirming the above assumption. According to the glucosamine/muramic acid ratio, fungi preferentially colonize this particulate plant debris. Surprisingly, the ELF fraction showed a lower amino sugar concentration and ratio of glucosamine to muramic acid than the bulk soil. Hence, the hypothesis that fungal-derived cell-wall residues are enriched in the ELF fraction (Cambardella and Elliott, 1994) must be rejected. The moderately degraded lignin, the relatively high concentrations of bacterial-derived cell-wall residues, and the low C/N ratio of the ELF suggest that it represents an intermediate fraction of SOM degradation with bacterial dominance in the decomposition processes.

Table 3: C/N ratios, and organic constituents of the light fraction, intraaggregate POM, and ELF obtained from the Sidney soil under NT (Cambardella and Elliott, 1992). VSC, sum of vanillyl, syringyl, and cinnamyl units released at alkaline CuO oxidation; (ac/al)_v, weight ratio of vanillic acid/vanillin (Guggenberger, Elliott, Paustian and Six; unpublished).

Parameter	Light fraction	Intraaggregate POM		ELF	Bulk soil
		250-2000 μm	53-250 μm		
C/N ratio	13.5a†	13.7a	13.0b	9.0c	9.9d
VSC, mg g^{-1} C	59.1a	66.6b	53.1a	16.6c	n.d.
(ac/al) _v	0.54a	0.41b	0.56a	0.47ab	n.d.
Total amino sugar, mg g^{-1} C	83.3a	96.0b	99.1b	98.8b	122.6c
Glucosamine/muramic acid ratio	34.4a	37.7a	47.4b	21.9c	32.0d

† Values in the same column followed by the same letter are not significantly different at $P \leq 0.05$ according to Fisher's least significant difference mean separation test.

For the physical protection of SOM, the dynamics of the aggregates themselves may be relevant. This concerns the macroaggregates and large microaggregates which can be disrupted by physical stress and concurrently release their intraaggregate POM and the physically protected microbial-derived organic matter, making these constituents more vulnerable to decomposition processes. The original concept on aggregate hierarchy includes extremely stable microaggregates that, once formed, are turned over very slowly, whereas the macroaggregate turnover is, due to the transient character of the binding agents, much higher (Tisdall and Oades, 1982). This has been assumed from longer turnover rates of old C and from longer-term stability against physical disruption of microaggregates than of macroaggregates in cultivated soils. However, Jastrow et al. (1996) showed, by using the ^{13}C natural abundance approach, that the net input rate of new C for large microaggregates is equivalent to rates for small macroaggregates, which may be due to a more dynamic character of the larger microaggregates as suggested earlier.

As already discussed, large microaggregates are disrupted after mineralization of available compounds of the intraaggregate POM. At the same time, organo-mineral complexes and SOM within small microaggregates remain strongly associated with mineral particles encrusting new organic microaggregate

cores (Golchin et al., 1994b; Jastrow et al., 1996). Thus the turnover of mineral-associated SOM and SOM within small aggregates is likely to be much slower than the degradation of either the large microaggregates themselves or their intraaggregate POM. The nature of SOM protected in small clay- and silt-sized microaggregates can be characterized by high energy UV photo-oxidation. This procedure destroys complex organic materials exposed to the UV radiation through oxidation, even in the presence of clay, but SOM within small microaggregates is protected. 4 h of photo-oxidation of clay- and silt-sized aggregates of an Australian Hapludoll resulted in an enrichment of TOC with a much higher mean residence time than bulk soil TOC (Skjemstad et al., 1993). The chemical structure of this UV-resistant, old SOM was very similar to the original SOM prior to photo-oxidation but lacked a clear carbonyl band in the NMR spectrum. The fact that this SOM is lost after destruction of minerals by HF treatment suggests that protection is achieved by physical incorporation into small microaggregates (Skjemstad et al., 1996).

By using UV photo-oxidation, Skjemstad et al. (1996) also found another type of SOM protection. Some SOM from an Pellustert remained even after HF treatment and extended periods of photo-oxidation, suggesting that no physical protection occurred. The CPMAS ^{13}C NMR spectra of this resistant SOM were dominated by a signal at 130 ppm being derived from C-substituted aryl C (please note that the CPMAS technique severely underestimates this type of C species) (Fig. 3). Scanning electron microscopy revealed that the resistant material had an unmistakable cellular structure of charcoal (not shown). It seems likely therefore that the soil contains small pieces of charcoal which, because of their chemistry and compact structure, are resistant to photo-oxidation. Larger (i.e. silt-associated) charcoal particles appeared to be more resistant to photo-oxidation than smaller (i.e. clay-associated) ones which are slowly oxidized at the surface. Oxidation of the smaller charcoal particles was more rapid after the clay had been removed by HF. This suggests that these charcoal particles may also be protected by the clay. Skjemstad et al. (1996) reported that up to 30% of the soil carbon may be charcoal. This material may accumulate in the fine fractions and may account in part for the relatively high radiocarbon dates found for the silt and coarse clay fractions of some soils.

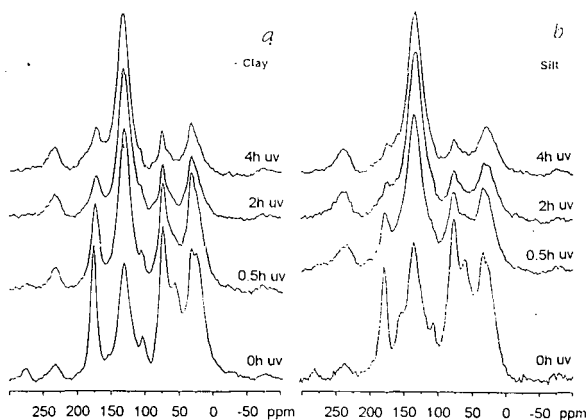


Figure 3: Solid state CPMAS ^{13}C NMR spectra of the clay (a) and silt (b) fractions from an Pellustert after 0, 0.5, 2, and 4 h of photo-oxidation and HF treatment (from Skjemstad et al., 1996).

The results of SOM associated with secondary organo-mineral complexes suggest that in particular plant debris at different stages of decomposition can be isolated. As this material becomes increasingly degraded and transformed into microbial biomass and microbial residues, the organic matter gets increasingly associated with small microaggregates and primary mineral particles which renders an isolation probably

impossible. However, microbial biomass and its fresh debris still shows a heterogeneous distribution at the scale of large microaggregates and macroaggregates, and can be investigated by analysis of aggregate-size fractions or aggregate surface and aggregate core fractions (Amelung and Zech, 1996). Presumably, this type of OM shows an intermediate turnover time that depends on the turnover times of the macroaggregates and the large microaggregates themselves. Finer, more degraded structural units may enter the small pores within small (silt- and clay-sized) microaggregates, and, since this type of aggregates is considered not to participate in the aggregate turnover, preserved in the long term against microbial decomposition by physical protection. This type of SOM can be additionally stabilized by sorption to and complexation with primary mineral particles. The approach to fractionate soil into primary organo-mineral complexes to characterize SOM pools and transformation is discussed next.

3. Soil Texture and SOM Transformation

There is a common textural effect in soils with higher TOC concentrations in finer-grain soils (Schimel et al., 1994), suggesting a protective capacity of silt and clay for SOM (Whitmore, this issue). The primary organo-mineral complexes can be obtained by particle-size fractionation. According to Christensen (1992), this approach is based on the concept that SOM fractions associated with primary particles of different size and mineralogical composition differ in structure and function, and therefore play different roles in SOM turnover. Textural fractionations are usually done by dispersing soil with sonication, after which the particles released are separated by wet sieving and gravity sedimentation. However, it needs to be addressed that clay-sized particles are usually a mixture of real primary particles and of smallest microaggregates resistant to the disruptive energy (Emerson et al., 1986). The suitability of this concept to characterize SOM cycling has been reviewed, e.g., by Christensen (1992, 1996a) and Hedges and Oades (1997).

SOM of the sand-sized separates is usually not chemically bound to the sand grains, but rather co-fractionated with the sand and corresponds to the light fraction and intraaggregate POM of the densiometric separations (Christensen, 1992). There is criticism that elevated ultrasonic energy may disrupt this fraction and distribute it to the finer-sized separates (e.g. Elliott et al., 1996). To reduce this redistribution of SOM, Amelung et al. (1998) applied low ultrasonic energy (60 J ml^{-1}) first to gain a coarse sand fraction released from macroaggregates (250-2000 μm) and then applied higher energy (440 J ml^{-1}) to disperse the soil completely and to separate the fine sand fraction (20-250 μm). Scanning electron microscopy and the different C/N ratios (coarse sand: ~ 22 ; fine sand: ~ 14) suggested that SOM associated with the coarse sand fraction consisted of fresh plant residues, whereas in the fine sand fraction the plant residues were more degraded. The two fractions were defined as recent POM and non-recent POM, respectively (Amelung et al., 1998), and corresponded well with the coarse intraaggregate POM in macroaggregates and fine intraaggregate POM in microaggregates as determined by a combination of density separation, chemical dispersion, and sieving (Six et al., 1998).

There is a constant decrease of the C/N ratio with decreasing particle size (Christensen, 1992; Hedges and Oades, 1997). The low C/N ratios of silt- and especially of clay-sized particles appears to result primarily from selective enrichment of nitrogenous organic matter (Christensen, 1996a). Christensen and Bech-Andersen (1989) showed that amino acids, including bacterial-derived diaminopimelic acid, can be recovered in elevated yields from these two fractions. According to Amelung (1997), also fungal- and in particular bacterial-derived amino sugars are significantly enriched in the clay-sized separates (Fig. 4).

Nitrogenous compounds in soils are often positively charged and sorption onto negatively-charged clay mineral surfaces is therefore favored (Hedges et al., 1994). But also neutral microbial-derived sugars are concentrated in the clay-sized separates (Guggenberger et al., 1994), and Baldock et al. (1990) demonstrated that most of ^{13}C -labelled glucose is incorporated after microbial metabolism into O-alkyl C and alkyl C

associated with clay-sized separates. Hence, microbial-derived compounds in general accumulate in the clay. Because most of the microbial biomass has been found in the vicinity of clay (Filip, 1977; Ladd et al., 1993), high concentrations of microbial-derived compounds in the clay-sized separates may possibly be due to high production of microbial-derived substances. Steady production of microbial biomass with subsequent death of the microbial cells and release of microbial residues together with high rates of microbial exudation may suggest a high stability of the clay-associated compounds, but actually having a rapid turnover (pseudostability). However, this would require high turnover rates of the microbial biomass, but Jenkinson and Ladd (1981) estimated average turnover times in natural settings on the order of 1.2-2.5 years.

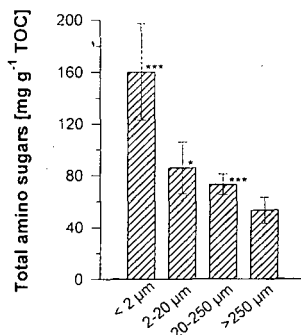


Figure 4: Mean concentration of total amino sugars in particle-size separates of 18 surface soil of the North American Prairie; *, *** significantly different compared to the next coarser fraction at the 0.05 and 0.001 probability levels (from Amelung, 1997).

On a whole soil basis, Guggenberger et al. (1998b) estimated an enrichment of the total contents of glucosamine and muramic acid in soil compared to the contents of these substances found in the living biomass of fungi and bacteria, respectively, by factors of 54-745 for glucosamine and of 26-82 for muramic acid. This estimate shows that microbial cell-wall components, in particular fungal cell-wall residues, are stable and/or stabilized in the soil environment. Since most of the amino sugars are found in the clay-sized separates (Amelung, 1997; Fig. 4) this may be in great part due to association with clay. Hence, it appears unlikely that the high concentration of clay-associated amino sugars is primarily due to high production, but rather due to stabilization. The stabilization of clay-associated SOM in general is assumed to be mainly caused by sorptive processes. To test this hypothesis, Keil et al. (1994) desorbed organic matter from a marine sediment with aqueous solutions from the mineral matrix and incubated the desorbed organic matter in comparison with an unaltered sediment. The resulting first-order rate constants for organic matter degradation showed that sorption of organic materials to mineral surfaces slowed the mineralization rates by up to five orders of magnitude. Keil et al. (1994) concluded that sorptive protection can therefore account for the stabilization of intrinsically labile (mostly microbial-derived) molecules such as amino acids and neutral sugars. Nelson et al. (1994) reported that in particular the weakly adsorbed (extractable with $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ buffer) SOM was easily available.

Concurrently with the increase of microbial compounds with decreasing particle size, carbon-normalized yields of lignin phenols derived from CuO oxidation in A horizons of different soils consistently decrease with grain size (Guggenberger et al., 1994; Amelung, 1997). This drop is accompanied by increasing (ac/al)_v ratios from values in sands near 0.2 to ratios in clays of up to 1.0, indicative of extensive fungal

degradation. This increasing oxidative degradation of lignin with decreasing particle size is consistent with decreasing proportions of O-substituted aromatic C in ^{13}C NMR spectra (Guggenberger et al., 1995). Hence, lignin in the sand-size fraction appears to be in slightly modified vascular plant debris, whereas lignin residues in clays are highly degraded.

The degree of lignin decomposition, in particular the side-chain oxidation found in clay-associated SOM, strongly resembles that of dissolved organic matter (DOM) in the mineral soil (Guggenberger and Zech, 1994). Haider (1997) reported that during oxidative lignin breakdown, lignin moieties being rich in carboxyl and hydroxyl groups are released into soil solution. Such highly degraded water-soluble lignin-decomposition products can pass to clay-size separates, where they are strongly sorbed to oxides (Kaiser et al., 1996). Also many microbial compounds are water soluble (e.g. extracellular polysaccharides, cell content) or can become water soluble by enzymatic breakdown. It is assumed that water solubility together with a small size and a suitable steric configuration are prerequisites for organic molecules to enter small pores of minerals grains (Mayer, 1994) or to enter pores (~10 nm) within domains of clay (illite) (Oades and Waters, 1991). The role of DOM in the accrual of SOM in the mineral soil and the different hypotheses on the chemical and physical stabilization of DOM by association with minerals and smallest microaggregates are discussed in detail by Kaiser and Zech (this issue).

While sand-associated SOM is predominated by slightly degraded plant debris and clay-bound SOM consists primarily of microbial residues and highly microbially degraded plant residues, both probably water-soluble at some point, the origin and composition of SOM associated with silt-sized separates is less clear. It shows the lowest concentrations of plant- as well as of microbial-derived polysaccharides (Guggenberger et al., 1994). Concurrently aromatic C has its maximum in the silt-sized separates (Baldock et al., 1992), and CuO lignin shows only small oxidative alteration (Guggenberger et al., 1994). According to Kögel-Knabner (1993), this may correspond to the refractory remnant lignin being rich in C-substituted structures. These insoluble molecules are probably too immobile and/or too big to enter surface or interior pores of domains of clay. Therefore, they are not enriched in the clay but rather in the silt with its coarser surfaces. The pronounced intrinsic recalcitrance of lignin-derived C-substituted aromatics (Zech et al., 1992) may contribute to the high stability of silt-associated SOM (Christensen, 1992).

4. Conceptual Model on SOM Pools and Transformation

The chemical nature of SOM is steadily altered during microbial degradation. Microbial alteration is a prerequisite that plant residues get associated with the soil matrix at the level of primary and secondary separates and is probably necessary for the transition of SOM from one physical soil fraction to another. Hence, SOM fractions can be linked by microbial and microbial-related transformation processes. Fig. 5 shows a conceptual model on transformation and stabilization processes of SOM related to physical soil compartments based on the approach of Kögel-Knabner and Guggenberger (1995).

The labile portion of the litter includes litter components that are easily leached and are readily decomposable, and probably can be estimated by the water-soluble fraction (Christensen, 1996b). The structural component comprises predominantly the lignified material (=lignocellulose). Microorganisms, in particular fungi, colonize the lignocellulose fraction. Microbial utilization of the more available components (cellulose, hemicellulose) concurs with the excretion of extracellular polysaccharides. Together with the physical action of fungal hyphae, the glueing effect of these substances results in the formation of aggregates around the organic core (Golchin et al., 1994). Due to the occlusion within macro- and large microaggregates the rate of decomposition of the particulate organic matter declines. This fraction is assumed to have intermediate turnover rates. With proceeding, slow mineralization also lignin is partly co-metabolically degraded, but accumulates as highly degraded remnant lignin (Kögel-Knabner, 1993). At this time no readily available

carbon and energy sources are left in the occluded plant debris, and the production of microbial metabolites declines rapidly. As a result, the aggregate disintegrates and the highly degraded plant residues are liberated. These units are highly enriched in refractory C-substituted aromatics, and are probably at first not associated with the mineral matrix (Six et al., 1998). But proceeding oxidative decomposition increases the number of carboxyl and hydroxyl groups at the molecules, and a sorptive association of the highly altered plant-derived molecules with minerals may occur. Due to steric hindrances and limited mobility, these compounds are mainly associated with silt-sized separates and characterize an important component of the passive pool. Pyrogenic carbon (soot, finely divided charcoal) may also contribute to this analytical fraction.

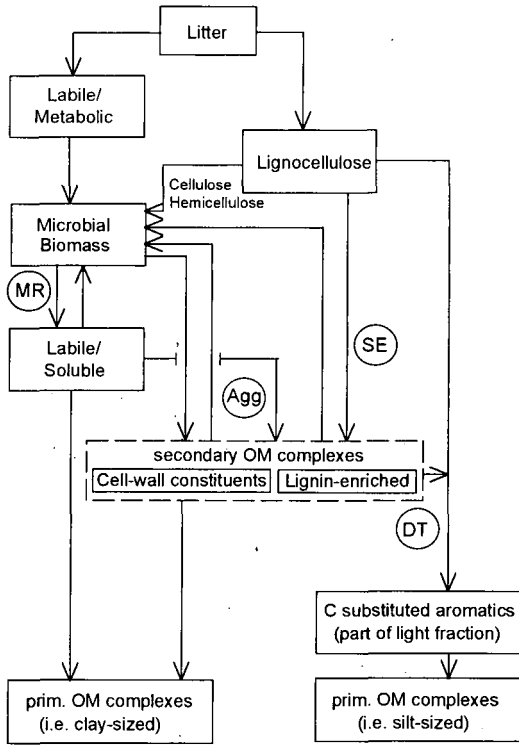


Figure 5: Conceptual model on analytical SOM fractions as linked by transformation processes; MR, microbial resynthesis; SE, selective enrichment; DT, direct transformation; Agg, favoring aggregation. Not included is the CO₂ production which accompanies each oxidative decomposition step. Also from fractions with long turnover times microbial biomass is synthesized, although very slowly.

The microbial biomass is in the center of the transformation processes of SOM. Due to their different ecological strategy and function, a separate determination of fungal and bacterial biomass appears useful. Until complete carbon mineralization, several cycles of synthesis and decomposition of microbial biomass can be run through (microbial loop). A part of the microbial metabolic products are water soluble and labile. Since the microorganisms are primarily associated with clay particles (Filip, 1977; Ladd et al., 1993), the microbial

re-utilization of these water-soluble compounds is in direct competition with their sorption to clay minerals and associated oxides. Sorption of these biologically labile compounds to minerals resulted in a significant reduction of the bioavailability (Nelson et al., 1994).

Microorganisms synthesize, besides labile components, also more refractory compounds, e.g. cell-wall constituents. The latter show a positive relationship with soil aggregation and can be physically protected within aggregates (Guggenberger et al., 1998b). They possibly have an intermediate turnover time. However, no physical separation scheme has been identified yet to concentrate such physically protected microbial cell-wall residues. With time also the cell-wall residues are enzymatically depolymerized and remineralized or stabilized by sorptive association preferentially with clay-sized separates (Amelung, 1997). Also long-chained aliphatic components of the microbial cell-wall are enriched in the clay (Baldock et al., 1992).

The presented conceptualized model is based on the differentiation of plant-derived material and products of microbial resynthesis. The different sources of SOM result in different transformation and stabilization pathways, which end each in two fractions with intermediate and long turnover times. Certainly, every model based on different compartments is a simplification, and we always have to bear in mind that all fractions obtained are no pure fractions but mixtures of SOM from different precursor materials at different stages of decomposition and with different turnover rates. Nevertheless, studies on physical fractions provide important insight into the mechanisms of SOM cycling and stabilization processes in soil.

5. Research Needs

In soil science, determination of stable carbon isotope compositions to elucidate turnover times of physical fractions is usually applied to bulk fractions (see Gerzabek, this issue). However, biomarker analysis on the different fractions reveals that SOM within one fraction may be composed of organic materials of different sources and with different turnover times. E.g., the clay-sized separates contain labile microbial residues, intrinsically stable microbial components, and highly degraded lignin moieties. Depending on their functional groups and steric composition, the different organic constituents can be additionally stabilized by sorptive bondings to clay-sized minerals. In soils with conversions between C3 and C4 vegetation, the turnover rates of the different types of organic materials can be elucidated by determining the stable carbon isotope compositions of individual organic molecules in the complex mixtures by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS). This technique is applied for about a decade by organic geochemists (e.g., Hayes et al., 1990; Macko et al., 1990), but is rarely adopted in the field of soil science. In soils, GC-IRMS can allow to follow where and how fast new carbon flows within pools of individual biopolymers such as lignin, hemicellulose, microbial metabolites (e.g. amino sugars) (Hedges and Oades, 1997).

At least the fate of the more active components of SOM is strongly related to soil architecture. Microbial colonization strongly depends on the pore size distribution of the aggregates. Likewise, the input of dissolved substrates and the passage of enzymes from the decomposer to the substrate is controlled by soil physical factors like diffusion constants or tortuosity. Ladd et al. (1996) reported that the activity of soil microorganisms appears to be limited primarily by lack of available substrate reaching the decomposers, rather than being controlled by availability of appropriate pores as habitat. To adequately address transport processes for microorganisms, substrates, enzymes, and oxygen, which obviously have a profound influence on SOM decomposition, a closer collaboration of soil biologists and soil chemists with soil physicists is needed. It is also a common challenge for soil biologists, chemists, and physicists to elucidate the turnover of aggregates, since aggregate turnover appears to strongly affect the fate of physically-protected SOM.

Analysis of SOM within functionally different fractions usually relies on extraction or chemical or thermal degradation of the samples which may yield biased results. This calls for a more frequent use of spectroscopic and spectrometric methods applied on the original physical fractions like CPMAS ^{13}C and ^{15}N

NMR spectroscopy (see Kögel-Knabner and Knicker, this issue). New techniques like Ramp-CP MAS ¹³C NMR (Cook and Langford, 1998) may possibly help to overcome problems with the quantitative reliability of the CPMAS ¹³C NMR spectroscopy. Such studies can be complemented by other techniques that allow systematic studies of the topography of the mineral surface and the location and the composition of SOM on the surfaces, such as scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.

6. References

- Amelung, W. 1997. Zum Klimaeinfluß auf die organische Substanz nordamerikanischer Prärieböden. Dissertation Universität Bayreuth. Bayreuther Bodenkundliche Berichte 53, 1-140.
- Amelung, W. and W. Zech. 1996. Organic species in ped surface and core fractions of forest soils. *Geoderma* 74, 281-303.
- Amelung, W., W. Zech, X. Zhang, R.F. Follett, H. Tiessen, E. Knox and K.W. Flach. 1998. Carbon, nitrogen, and sulfur pools in particle-size fractions as influenced by climate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 172-181.
- Baldock, J.A., J.M. Oades, A.M. Vassallo and M.A. Wilson. 1990. Solid state CP/MAS ¹³C N.M.R. analysis of particle size and density fractions of a soil incubated with uniformly labelled ¹³C-glucose. *Aust. J. Soil Res.* 28, 193-212.
- Baldock, J.A., J.M. Oades, A.G. Waters, X. Peng, A.M. Vassallo and M.A. Wilson. 1992. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry* 16, 1-41.
- Beare, M.H., R.W. Parmelee, P.F. Hendrix, W. Cheng, D.C. Coleman and C.A. Crossley, Jr. 1992. Microbial and faunal interactions and effects on litter nitrogen and decomposition in agroecosystems. *Ecol. Monogr.* 62, 569-591.
- Blume, H.-P. (ed.). 1992. *Handbuch des Bodenschutzes*. Ecomed, Landsberg.
- Cambardella, C.A. and E.T. Elliott. 1992. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 777-783.
- Cambardella, C.A. and E.T. Elliott. 1993. Carbon and nitrogen distribution in aggregates of cultivated and native grassland soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 1071-1076.
- Cambardella, C.A. and E.T. Elliott. 1994. Carbon and nitrogen dynamics in soil organic matter fractions from cultivated grassland soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 123-130.
- Chantigny, M.H., D.A. Angers, C. Prévost, L.-P. Vézina and F.P. Chalifour. 1997. Soil aggregation and fungal and bacterial biomass under annual and perennial cropping systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 262-267.
- Chantigny, M.H., C. Prévost, D.A. Angers, L.-P. Vézina and F.P. Chalifour. 1996. Microbial biomass and N transformations in two soils cropped with annual and perennial species. *Biol. Fertil. Soils* 21, 239-244.
- Christensen, B.T. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Adv. Soil Sci.* 20, 1-90.
- Christensen, B.T. 1996a. Carbon in primary and secondary organomineral complexes. In: *Structure and Organic Matter Storage in Agricultural Soils* (eds. M.R. Carter and B.A. Stewart), pp. 97-165. CRC Press, Inc., Boca Raton.
- Christensen, B.T. 1996b. Matching measurable soil organic matter fractions with conceptual pools in simulation models of carbon turnover: Revision of model structure. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models Using Existing Long-term Datasets* (eds. D.S. Powlson, P. Smith and J.U. Smith), pp. 143-159. Springer, Berlin.
- Christensen, B.T. and S. Bech-Andersen. 1989. Influence of straw disposal on distribution of amino acids in soil particle size fractions. *Soil Biol. Biochem.* 21, 35-40.
- Coleman, D.C., J.M. Oades and B. Uehara (eds.). 1989. *Tropical Soil Organic Matter*. University of Hawaii Press, Honolulu.
- Cook, R.L. and C.H. Langford. 1998. Structural characterization of a fulvic acid and a humic acid using solid-state ramp-CP-MAS ¹³C nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.* 32, 719-725.
- Elliott, E.T. 1986. Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 627-633.
- Elliott, E.T. and D.C. Coleman. 1988. Let the soil work for us. *Ecol. Bull.* 39, 23-32.
- Elliott, E.T., K. Paustian and S.D. Frey. 1996. Modeling the measurable or measuring the modelable: A hierarchical approach to isolating meaningful soil organic matter fractions. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models Using Existing Long-term Datasets* (eds. D.S. Powlson, P. Smith and J.U. Smith), S. 161-179. Springer, Berlin.
- Emerson, W.W., R.C. Forster and J.M. Oades. 1986. Organo-mineral complexes in relation to soil aggregation and structure. In: *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes* (eds. P.M. Huang and M. Schnitzer), pp. 521-548. SSSA, Madison.
- Filip, Z. 1977. Einfluß von Tonmineralen auf die mikrobielle Ausnutzung der kohlenstoffhaltigen Substanzen und Bildung der Biomasse. *Ecol. Bull. (Stockholm)* 25, 173-179.
- Frey, S.D., E.T. Elliott and K. Paustian. 1998. Bacterial and fungal abundance and biomass in conventional and no-tillage agroecosystems along two climatic gradients. *Soil Biol. Biochem.*, in press.
- Golchin, A., J.M. Oades, J.O. Skjemstad and P. Clarke. 1994a. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. *Aust. J. Soil Res.* 32, 285-309.
- Golchin, A., J.M. Oades, J.O. Skjemstad and P. Clarke. 1994b. Soil structure and carbon cycling. *Aust. J. Soil Res.* 32, 1043-1068.

- Guggenberger, G. and W. Zech. 1994. Composition and dynamics of dissolved carbohydrates and lignin-degradation products at spruce forest sites, Bavaria, Germany. *Soil Biol. Biochem.* 26, 19-27.
- Guggenberger, G., B.T. Christensen and W. Zech. 1994. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signatures. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 449-458.
- Guggenberger, G., W. Zech, L. Haumaier and B.T. Christensen. 1995. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: II. CPMAS and solution ^{13}C NMR analysis. *Eur. J. Soil Sci.* 46, 147-158.
- Guggenberger, G., E.T. Elliott, S.D. Frey, J. Six and K. Paustian. 1998a. Microbial contributions to the aggregation of a cultivated grassland soil amended with starch. *Soil Biol. Biochem.*, submitted.
- Guggenberger, G., S.D. Frey, J. Six, K. Paustian and E.T. Elliott. 1998b. Bacterial and fungal cell-wall residues in conventional and no-tillage agroecosystems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, submitted.
- Haider, K. 1997. Von der toten organischen Substanz zum Humus. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 85, 691-694.
- Hayes, J.M., K.H. Freeman, B.N. Popp and C.H. Hoham. 1990. Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org. Geochem.* 16, 1115-1128.
- Hedges, J.I. and J.M. Oades. 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org. Geochem.* 27, 319-361.
- Hedges, J.I., G.L. Cowie, J.E. Richey, P.D. Quay, R. Benner, M. Strom and B. Forsberg. 1994. Origin and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnol. Oceanogr.* 39, 743-761.
- Jastrow, J.D. 1996. Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral-associated organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 28, 665-676.
- Jastrow, J.D., T.W. Boutton and R.M. Miller. 1996. Carbon dynamics of aggregate-associated organic matter estimated by carbon-13 natural abundance. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 801-807.
- Jenkinson, D.S. and J.N. Ladd. 1981. Microbial biomass in soil: measurement and turnover. In: *Soil Biochemistry*, Vol. 5 (eds. E.A. Paul and J.N. Ladd), pp. 415-471. Marcel Dekker, New York.
- Kaiser, K., G. Guggenberger and W. Zech. 1996. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma* 74, 281-304.
- Keil, R.G., D.B. Montluçon, F.G. Prahll and J.I. Hedges. 1994. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370, 549-552.
- Kögel-Knabner, I. 1993. Biodegradation and humification processes in forest soils. In: *Soil Biochemistry*, Vol. 8 (eds. J.-M. Bollag and G. Stotzky), pp. 101-137. Marcel Dekker, New York.
- Kögel-Knabner, I. and G. Guggenberger. 1995. Stabilisierungsprozesse der organischen Substanz in Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 76, 843-846.
- Ladd, J.N., R.C. Foster and J.O. Skjemstad. 1993. Soil structure: Carbon and nitrogen metabolism. *Geoderma* 56, 401-434.
- Ladd, J.N., R.C. Foster, P. Nannipieri and J.M. Oades. 1996. Soil structure and biological activity. In: *Soil Biochemistry*, Vol. 9, pp.23-78. Marcel Dekker, New York.
- Macko, S.A., R. Helleur, G. Hartley and P. Jackman. 1990. Diagenesis of organic matter - A study using stable isotopes of individual carbohydrates. *Org. Geochem.* 16, 1129-1137.
- Mayer, L.M. 1994. Relationships between mineral surfaces and organic carbon in sediments. *Chem. Geol.* 114, 347-363.
- Nelson, P.N., M.-C. Dictor and G. Soulas. 1994. Availability of organic carbon in soluble and particle-size fractions from a soil profile. *Soil Biol. Biochem.* 26, 1549-1555.
- Oades, J.M. and A.G. Waters. 1991. Aggregate hierarchy in soils. *Aust. J. Soil Res.* 29, 815-828.
- Ojima, D.S., W.J. Parton, D.S. Schimel, J.M. Scurlock and T.G.F. Kittel. 1993. Modelling the effects of climatic and CO₂ changes on grassland storage of soil C. *Water, Air, Soil Pollut.* 70, 643-657.
- Schimel, D.S., B.H. Braswell, E.A. Holland, R. McKeown, D.S. Ojima, T.H. Painter, W.J. Parton and W.R. Townsend. 1994. Climatic, edaphic, and biotic controls over storage and turnover of carbon in soils. *Glob. Biogeochem. Cyc.* 8, 279-293.
- Sextstone, A.J., N.P. Revsbech, T.B. Parkin and J.M. Tiedje. 1985. Direct measurement of oxygen profiles and denitrification rates in soil aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 645-651.
- Six, J., E.T. Elliott, K. Paustian and J.W. Doran. 1998. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, in press.
- Skjemstad, J.O., R.P.L. Feuvre and R.E. Prebble. 1990. Turnover of soil organic matter under pasture as determined by ^{13}C natural abundance. *Aust. J. Soil Res.* 28, 267-276.
- Skjemstad, J.O., L.J. Janik, M.J. Head and S.G. McClure. 1993. High energy ultraviolet photo-oxidation: a novel technique for studying physically protected organic matter in clay- and silt-sized aggregates. *J. Soil Sci.* 44, 485-499.
- Skjemstad, J.O., P. Clarke, J.A. Taylor, J.M. Oades and S.G. McClure. 1996. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Aust. J. Soil Res.* 34, 251-271.
- Tisdall, J.M. and J.M. Oades. 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *J. Soil Sci.* 33, 141-163.
- Van Veen, J.A. and P.J. Kuikman. 1990. Soil structural aspects of decomposition of organic matter by microorganisms. *Biogeochemistry* 11, 213-234.
- Waksman, S.A. 1938. *Humus: Origin, Chemical Composition and Importance in Nature*, 2nd ed. Baillière, Tindall and Cox, London.
- Zech, W. and I. Kögel-Knabner. 1994. Patterns and regulation of organic matter transformation in soils: litter decomposition and humification. In: *Flux control in Biological Systems* (ed. E.D. Schulze), pp. 303-334. Academic Press, New York.
- Zech, W., F. Ziegler, I. Kögel-Knabner and L. Haumaier. 1992. Humic substances distribution and transformation in forest soils. *Sci. Total Environ.* 117/118, 155-174.



Determination of the ^{14}C -Age of Soil Organic Matter

von

GROOTES, P.M., NADEAU, M.J., SCHLEICHER, M.

Abstract.

Direct, mass spectrometric determination of the radiocarbon (^{14}C) concentration in carbonaceous materials at the 10^{-12} to 10^{-15} level has become possible through the use of several mass selection stages and the destruction of molecular ions in an accelerator system. Accelerator mass spectrometry (AMS) has lowered the amount of material needed for a radiocarbon age determination by a factor 1000 to approximately 1 mg of pure carbon. This makes it possible to abandon the practice of ^{14}C dating "total organic carbon" and to date selected organic materials instead.

Soil organic matter can be a quite heterogeneous mixture of organic macrofossils and chemical compounds with different chemical properties and ages. Many components of soil organics mixtures can be separated and prepared in milligram quantities by relatively standard physical and chemical laboratory procedures. This allows them to be radiocarbon dated separately. Age differences between different types of particulate organic carbon (macro fossils, coarse and fine particulates), dissolved organic carbon (e.g. fulvic and humic acids), and carbonates, measured at the Leibniz AMS laboratory, demonstrate the inhomogeneity of the soil carbon mixture. Series of dates on carefully selected and isolated materials can reveal the age spectrum of the different soil fractions and thereby provide information on their soil residence times and/or on possible sediment reworking and soil mixing.

Introduction

Finding the age of soils and sediments has been a quest of radiocarbon dating since its early beginnings. Where sufficiently large pieces of carbon rich materials like wood, charcoal, bone and peat were available, this quest was often successful. Otherwise it has been, and still is, hard to determine meaningful ages. The main problem is that soils and sediments are often "open" systems for carbon transport. This means that the carbon materials we try to use to determine the age of the soil or sediment via the radiocarbon method were not exclusively formed at the time of deposition of the sediment or soil. Some of them may be older, eroded from (much) older sediments or transported upward by the activity of soil organisms or groundwater. Younger materials may have been introduced later, again by bioturbation or groundwater, or by plant roots. Carbonates can, in addition, be formed at any time from soil CO_2 . The large increase in ^{14}C concentration, first in the atmosphere, then in the biosphere, caused by nuclear weapons testing during the 1950's, up to 1963, has exacerbated the dating problems for samples from near the surface or from porous sediments. The "age" of bulk organic soil or sediment material therefore often reflects the mixture of younger and older materials in the sample instead of the true age of formation of the soil or sediment. The measured age of such a sample will vary with chemical sample pretreatment. A stronger or more prolonged extraction may remove a larger fraction of the more labile, mostly younger components of the mixture, giving an older date for the residue. A meaningful age can only be expected when a pure

organic fraction with certain connection to the deposition of the sediment or the formation of the soil is dated. The age spectrum of other soil organic fractions can then give useful additional information on soil processes such as mixing and organic carbon turnover and mineralisation. To be practical, such detailed studies require the capability to radiocarbon date very small amounts of carbon. This capability is provided by the direct, mass spectrometric measurement of ^{14}C concentrations using an electrostatic accelerator.

Accelerator Mass Spectrometry (AMS).

Accelerator mass spectrometry (AMS), is now about twenty years old. It has developed from a somewhat curious way of using an accelerator system to a widely used technique applied to very diverse fields of study from geology to pharmaceutical research. Its ultra-high sensitivity (typically 10^{-7} to 10^{-16} of the abundant isotopes) is obtained via a mixture of techniques, borrowed mainly from nuclear physics. These techniques include the use of a high-intensity negative ion source, eliminating the isobaric ^{14}N , an appropriate combination of mass and energy filters to remove unwanted ions from the ion beam, and a second stage of acceleration bringing the ions from a few tens of kiloelectronvolts to megaelectronvolts energies. This second stage of acceleration uses an argon gas or carbon foil stripper at the high voltage terminal of a tandem linear accelerator to strip the negative ions of their electrons and make them multiply positive. This is a crucial step where, in radiocarbon dating, molecular ions with mass 14 fall apart when charged multiply positive. This ensures the efficient removal of molecular interferences. The second acceleration also provides the extra energy needed for isobar separation techniques such as rate of energy loss to identify and count individual ions.

The advantages of AMS over decay counting for determining ^{14}C concentrations can be appreciated if one considers that only 1 ^{14}C atom in a million decays in the three days typically used for a ^{14}C -decay measurement. The ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ for a contemporary sample is ca. 1.2×10^{-12} which gives 13.56 disintegrations per minute per gram of carbon. This ratio decreases by a factor of ten every 18500 years, meaning that the ratio has dropped to 1.2×10^{-15} and 1 decay per 74 minutes per gram of carbon after 55500 years. At these low levels the real ^{14}C counts can usually no longer be told apart from statistical fluctuations in the background counting rate of the decay counting system. An AMS system does not wait for the ^{14}C atoms to decay, but counts them directly after separating them by mass. It can measure ^{14}C atoms in a 1 mg modern carbon sample at a rate of 40 per second. Thus the AMS measurement of the ^{14}C concentration of a modern sample requires one hour of measuring time for a precision of 0.3 % instead of a few days for decay counting (5.7 days for a 1 gram modern sample).

The AMS system of the Leibniz Laboratory for Radiometric Dating and Isotope Research at the Christian-Albrechts-University, Kiel, Germany, (Nadeau *et al.* 1997 and Nadeau *et al.* 1998; figure 1) is based on the HVEE 3 MV Tandatron 4130 AMS system. It is the third of its kind after the NOSAMS facility at the Woods Hole Oceanographic Institution, (von Reden *et al.* 1992, 1994, Purser *et al.* 1988, Purser 1992, Purser, Smick, and Purser 1990), and the system at the Centrum voor Isotopen Onderzoek at the University of Groningen, (Gott dang *et al.* 1995 and Mous *et al.* 1994). The distinguishing feature of this system configuration is the simultaneous acceleration and measurement of all three carbon isotopes (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C), made possible by a separator/recombinator magnet system with mechanical attenuation of the ^{12}C beam intensity ("chopper"). Most accelerator mass spectrometers measure the carbon isotopes sequentially, which may lead to small isotope ratio variations due to changes in the beam intensity and/or transmission. The open design of our system allows significant horizontal and vertical movement of the ion beams without loss to the walls of the system, which further improves its measuring stability.

Results and Discussion

The standard sample pretreatment in the Leibniz Laboratory includes an inspection of the samples under the microscope and a simple chemical extraction with HCl, NaOH, and HCl at 60°C to remove carbonates, fulvic- and humic acids. In sediment or soil samples we sometimes identified and picked under the microscope macro-fossils like seeds, stems, twigs, needles and leaves. In several cases we dated both the macrofossils and the remaining bulk sediment to test the age homogeneity of the organic fraction. Through our chemical extraction we obtain regularly not only a chemically cleaned sample ('residue'), but also a fraction of organic material that dissolved in the NaOH solution. Acidification of this solution with HCl leads to a precipitate. This humic acid fraction contains both contaminating humic acids that entered the

sample material as dissolved organic matter (DOM) in rain- or groundwater, and alkali-soluble (decay) components of the sample material itself. As contaminating humic acids should be completely soluble in

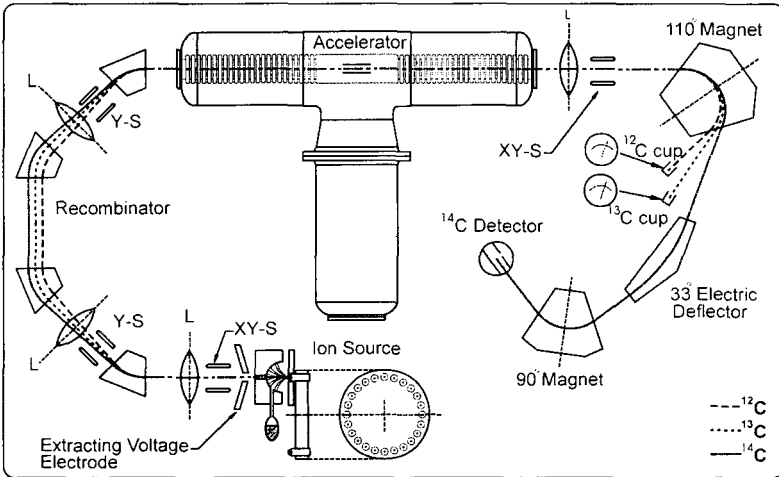


Figure 1: Schematics of the Kiel AMS system. The negative ions are created in the ion source and separated in masses 12, 13 and 14 in the recombinator while beams of other masses such as 16 are removed from the beam. The mass 12 beam is reduced by a factor 100 after which the three beams are recombined before they enter the accelerator. In the center of the accelerator, they pass through a cloud of argon and loose electrons. The positive ions thus created are accelerated again and are separated for final analysis by 2 magnets and an electric deflector. The symbol 'L' indicates a lens while 'Y-S' represents a pair of vertical steerers, and 'XY-S' pairs of horizontal and vertical steerers.

NaOH, we expect them to be enriched in the humic acid fraction compared to the residue. Thus the difference in ^{14}C concentration between the residue and the humic acid fraction of a sample is an indication for the degree of contamination or age inhomogeneity of the original sample material. In the following we illustrate and discuss the problems of sample contamination and inhomogeneity for dating soil organic matter using as examples some of our results of the past two years.

We follow the terminology of Stuiver & Polach 1977. The unit pMC, percent Modern Carbon, refers to a standard ^{14}C concentration defined for the atmosphere in AD 1950. "Conventional ^{14}C age BP" (BP: Before Present, the present being AD 1950 in this case) is the age measured from AD 1950, assuming that the ^{14}C concentration of the atmosphere remained constant over the centuries, and using the historical ^{14}C half-life of 5568 years determined by Libby. The "Conventional ^{14}C age BP" can be translated into „calendar“ or „solar“ years using calibration curves and software detailed in Long and Stuiver 1993. All the dates reported here were corrected for isotopic fractionation according to Stuiver and Polach 1977.

A core profile from a German peat bog nicely illustrates the problem of sample inhomogeneity and contamination (Table 1). Under the microscope we picked from each sample pieces of twigs, stems, and leaves for dating. In the top sample (0.5 to 0.56 m depth) light colored material, presumably recent rootlets, was clearly visible. These rootlets were avoided in the first selection. When the top sample turned out considerably older than the two underlying samples; we repeated these measurements using new material picked from the samples, and added for the top sample a date of the fine sediment passed through a 0.5 mm sieve and a date of the 'roots'. Since the good pieces had been used in the first selection of the top sample, some rootlets could not be avoided in the second selection. The ^{14}C concentration of the roots confirms our suspicion, and shows that plant roots may introduce recent organics to considerable depths. When rootlets

die and (partly) decompose, it may be hard to detect their presence after a few years. This may explain the younger ages obtained for the second and third samples (0.9 - 0.96 and 1.38 - 1.44 m depth) where no recent roots were observed, as well as the discrepancies between the ^{14}C concentrations of the two preparations of

Table 1: Bog profile

Depth	Extracted Fraction*	^{14}C -conc. (pMC)	Age (yr BP)
0.5 - 0.56 m KIA 497	humid peat, 1 st . selection. without roots	50.23 ± 0.27	5530 ± 40
	humid peat, 2 nd . selection. with few roots	93.64 ± 0.43	530 ± 40
	roots	113.88 ± 0.44	-
	fine fraction <0.5 mm	45.27 ± 0.22	6370 ± 40
	fine fraction <0.5 mm. humic acid	44.72 ± 0.26	6470 ± 50
0.9 - 0.96 m KIA 498	leaves, 1 st selection	72.09 ± 0.32	2630 ± 40
	leaves, 2 nd selection	70.35 ± 0.30	2820 ± 30
1.38 - 1.44 m KIA 499	plant residue („reed“), 1 st selection	56.22 ± 0.29	4630 ± 40
	plant residue („reed“), 2 nd selection	58.39 ± 0.53	4320 ± 70
1.70 - 1.76 m KIA 500	plant residue („twig“)	43.28 ± 0.23	6730 ± 40
1.77 - 1.83 m KIA 489	plant residue (bark) from sand mud	58.22 ± 0.34	4340 ± 50

* Residue after 1% HCl. 1% NaOH. 1% HCl extraction at 60°C

these samples. The much younger date for the second selection of the top sample indicates that even pieces showing few rootlets were seriously contaminated. The bark from the sandy-muddy layer below the peat probably represents a root that grew when the peat bog was already well established and, in retrospect, was the wrong choice to date this particular layer. The fine fraction shows another dating problem. It appears fairly homogeneous as humic acids and residue differ by less than two standard deviations. Its high age at a depth of only 0.5 m suggests the presence of an organic fraction derived from older sediments. When little recent organic material is mixed in with the sediment during deposition, this reworked organic material leads to ^{14}C dates for the organic residue which are significantly too old.

Table 2: Delta sediment, Amazon river

Sample code	Extracted fraction	^{14}C -conc. (pMC)	Age (yr BP)
KIA 167	sludge, alkali residue*	22.36 ± 0.21	12030 ± 80
	sludge, humic acid	34.42 ± 0.35	8570 ± 80
KIA 168	plant material, alkali residue*	73.26 ± 0.38	2500 ± 40
	plant material, humic acid	71.83 ± 0.67	2660 ± 70
	sludge + wood residues, humic acid	65.99 ± 0.37	3340 ± 40
	sludge + wood residues, humic acid	66.39 ± 0.33	3290 ± 40
KIA 169	plant material (leaves), alkali residue*	53.16 ± 0.31	5080 ± 50
	sludge, alkali residue*	51.60 ± 0.41	5310 ± 60
	sludge, humic acid	51.32 ± 0.38	5360 ± 60

* Residue after 1% HCl. 1% NaOH. 1% HCl extraction at 60°C

A similar story of sample inhomogeneity is told by three sediment samples from the Amazon delta (Table 2). Picked plant residues in KIA 169 date 230 years younger than the sediment in which they were embedded. The humic acids vary in age from much younger than (KIA 167) to close to the age of the

sediments, but are considerably older than the plant material. Our interpretation that organic fractions of different ages may be incorporated simultaneously into the sediment is supported by a ^{14}C analysis of organic fractions in water samples taken from the Amazon river (Table 3, Hedges *et al.* 1986). The differences for these samples, collected in the years 1982-1984, are particularly pronounced due to the influence of bomb- ^{14}C on atmospheric and biospheric ^{14}C concentrations since 1954 (Nydal and Lövseth 1983 and Levin *et al.* 1992). Coarse suspended particulate organic material (SPOM) shows a ^{14}C concentration close to that of the atmosphere for 1983 (Levin *et al.* 1992) and therefore must consist mainly of recent plant material. The much lower ^{14}C content of the fine SPOM indicates a significant contribution of eroded, older organic materials to this fraction. The fulvic acids (FA) have a higher ^{14}C concentration than the atmospheric CO_2 at the time. This shows FA had a significant component derived from plant material that grew during the period 1963-1976 when atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ levels were above 135 pMC (Levin *et al.* 1992). Below-atmospheric ^{14}C concentrations of the humic acids reflect their lower solubility, and hence mobility, in the acidic rain forest environment which leads to longer soil residence times.

Table 3: Water sample fractions from Amazon river (Hedges *et al.* 1986)

Sample	$\Delta^{14}\text{C}$ (per mill)	^{14}C -Concentration (pMC)
<u>Santo Antônio do Itá</u>		
Coarse SPOM	+227 ± 14	123
Fine SPOM	+19 ± 19	102
<u>Itapeúá</u>		
Total humics	+283 ± 13	128
<u>Rio Negro</u>		
Humic acid	+141 ± 18	114
Fulvic acid	+344 ± 20	134
Total humics	+264 ± 15	126
<u>Óbidos</u>		
Humic acid	+180 ± 12	118
Fulvic acid	+290 ± 14	129
Total humics	+265 ± 12	127

From the examples discussed above it is clear that the inhomogeneity of the organic fraction in sediments poses serious dating problems in paleoclimatic studies. These problems are even worse for soils as these form and develop near the surface through the action of vegetation, infiltrating groundwater, and soil organisms and thus present a very open and dynamic system for carbon preservation. Identification and isolation of characteristic fractions is therefore crucial to the obtaining of interpretable ages for soil organics. With the growing understanding of the dynamics of soil formation it is to be expected that soils will contribute to Global Change research with increasingly detailed information about past environmental conditions that can be dated independently via AMS.

AMS radiocarbon dating can, however, also help in unraveling the dynamics of carbon cycling in soils and sediments. The differences in ^{14}C concentration observed between fractions separated by our simple ^{14}C pretreatment system testify to their different origins and chemical stability. Such ^{14}C measurements could also be made on a much larger number of fractions obtained in a detailed analysis of soil organics. To separate soil organic material (SOM) into faster and slower cycling components Trumbore and Zheng 1996 recommend a combination of density and chemical separation procedures. This approach still produces unspecified groups of organic compounds. A further step would be to isolate specific individual compounds of known origin and biochemical history as discussed by Eglinton *et al.* 1996, 1997. These authors demonstrated the feasibility of using preparative capillary gas chromatography to isolate pure individual compounds from a complex mixture in quantities sufficient for natural abundance ^{14}C measurement. The reported yields for single compounds exceeded 0.1 mg of carbon. This is substantially less than the ca. 1 mg of pure carbon after pretreatment that is presently required for a standard AMS ^{14}C

measurement (precision ca. 0.5 %, equivalent to ± 40 years) and yields a less precise result. Yet, technical improvements, especially in sample preparation blanks, may be expected to lead to improved precision and/or smaller required sample size and make AMS ^{14}C measurement a convenient tool to determine turnover times of soil organic fractions. A limitation hereby is that the ^{14}C concentration reflects the mean time the carbon has resided in the soil and not the time it spent in the specific fraction in which it was measured. This can be seen from the ^{14}C results obtained from a moist wood sample that showed considerable white fungal growth at its surface. We separated a sample enriched in fungi from one where no fungi were seen under the microscope, and dated for both samples the residue after acid-alkali-acid extraction and the extracted humic acids. The results were 75.99 ± 0.29 , 75.91 ± 0.28 , 75.98 ± 0.34 and 76.04 ± 0.28 percent of modern carbon (2210 ± 30 , 2210 ± 30 , 2210 ± 40 , and 2200 ± 30 yrs BP) for „fungi“ residue, „fungi“ humic acids, wood residue, and wood humic acids respectively. This shows both the precision and reproducibility obtainable with AMS, and the fact that use of the wood substrate to build fungal tissue transfers the ^{14}C concentration of the „old“ wood into the new fungal tissue and makes the two indiscernable by AMS. The same will hold true for any organism that nourishes itself exclusively with SOM without use of any outside carbon.

The interpretation of ^{14}C concentrations of SOM fractions in recent soils is complicated by the changes in atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ concentrations resulting from the atmospheric nuclear weapons tests between 1954 and 1963. As a result of these tests atmospheric ^{14}C concentrations increased in 1954 to the range between 120 and 130 pMC where they stayed until 1962. They rose to a maximum of about 200 pMC by August 1963 and have decreased gradually since then to below 110 pMC in 1997 (Nydal and Lövseth 1983; Levin *et al.* 1992). Photosynthesis has incorporated this bomb tracer signal in organic material, and death and decay has transferred it to the SOM where it now gradually moves through the fractions with longer turnover times. This global „tracer experiment“ could be turned from a nuisance into a research tool, provided series of archived and well preserved samples over the period pre-1950 till the present are available. Small sample AMS measurements of different SOM fractions will then offer the chance to study in detail the turnover of soil organic matter in relatively undisturbed systems over decades.

Conclusions

The small amount of sample material required for a ^{14}C concentration measurement using the AMS method makes it possible to analyse different fractions of soil organic material (SOM) in one sample. This reveals considerable ^{14}C differences, and thus age inhomogeneity, in SOM. The use of soils and sediments as sources of paleo-environmental information for paleoclimate and Global Change research thus requires the input of soil research to identify and isolate fractions that can be interpreted and dated reliably. The AMS small ^{14}C sample option, together with new fractionation schemes for SOM and, possibly, the atmospheric bomb ^{14}C spike offer new ways to measure soil fraction turnover times and gain insight in the dynamics of soil organics.

Acknowledgments

We thank our many colleagues who submitted their AMS samples for giving us the opportunity to pursue methodological developments and our AMS technical team for their careful and hard work.

References

- EGLINTON, T.I., ALUWIHARE, L.I., BAUER, J.E., DRUFFEL, E.R.M., AND MCNICHOL, A.P. (1996): Gas chromatographic isolation of individual compounds from complex matrices for radiocarbon dating. *Analytical Chemistry*, 68, 904-912.
- EGLINTON, T.I., BENITEZ-NELSON, B.C., PEARSON, A., MCNICHOL, A.P., BAUER, J.E., AND DRUFFEL, E.R.M. (1997): Variability in radiocarbon ages of individual compounds from marine sediments. *Science*, 277, 796-799.
- GOTTDANG, A.; MOUS, D.J.W. and PLICHT, J., VAN DER (1995): The HVEE ^{14}C system at Groningen. *Radiocarbon*, 37, 649-656.

- HEDGES, J.I.; ERTEL, J.R.; QUAY, P.D.; GROOTES, P.M., RICHEY, J.E.; DEVOL, A.H.; FARWELL, G.W.; SCHMIDT, F.W.; SALATI, E. (1986): Organic carbon-14 in the Amazon river system. *Science*, 231, 1129-1131.
- LEVIN, I., BÖSINGER, R., BONANI, G., FRANCEY, R.J., KROMER, B., MÜNNICH, K.O., SUTER, M., TRIVETT, N.B.A., AND WÖFLI, W. (1992): Radiocarbon in atmospheric carbon dioxide and methane: Global distribution and trends. In: *Radiocarbon After Four Decades*. Taylor, R.E., Long, A., and Kra, R.S. eds., Springer Verlag, New York. 503-518
- LONG, A.; STUIVER, M. (1993): Calibration Issue. *Radiocarbon*, 35, 1-244.
- MOUS, D.J.W.; GOTTDANG, A. and PLICHT, J., VAN DER (1994): Status of the first HVVEE ^{14}C AMS in Groningen. *Nucl. Instr. and Meth.*, B92, 12-15.
- NADEAU, M.-J.; SCHLEICHER, M.; GROOTES, P.M.; ERLKENKUSER, H.; GOTTDANG, A.; MOUS, D.J.W.; SARNTHEIN, J.M.; WILLKOMM, H. (1997): The Leibniz-Labor AMS facility at the Christian-Albrechts Universität, Kiel, Germany. *Nucl. Inst. and Meth.*, B123, 22-30.
- NADEAU, M.-J.; GROOTES, P.M.; SCHLEICHER, M.; HASSELBERG, P.; RIECK, A. and BITTERLING, M. (1998): Sample throughput and data quality at the Leibniz-Labor AMS facility. *Radiocarbon*, in Press.
- NYDAL, R. AND LÖVSETH, K. (1983): Tracing bomb ^{14}C in the atmosphere 1962-1980. *J. Geophys. Res.*, 88, 3621-3642.
- PURSER, K.H.; SMICK, T.H.; LITHERLAND, A.E.; BEUKENS, R.P.; KIESER, W.E.; and KILIUS, L.R. (1988): A third generation ^{14}C accelerator mass spectrometer. *Nucl. Instr. and Meth.* B35, 284-291.
- PURSER, K.H.; SMICK, T.H. and PURSER, R.H. (1990): A precision ^{14}C accelerator mass spectrometer. *Nucl. Inst. and Meth. In Phys. Res.*, B52, 263-268.
- PURSER, K.H. (1992): A high throughput ^{14}C accelerator mass spectrometer. *Radiocarbon*, 34, 458-467.
- REDEN, K.F., VON: JONES, G.A.; SCHNEIDER, R.J.; MCNICHOL, A.P.; and COHEN, G.J. (1992): The new National Ocean Sciences Accelerator Mass Spectrometer facility at Woods Hole Oceanographic Institution: Progress and first results. *Radiocarbon*, 34, 478-482.
- REDEN, K.F., VON ; SCHNEIDER, R.J.; COHEN G.J.; and JONES, G.A. (1994): Performance characteristics of the 3 MV Tandatron AMS system at the National Ocean Sciences AMS facility. *Nucl. Instr. and Meth.* B92, 7-11.
- STUIVER, M.; POLACH, H.A. (1977): Discussion: Reporting of ^{14}C Data. *Radiocarbon*, 19, 355-363.
- TRUMBORE, S.E. AND ZHENG, S. (1996): Comparison of fractionation methods for soil organic matter ^{14}C analysis. *Radiocarbon*, 38, 219-229



**Molecular approaches to characterize the structure and function of the soil
microflora in relation to RSOM metabolism**

von

HARTMANN,A., SCHLOTER,M.; ZELLES,L., MUNCH,J.CH.

Summary

To understand the role of microorganisms in the generation and turnover of refractory soil organic matter a detailed knowledge about the population structure and the activity of microbial communities in soil microhabitats is necessary. Since the major part of soil microorganisms is not readily culturable, culture independent methods need to be applied. In a hierarchical approach, several biomarker methods are used. The phospholipid fatty acid analysis evaluates the microbial community structure in general with some insight into individual populations. The ribosomal RNA/DNA-directed approach determines the phylogenetic population composition down to the group and genus level. Finally, genetic fingerprinting techniques of selected indicator bacteria reveal aspects of microdiversity and specific fluorescence labeling techniques combined with confocal laser scanning microscopy allow *in situ* microscale analyses. The application of these methods in the diversity analysis of soil microbes concluded so far, that in differently cultivated soils with different input of organic matter quality, different microbial populations constitute the dominant part of the population.

The study of the functional involvement of soil microorganisms in litter decay and soil refractory organic matter metabolism, enzymatic assays with isolated microorganisms are measured in a first approach to assess potential activities. A more direct molecular approach, which circumvents the culturability problem of soil microbes uses the DNA sequences of structural genes for organic matter metabolizing enzymes, such as oxidases, reductases or hydrolases. The analysis of gene transcripts enables the study of gene activities, which are supposedly very close to actual enzymatic activities. Finally, the *in situ* performed polymerase chain reaction could provide information about the presence of genes or gene transcripts in individual cells, which would allow to analyse actively RSOM metabolizing microbes *in situ*.

Introduction

Studies of the detailed structure and function of the soil microflora are handicapped in general by the fact, that only a little portion (1 to 10%) of soil bacteria and fungi is presently known, since most of the microorganisms cannot easily be grown in laboratory cultures (TORSVIK et al. 1990,

AMANN et al. 1995). For this reason, conventional soil microbial methods consider the soil microflora as a functional unit and use overall and mostly indirect measures to estimate microbial biomass and potential activity values (SCHINNER et al. 1995). However, this information does not provide detailed information about the population structure of soil microbial communities, especially, if their detailed involvement in organic matter turnover is concerned. In addition, the relevant scale of microbial sensing and metabolic response to their environment is in the scale of micrometers, which requires spatially high resolving *in situ* analysis. In recent years, several cultivation independent, mostly molecular genetic approaches were developed, which allow to study the population structure and activity of soil microbial populations (VAN ELSAS et al. 1997). These molecular approaches can also be applied for a direct identification of individual microbes in a micrometer scale using e.g. fluorescently labeled probes and image analysis coupled microscopy (HARTMANN et al. 1997a). Especially, laser scanning microscopy provides a completely focused, three dimensional image of microbial communities living in complex habitats, such as soil microhabitats (HARTMANN et al. 1997b).

In this communication, recent methodological developments in microbial ecology are summarized and discussed in relation to the characterization of the role of soil microorganisms in the formation and decomposition of RSOM.

Population structure analysis of soil microflora: a hierarchial approach

Microbial involvement in the transformation of soil organic matter should respond to different soil management and input of plant litter and should result in population shifts reflecting the particular substrate qualities for energy and biomass acquisition of the soil biota involved. Methods, which characterize the community structure and diversity of the soil microflora at different levels of resolution are described below.

The phospholipid fatty acid (PLFA) approach

Phospholipids are ubiquitous macromolecules constituting essential components of cell membranes of organisms. Phospholipids contain a hydrophilic part (mostly glycerol) and a hydrophobic part, the fatty acids, which are coupled through a phosphate residue in ester bonds to the hydrophilic part (Fig.1). In lipids of archaeobacteria, the fatty acids are bound by ether linkages. The molecular structure of the fatty acids can vary considerably in the carbon chain length, the number and position of double bonds, hydroxyl groups or cyclopropan rings in the molecule. This structural diversity of phospholipids and fatty acids is successfully used as chemotaxonomic signature of microbes for many years (LECHEVALIER and LECHEVALIER 1968). Phospholipids are quickly hydrolysed by phospholipases after cell death. Therefore, the phospholipid fatty acid signatures characterize the living microflora. From the quantity of PLFA, the total amount of microbial biomass can be determined (ZELLES et al. 1994). After the extraction of lipids from soil samples with methanol/chloroform, the fraction of polar lipids (phospholipids) is separated with adsorption chromatography (ZELLES and BAI 1993). Ester and non-ester bound fatty acid fractions are

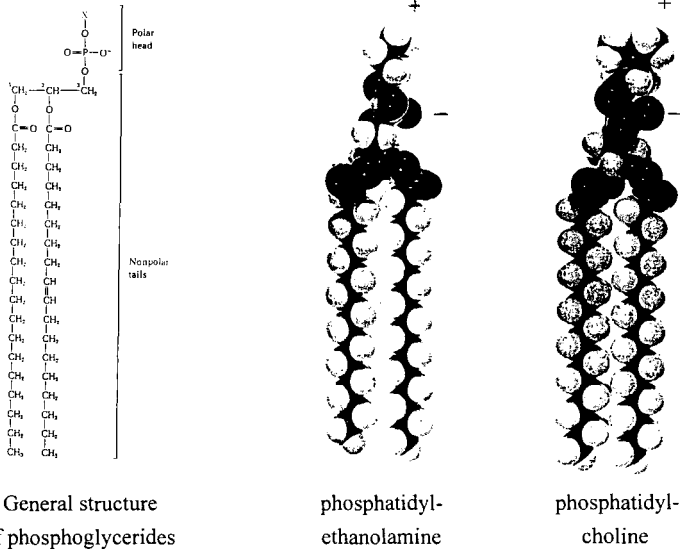


Fig.1: General structure of phosphoglycerides

phosphatidylethanolamine

phosphatidylcholine

obtained by different hydrolytic reactions and derivatized in several ways to characterize the structural details of the fatty acids. Finally, a gas chromatographic separation with mass spectrometric analysis identifies the fatty acids (ZELLES and BAI 1993). With this detailed analysis, information about 300-400 fatty acids per soil samples is acquired with the help of specific soft ware applications. Using certain indicator fatty acids, information about the occurrence and quantity of certain groups of microbes can be obtained. For example, branched saturated fatty acids are characteristic for Gram-positive bacteria, while Gram-negative bacteria contain β -hydroxy fatty acids in their lipopolysaccharides. The 18:2w6-fatty acid was suggested as indicator fatty acid for fungi. Since also other eucaryotic organisms (e.g. plnts) harbour this fatty acid, it cannot be used as specific fungal indicator in soils with fresh input of organic matter. Statistical methods, e.g. the principal component analysis or cluster analysis techniques, provide tools to assess the diversity of the samples and to compare the fatty acid signatures of different samples (BRÜGGEMANN et al. 1995, MÖLTER et al. 1996). Investigating agricultural soils under different management, ZELLES et al. (1992) found significant differences in the soil microflora comparing PLFA profiles. An alternative, much less phospholipid fatty acids involving analysis was used by FROSTEGARD et al. (1993). Although the information content is much less detailed, this approach also revealed a clear clustering in temporal dynamics of PLFA-patterns upon organic matter application to soils (VON LÜTZOW et al. in preparation).

The phylogenetic approach

The key biomarker macromolecules of the molecular genetic diversity analysis are the ribosomal RNA or DNA. In bacteria the 16S- or 23S-rRNA/DNA and in fungi (eucaryotes) the 18S- or 28S-rRNA/DNA are investigated (LUDWIG and SCHLEIFER 1994, AMANN et al. 1995). These nucleic acids contain conserved as well as highly variable sequence stretches. The highly variable sequences, like the domain III of the 23S-rRNA, are conserved at the species or genus level and can therefore be used for the molecular identification of microorganisms by hybridization with specific oligonucleotides (Fig.2). One basis of the development of phylogenetic probes from kingdom

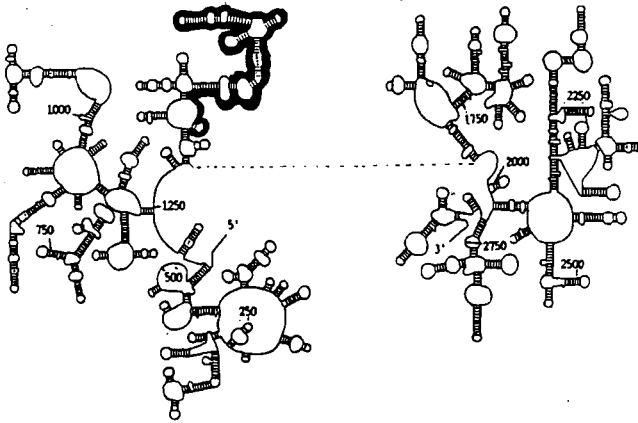


Fig.2: Model of the secondary structure of the 23S-ribosomal ribonucleic acid (23S-rRNA)

through group, genus and species levels are the sequence data banks of more than 5000 16S rDNA-sequences and several hundred of 23S rDNA sequences. Alternatively, so-called transcript probes can be developed without detailed sequence information through the specific primer targeted transcription of rRNA genes (LUDWIG et al. 1994). These phylogenetic probes are used in several ways for the analysis of complex microbial communities.

(i) Specific PCR-amplification of r-DNA and DGGE-electrophoresis:

Starting from purified DNA from soil or soil microbial fraction, the phylogenetic oligonucleotides can be used as primers to specifically amplify the 16S rDNA or 18S rDNA of bacteria resp. fungi by polymerase chain reaction (PCR). With the use of thermostable DNS-polymerase, DNS sequences neighbouring the primer binding region are amplified in 30 to 40 cycles of thermal denaturation of the DNA duplex, primer annealing and single strand amplification (VAN ELSAS and WOLTERS 1995). If the amplification products are coupled to so-called GC-clamps they can be analysed afterwards by denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) (HEUER and SMALLA

1997). Using this approach, the dominant bacterial and fungal population, comprising more than about 1%, give patterns of usually 20-40 bands. Differences in soil management as well as between soil and rhizosphere fractions have been revealed.

(ii) Sequence analysis of rDNA-amplification products:

The amplification products can be eluted from the DGGE-gels or cloned in e.g. *E. coli* plasmid libraries and then sequenced. This approach is laborious, but it extends the knowledge of the non-cultured microorganisms in a given soil. For example, in a detailed sequence analysis study of cloned 16S rDNA sequences derived from purified DNA of soil samples from the experimental farm of the TU München in Roggenstein, more than 50% of the sequences represented a new bacterial phylum. This new group is only represented currently through three cultured bacterial species and was named *Holophaga-Acidobacterium* group (LUDWIG et al. 1997). Using the same approach comparable 16S rDNA sequences were recently also obtained from a potato field soil (LUKOW and LIESACK 1998) and sediments. This result clearly demonstrated, that the majority of the soil bacterial diversity is not yet known as cultured bacteria. These uncultured bacteria may be very slow growing on the expense of e.g. humic substances and their nutritional requirements may probably not easily to be matched. Some humic acids and Fe (III)- reducing bacteria could recently be isolated and characterized (COATES et al. 1998, BENZ et al. 1998). Under less selective culture conditions slowly growing bacteria are overgrown by fast growing microbes, which are usually well known.

(iii) In situ-analysis with fluorescence labeled probes:

Using the information of the rDNA sequences, group-specific oligonucleotide probes can be developed, which are applied as diagnostic tools. For example, a subgroup of the new *Holophaga/Acidobacterium* phylum can be identified by the use of the oligonucleotide probes IRog1 and IRog2 (LUDWIG et al. 1997) by *in situ* hybridization. A so-called top-to-bottom approach is used, which implies the application of broad specificity probes for *Bacteria* or *Archaeobacteria* together with probes of increasing specificity like for subgroups of the Proteobacteria or at the genus or even species level. In this manner, unspecific fluorescence signals can be identified on the basis of the consistency of resulting phylogenetic labeling. In addition to the oligonucleotide probes, the fluorescent DNA-stain DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole) can be used as general stain (ASSMUS et al. 1995) and the simultaneous application of fluorescence-labeled antibodies could improve the resolution (ASSMUS et al. 1996). *In situ* pictures of soil microbial habitats are only possible using special microscopic techniques (e.g. laser scanning microscopy, LSM) to solve the problem of autofluorescence of soil mineral or organic particles. The confocal laser scanning microscope creates a series of optical sections and images without out-of-focus fluorescence. A series of these pictures are combined to three-dimensional x-y projections as well as perpendicular x-z-sections (HARTMANN et al. 1997b). In addition, laser light with different excitation wavelengths is used together with differently fluorescence-labeled probes. The spatial

resolution in the micrometer range allows the analysis and identification of soil microorganisms living on surfaces or even inside soil mineral or organic matter particles. The depth of the analysis is limited to about 20 - 30 μm by the technical set-up and also by the limiting access of deep embedded locations for the excitation light and sufficient yield of the emitting fluorescence light.

Microdiversity within soil bacterial species

In the evaluation of the microdiversity within a bacterial genus or species, the selective influence of soil habitate conditions, e.g. through the influence of different qualities of plant litter input and organic matter residues at different locations, could be reflected. In this approach, a specific subfraction of the soil bacterial population is enriched with the help of specific antibodies through the immunoadsorption techniques. One technique uses proteinA-coated microtiterplates which bind specific antibodies. Accordingly, these antibodies separate a specific bacterial population from the bulk pool of extracted bacteria from soil samples. After several washing steps, the remaining bacteria are desorbed and plated on nutrient agar (SCHLOTTER et al. in preparation). For example, bacteria of the common soil and sediment bacterium *Ochrobactrum* can efficiently be enriched with the use of monoclonal antibodies (SCHLOTTER et al. 1996). Usually, *Ochrobactrum* sp. comprise about 0.1 to 0.01% of the total soil bacterial population. *Ochrobactrum* are aerobic soil bacteria, which are able to denitrify under anaerobic conditions; some isolates degrade xenobiotics like the herbicide terbutylazine, 2,4-Dichlorphenoxy acetic acid or chlorinated hydrocarbons. The resulting collection of isolates (usually about 50 per soil sample) is characterized with genetic fingerprinting techniques (e.g. ERIC-PCR), which yield typical banding patterns of PCR-amplification products (SCHLOTTER et al. 1996). This genotypic characterization of bacterial isolates separates even at the strain/genotype level (RADEMAKER and De BRUIJN 1996). In addition, phenotypical and enzymatic assays, such as BIOLOG-tests, as well as other protein or genetic analysis can be performed to characterize the functional diversity of the isolates.

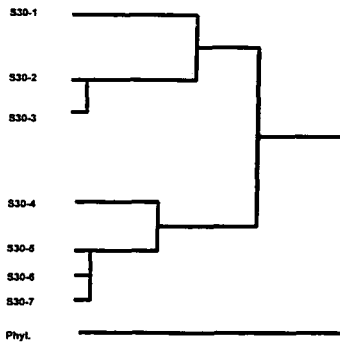


Fig. 3: Cluster analysis of genotypes of *Ochrobactrum anthropi*, isolated by immunotrapping from a bare fallow.

Using this technique, a reproducible isolation of about 7-8 bacterial genotypes of *Ochrobactrum* was achieved from the same location under bare fallow through different seasons (Fig. 3) (SCHLOTER et al. 1998). In an adjacent comparable location with different agricultural cropping, 7 different but closely related genotypes were characterized. Different soil habitate conditions, propably governed by different quality of organic matter input, favoured the appearance of certain strains, which were selected from the hugh microbial reservoir, while other genotypes are not stimulated but still present at low numbers (SCHLOTER et al. 1998).

Functional analysis of soil microflora

Microbial activities are usually measured either with the whole soil microflora as functional unit or with isolated cultures through e.g. respiration, denitrification or other enzymatic measurements. However, these types of analyses only reveal potential activities and give no detailed microhabitate oriented information about the contribution of specific subpopulations of the microbial community. Studying cultured microorganisms, the information about the majority of non-cultured microorganisms is not considered. Therefore, a direct approach using molecular genetic techniques to identify certain genes or gene transscripts are the option, which also may give a microhabitate resolution, when the polymerase chain reaction can be put into action also for environmental samples (GOTSCHAL et al. 1997).

Enzymatic tests

The enzymatic potential of soil samples can be measured with different standard enzymatic tests (SCHINNER et al., 1995). These tests can provide information about the functional diversity of microbial communities. Since the enzymatic tests are performed under optimized assay conditions, which are in some cases far apart from ecological conditions, they only can be considered as metabolic potential measurements. In the case of fungal activity, changes in the degradation potential during litter decomposition were found studying enzymatic activities of fungal isolates (ROSENBROCK et al. 1995). A microplate based screening technique for the utilization of many carbon sources is provided by the BIOLOG^R system (INSAM 1997). Here, the activity of microbial populations or individual isolates is tested through the reduction of a tetrazolium dye. This approach offers interesting possibilities to assess the metabolic versatility of populations. However, it could be demonstrated, that the particular growth conditions in the microtiter plate wells favour the development of a certain subpopulation of microbes (SMALLA et al. 1998). Therefore, the results of the BIOLOG-test plates cannot be taken as completely representative of the whole community or for *in situ* processes.

Molecular genetic approach

The metabolic capabilities and activities can be assessed also at the genetic level via the identification of the genes or gene transscripts. The prerequisite is the knowledge of gene sequences, which can be targeted by specific gene probes. Until now, only relatively few DNA

sequences of enzymes, especially in the transformation and degradation of organic matter are known. As is known in much more detail for the biotransformation of xenobiotic organic chemicals (SCHÜRMANN 1998) the transformation and biodegradation occurs in at least two phases. In phase I, the recalcitrant molecules are initially attacked through oxidation, reduction or hydrolytic reactions. Relevant enzymes in the oxidative biotransformation may be cytochrome P-450 dependant enzymes (mixed function oxidases), alcohol dehydrogenase, aldehyde dehydrogenase or monoamine oxidase. Reductive reactions are dehalogenation, ketone reduction or e.g. disulfide reduction. In a second phase, conjugation with endogenous molecules further increase the polarity and water solubility. These reactions are e.g. acetylation, methylation, coupling to glycine or glutathione. Whether these or other enzymatic reactions play a role in RSOM turnover could be proofed by using specific probes for these enzymes. However, these genes and its transcripts are present in the cells only in low numbers and also the enzymatic activity may be very low. Therefore, again molecular genetic tools could be useful, as outlined below.

(i) Polymerase chain reaction

As has been already explained in the context of the phylogenetic characterization of microbial communities, specific oligonucleotide primers targeting specific sites in the DNA-sequence of genes together with the thermocycling with Taq-polymerase yields efficient amplification of the gene of interest, so it can be further analysed. Until now, only few genes for xenobiotica metabolizing enzymes have been investigated in this respect (FLEMING et al. 1993, MOSER et al. 1998).

(ii) Reverse transcriptase

If the actual activity of genes is concerned, the gene transcripts, which are the messenger RNAs used for protein synthesis, are of central importance. Using the reverse transcriptase, the RNAs can be transformed back to DNA-sequences, which can then be amplified with polymerase chain reaction. In the case of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) degradation, which could be taken as a model of recalcitrant carbon metabolism in environmental habitats, the naphthalene dioxygenase gene (*nahA*), occurring in many Pseudomonads, was studied in some detail with the molecular biological approach. Transcripts of *nahH*-gene could be isolated and characterized from soil habitats (FLEMING et al. 1993).

(iii) *In situ* PCR-reaction and *in situ* hybridization approach

A resolution in the micrometer scale, resolving individual microorganisms living in their environment, can only be reached, if the polymerase chain reaction is put into action with individual microorganisms *in situ*. These approach has first been successfully applied by HODSON et al. (1995) for mRNA and recently by TANI et al. (1998) for rRNA. Although the *in situ*-PCR is working with laboratory cultured cells, at present efficient PCR-labeling of bacteria *in/from* environmental samples is still not satisfactorily solved. HÖNERLAGE et al. (1995) and SCHMID

et al. (1998) successfully applied *in situ* labeling techniques without amplification to specifically stain certain mRNA-molecules.

Conclusions and research needs

Using different molecular biomarker approaches to determine the population structure and function of the soil microflora, new insights into its role in the RSOM turnover are possible. Especially, the option to reveal a microscale resolution both for an *in situ* identification of soil microorganisms and an *in situ* characterization of their metabolic potentials and activities on a cellular basis is bearing interesting aspects. Key issues are the application of specific fluorescently labeled probes and the adaptation of *in situ* polymerase chain reaction for environmental samples. Microscopic techniques, such as the confocal laser scanning microscopy, could bring together the *in situ* characterization of microbial communities living on the soil humic complex and the characterization of chemical conditions of microhabitats by specific labeling of functional groups and the *in situ* indication of the physico-chemical conditions of microhabitats with fluorescent environmental probes for pH or redox conditions. Therefore, integrated research efforts of soil chemists and microbiologists presently bear great innovative potentials.

References

- Amann, R., Ludwig, W., and Schleifer, K.-H. (1995) phylogenetic identification and *in situ* detection of individual microbial cells without cultivation. *Microbial Rev.* 59, 143-169.
- Aßmus, B., Hutzler, P., Kirchhof, G., Amann, R., Lawrence, J.R., Hartmann, A. (1995) *In situ* localization of *Azospirillum brasilense* in the rhizosphere of wheat with fluorescently labeled, rRNA-targeted oligonucleotide probes and scanning confocal laser microscopy. *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 1013-1019.
- Aßmus, B., Schlöter, M., Kirchhof, G., Hutzler, P., Hartmann, A. (1996) Improved *in situ* tracking of rhizosphere bacteria using dual staining with fluorescently labeled antibodies and rRNA-targeted oligonucleotides. *Microbial Ecology* 33, 32-40.
- Brüggemann, R., Zelles, L., Bai, Q.Y., Hartmann, A. (1995) Use of Hasse diagram technique for evaluation of phospholipid fatty acids distribution as biomarkers in selected soils. *Chemosphere* 30, 1209-1228.
- Benz, M., Schink, B., Brune, A. (1998) Humic acid reduction by *Propionibacterium freudenreichii* and other fermenting bacteria. *Biospectrum*, special volume, VAAM spring meeting, Spektrum-Akademischer Verlag, Heidelberg, p. 41.

- Coates, J.D., Ellis, D.J., Blunt-Harris, E.L., Gaw, C.V., Roden, E. E., Lovley, D.R. (1998) Recovery of humic-reducing bacteria from a diversity of environments. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 1504-1509.
- Fleming, J.T., Sanseverino, J., Sayler, G.S. (1993) Quantitative relationship between naphthalene catabolic gene frequency and expression in predicting PAH degradation in soils at town gas manufacturing sites. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1068-1074.
- Frostegard, A., Baath, E., Tunlid, A. (1993) Shifts in the structure of soil microbial communities in limed forests as revealed by phospholipid acid analysis. *Soil Biol. Biochem.* 25,723-730.
- Gottschal, J.C., Meijer, W.G., Oda, Y. (1997) Use of molecular probing to assess microbial activities in natural ecosystems. In: *Microbial Communities*. eds: H. Insam, A. Rangger. Springer Verlag, Berlin, pp. 10-18.
- Hartmann, A., Aßmus, B., Kirchhof, G., Schloter, M. (1997a) Direct approaches to study soil microbes. In: *Modern Soil Microbiology*. eds.: J. D. van Elsas, J. T. Trevors E. M. H. Wellington. Marcel Dekker, New York, pp. 353-373.
- Hartmann, A., Lawrence, J.R., Aßmus, B., Schloter, M. (1997b) Detection of microbes by laser confocal microscopy. In: *Molecular Microbial Ecology Manual*. eds.: A.D.L. Akkermans, J.D. van Elsas, F.J. de Bruijn. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (in press)
- Heuer, H., Smalla, K. (1997) Application of denaturing gradient gel electrophoresis and temperature gradient gel electrophoresis for studying soil microbial communities. In: *Modern Soil Microbiology*. eds.: J. D. van Elsas, J. T. Trevors, E. M. H. Wellington. Marcel Dekker, New York, pp. 353-373.
- Hodson, R.E., Dustman, W.A., Garg, R.P., Moran, M.A. (1995) In situ PCR for visualization of microscale distribution of specific genes and gene products in prokaryotic communities. *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 4074-4082.
- Hönerlage, W., Hahn, D., Zeyer, J. (1995) Detection of mRNA of *nprM* in *Bacillus megaterium* ATCC 14851 grown in soil by whole-cell hybridization. *Arch. Microbiol.* 163, 235-241.
- Insam, H. (1997) A new set of substrates proposed for community characterization in environmental samples. In: *Microbial Communities*. eds.: H. Insam, A. Rangger. Springer Verlag, Berlin, pp. 259-260.

- Lechevalier, H., Lechevalier, M. P. (1988) Chemotaxonomic use of lipids - an overview. In: Microbial Lipids. eds.: C. Ratledge, S. G. Wilkinson. Academic Press, London, pp. 892-902.
- Ludwig, W., Schleifer, K.-H. (1994) Bacterial phylogeny based on 16S and 23S rRNA sequence analysis. FEMS Microbiol. Rev. 15, 155-173.
- Ludwig, W., Bauer, S.H., Bauer, M., Held, I., Kirchhof, G., Schulze, R., Huber, I., Spring, S., Hartmann, A., Schleifer, K.-H. (1997) Detection and in situ identification of representatives of a widely distributed new bacterial phylum. FEMS Microbiology Letters 153, 181-190.
- Lukow, T., Liesack, W. (1998) Molecular diversity and spatial homogeneity of the subsurface soil bacterial community of a potato field. Biospectrum, special volume, VAAM spring meeting, Spektrum-Akademischer Verlag, Heidelberg, p. 115.
- Möller, K., Laczko, E., Zelles, L., Hartmann, A. (1996) Die Beschreibung der mikrobiellen Struktur in Böden mittels Phospholipidfettsäuremustern - Methodik, Anwendungsbeispiele und limitierungen. Mitteil. Dtsch. Bodenkundl. Gesell. 81,61-64.
- Moser, R., Meyer, S., Kämpfer, P., Stahl, U. (1998) Using PCR and gene probe techniques for determining PAH-degradation potential by bacteria. Biospektrum, special volume, VAAM spring meeting, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, p. 124.
- Rademaker, J.L.W., De Bruijn, F.J. (1996) Characterization and classification of microbes by REP-PCR genomic fingerprinting and computer assisted pattern analysis. In: DNA markers: Protocols, Applications and Overview. eds.: G. Caetano-Anoles and P.M. Gresshoff. J. Wiley & Sons, New York, pp. 1-25.
- Rosenbrock, P., Buscot, F., Munch J.C. (1995) Fungal succession and changes in the fungal degradation potential during the initial stage of litter decomposition in a black alder forest (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.). Eur. J. Soil Biol. 31, 1-11.
- Schinner, R., Öhlinger, R., Kandeler, E., Margesin, R. (1995) Methods in Soil Biology. Springer Verlag, Berlin.
- Schlöter, M., Melzl, H., Alber, T., Hartmann, A. (1996) Diversität von *Ochrobactrum anthropi* Populationen in landwirtschaftlich genutzten Böden. Mitteil. Dtsch. Bodenkundl. Gesell. 81, 57-60.

- Schlöter, M., Zelles, L., Hartmann, A., Munch, J.C. (1998) Assessment of the structural microbial diversity in arable soils as revealed by new methodological approaches. *J. Plant Nutrition and Soil Science* (in press)
- Schmid, M., Juretschko, S., Wagner, M. (1998) *In situ* detection of a virulence factor mRNA and 16S rRNA in *Listeria monocytogenes*. *Biospectrum*, special volume, VAAM spring meeting, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, p. 60.
- Schüürmann, G. (1998) Ecotoxic Modes of action of chemical substances. In: *Ecotoxicology*. eds.: G. Schüürmann and B. Markert. John Wiley and Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, pp. 665-690.
- Smalla, K., Wachtendorf, U., Heuer, H., Liu, W.-T., Forney, L. (1998) Analysis of BIOLOG GN substrate utilization patterns by microbial communities. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 1220-1225.
- Tani, K., Kurokawa, K., Nasu, M. (1998) Development of a direct in situ PCR method for detection of specific bacteria in natural environments. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 1536-1540.
- Torsvik, V., Goksoyr, J., Daae, F. L. (1990) High diversity in DNA of soil bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 782-787.
- Van Elsas, J. D., Trevors, J. T., Wellington, E. M. H. (1997) *Modern Soil Microbiology*, Marcel Dekker, New York.
- van Elsas, J. D., Wolters, A. (1995) Polymerase chain reaction (PCR) reaction analysis of soil microbial DNA; chapter 2.7.2. In: *Molecular Microbial Ecology Manual*. eds.: A.D.L.Akkermans, J.D. van Elsas, F.J. de Bruijn. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 1-10.
- Zelles, L., Bai, Q. Y. (1993) Fractionation of fatty acids derived from soil lipids by solid phase extraction and their quantitative analysis by GC-MS. *Soil Biol. Biochem.* 25, 495-507.
- Zelles, L., Bai, Q. Y., Beck, T., Beese, F. (1992) Signature fatty acids in phospholipids and lipopolysaccharides as indicators of microbial biomass and community structure in agricultural soils. *Soil Biol. Biochem.* 24, 317-323.
- Zelles, L., Bai, Q. Y., Ma, R. X., Rackwitz, R., Winter, K., Beese, F. (1994) Microbial biomass, metabolic activity and nutritional status determined from fatty acid patterns and polyhydroxybutyrate in agriculturally-managed soils. *Soil Biol. Biochem.* 26, 439-446.

Formation of refractory soil organic matter by sorption

von

KAISER, K., GUGGENBERGER, G., ZECH, W.

Abstract

Sorption by clay-sized mineral particles is one of the major processes in stabilization of organic matter in both marine sediments and soils. Among the soil clay-sized minerals, Al and Fe hydrous oxides are most effective in sorption of dissolved organic matter (DOM) from the soil solution. This sorption of DOM is hardly reversed. As a consequence, high amounts of Al and Fe oxides in soils are often accompanied by a huge accumulation of soil organic matter (SOM).

The accumulation of SOM related to Al and Fe oxides is not simply due to effective retention of DOM from the percolation water. Intimate association of the organic matter with the soil minerals may also protect labile substances from further microbial degradation and desorption. One mechanism for such a preservation is the surface complexation of functional groups making them less available for mineralization. The degree to which functional groups are complexed depends on the loading of the sorbing surface.

Another reason for the accumulation of refractory SOM may be the preferential sorption of refractory substances among the DOM. Sorption of DOM to Al and Fe oxides is highly selective for substances that have high molecular weight, that are more hydrophobic, that are rich in nitrogen, and that contain large proportions of aromatic structures and functional groups such as carboxyl and hydroxyl groups. Such substances are enriched in the so-called "hydrophobic", "humic", or "refractory" DOM fraction which represents polyphenolic and acidic aromatic matter derived from the decomposition of lignin structures. As a result of the preferential sorption, SOM in Al and Fe oxide-rich soils and soil materials is similar in chemical composition to the refractory DOM in the soil solution. In contrast, material rich in carbohydrates and aliphatics and low in functional groups tends to be leached from the soils.

If we compare these results with those found for SOM in particle-size separates, there are some discrepancies. The clay fraction is rich in aliphatic but not in aromatic structures. Microbial growth and simultaneous decomposition of the sorbed substances may be the reason for the different results. Incubation experiments with DOM sorbed onto Al and Fe oxides and the investigation of SOM associated with different types of minerals could be helpful for a deeper insight into competitive effects of sorption and degradation on the formation of refractory SOM.

Introduction

The biotic oxidation of plant remains in the soil environment results in the formation of microbially altered, water-soluble degradation products with high contents of carboxyl and hydroxyl groups (Guggenberger et al. 1994b). Side chain oxidation, C α -oxidation, ring hydroxylation, and ring cleavage during lignin decomposition by white rot fungi (Kirk 1984) lead to water-soluble polymeric lignin fragments (Crawford & Crawford 1984; Haider et al. 1985). Enzymatic depolymerization of cellulose, hemicellulose, and lignocellulose to oligosaccharides releases plant-derived carbohydrates into the soil solution (Bisaria and Ghose 1981). Beside microbially induced alteration of plant residues, microbial biomass itself adds to dissolved organic matter (DOM) in the soil solution by release of carbohydrates (Guggenberger & Zech 1994). As DOM is mainly composed of plant and microbial derived carbohydrates and highly oxidized lignin degradation products it represents the inherently most labile pool of organic material in the soil (Zsolnay 1996).

In contact with the mineral soil, the concentration of DOM in the soil solution sharply decreases due to sorption (e.g. Cronan & Aiken 1985; McDowell & Likens 1988). Strong sorption of DOM is not limited to Spodosols and related soils (McDowell & Wood 1984), it is a feature of most soils (Moore et al. 1992; Kaiser et al. 1996; Dosskey & Bertsch 1997). Exceptions are shallow soils such as Entisols (Kaiser et al. 1996) and soils with aquic moisture regime (McLaughlin et al. 1994)

Numerous recent investigations have shown a direct correlation between the external surface area (measured by adsorption/desorption of N₂) and the content of organic carbon (OC) of bulk samples and particle-size separates of marine sediments (Mayer 1994a; b; Keil et al. 1994a, Bergamaschi et al. 1997). As the sediments surface areas (SA) depend on the mineral grain size, this finding is indicative of DOM sorption to sediment material (Mayer 1994a; b; Keil et al. 1994b). Diagenetically consolidated sediments showed surface loadings between 0.5 and 1.0 mg OC m⁻². This ratio is considered to represent the "monolayer equivalent" (ME) range for OM associated with mineral particles (Mayer 1994a; b). The fact that the ratio was constant over a wide variety of sediments suggests that organic matter associated with mineral surfaces is stabilized against mineralization (= sorptive preservation; Mayer 1994a; b; Hedges & Keil 1995) This hypothesis is supported by the finding that organic material desorbed from sediments was mineralized by the microbial community present in the seawater at a rate that is about $8 \times 10^{-7} \text{ d}^{-1}$. This is five orders of magnitude faster than the degradation rate of sorbed OM (Keil et al. 1994b). For marine sediments it is therefore concluded that stabilization of OM by sorption to mineral matrices is the largest single factor controlling the OM preservation (Keil et al. 1994a, Henrichs 1995).

As the organic geochemistries of soil and marine sediments are comparable (Hedges & Oades 1997), it seems reasonable to assume that also in soil sorption of DOM is an important process making OM refractory against biodegradation. This literature study tries to summarize recent knowledge on the sorption of DOM in soils and to give evidence for sorptive preservation of soil organic matter (SOM). Furthermore, it aims to elucidate the mechanisms by which sorption may stabilize the sorbed OM.

Sorption/desorption of organic matter

Sorption of DOM in the mineral soil is mainly due to clay-sized particles. Among these, Al and Fe oxides, hydroxides, and oxyhydroxides (in short Al and Fe oxides) are the most effective sorbents (McDowell & Wood 1984; Jardine et al. 1989; Kaiser et al. 1996). Their strong retention of organic molecules is related to their high external SA (Tipping 1981). The same is true for the sorption of DOM in soils (Nelson et al. 1993; Kaiser et al. 1996). Beside the SA also the structure of the surface itself is an important control on the sorption of OM. E.g., the maximum surface loading of goethite at a given pH value is much higher than that of hematite (Tipping 1981; Kaiser et al. 1997). This is because the predominant crystal surface of goethite has a higher density of single-coordinated, highly reactive OH-groups than

hematite (Barrón & Torrent 1996). It is interesting to note that the maximum amount of OC sorbed by most of the Al and Fe oxides measured in laboratory studies (Table 1) is within the ME range of 0.5 to 1.1 mg OC m⁻² suggested for marine sediments (Mayer 1994a; b). Exceptions are goethite and γ -Al₂O₃ which sorb up to 2.5 mg OC m⁻² and, thus, clearly exceed the ME range. This surface loading is similar to that of C-rich sediments (Bergamaschi et al. 1997). One possible reason could be that the amount of OC exceeds the ME range may be the formation of multilayers of organic molecules at goethite surface. But shape of the sorption curve given by Kaiser & Zech (1997) indicates only one sorption maximum and therefore a monolayer formation. Closer arrangement of the sorbed molecules with some parts being distant from the sorbent surface may therefore be an alternative explanation.

Table 1. Maximum sorption of unfractionated DOC onto different Al and Fe oxides measured in laboratory. Data are taken from Tipping (1981), Day et al. (1994), Ochs et al. (1994), Gu et al. (1994), and Kaiser & Zech (1997).

amorphous Al(OH) ₃	gibbsite	Maximum DOC sorption [mg OC m ⁻²]			
		γ -Al ₂ O ₃	ferrihydrite	hematite	goethite
1.1	0.1 - 0.2	1.1 - 2.5	0.5 - 0.6	0.2 - 0.4	0.3 - 2.2

Non-expandable layer silicate minerals contribute less to the sorption in soils (Jardine et al. 1989). Unclear is the role of expandable clay minerals, especially of montmorillonite. Some studies have shown this mineral, depending on the type of exchangeable cation, is able to sorb NaOH-extracted SOM (Kodama & Schnitzer 1969; Theng 1976). Also strong sorption of polysaccharides has been noted (Parfitt & Greenland 1970). In contrast, sorption of forest floor-derived DOM was found to be much lower than the sorption onto Al and Fe oxides (Kaiser, unpublished result).

Organic matter which is already sorbed to mineral surfaces reduces a sorbent's ability to sorb additional DOM (Jardine et al. 1989; Kaiser & Zech 1997). The fact that the DOM sorption reaches a sorption maximum typical for the respective sorbent suggests that only a limited number of binding sites is available for DOM at the surfaces of oxides and soils (Gu et al. 1994; Kaiser & Zech 1997). Increased surface loading leads to competition between different portions of DOM (Day et al. 1994; Kaiser & Zech 1997). The consequence is a fractionation of DOM during the sorption process. Components being low in molecular weight, N, acidic groups (carboxyl and hydroxyl groups) and aromatic structures remain dissolved while high-molecular-weight substances rich in N and acidic groups, and with a high aromaticity are preferentially sorbed (Davis & Gloor 1981; McKnight et al. 1992; Gu et al. 1995; Edwards et al. 1996; Kaiser et al. 1997). Those strongly sorbing acidic macromolecules mainly derive from oxidative degradation of lignin and adsorb onto XAD-8 adsorber resin (Jekel 1986; Kaiser et al. 1997); the weakly binding compounds consist mainly of polysaccharides and does not sorb onto XAD-8 (Kaiser & Zech 1998a). At high surface loadings, the strongly sorbing components completely out-compete the more weakly sorbing substances (Day et al. 1994; Edwards et al. 1996). Weakly binding molecules already bound to the sorbent are replaced by strongly sorbing ones (Kaiser & Zech 1997).

Binding mechanisms for OM on mineral phases can be divided into weak bondings and strong covalent bondings (Greenland 1971). Weak bondings comprise e.g. van der Waals interactions, water bridging, hydrophobic interactions, and electrostatic attraction between ionized functional organic groups and charged surface groups. Strong covalent bondings involve a ligand exchange between OH groups at the surface of the sorbent and functional groups of a sorbing organic molecule (Greenland 1971; Jardine et al. 1989). All the named mechanisms (and some others) are reasonable to contribute to sorption of DOM. The strong dependence of the DOM sorption on the pH value, the competition with inorganic anions such as phosphate and fluoride, and the release of OH⁻ during the sorption suggest that surface complexation of functional groups via ligand exchange is the single most important process in the sorption of OM onto mineral phases (e.g. David & Zech 1990; Gu et al. 1994; 1995; Edwards et al. 1996). Additional evidence for surface complexation of carboxyl and hydroxyl groups at the surface of Al and Fe oxides came from different types

of IR spectroscopic studies. They suggest strong binding of some DOM components resulting from the formation of bidentate complexes between two organic ligands in ortho position of an aromatic ring and a surface metal (Parfitt et al. 1977; Gu et al. 1994, 1995; Kaiser et al. 1997). As the sorbing DOM molecules are polyelectrolytic macromolecules, an additional force is the entropy change which favors the sorption of high-molecular-weight molecules (Lyklema 1985).

The formation of strong covalent bondings and multiple site attachment is the reason why the sorption of DOM onto soils and oxides is hardly reversible (Qualls & Haines 1992a; Gu et al. 1994). Desorption occurs at strongly alkaline pH values (Fig. 1) or/and when large amounts of competing anions are present in the solution. Under such conditions the weakly sorbing DOM constituents (mainly polysaccharides) completely desorb whereas the strongly sorbing compounds show an incomplete release (Fig. 2). The reversibility of the sorption of strongly binding OM decreases with increasing residence time of the sorbed molecule at the sorbent surface (Kaiser & Zech 1998b) or by drought (Greenland 1971). The nearly irreversible binding of OM compounds is assumed to be the cause for the huge accumulation of OM in soils and soil compartments rich in Al and Fe oxides (e.g. Blaser & Klemmedson 1987; Blaser et al. 1997). Sorption may therefore be one reason why the mineral soil contains the major part of OM and not the forest floor (Ziegler 1991).

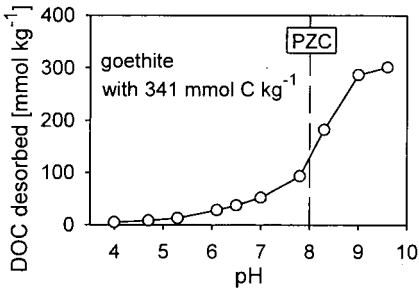


Fig. 1. Release of DOC freshly sorbed on goethite and the 3Bw horizon of an Oxyaquic Dystrochrept at varying pH values.

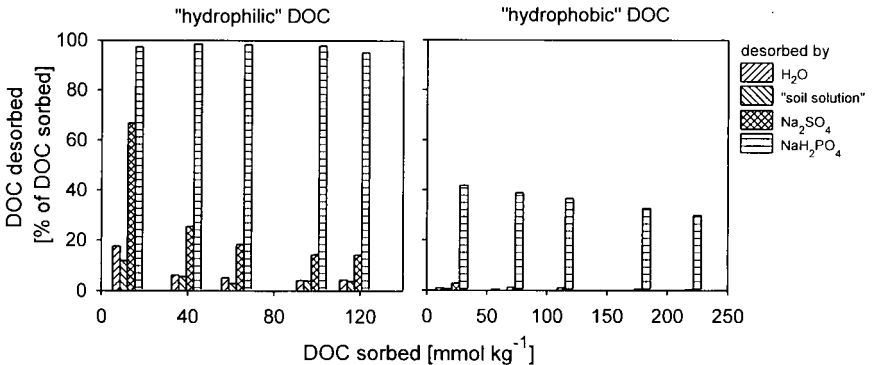


Fig. 2. Desorption of the "hydrophilic" and "hydrophobic" DOC fraction from goethite by different solutions. "Soil solution" indicates a DOC-free solution of similar inorganic composition as the DOC solutions used for the sorption.

Evidence for sorptive preservation of organic matter

A. Organic matter in whole soils

Relationship between SOC and surface area

In a recent study, Mayer (1994b) tried to expand his findings from marine sediments to terrestrial topsoils. After removal of low-density particulate OM ($d < 1.9$) the remaining OC concentration correlated with external SA (measured by N_2 adsorption/desorption) of most of the soils (Fig. 3). Exceptions were soils from arid environments or with aquatic moisture regimes. This result could be considered as a proof for sorption-related OM accumulation in soil.

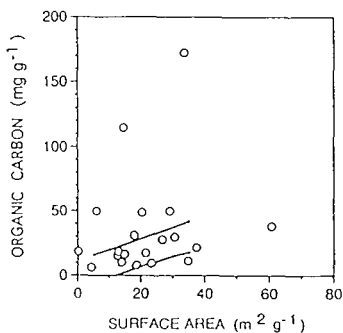


Fig. 3. Organic carbon (OC) concentration vs. surface area. Diagonal lines enclose the monolayer-equivalent (ME) zone (taken from Mayer 1994b).

Figure 4A shows the relationship between the OC concentration, corrected for the OC content of low-density OM ($d < 1.6$), and the surface area of topsoils and spodosol illuvial horizons from forest soils from Belgium, Germany, Sweden, and The Netherlands. In contrast to the results reported for topsoils (Mayer 1994b) and for marine sediments (Mayer 1994a; b; Keil et al. 1994b; Bergamaschi et al. 1997) there is only a weak correlation between OC concentration and SA. Many of the soils, both topsoils and illuvial horizons, are lying high above the ME range. Remarkable is the OC content of illuvial horizons of spodosols. They have OC/SA ratios between 2.1 and 88.3 $mg\ OC\ m^{-2}$. This may suggest that in soils sorptive control on the OM preservation does not exist. On the other hand, the OC concentrations in topsoils and illuvial spodosol horizons correlate well with indicators for Al and Fe oxides, e.g. dithionite-citrate-bicarbonate extractable Fe (Fig. 4B). It has to be questioned why OC is related to oxides but not to the SA.

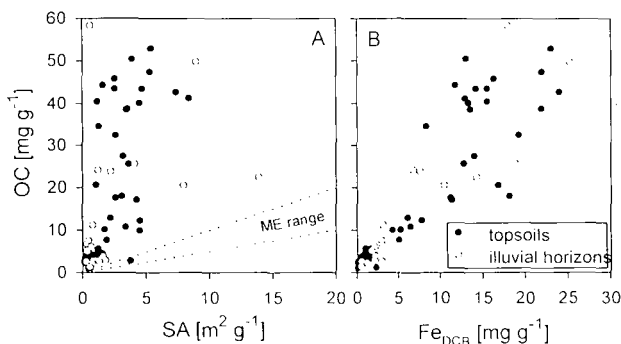


Fig. 4. Organic carbon (OC) concentration vs. surface area (SA) and dithionite-citrate-bicarbonate extractable Fe (Fe_{DCB}) for topsoils ($n = 41$) and spodosol illuvial horizons ($n = 18$) of forest soils.

Several investigations showed that OM interferes the SA measurement using N₂ adsorption/desorption. It appears from these studies that OM reduces the SA of soils and minerals (Chiou et al. 1990; Feller et al. 1992; Pennell et al. 1995). Coating of soil material with OM results in a significant decrease of the SA (Kaiser & Zech 1998a). Thus, sorbed organic matter seems to "mask" mineral surfaces. One possible explanation for the reduction of the soil external SA is the coverage of mineral surfaces with OM which has only a small surface area ($< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; Chiou et al. 1990). Another reason may be the formation of microaggregates of small mineral particles linked together by organic macromolecules. The interior of these microaggregates may be not accessible for N₂ (Süsser & Schwertmann 1983). The "masking" of mineral surfaces by sorbed OM may be the reason for the non-comformity of the OC-SA relationship.

Mayer (1994a; b) found no increase of SA of soils and marine sediments after removal of OM. This contrasts the soil-related studies given above. One possible reason for the different findings on the influence of OM on the surface may be the different treatment of the samples prior to the SA measurement. In the studies of Chiou et al. (1990), Feller et al. (1992), Pennell et al. (1995), and Kaiser & Zech (1998a) the samples were dried under slow fluxes of N₂ and at low temperature (50-60°C). The same procedure was used to obtain the SA values given in Fig. 4A. Mayer (1994a; b), Keil et al. (1994b), and Bergamaschi et al. (1997) used much higher drying temperatures (150-350°C). This may have resulted in a loss and alteration of OM (Miltner & Zech, 1997) and mineral transformation. The results therefore may be not directly comparable.

¹³C-NMR spectra of SOM and DOM

Figure 5 shows the liquid-state ¹³C-NMR spectra of the acidic XAD-8-adsorbable fraction of forest floor-derived DOM and the acidic XAD-8-adsorbable fraction of the OM extracted with 0.5 M NaOH from the Bh_s horizon of a spodosol. The XAD-8-adsorbable acidic DOM fraction represents those DOM components which are strongly sorbed by soils and oxides (see above). The extractability of OC present in the Bh_s horizon by NaOH was $< 45\%$. This value compares well with the proportion of acidic XAD-8-adsorbable DOM that was extractable by NaOH 5 days after being sorbed onto goethite.

The two spectra are obviously very similar. This result indicates that the SOM in the Bh_s horizon is closely related to the sorption of DOM. The major differences between the two spectra are higher abundances of O-alkyl C, especially of O-CH₃, and lower abundances of aromatic and olefinic C in the DOM spectrum compared to the spectrum of the extracted SOM. The abundances of alkyl and carboxyl C in both spectra are similar. The higher content of aromatic structures in the SOM may result from preferential sorption of aromatic DOM compounds (McKnight et al. 1992; Kaiser et al. 1997); the reduced content of O-alkyl C is possibly due to degradation of carbohydrates after sorption.

B. Organic matter in particle-size separates

As shown above, the sorption of DOM in soils mainly relates to clay-sized particles. The fact that the clay-size fraction of soils shows the highest enrichment of OM (e.g. Guggenberger et al. 1994b) corresponds well with the hypothesis of DOM sorption as a mechanism which contributes to the preservation of OM in soils (Hedges & Oades 1997). It seems therefore reasonable to compare the chemical composition of DOM and OM in clay-size separates. Table 2 summarizes the lignin and carbohydrate signature and the C/N ratios of total DOM, acidic XAD-8-adsorbable DOM, and OM of the clay fraction from the A horizon of an inceptisol. It is interesting to note that the carbohydrate and lignin signatures of DOM and clay-fraction SOM are very similar suggesting that DOM may be a source of SOM in the clay fraction.

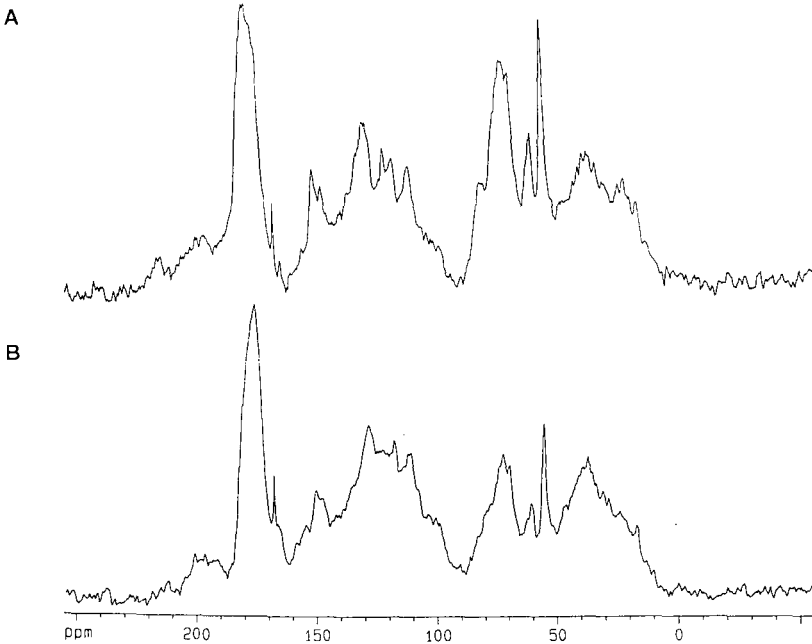


Fig. 5. Liquid-state ^{13}C -NMR spectra of the XAD-8-adsorbable acidic DOM fraction (A) and XAD-8-adsorbable OM extracted by 0.5 M NaOH from the Bhs horizon of a spodosol (B).

Table 2. Lignin and carbohydrate signature of total DOM, XAD-8-adsorbable acidic DOM, and OM of the clay fraction of an A horizon of an inceptisol. The yield of lignin-derived CuO oxidation products is expressed as the sum of vanillyl (= V), syringyl (= S) and cinnamyl (= C) units (V+S+C). The degree of lignin oxidation is given by the acid-to-aldehyde ratio of vanillyl units ((ac/al)_v). The carbohydrate content was calculated as the sum of monosaccharides released by TFA hydrolysis. Information about the origin of the carbohydrates is given by ratios of mannose plus galactose to arabinose plus xylose ((man+gal)/(ara+xy)) and rhamnose plus fucose to arabinose plus xylose ((rha+fuc)/(ara+xy)). Data are taken from Guggenberger & Zech. (1993) and Guggenberger et al. (1994a; b).

	clay SOM	total DOM	hydrophobic acidic DOM
lignin			
V+S+C [mg g ⁻¹ C]	14.9	9.2	8.4
(ac/al) _v	1.0	1.2	1.0
carbohydrates			
yield [mg C g ⁻¹ C]	173	170	-
(man+gal)/(ara+xy)	1.6	1.7	1.6
(rha+fuc)/(ara+xy)	0.8	1.0	0.7

C. Biodegradability of dissolved and desorbed organic matter

Incubation studies with DOM in seepage waters of forest soils showed that only a small part of the DOM is available for microbial biomass and thus degraded (Qualls & Haines 1992b; Boissier & Fontvielle 1993). Similar results have been found for water-extractable OM (Nelson et al. 1994; Jandl & Sollins 1997). The biodegradation of DOM is restricted to "hydrophilic" compounds (Qualls & Haines 1992a; Jandl & Sollins 1997). This is in accordance with the chemical characteristics of the "hydrophilic" fraction which consists of

carbohydrates mainly. The strongly sorbing "hydrophobic" DOM deriving from the lignin decay seems to be inherently refractory.

In contrast to soil solution DOM and water-extractable OM, OM extracted from a soil with a phosphate solution is much more easily biodegradable (Fig. 6). At a first view, this finding seems to be in opposition to the fact that strong sorbing DOM components are inherently refractory. As shown in Fig. 2, phosphate desorbs preferentially the weakly sorbing "hydrophilic" DOM from the surfaces of oxides. Only little of the strongly sorbing "hydrophilic" DOM was released by phosphate. This means that the phosphate extract of soils is enriched in "hydrophilic" DOM whereas the DOM in forest soil solutions, at least of the topsoils, is dominated by "hydrophobic" substances (Guggenberger & Zech 1993). The enrichment with inherently labile substances results in a higher bioavailability of OM in the phosphate extract compared to DOM in soil solutions. The high biodegradability of desorbed OM suggests a stabilization of labile "hydrophilic" compounds by sorption.

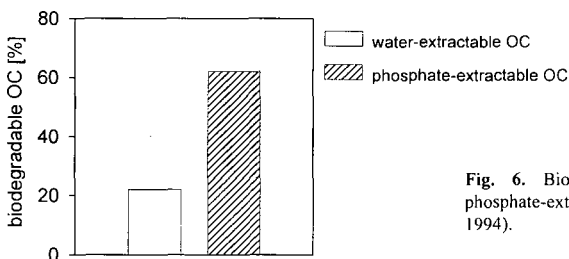


Fig. 6. Biodegradability of water- and phosphate-extractable OC (after Nelson et al. 1994).

Incubation studies with organic matter (e.g. cellulose, lignin, beech litter) in presence of Al and Fe oxides and soil material rich in allophanes confirm this suggestion as they showed strongly reduced OM decomposition (Martin & Haider 1986; Miltner & Zech 1998).

In summary, there is evidence for a sorptive preservation of OM not only in marine sediments but also in terrestrial soils. This process leads to a stabilization of labile "hydrophilic" substances but due to the strong binding and inherent recalcitrance it may be more pronounced for the "hydrophobic" OM.

Possible mechanisms of sorptive preservation of organic matter

A. Sorptive preservation of organic matter

Complexation of reactive functional groups

As shown above, sorption of DOM to oxides and soils seems to be due to close association of OM molecules to mineral surfaces by formation of strong chemisorptive bonds via complexation of functional groups. Additionally, during the sorption of polyelectrolytic macromolecules, such as DOM, numerous ligands are involved in bonds to the sorbing surface giving the molecules conformations different from those in solution (Lyklema 1985; Podoll et al. 1987). Complexation of reactive groups and changed conformation may hinder substrate-enzyme association sterically and thus may prevent the degradation of sorbed OM (Hegdes & Keil 1995). This hypothesis seems quite reasonable but is not proven up to now.

Incorporation of organic matter in mesopores

The determination of the SA of marine sediments indicated that most of the SA is associated with (meso) pores of < 10 nm width (Mayer 1994a; b). Mayer (1994a; b) assumed that the sorptive stabilization of OM in marine sediments as suggested by the constant relationship between OC concentration and the SA could

result from incorporation into those mesopores. Microbes and active hydrolytic exoenzymes which require intimate contact to their substrate may be excluded from those pores by simple size exclusion. Therefore it seems reasonable that OM within mesopores is protected against further biodegradation.

The major sorbents of DOM in soils, the high-surface Al and Fe oxides, are very small particles which may not carry mesopores. For example, the particle size of Fe oxides in soils is between a few nm and about 100 nm (Schwertmann & Taylor 1992). Preservation of OM by sorption in mesopores therefore requires the aggregation of primary oxide particles to somewhat bigger conglomerates or clusters (see Guggenberger et al., this issue).

The mesopore hypothesis provides another interesting and reasonable mechanism for sorptive stabilization of OM in soils and sediments. It suffers from the same disadvantage as the complexation hypothesis - it is not proven up to now and therefore remains speculative.

Metal toxicity

The strong sorption of DOM in soils is mainly due to Al and Fe oxides. In acid soils, the proton-induced dissolution of these sorbents releases metal ions into the soil solution. These metal ions, especially Al^{3+} , are considered to cause toxic effects to roots and microorganisms (Foy 1992). An inhibitory effect of metal ions to microbes may be a possible reason for the preservation of sorbed OM. The problem with this hypothesis is that it is still in debate if Al is really toxic, and, if yes, under which conditions.

B. Preferential sorption of recalcitrant substances

The sorption process of DOM leads to fractionation of compounds according to sorption intensity. The "hydrophobic" DOM sorbs strongly whereas the "hydrophilic" fraction sorbs weakly and is discriminated. Beside the weaker binding, the "hydrophilic" fractions consists of structures being more labile to biodegradation. The strongly sorbing "hydrophobic" DOM reveals a greater recalcitrance. As the intensity of sorption required for preservation seems to be inversely proportional to the rate at which DOM is decomposed (Henrichs 1995) sorptive preservation of "hydrophobic" DOM is much more likely than of "hydrophilic" DOM.

Though this hypothesis seems to be plausible, some findings about the nature of OM in the clay fractions cast doubt on it. Guggenberger et al. (1995) showed that, according to liquid-state ^{13}C -NMR spectroscopy of alkaline soil extracts and solid-state CPMAS ^{13}C -NMR spectroscopy of the whole soil material, the clay fraction which contains most of the oxides is enriched in aliphatic and not in aromatic structures. Sorption of DOM to soils and oxides results in a preferential binding of aromatic structures of the "hydrophobic" DOM fraction and a discrimination of aliphatic structures (McKnight et al. 1992; Kaiser et al. 1997). Thus, if there would be a sorptive preservation of OM this should result in an accumulation of aromatic structures. But the reverse is true.

Possible reasons for this discrepancy may be (i) the incomplete extraction by NaOH of OM from the clay fraction ($\leq 35\%$), (ii) preferential desorption of compounds with low aromaticity (Kaiser & Zech 1998b); (iii) limited quantitative reliability of CPMAS ^{13}C -NMR spectroscopy (Ernst et al. 1990, Amelung et al. 1997), and (iv) microbial decay of sorbed lignin degradation products and subsequent relative accumulation of microbial debris (Amelung 1997).

C. Surface-induced formation of refractory structures - condensation

Another hypothesis for the sorptive preservation of OM is the surface-induced formation of refractory macromolecules by condensation (Hedges 1988; Collins et al. 1995). It follows one of traditional concepts in organic geochemistry of soils and sediments and assumes polymerization and condensation of biomass degradation products as a pathway of the formation of refractory organic matter. The concept of surface-

induced condensation helps to overcome some shortages of the classical condensation theory. Sorption concentrates organic molecules on the surface of minerals and thus makes the connections between molecules more probable. Sorbed molecules have a reduced entropy, and therefore the activation energy for a condensation reaction is lower. In addition, the mineral surface make act as catalyst (Wang et al. 1986).

For soils such a mechanism for preservation of OM is less likely than for marine sediments as it needs diagenetic conditions and time (> 1000 years) (Collins et al. 1995).

Conclusions

The strong sorption of DOM in soils is hardly reversible. Therefore sorption of DOM contributes at least in some soil compartments such as illuvial horizons to the accumulation of OM in soils. Some similarities between DOM and SOM and the fact that desorbed OM is decomposed at high rates suggests that sorption leads to a stabilization of OM in soils. Sorption of DOM therefore may be a process rendering OM refractory against further biodegradation. What remains unclear are the mechanisms of preservation of OM and the fate and potential transformations of the sorbed OM.

Research Imperatives

- While the relationship between the OC concentration and SA of marine sediments is well established, in soils a direct correlation between both parameters is sometimes missing. The reasons for this discrepancy is not clear. Comprehensive studies on a bigger number of soils from different climatic regions are needed. As a must, further studies on SA of soils and sediments should use similar methodes of determination and similar, mild pretreatments of sample materials.
- Most of the mechanisms assumed to be responsible for sorptive preservation of OM in soils and sediments are unproven. Very promising may be to test the "complexation" and the "mesopore" hypothesis. This may be done by incubation experiments with OM sorbed to Al and Fe oxide clusters and surfaces and thereafter mapping of the remaining OM by combination of microscopic and spectroscopic methods. These studies should be compared with investigations on whole soils and particle-size fractions.
- DOM rich in aromatic structures preferentially sorbs on soils and oxides. The soil clay fraction, despite the fact that its carbohydrate and lignin signatures resembles those of DOM, is not enriched in aromatic but in aliphatic structures. More detailed investigations on the relationship between sorption and subsequent biodegradation of OM sorbed to mineral surfaces may again be helpful to clarify this discrepancy. In addition, it would be very useful to find independent methods other than ¹³C-NMR spectroscopy for the determination of aromatic structures and thus the investigation of the fate of lignin degradation products after sorption.

Overall, verification of sorptive preservation of OM in soils and its mechanisms needs more of surface-related studies on SOM using microscopic, spectroscopic, and combinatory approaches. These studies should be completed and linked with incubation experiments on sorbed OM. A big goal may also be the development of chemical methods to determine and quantify aliphatic and aromatic structures in soil.

Acknowledgment

The authors like to thank the DFG-funded ROSIG research program for financial support and Ludwig Haumaier for critical comments on the manuscript.

References

- Amelung W. 1997. Zum Klimaeinfluß auf die organische Substanz nordamerikanischer Prärieböden. *Bayreuther Bodenkd. Ber.* 53:1-140.
- Amelung W. & Zech W. 1996. Organic species in ped surface and core fractions along a climosequence in the prairie, North America. *Geoderma* 74:193-206.
- Amelung W., Flach K.W. & Zech W. 1997. Climatic effects on soil organic matter composition in the Great Plains. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:115-123.
- Barrón V. & Torrent J. 1996. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 177:407-410.
- Bergamaschi B.A., Tsamakis E., Keil R.G., Eglinton T.I., Montlucon D.B. & Hedges J.I. 1997. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61:1247-1260.
- Bisaria V.S. & Ghose T.K. 1981. Biodegradation of cellulosic materials: substrates, microbes, enzymes and products. *Enzyme Microbiol. Technol.* 3:90-104.
- Blaser P. & Klemmedson J.O. 1987. Die Bedeutung von hohem Aluminiumgehalten für die Humusanreicherung in sauren Waldböden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 150: 334-341.
- Blaser P., Kernebeck L., Tebbens L., van Breemen N. & Luster J. 1997. Cryptopedic soils in Switzerland. *Eur. J. Soil Sci.* 48:411-423.
- Boissier J.M. & Fontvielle D. 1993. Biodegradable dissolved organic carbon in seepage waters from two forest soils. *Soil Biol. Biochem.* 25:1257-1261.
- Chiou C.T., Lee J.-F. & Boyd S.A. 1990. The surface area of soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 24:1164-1166.
- Collins M.J., Bishop A.N. & Farrimond P. 1995. Sorption by mineral surfaces: Rebirth of the classical condensation pathway of kerogen formation? *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:2387-2391.
- Crawford R.L. & Crawford D.L. 1984. Recent advances in studies of the mechanisms of microbial degradations of lignins. *Enzyme Microbiol. Technol.* 6:434-442.
- Cronan C.S. & Aiken G.R. 1985. Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49:1697-1705.
- David M.B. & Zech W. 1990. Adsorption of dissolved organic carbon and sulfate by acid forest soils in the Fichtelgebirge. *FRG. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 153:379-384.
- Davis J.A. & Gloor R. 1981. Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide. Effect of molecular weight. *Environ. Sci. Technol.* 15:1223-1229.
- Day G. McD., Hart B.T., McKelvie I.D. & Beckett R. 1994. Adsorption of natural organic matter onto goethite. *Colloids Surfaces A* 89:1-13.
- Dosskey M.G. & Bertsch P.M. 1997. Transport of dissolved organic matter through a sandy forest soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:920-927.
- Edwards M., Bejamin M.M. & Ryan J.N. 1996. Role of organic acidity in sorption of natural organic matter (NOM) to oxide surfaces. *Colloids Surfaces A* 107:297-307.
- Ernst R., Bodenhausen G. & Wokaun A. 1990. Principles of nuclear magnetic resonance spectroscopy in one and two dimensions. Oxford.
- Feller C., Schouller E., Thomas F., Rouiller J. & Herbillon A.J. 1992. N₂-BET specific surface areas and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. *Soil Sci.* 153:293-299.
- Foy C.D. 1992. Soil chemical factors limiting plant root growth. *Adv. Soil Sci.* 19:97-149.
- Greenland D.J. 1971. Interactions between humic and fulvic acids and clays. *Soil Sci.* 111:34-41.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. & McCarthy J.F. 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* 28:38-46.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. & McCarthy J.F. 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:219-229.
- Guggenberger G. & Zech W. 1993. Dissolved organic carbon control in acid forest soils of the Fichtelgebirge (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analyses. *Geoderma* 59:109-129.
- Guggenberger G. & Zech W. 1994. Composition and dynamics of dissolved carbohydrates and lignin-degradation products in two coniferous forests, N.E. Bavaria, Germany. *Soil Biol. Biochem.* 26:19-27.
- Guggenberger G., Christensen B.T. & Zech W. 1994a. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature. *Eur. J. Soil Sci.* 45:449-458.

- Guggenberger G., Zech W. & Schulten H.-R. 1994b. Formation and mobilization pathways of dissolved organic matter: evidence from chemical structural studies of organic matter fractions in acid forest floor solutions. *Org. Geochem.* 21:51-66
- Guggenberger G., Zech W., Haumaier L. & Christensen B.T. 1995. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: II. CPMAS and solution ¹³C NMR analysis. *Eur. J. Soil Sci.* 46. 147-158.
- Haider K., Kern H.W. & Ernst L. 1985. Intermediate steps of microbial lignin degradation as elucidated by ¹³C NMR spectroscopy of specifically ¹³C-enriched DHP-lignin. *Holzforschung* 39:23-32.
- Hedges J.I. 1988. Polymerization of humic substances in natural environments. *In* Frimmel F.H. & Christmann R.F. (Eds.): *Humic substances and their role in the environment*. New York, 45-58.
- Hedges J.I. & Keil R.G. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chem.* 49:81-115.
- Hedges J.I. & Oades J.M. 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org. Geochem.* 27:319-361.
- Henrichs S.M. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis - a comment. *Marine Chem.* 49:127-136.
- Jandl R. & Sollins P. 1997. Water-extractable soil carbon in relation to the belowground carbon cycle. *Biol. Fert. Soils* 25:196-201.
- Jardine P.M., Weber N.L. & McCarthy J.F. 1989. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:1378-1385.
- Jekel M.R. 1986. Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process. *Water Res.* 20:1535-1542.
- Kaiser K. & Zech W. 1997. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:64-69.
- Kaiser K. & Zech W. 1998a. Structure dependent sorption of dissolved organic matter on soils and related minerals. *IHSS-8* (in press).
- Kaiser K. & Zech W. 1998b. Release of natural organic matter sorbed to oxides and soils. submitted to *Soil Sci. Soc. Am. J.*
- Kaiser K., Guggenberger G. & Zech W. 1996. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma* 74:281-304.
- Kaiser K., Guggenberger G., Haumaier L. & Zech W. 1997. Dissolved organic matter sorption on subsoils and soil minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT-spectroscopy. *Eur. J. Soil Sci.* 48:310-310.
- Keil R.G., Montlucon D.B., Prahli F.R. & Hedges J.I. 1994a. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370:549-552.
- Keil R.G., Tsamakidis E., Fuh B., Giddings G. & Hedges J.I. 1994b. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58:879-893.
- Kirk 1984. Degradation of lignin. *In* Gison D.T. (Ed.): *Microbial degradation of organic compounds*. New York, 399-437.
- Kodama H. & Schnitzer M. 1969. Evidence for interlamellar adsorption of organic matter by clay in a podzol soil. *Can. J. Soil Sci.* 51:509-512.
- Lyklema J. 1985. How polymers adsorb and affect colloid stability, flocculation, sedimentation, and consolidation. *In* Moudgil B.M. & Somasundaran P. (Eds.): *Flocculation, sedimentation and consolidation*. Proceedings of the Engineering Foundation Conference, Sea Island, Georgia. United Engineering Trustees, Inc., 3-21.
- Martin J.P. & Haider K. 1986. Influence of mineral colloids on turnover rates of soil organic carbon. *In* Huang P.M & Schnitzer M. (Eds.): *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. SSSA Special Publication 17, Madison, 283-304.
- Mayer L.M. 1994a. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chem. Geol.* 114:347-363.
- Mayer L.M. 1994b. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58:1271-1284.
- McDowell W.H. & Wood T. 1984. Podzolization: soil processes control dissolved organic carbon concentrations in stream water. *Soil Sci.* 137:23-32.
- McDowell W.H. & Likens G.E. 1988. Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook valley. *Ecol. Monogr.* 58:177-195.
- McKnight D.M., Bencala K.E., Zellweger G.W., Aiken G.R., Feder G.L. & Thorn K.A. 1992. Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 26:1388-1396.
- McLaughlin J.W., Lewin J.C., Reed D.D., Trettin C.C., Jurgensen M.F. & Gale M.R. 1994. Soil factors related to dissolved organic carbon concentrations in a black spruce swamp, Michigan. *Soil Sci.* 158:454-464.

- Miltner A. & Zech W. 1998. Effects of minerals on the transformation of organic matter during simulated fire-induced pyrolysis. *Org. Geochem.* 26:175-182.
- Miltner A. & Zech W. 1998. Oxides change the degradation kinetics of C pools in litter material. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 161: 93-94.
- Moore T.R., de Souza W. & Koprivnjak J.-F. 1992. Controls on the sorption of dissolved organic carbon by soils. *Soil Sci.* 154:120-129.
- Nelson P.N., Baldock J.A. & Oades J.M. 1993. Concentration and composition of dissolved organic carbon in streams in relation to catchment properties. *Biogeochemistry* 19:27-50.
- Nelson P.N., Dector M.-C. & Soulsa G. 1994. Availability of organic carbon in soluble and particle-size fractions from a soil profile. *Soil Biol. Biochem.* 26:1549-1555.
- Parfitt R.L. & Greenland D.J. 1970. Adsorption of polysaccharides by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34:862-866.
- Parfitt R.L., Fraser A.R. & Farmer V.C. 1977. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.* 28:289-296.
- Pennell K.D., Boyd S.A. & Abriola L.M. 1995. Surface area of soil organic matter reexamined. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:1012-1018.
- Podoll R.T., Irwin K.C. & Brendinger S. 1987. Sorption of water-soluble oligomers on sediments. *Environ. Sci. Technol.* 21:562-568.
- Qualls R. & Haines B.L. 1992a. Measuring adsorption isotherms using continuous, unsaturated flow through intact soil cores. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:456-460.
- Qualls R. & Haines B.L. 1992b. Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:578-586.
- Schwertmann U. & Taylor R.M. 1989. Iron oxides. // Dixon J.B. & Weed S.B. (Eds.): *Minerals in soil environments* (2nd edition). SSSA Book Series 1, 379-438.
- Süsser P. & Schwertmann U. 1983. Iron oxide mineralogy of ochreous deposits in drain pipes and ditches. *Z. Kulturtech. Flurberein.* 24:389-395.
- Theng B.K.G. 1976. Interactions between montmorillonite and fulvic acid. *Geoderma* 15:243-251.
- Tipping E. 1981. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45:191-199.
- Wang T.S.C., Huang P.M., Chou, C.-H. & Chen J.-H. 1986. The role of soil minerals in the abiotic polymerization of phenolic compounds and formation of humic substances. // Huang P.M. & Schnitzer M. (Eds.): *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. SSSA Spec. Pub. 17, Madison, 251-281.
- Ziegler F. 1991. Die Bedeutung des organischen Kohlenstoffs im Unterboden. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 3:276-277.
- Zsolnay A. 1996. Dissolved humus in soil waters. // Piccolo, A. (Ed.): *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 171-223.

Dynamics of DOC and DON in forest soils

von

MICHALZIK, B., KÜSEL, K., SOLINGER, St., MATZNER, E.

Abstract

DOC (dissolved organic carbon) is defined operationally as $< 0.45 \mu\text{m}$ filtrates. It consists of a continuum of organic substances ranging from defined small organic molecules to highly polymeric and amorphous humic substances. The importance of DOC for nutrient translocation, proton buffering and soil genesis is beyond question. Several studies have recently focused on the quantification of DOC fluxes and budgets under field conditions.

This review will concentrate on two major questions:

1) What is the relevance of DOC as C input into the mineral soil and as a source for Refractory Soil Organic Matter (RSOM)?

In temperate forest ecosystems, the annual fluxes of DOC from the forest floor into the mineral soil vary from 120-500 kg C ha⁻¹yr⁻¹. Since decomposition rates of DOC were found to be very low, DOC seems to be largely composed of refractory substances. Thus, DOC inputs from the forest floor might be an important source of RSOM in forest mineral soils.

2) What are the regulating factors for the DOC/DON dynamics in various ecosystems?

The DOC and DON (dissolved organic nitrogen) concentrations and fluxes in throughfall and forest floor solutions were found highly variable in time and space depending on field and soil conditions. Only a few studies combined field observations, laboratory experiments and structural characterization to identify processes and factors influencing DOC/DON release and consumption in forest ecosystems. A comparison of field and laboratory data often reveals contradicting results with respect to controlling factors. Whereas findings from laboratory studies indicate a higher DOC release with increasing pH, decreasing conductivity or increasing temperature, this was not easily confirmed under field conditions.

The importance of regulating factors may change depending on the time and space scale considered. Furthermore the quality of DOC (e.g. contribution of low molecular weight organic acids to DOC) changes with temporal resolution of the measurements.

Future research should address the regulation of the long term release of DOM from forest floors for a better understanding of DOM contribution to RSOM formation. This should include different environmental conditions and litter qualities as well as physico-chemical controls vs. biological processes.

Beate Michalzik, Kirsten Küsel¹, Stephan Solinger, Egbert Matzner
Department of Soil Ecology, BITÖK, University of Bayreuth

¹ Department of Ecological Microbiology, BITÖK, University of Bayreuth

Content

I. Introduction

II. Relevance of DOM fluxes as a source for Refractory Soil Organic Matter (RSOM)

III. Factors controlling DOM release from forest floor

IV. Conclusions

V. Future research

I. Introduction

Comparison of DOM and SOM properties

To assess the importance of soil organic matter interacting with the nutrient cycling in forest ecosystems, a chemical and structural characterization of dissolved and solid organic matter is necessary. Mainly two important techniques are frequently used to classify the huge diversity of chemical compounds containing defined small organic molecules to highly polymeric and amorphous humic substances. The first one is a fractionation by sorption chromatography, a procedure mainly developed by Leenheer and Huffman (1976). On the basis of surface properties at various pHs, DOM is separated into hydrophobic and hydrophilic acids, neutrals and bases. As a disadvantage the method is limited on solution phase. Chemical examinations of these fractions reveal that DOM consists only to a small percentage of identifiable compounds like low molecular organic acids or free amino acids. For the most part DOM remains undefined and is described classically as humic substances mainly divided into humic and fulvic acids.

The second technique is the Nuclear Magnetic Resonance (NMR-) Spectroscopy, which is frequently used for the characterization of carbon and its chemical compound classes. This tool (and especially the solid state CP/MAS¹³C-NMR-spectroscopy) offers the possibility to describe the chemical composition of soil solid and solution C in a direct, nondestructive manner (Kögel-Knabner 1997).

The combination of these two techniques the separation of DOM into hydrophobic and hydrophilic fractions and their structural-chemical characterization by NMR-spectroscopy compared with NMR analysis from solid matter is a powerful tool for a more entire understanding of carbon cycling between solution and solid matter.

However, the similarity between soil solid and solution organic C is discussed controversially:

“Preliminary results based on ¹³C-NMR analysis of solid phase organic C in spodic horizons and forest floor DOC fractions suggest the C accumulated or adsorbed by mineral horizons is similar in character as the leachate DOC “(Vance and David, unpublished data, in “ Carbon forms and functions in forest soils“, 1995).

Dai, David and Vance (1996) found that alkyl, carbohydrate, aromatic and carboxyl C were the primary constituents for organic and mineral soil, DOC and DOC fractions.

Other authors (Raastad and Ogner 1996) emphasize the discrepancy of DOM and SOM composition suggesting that the main differences between DOM and SOM as revealed by ¹³C-NMR analysis are the higher proportion of carboxylic acids and the lower proportion of O-alkyl C in DOM. Additionally they found spatial differences showing that the carbon distribution of SOM in B horizons is more similar to DOM in soil solution than to SOM in the organic layer. The closer relationship between DOM and SOM in mineral soil might be due to pedogenetic processes.

Besides different interpretations of the ^{13}C -NMR analysis results, a lot of similarities concerning the chemical composition of DOM and SOM are apparent. Degradation studies of DOM revealed, that the mayor part of DOM has to be considered as refractory organic substances (Qualls and Haines 1992, Dai et al. 1996), of which the DOM input into the mineral soil mainly consists.

As a consequence the DOM input from the forest floor into the mineral soil is a potential, direct source for the formation of RSOM.

II. Relevance of DOM fluxes as a source for Refractory Soil Organic Matter (RSOM)

Figure 1 gives an simplified overview of main processes leading to the production of mobile organic matter and RSOM formation.. Besides soil input by root exudates and root litter which can provide high fluxes of organic C and N (Persson 1983; Smith 1976), the annual above ground litter input also represents an input of organic C and N into the forest floor (McDowell and Likens 1988; Qualls et al. 1991). Additionally DOM enters the forest floor by throughfall. In the Litter layer, containing relative high amounts of easy degradable organic matter (Qualls and Haines 1992), decomposition and mineralization processes, root uptake and direct formation of SOM occur. In deeper layers of the forest floor processes of leaching and microbial activity lead to the formation of refractory mobile organic matter (Dai et al. 1996). The mobile organic fraction consists of dissolved and particulate organic matter (DOM and POM), which is mainly translocated downwards with water flux. Entering the mineral soil, sorption processes rather than decomposition are more likely responsible for a reduction of DOM concentrations in the subsoil (Kaiser and Zech 1997, Qualls and Haines 1992). The sorption of DOM on mineral surfaces might be one process leading to the formation and protection of RSOM.

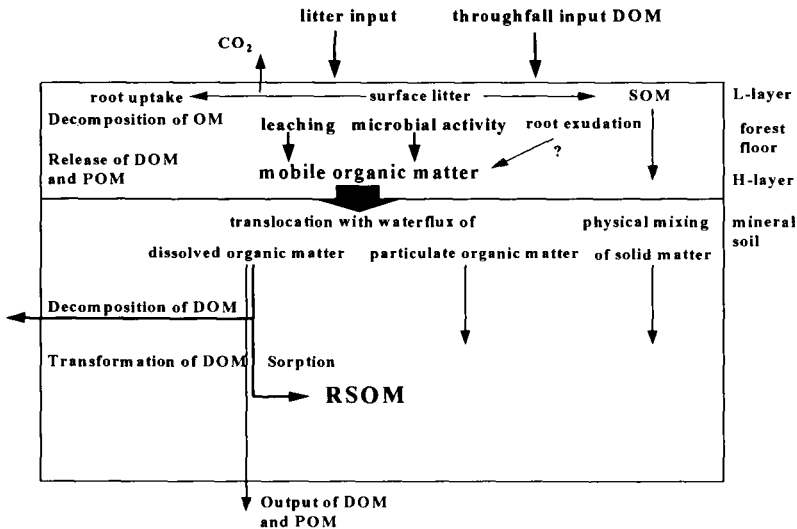


Figure 1 Simplified diagram of processes leading to the production of mobile organic matter in the forest floor and the formation of RSOM in the mineral soil.

forest type	element	1. above ground	2. throughfall	3. mineral soil	4. net release from	reference
		litter input	input	input	forest floor DOC/ DON	
		C _{org} /N _{org}	DOC/ DON	DOC/ DON		
----- kg · ha ⁻¹ · year ⁻¹ -----						
hardwood	C	1700	47	263 (15%)	216 (13%)	McDowell & Likens 1988
hardwood	C	2200	120.0	410 (18%)	290 (13%)	Qualls et al. 1991
	N	36	3.8	11 (28%)	7 (17%)	
hardwood	C	2600	32.0	306.0 (12%)	274 (10%)	Solinger (preliminary results) 1997
	N	51	3.1	13.1 (26%)	10 (20%)	
coniferous	C	1100	70	146 (13%)	76 (7%)	Guggenberger 1992
	C	910	93	169 (18%)	76 (8%)	
	C	1300	128	335 (25%)	207 (15%)	
coniferous	C	1400	50	504 (36%)	454 (32%)	Clarke & Mulder (preliminary results) 1997
	N	-	4	24	20	
coniferous	C	1900	92.0	120.0 (6%)	28.0 (2%)	Michalzik (unpublished) 1996
	N	45	3.2	5.4 (12%)	2.1 (5%)	

DOC and DON input into the mineral soil

Table 1 presents data from various ecosystems on annual DOC and DON fluxes into the forest floor and mineral soil under field conditions.

The mineral soil input of DOC and DON varies from 6 to 36 % for DOC and from 12 to 28 % for DON in relation to the above ground litter input. Calculations of net fluxes (net formation of DOM within the forest floor) into the mineral soil reveal lower proportions from 2 to 32 % for DOC and 5 to 20 % for DON, respectively. These data emphasize the role of DOC for the C flux into the mineral soil especially when considering long periods of time.

Decomposition of DOM

Qualls and Haines (1992) found very slow rate of DOM decomposition especially in deeper layers of the forest floor (H layer) and in the A horizon. In soil solutions of these compartments 80 to 90 % of the DOC remain in solution after a 140-days incubation at 24°C. From a field study Qualls et al. (1991) attributed the forest floor to be the mayor source for DOM in forest ecosystems. Table 1 presenting forest floor net releases of DOM in various forest ecosystems confirms this result.

Slow composition rates of DOM in combination with remarkable annual mineral soil inputs of DOM qualify DOM as a direct source for the formation of RSOM.

III. Factors controlling DOM release from forest floor

To describe DOM mobilization from the forest floor the factors controlling DOM release are of great interest. From laboratory experiments and model concepts hypotheses on the co-effects of factors like pH, solution chemistry, temperature, litter quality, soil moisture and water flux on organic matter concentrations have been derived.

Under laboratory conditions these hypotheses are tested and accepted. The question is whether these relations maintain under field conditions. The following points contrast observations from laboratory studies and field studies:

Temperature effects on DOM release

Incubation studies carried out by Christ and David (1996) and Göttsche et al. (1996) showed a strong temperature dependence of DOC release into solution. Especially at high temperatures (23°C and 28°C) the effect on the DOC release became apparent. At lower temperatures (3-15°C) the differences in DOC mobilization were shown to be less distinct. Unpublished data of column experiments incubating H-layer material of a spruce forest site at 5, 10 and 15°C revealed no statistically significant temperature dependence for DOC but for DON release (Michalzik, unpublished).

Results from field studies of a spruce forest ecosystem of the Waldstein area (Northeast Bavaria, Manderscheid and Göttlein 1995) and a beech site (Steigerwald, Lischeid and Gerstberger 1997) are presented

in the next figures 2 to 6 b. On both sites the litter layer solutions were collected by suction plates on a 14-days sampling period. For the correlations the mean concentrations, fluxes, temperature of the forest floor, percolate pH and water fluxes over 14 days were used.

Contrasting experimental findings only slight correlations were found for the relation between DON/DOC concentrations and forest floor temperatures ($n=24$, for DON, $r^2=0.20^*$ and for DOC, $r^2=0.13^*$) (Fig.2 and 3).

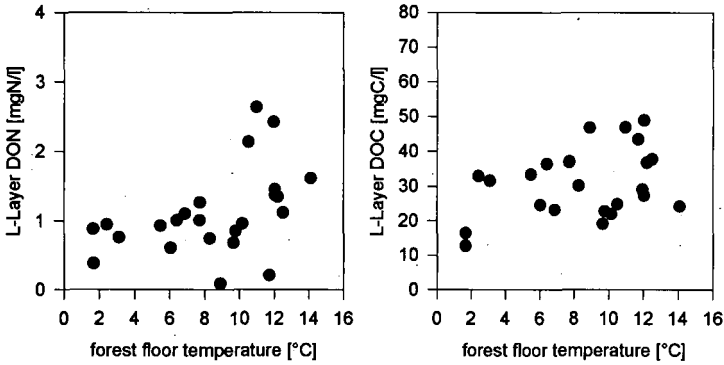


Fig. 2 DOC and DON concentrations [mg/l] versus forest floor temperatures, (average over 14 days), Litter layer, coniferous forest

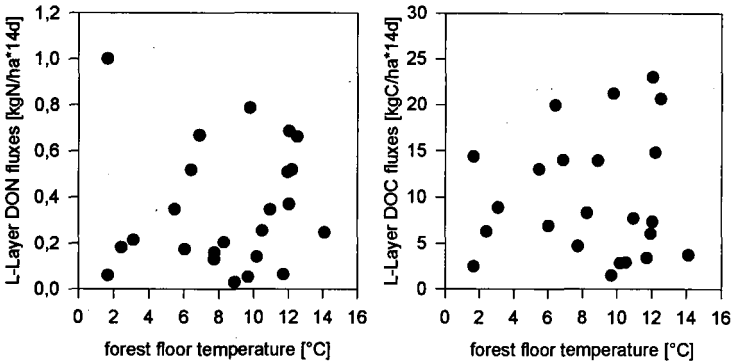


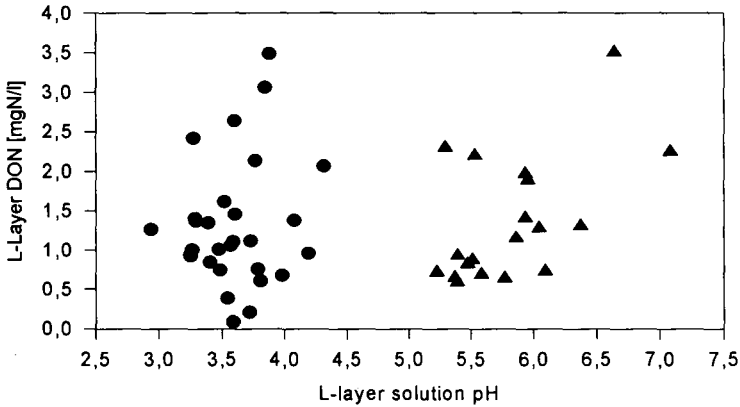
Fig. 3 DOC and DON fluxes [kg/ha*14days] versus forest floor temperatures, (average over 14 days), Litter layer, coniferous forest

The relation between forest floor temperatures and DON and DOC fluxes does not show any statistically significant correlation. The slight correlation seen in the concentrations was not confirmed when correlating water fluxes with temperature.

pH effects on DOM release

The relation of decreasing DOM release with decreasing pH was confirmed by several lab experiments applying acidic rain solution on soil columns with different soil material from various sites (Chang and Alexander, 1984; Vance and David, 1989). In general, DOC release decreases with decreasing solution pH, especially in forest floor material.

Field data from McDowell and Likens (1988) indicated no significant relationship between concentrations of H^+ and DOC in soil solution nor a relationship with pH of incident precipitation. These observations are confirmed by results from Solinger and Michalzik (Fig.4a,b) in a beech and a spruce forest ecosystem. Neither the DON concentrations in litter percolates nor the DOC concentrations showed a significant correlation to the percolate pH.



● coniferous forest ▲ hardwood forest

Fig. 4 a

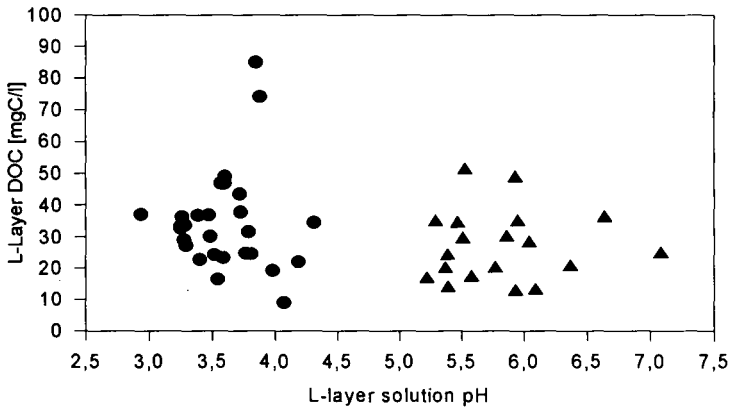


Fig. 4 b DON (Fig.4a) and DOC (Fig.4b) concentrations [mg/l] versus solution pH, (average over 14 days), Litter layer

Effects of water fluxes on DOC concentrations

Different reaction kinetics in connection with the water regime could help to assess biological vs. abiotic controls. Considering DOM release from solid phase as desorption process, fast reaction kinetics are expected, whereas in biological controlled systems special turnover rates depending on substrate quality, temperature, moisture, etc. reveal slower non-linear kinetics.

In a hardwood forest ecosystem McDowell and Likens (1988) found concentrations of DOC, carbohydrates, phenolics and aldehydes in throughfall not significantly correlated with throughfall volume. Whereas in lysimeter solutions of the E-horizon DOC concentrations decreased as a function of the volume of water collected. Concentrations of carbohydrates and phenolics were not correlated with collecting volume.

Currie et al. 1996 state "DOC concentrations in Oa leachate were negatively correlated with water fluxes across sample collection dates ($p < 0.05$); however the variances in DOC concentration explained by this effect were very low ($r^2 = 0.04$ in each stand). For DON the correlations were not statistically significant."

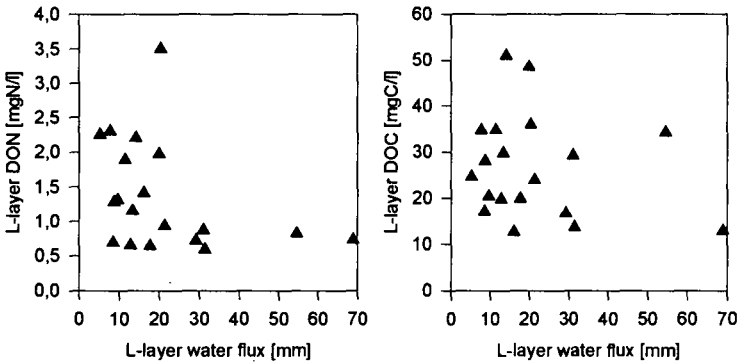


Fig. 5a and b DON and DOC concentrations [mg/l] versus water flux, (average over 14 days), Litter layer, beech forest site

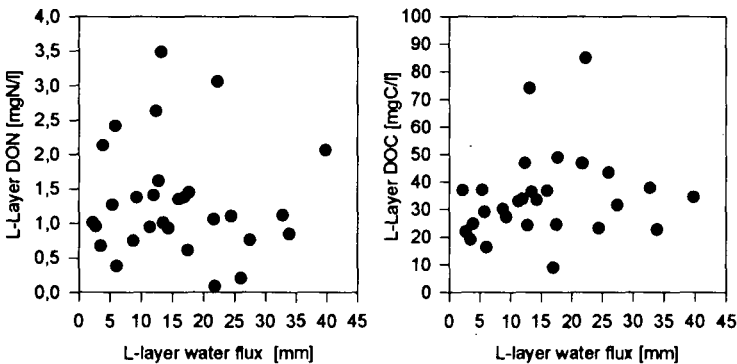


Fig. 6a and b DON and DOC concentrations [mg/l] versus water flux, (average over 14 days), Litter layer, spruce forest site

Figures 5 a,b and 6 a,b show no significant correlation between the water flux [mm] and the concentrations of DON and DOC neither in a hardwood nor in a coniferous forest. Results from other field studies mentioned above are confirmed by our findings. It seems that concentrations of dissolved organic compounds are not mainly controlled by water flux. A reason for that might be variable moisture conditions in the forest floor prior to sampling. Furthermore heavy rain events passed on before solution sampling may deplete the mobilizable pool. The effects of antecedent conditions on DOM concentrations are difficult to evaluate and a higher resolution in solution sampling rather than on a 14-days basis is necessary. The contradicting results between laboratory and field experiments might be explained by

- the interacting of different processes with synergistic or antagonistic effects
- the high variability of concentrations in time and space
- the temporal and spatial scale of observation

Temporal scale effects on DOC composition (Küsel and Drake, 1998)

Litter material and the underlying mineral soil (A horizon) from a beech forest site were placed into plexiglas columns (height: 19 cm, diameter: 17.2 cm). Forest floor solution was collected with small ceramic suction plates (diameter 20 mm) placed between litter material. Incubation temperature was 15°C. Following a time-dependent profile over a day, the formation of organic products and the DOC-content of samples collected from the litter layer was studied in four sampling events. Three soil columns were irrigated with 8.5 L/m² for 30 min at the beginning of the experiment and with 0.5 L/m² after 24 hours. With exception of the last sampling, DOC-content in the litter leachate increased over time (Fig. 7). Formate and lactate could be detected as initial transient products. At the end of the experiment maximum concentrations of acetate (up to 3.5 mM) were detected. The average amount of C-acetate approximated 25% of the total DOC of those samples indicating that anaerobic processes might significantly contribute to the formation of DOC in forest soils. However, anaerobically formed organic products were quickly consumed under aerobic conditions and yielded CO₂ (Fig. 8). Consequently, organic acids appeared to be a very reactive pool of DOC.

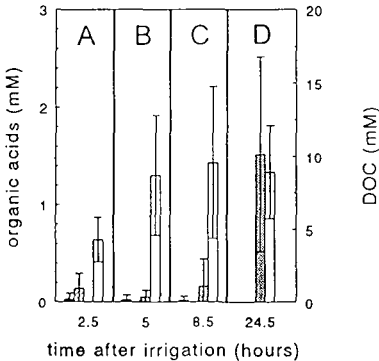


Fig.7 Time-dependent profiles of organic acids and DOC in forest floor solutions collected by four selected suction plates. Bar code: solid bars, lactate; hatched bars, formate; cross-hatched bars, acetate; open bars, DOC. Error bars depict the standard deviation of four replicates.

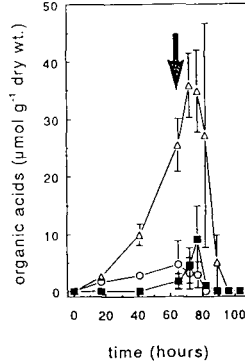


Fig.8 Effect of supplemental O₂ (arrow) on the turnover of organic acids and the formation of CO₂ in leaf litter microcosms at 15 °C. Sterile O₂ was added after 67 hours of anaerobic incubation. acetate (Δ), lactate (○), propionate (■). Error bars depict the standard deviation of three replicates

IV. Conclusions

In temperate forest ecosystems the fluxes of DOC from the forest floor into the mineral soil contributes significantly to the C input into the mineral soil. Since decomposition rates for DOM were considered to be very low, DOC and DON seem to be largely composed of refractory substances. Thus, DOM might be an important source for RSOM. Controls of DOC/DON release under field conditions are unclear. Additionally the comparison of field and laboratory data revealed contradicting results concerning regulating factors of DOM dynamics.

V. Future research

Future research should address DOM sources and sinks with focus on:

- DOM quality and quantity depending on environmental factors (temperature, moisture, litter quality)
- the assessment of physico-chemical controls versus biological processes
- DOM decomposition depending on:
 - DOM quality
 - DOM accessibility (soil texture, soil organisms)
 - environmental conditions

Acknowledgement

We wish to thank A. Glaßer, K. Moser, B. Popp and C. Stöcker from the Central Analytic for the chemical analyses of water samples. Financial report was given by the German Ministry for Education, Science, Research and Technology (BMBF) (Fördernummer: PT BEO 51 - 0339476B). We thank the European Commission, Programme Environment and Climate, Biospheric Processes, contract ENV4-CT95-0010 for financial support within the PROTOS project (Production and transport of organic solutes: Effects of natural climatic variation).

References

- Chang, F.-H., and Alexander, M., 1984: Effects of simulated acid precipitation on decomposition and leaching of organic carbon in forest soils. *Soil Science* Vol 138, No. 3: 226-234
- Clarke, N. and Mulder, J., 1998 (personal communication)
- Currie, W.S., Aber, J.D., McDowell, W.H., Boone, R.D. and Magill, A.H., 1996: Vertical transport of dissolved organic C and N under long-term N amendments in pine and hardwood forests. *Biogeochemistry* 35: 471-505
- Christ, M.J., and David, M.B., 1996: Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol. *Soil Biol. Biochem.*, Vol. 28, No.9, pp. 1191-1199

- Dai, K'O H., David, M.B., and Vance, G.F., 1996: Characterization of solid and dissolved carbon in a spruce-fir Spodosol. *Biogeochemistry* 35: 339-365
- Gödde, M., David, M.B., Christ, M.J., Kaupenjohann, M., and Vance, G.F., 1996: Carbon mineralization from the forest floor under red spruce in the northeastern U.S.A.. *Soil Biol. Biochem.* Vol. 28, No.9, pp. 1181-1189
- Guggenberger, G., 1992: Chemie und Dynamik gelöster organischer Substanz (DOM) unterschiedlich geschädigter Fichtenökosysteme im Fichtelgebirge. *Bayreuther Bodenkd. Ber.* 26, 1-164
- Kaiser, K., and Zech, W., 1997: Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:64-69
- Kögel-Knabner, I., 1997: ¹³C and ¹⁵N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. *Geoderma* 80:243-270
- Küsel, K., and Drake, H.L., 1998: Microbial turnover of low molecular weight organic acids during leaf litter decomposition. *Soil Biology Biochemistry* (in press)
- Leenheer, J.A. and Huffman, E.W.D., 1976: Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins. *J. Res. U.S. Geol. Survey* 4:737-751
- Lischeid, G., and Gerstberger, P., 1997: The Steinkreuz catchment as a BITÖK main investigation site in the Steigerwald region: experimental setup and first results. In: BITÖK Forschungsbericht 1996. S. 73 ff., Band 41
- McDowell, W.H., and Likens, G.E., 1988: Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook valley. *Ecological Monographs* 58 (3):177-195
- Manderscheid, B., and Göttlein, A., 1995: Wassereinzugsgebiet "Lehstenbach"- das BITÖK-Untersuchungsgebiet am Waldstein (Fichtelgebirge, NO-Bayern). *Bayreuther Forum Ökologie*, Band 18
- Persson, H., 1983: The distribution and productivity of fine roots in boreal forests. *Plant Soil* 71: 87-101
- Qualls, R.G., and Haines, B.L., 1992: Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:578-586
- Qualls, R.G., Haines, B.L. and Swank, W.T., 1991: Fluxes of dissolved organic nutrients and humic substances in a deciduous forest. *Ecology* 72 (1):254-266
- Raastad, I.Aa., and Ogner, G., 1996: Comparison of the structure of soil organic matter (SOM) and dissolved organic matter from forest soil solution (DOM) elucidated by ¹³C NMR: A review. *European Journal of Soil Science* (submitted)
- Smith, W.H, 1976: Character and significance of forest tree exudates. *Ecology* 57:324-331
- Solinger, S., 1998: (personal communication)
- Vance, G.F. and David, M.B., 1989: Effect of acid treatment on the leachate chemistry of a New England Spodosol: importance of the B horizon on dissolved organic carbon retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:1242-1247
- Vance, G.F., and David, M.B., (unpublished data): Carbon controls on Spodosol nitrogen, sulfur and phosphorus cycling. David, M.B. , Vance, G.F., and Krzyszowska, A.J., pp. 342, In: *Carbon Forms and functions in Forest Soils.* McFee, W.W., and Kelly, J.M., (Editors), Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin USA, 1995



Modelling the properties and behaviour of dissolved organic matter in soils

von

TIPPING, E.

Abstract

Dissolved organic matter (DOM) in soils consists mainly (> 70%) of complex acidic materials, in different states of humification, and varying in molecular size and hydrophobicity. Up to 10% of DOM may be present as identifiable compounds including polysaccharides, alcohols, hydrocarbons, amino acids, simple carboxylic acids, phenols, lipids, proteins, sugars and tannins. Comprehensive mechanistic modelling of the properties and behaviour of DOM requires account to be taken of the formation of organic molecules with the potential to become DOM, ion-binding, sorptive interactions with soil solids, changes in chemical structure, including mineralization, and transport by diffusion and advection. Information is available on these to varying extents, and modelling developments vary accordingly. Most progress has been made with ion-binding, sorption, and transport. The complex chemical and biochemical processes that govern formation and transformation reactions present the greatest modelling difficulties.

Introduction

Dissolved organic matter (DOM) in soils is of interest for a number of reasons (Oades, 1988; Dahlgren and Marrett, 1991; Qualls and Haines, 1991; Zsolnay, 1996). Its formation and transport are central to podzolisation, a major soil-forming process, and contribute to soil carbon and nutrient budgets, including the storage of carbon in refractory form. Its transformations may provide energy to microorganisms. The chemical interactions of DOM with protons, metals and anthropogenic organic compounds result in their co-transport and/or co-retention. Adsorption of DOM to particle surfaces modifies their chemistry and interactions with other particles, and may promote dissolution. The soil processes govern the transfer of DOM to surface waters, where it has further chemical and ecological effects (Hope et al., 1994). Knowledge is therefore needed about DOM and the processes governing its behaviour in soils. Mechanistic modelling should help to assemble such knowledge to test hypotheses, to investigate how different processes interrelate, and to predict responses of ecosystems to environmental change. Current concerns with respect to soil DOM are (a) climatic warming, which may affect soil decomposition processes, and thereby the generation of DOM, (b) soil acidification, or its reversal, in which the role of, and effects on, DOM may be significant, and (c) the co-transport of contaminants bound to DOM. The discussion in this paper is biased towards acid forest and moorland soils, where DOM concentrations tend to be greatest, and where most current research is focused.

In this paper, the term *potential DOM* is used to allow discussion of organic matter that is not in solution but is part of the soil solids and able to pass into solution under realistic soil conditions. Thus adsorbed organic matter is not dissolved, but it would become so if the solution conditions were changed, e.g. if

dissolved organic matter were removed, or pH changed. Therefore it should be considered as part of an overall pool of potentially-soluble organic material.

Modelling of soil DOM requires consideration of its properties, and of the following processes that control concentrations and fluxes of DOM, and its influence on other soil components;

- (1) the formation of potential DOM;
- (2) interactions with solutes, especially ions;
- (3) solid-solution interactions; sorption, precipitation etc;
- (4) chemical or biochemical transformations;
- (5) diffusion and/or advective transport.

To achieve a full description of DOM in soil, each of these should be modelled, and the models combined, if necessary with models for other influential processes. Since understanding of the processes is incomplete, modelling approaches are only partially developed. The purpose of this paper is to review the current situation, and consider what is necessary to achieve the ultimate goal of an integrated model that could take into account concentrations and fluxes of DOM and co-transport. The emphasis for the modelling considered here is on understanding of processes, and this forms the basis for the discussion.

The nature of soil DOM

Soil DOM comprises a small part - typically 0.01 to 0.1% - of the total soil organic matter, although since DOM is presumably in equilibrium or quasi-equilibrium with solid-phase potential DOM, then the pool of interest must be larger. By definition, DOM and potential DOM are more soluble than the average bulk soil organic matter, which implies chemical and/or physical differences. The main components of soil organic matter are humic substances, which have been described as a *general category of naturally occurring, biogenic, heterogeneous organic substances that can generally be characterized as being yellow to black in color, of high molecular weight, and refractory* (Aiken et al., 1985). Humic matter is formed by decomposition of plant, microbial and animal biomass. It is traditionally divided into three categories, humic acid (soluble in base, insoluble in acid), fulvic acid (soluble in base and acid) and humin (soluble in neither base nor acid). Of these, the biggest contributor to DOM is fulvic acid (FA). In recent years there have been a number of studies that use the fractionation scheme of Leenheer (1981), or some variant of it, to characterize DOM. In this approach, DOM is fractionated on the basis of acid-base and hydrophobic-hydrophilic properties. As well as this approach specific compounds, or classes of compounds, can be identified (e.g. McDowell and Likens, 1988). Table 1 lists compounds that may comprise DOM. Although there are many identifiable compounds, or classes of compound, these comprise no more than 10% of the total (Aiken and Leenheer, 1993).

Fractionation studies (Donald et al., 1993; Dunnivant et al., 1992; Easthouse et al., 1992; Cronan and Aiken, 1985; Vance and David, 1989; Qualls and Haines, 1991; Qualls et al., 1991; McKnight et al., 1985) show that most (70% or more) soil, bog and streamwater DOM is in the hydrophobic or hydrophilic acid fractions. From their investigations of DOM leaving the forest floor, Guggenberger and Zech (1994) concluded that the hydrophobic acids were degraded lignin- or lignin-cellulose-derived compounds, with covalently-bound carbohydrates, and considered them to be precursors of humic substances. Guggenberger and Zech (1994) considered that the hydrophilic acids are formed by the oxidative biodegradation of the hydrophobic acids. McKnight et al. (1985) concluded that hydrophilic acids in bog waters are precursors of FA. Of the other "Leenheer fractions", hydrophobic and hydrophilic neutrals, and hydrophilic bases are the most prevalent, in some cases amounting to 10% or more of the total. Hydrophobic bases are rare or absent.

The above categorizations are based on the chemical or physical properties of the organic compounds. In a recent review, Zsolnay (1996) took a somewhat different approach, characterizing "dissolved humus" in terms of operational extraction procedures and its location in different soil zones. Zsolnay considers soil organic matter to consist of immobile organic matter (IMOM) and dissolved organic matter (DOM). The DOM exists in three states, corresponding to different physical locations within the soil. Thus DOM-I is in the smallest pores (< 0.2 μm), and is relatively inaccessible, DOM-II is in mesopores (0.2 - 6 μm), and DOM-III is in large pores which allow gravitational transport. In terms of analysis, Zsolnay distinguished mobile organic matter (MOM), which is truly mobile *in situ* at the time of sampling (e.g. by lysimeters), and water-

Table 1. Dissolved organic compounds in soils and waters, based on information in Leenheer (1981), Thurman (1985), McDowell and Likens (1988), Qualls and Haines (1991). See also Michalzik et al. (1998).

chemically identifiable	defined by solubility / adsorption
alcohols	fulvic acid
alkanes	humic acid
amino acids	
carboxylic acids, e.g. acetic, oxalic, gallic, stearic	
carotenoids	<i>Leenheer (1981) scheme</i>
chlorophyll	hydrophilic acids (fulvic-like)
flavonoids	hydrophobic acids (fulvic-like)
phenols, e.g. catechol, naphthol	hydrophilic bases
phospholipids	hydrophilic neutrals
polycyclic aromatic hydrocarbons	hydrophobic neutrals
polysaccharides	
proteins	
sugars; alcohols, acids, amino sugars, sugar phosphates	
sterols	
tannins	

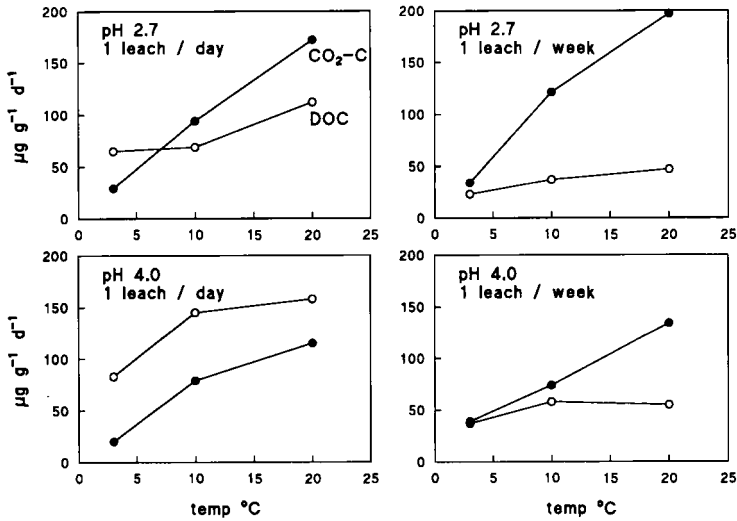


Fig. 1 Production of DOC and CO₂-C in the experiments of G6dde et al. (1996). Columns of a forest floor O horizon were maintained at different temperatures and leached with solutions of different pH.

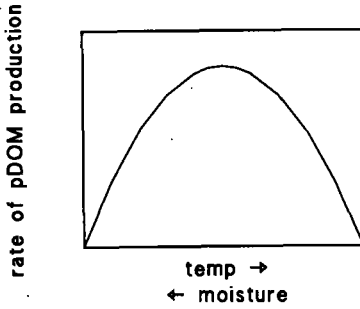


Fig. 2 Conceptual model of potential DOM production by decomposition reactions.

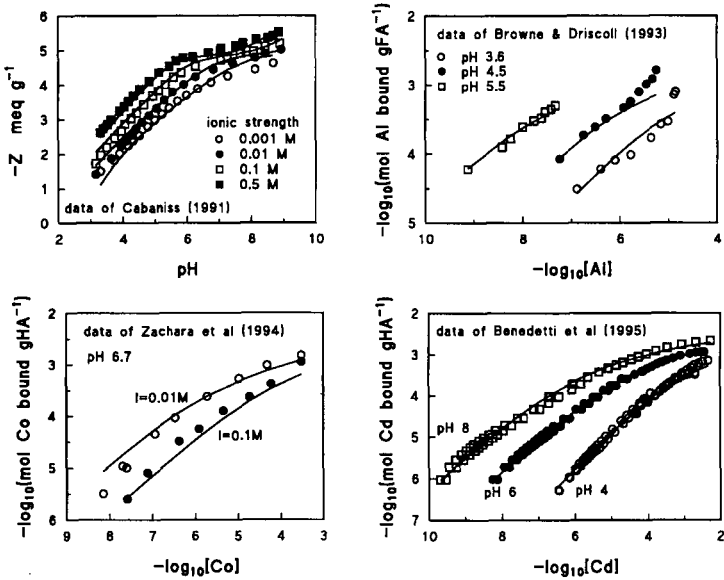


Fig. 3 Application of Humic Ion-Binding Model VI to laboratory data. The points are observations and the lines model fits (Tipping, 1998). In the model, protons and metal ions bind at discrete sites, some of which may be bi- or tri-dentate, and coulombic effects due to the variable charge on the humic material are taken into account.

extractable organic matter (WEOM) which is obtained by extracting a given mass of soil with a neutral aqueous solution. MOM and DOM-III were considered to be essentially the same material, while WEOM may include DOM-I, DOM-II and DOM-III, together with extracted IMOM. Concentrations of WEOC in a range of soils, including arable and forest soils, varied from 10 - 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry soil. Concentrations of MOC in the range 0 - 800 mg l^{-1} have been reported, although values greater than 100 mg l^{-1} are rare. Zsolnay's sub-divisions are useful in terms of dynamic modelling (see below). In forest soils, MOM differs chemically from WEOM, being more hydrophilic, higher in carbonyl-C, and lower in O-alkyl-C (Raastad and Ognér, 1998).

For modelling purposes, different fractions of DOM or potential DOM could, in principle, be considered; some fractions may be pure compounds. However, given (a) that hydrophilic and hydrophobic acids (which may be FA) comprise most of the DOM, and (b) the established involvement of such compounds in podzolization, metal and proton binding, and interactions with organic compounds, these forms of DOM are the obvious candidates for modelling. Hydrophobic and hydrophilic acids behave similarly with respect to proton dissociation with a slightly greater content of dissociating groups in the hydrophilic fractions (McKnight et al., 1985; Dai et al., 1996). It is therefore tempting to include them as parts of a continuum of varying hydrophobicity, and possibly varying functional group content, within a single model. Although the heterogeneity of DOM and its fractionation during transport is recognized, it has not been explicitly taken into account in transport modelling (e.g. Jardine et al., 1992). Tipping and Woof (1991) postulated that the fulvic acid present in a soil sample consisted of a series of fractions varying in hydrophobicity but otherwise identical; the use of this concept in modelling sorption reactions is considered below.

Formation of potential DOM

The formation of most potential DOM occurs by decomposition processes in the upper soil (Guggenberger and Zech, 1993; Hughes et al., 1990), although it must take place throughout the rooting zone. Decomposition and humification are mainly microbial processes (Zech et al., 1994), although purely chemical reactions are also thought important (Stevenson, 1982).

David and co-workers have carried out laboratory studies with forest soils in order to examine DOM production in the O horizons; DOM (and potential DOM) production were determined by quantifying carbon leachable with aqueous solutions. Christ and David (1996a) concluded that hydrophilic material was probably released from entrained soil water, with inputs controlled by microbially-driven reactions, while the more hydrophobic fractions were released by desorption reactions. From column leaching studies, Gödde et al. (1996) found that the rates of production of both DOM and CO_2 increased with temperature (Fig. 1). They also found that the rates of production of DOM and CO_2 depended upon the C:N ratio in the substrate soil material, and that leaching flux increased with leaching frequency, and with pH, which would seem to suggest that desorption has a controlling influence. Christ and David (1996b) investigated the effects of moisture in packed columns of soil. They found that production, especially of hydrophobic acids, increased with increasing moisture content, but also, at least transiently, with drying. The data reported by these workers provide a basis for modelling production, and desorption, in terms of controlling variables temperature and moisture, which are the connection to seasonal and spatial variability, and to climate change (Dalva and Moore, 1991; Guggenberger and Zech, 1993).

Christ and David (1996b) noted that the increase in DOM production with moisture content is apparently in conflict with the impression gained from field observations that drying of organic soils tends to increase the production and leaching of DOM (e.g. Grieve, 1984; Naden and McDonald, 1989; Scott et al., 1998; Tipping et al., 1998). A possible explanation is that in field situations drying allows ingress of oxygen, which would not have been a factor in the laboratory studies of Christ and David (1996b). A conceptual way to view the effects of temperature and moisture is presented in Fig. 2. This scheme allows temperature and moisture in combination to have different effects. It can be formulated mathematically by;

$$\frac{\Delta p\text{DOM}}{\Delta t} = k_1(q - k_2q^2) \quad (1)$$

where

$$q = \exp(k_3 \cdot T) \cdot \Theta_{\text{WD}} \quad (2)$$

In these equations, k_1 , k_2 are constants, T is the temperature in °C and Θ_{WD} is the fraction of the soil pore space not occupied by water. Different parameter values could apply to different fractions. Simpler models, based on conventional "Q10" relationships (temperature dependent only) have been proposed by Gherini et al. (1985), Grieve (1991) and Taughbøl et al. (1994). Factors yet to be incorporated into models of potential DOM production are substrate availability, and substrate quality. A more complete model might be based on the idea of describing the heterogeneity of the substrate in terms of a continuously varying quality variable, involving the N:C ratio (Bosatta and Ågren, 1985; Ågren and Bosatta, 1987).

The formation and transformations of DOM in the rhizosphere have been modelled by Darrah (1991), taking into account root growth, release of carbon compounds from the root, and changes in microbial biomass.

Interactions of DOM with solutes

Interactions of DOM with ions result in co-transport of the ions, and also influence the physico-chemical properties of the DOM. Measurements of ion-binding by natural organic matter - mainly fulvic and humic acids - have been conducted over several decades, resulting in a large body of experimental data. Recently, models have been produced that can describe quite accurately the binding of protons and a range of metals, competition effects (including the variation of metal binding with pH), and ionic strength effects (Tipping and Hürley, 1992; Benedetti et al., 1995; Tipping, 1998). Examples of applications to laboratory data are shown in Fig. 3, while Fig. 4 shows applications to field data. A simplified approach that postulates a triprotic acid able to bind protons and Al species (Schecher and Driscoll, 1995), has been used successfully to fit field data (Driscoll et al., 1994; White and Shannon, 1997).

Tipping and co-workers have found that when parameterized models are used to interpret field data, it is only necessary to assume that a part - typically 50% - of the DOM behaves as would isolated FA in order to explain metal and proton binding (Tipping et al., 1991; Dwane and Tipping, 1998). This could be explained by isolated FA having more binding sites than the native material, possibly due to artifacts in isolation, or it may indicate that an appreciable proportion of natural DOM is essentially inert with respect to ion-binding. The latter assertion would not agree precisely with the estimates from Leenheer fractionations that at least 70% of DOM is present as hydrophobic and hydrophilic acids (see above), but neither is it completely unreasonable.

Ritchie and Posner (1982) pointed out the importance of the physical state of organic matter on its retention within soils. A key variable that connects ion-binding to precipitation and adsorption (see below) is the net electrical charge on the DOM. In acid soils, this is influenced chiefly by interactions with protons and aluminium species. In neutral soils, Ca^{2+} binding also plays a role. The effects are illustrated in Fig. 5.

Components of DOM are known to interact with contaminant organic compounds, especially those with hydrophobic moieties (Chiou et al., 1987). Such interactions result in co-transport of the contaminant, but if the natural DOM molecule is relatively small its complex with the contaminant may have adsorption and transport properties different from those of the parent DOM material.

Solid-solution interactions

Solid-solution interactions involving DOM and potential DOM may occur in all soil horizons. Release of DOM from organic horizons may occur simply because molecules formed by decomposition reactions are

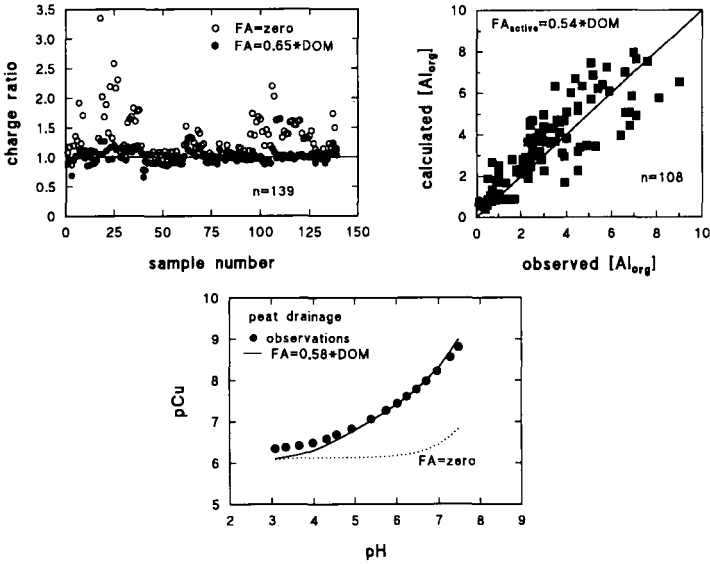


Fig. 4 Application of the WHAM speciation model (Tipping, 1994) to field data for surface waters. In each case the fraction of DOM behaving as isolated fulvic acid (FA) was optimized. Data in the upper panels are from Tipping et al. (1991), those in the lower panel are from Dwane and Tipping (1998).

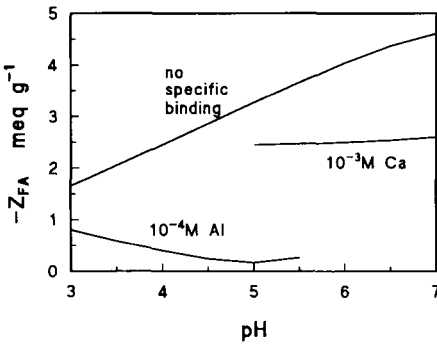
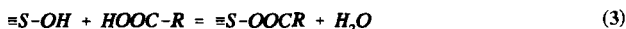


Fig. 5 Calculated charging of fulvic acid (FA) under different solution conditions. Modelling of the charge is necessary because it does not vary monotonically with pH. The curve labelled "no specific binding" refers to FA dissolved in dilute NaCl.

fully soluble. However, there must also be fractions that have some affinity for the solid phase, and these will be released to solution only partially. This would give rise to DOM consisting of fractions with a range of affinities for the solid phase, which would correlate with their hydrophobicities, and also depend on rates of formation of the different fractions. In mineral horizons, the trend is towards immobilization of DOM, which may occur due to adsorption by mineral phases, especially via ligand-exchange with the oxides of aluminium and iron, or to less specific interactions, driven by the hydrophobic effect. According to Dahlgren and Marrett (1991), the major controversies regarding podzolization concern the true structure and composition of organo-metallic complexes and the mechanisms causing immobilization in the B horizons. It does not seem necessary to postulate a single immobilization mechanism; both oxide ligand-exchange and hydrophobic interactions may contribute. Complex structures involving both kinds of immobilized organic matter, interacting with one another, can be envisaged.

The oxide ligand exchange process involves reactions of the type;



The reactants also interact with protons;



At low pH adsorption is not favoured because $\equiv SOH_2^+$ competes with $\equiv SOH$, while at high pH $RCOO^-$ competes with $RCOOH$. Thus there is a pH of maximal adsorption. For aluminium and iron oxides, in simple salt solutions, the maximum is at approximately pH 4 (Davis, 1982; Tipping, 1981). Additional factors are involved in determining the extent of adsorption of natural organic compounds by oxides;

- competition by other adsorbates, notably sulphate (Kaiser and Zech, 1997);
- competition among organic matter fractions, the more hydrophobic fractions being favoured (Kaiser and Zech, 1997);
- binding by the organic matter of cations (especially Al^{3+} , Mg^{2+} and Ca^{2+}), which may affect hydrophobicity (see above), give rise to the formation of oxide-cation-organic "bridges", and relieve unfavourable interactions among adjacent adsorbed molecules (Tipping and Cooke, 1982).

With regard to modelling, this can be attempted at different levels, depending on the goal. The Langmuir and Freundlich isotherms often successfully represent laboratory data obtained in experiments under controlled conditions, e.g. constant pH and ionic medium. Santore et al. (1995) used a model in which soil DOM was represented as a homogeneous triprotic acid, which could form complexes with Al, and adsorb to a simple oxide surface. More elaborate models are required if the effects of pH, competition, ionic strength, and heterogeneity are all to be described.

Tipping and Woolf (1991) attempted to describe the interactions of DOM from soils, taking into account the multiple reactions occurring in a soil system, i.e. ion-binding and sorption, and also recognizing the heterogeneity of the dissolved organic matter. They restricted the sorption to a simple partition function, the strength of the interaction depending upon the hydrophobicity of the adsorbate, which in turn depends upon the net electrical charge, determined by ion-binding reactions. The scheme is illustrated in Fig. 6 (A and B). The sorption model is included in the WHAM speciation code (Tipping, 1994); an example of the simultaneous modelling of proton, aluminium and DOM interactions with a soil is shown in Fig. 6 (C and D).

Chemical and biochemical transformations

As discussed by Oades (1988), some DOM or potential DOM may be extremely labile, and be mineralized within a short time of its formation. Sugars and low molecular weight carboxylic acids come into this category; waxes are less labile. Humified material is less susceptible to change, and may persist in spodic horizons stabilized by interactions with mineral matter. Qualls and Haines (1992) studied the decomposition

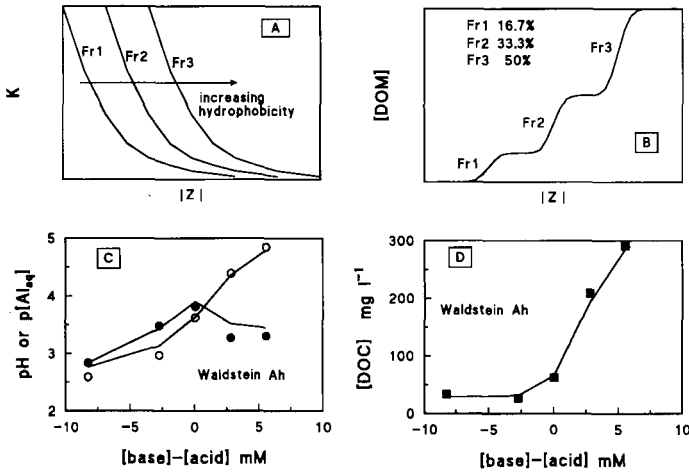


Fig. 6 Modelling the simultaneous interactions of organic and inorganic solutes with soil solids. Panel A shows how 3 DOM fractions of increasing hydrophobicity (Fr1 < Fr2 < Fr3) partition between the solid and solution phases; as the net charge on the DOM increases, the partition function K , which is a measure of sorbing affinity, decreases. In panel B, the release into solution of the DOM fractions is shown; for illustrative purposes the fractions are assumed to be present in different amounts. WHAM (Tipping, 1994) uses the same approach, but 10 DOM fractions are considered. WHAM also computes ion-binding by soil solids and DOM in solution. Panels C and D show the application of WHAM to batch titration data for a soil from Waldstein, Germany. Note that Al_{aq} is the total dissolved Al, and that it is high at low pH because of the release of Al^{3+} from the soil, and at high pH because of dissolved Al-DOM complexes.

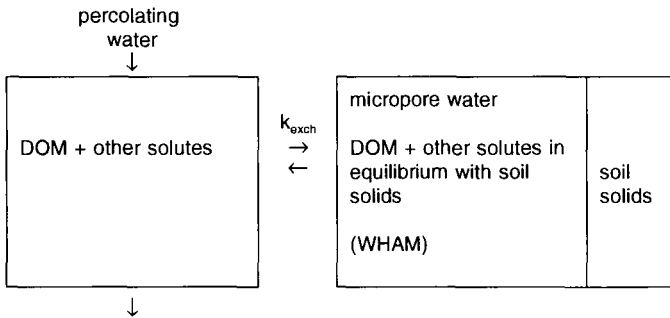


Fig. 7 Schematic of the mobile-immobile soil water approach used in CHUM (Tipping, 1996). The exchange of water between the mobile and immobile phases is quantified by k_{exch} , which may be greater for DOM than inorganic solutes. Solute in the immobile water are regarded to be in chemical equilibrium (calculated using WHAM) with the soil solids. The two-phase model collapses to a single phase if k_{exch} is set to a high value, while completely preferential flow could be simulated by setting k_{exch} to zero. In the catchment-scale version of the model, the mobile water may move laterally as well as vertically.

of DOM sampled from throughfall, leaf leachate, streamwater, and from different soil horizons of an oak woodland. They found that the DOM in throughfall and leaf leachate were the most labile, with loss (mineralization) of c. 50% and 70% respectively during 134 days at 23°C. The other DOM samples were more stable, losses being no more than 30%. The results were modelled in terms of a small fraction (c. 10%) of labile material (first order decomposition rate constant -0.1 day^{-1}), together with a large fraction of more refractory material (-0.001 day^{-1}). Qualls and Haines (1992) concluded that adsorption in mineral soil horizons was a more significant process than decomposition for removing DOM from solution, during percolation through the soil profile. The adsorbed organic matter is less readily metabolized than its solution counterpart (Kaiser and Zech, 1998). Zsolnay (1996) emphasized the role of the labile fraction of DOM as a substrate for microbes, and noted that the location of DOM in pores of different sizes will influence the accessibility of DOM to microbes. In their quasi-steady-state modelling Furrer et al. (1990) assumed a first order decomposition process for simple organic acids, and highlighted the need to consider whether complexation with Al affects the decomposition rate. It can be concluded that one or more first order processes can be used to describe decomposition by mineralization, although further information is needed with regard to temperature and solute effects. There does not seem to be any information which could be used to develop a model of transformations of DOM from one form to another.

Soil water

Modelling of DOM retention and transport within soils requires a description of soil water, including water movement as such, and diffusion processes. As mentioned above, Zsolnay (1996) considered DOM to be present in three fractions (I, II and III), only one of which (III) is fully mobile. This was also recognized by Christ and David (1996), who referred to entrained water in soil samples. Guggenberger and Zech (1992) studied the retention of dissolved organic matter in undisturbed, aggregated soil samples by a method in which forest floor leachate was percolated through soil cores, and the effluent analyzed for DOC. From the results, initial mass isotherms describing DOM adsorption were derived and compared with those obtained in batch equilibrium measurements on the same soil materials. Among the possible explanations suggested by the authors were slow diffusional movement in small pores, preferential flow and macropore flow. The presence of different types of soil water may explain why concentrations of DOM in contact with homogeneous soil suspensions are higher than those in soil water waters sampled in the field. It is also probable that DOM in the smaller pores is unavailable to microorganisms (Zsolnay, 1996).

Modelling of soil leaching using the mobile-immobile water concept was described by Hall (1993). Tipping (1996) used a similar approach in the Chemistry of the Uplands Model (CHUM), and included a description of lateral flow as well. The main feature of CHUM is the combination of the soil water model with the WHAM model that allows chemical equilibrium to be calculated. The arrangement is presented schematically in Fig. 7.

Integrated modelling

By integrated modelling is meant the combination of two or more of the processes discussed in this review. To date there is no example of a model that integrates all the processes.

Analysis of DOM transport through laboratory soil columns has been carried out by Jardine et al. (1992), using several models based on empirical formulations of adsorption-desorption kinetics, together with advection-dispersion modelling. The models were able to simulate break-through curves that agreed with the experimental data of Dunnivant et al. (1992) obtained with material from the Cg horizon (c. 2m depth) of a sandy soil. The work was carried out in connection with the transport of DOM-bound contaminants, and is especially relevant to transport in aquifers. No account was taken of DOM heterogeneity, nor is there an obvious way in which the effects of inorganic solutes could be incorporated into the model.

The Soil Acidification / Soil Development (SASD) model of Santore et al. (1995) simulates soil development over a 15,000 year timescale, and was used to explore soil organic matter development in a forest soil. The model assumes downward percolation and plug flow, i.e. complete mixing and equilibration of soil water.

DOC is an input variable, i.e. its formation is not considered explicitly. Organic acids, represented by a homogeneous triprotic acid (see above) bind H and Al and adsorb onto oxide surfaces. They can be destroyed by mineralization in solution, and be transformed into permanent SOM by a slow irreversible reaction after adsorption. The model was partially calibrated with experimental data, and partly by setting parameter values to reproduce field observations. The results were promising, and demonstrated the potential linkages of DOM and SOM with biogeochemical cycles.

Furrer et al. (1989, 1990) developed a "quasi-steady-state" model of soil in which many key chemical processes were represented, including the formation, decomposition, and complexation reactions of DOM, represented by simple acids (acetate and oxalate). Immobilization of DOM by adsorption was not included however. The model was used to investigate soil acidification (Furrer et al., 1990). There would appear to be scope for extending the model to include organic acid adsorption.

Taugbøl et al. (1994), Grieve (1991) and Boyer et al. (1996) developed models in order to simulate streamwater concentrations of DOM. Each model involved a simple representation of DOM production, together with a water-routing model, but none took immobilization reactions in the mineral soil into account.

The CHUM model (Tipping, 1996) has been mentioned above (see also Fig. 7). This model already has the potential to describe DOM transport, and the development of a sub-model for the formation of DOM / potential DOM is in progress, based on the concept demonstrated in Fig. 2.

Conclusions

A number of conclusions can be drawn from the present review. On the basis of the modelling study described in the previous section, Santore et al. (1995) also presented conclusions about soil DOM modelling, and those that are relevant are referred to in the following list.

- (a) Of the different sub-models, those for ion-binding by DOM (and SOM) are the most satisfactory. Santore et al. asserted that more work was needed in this area, for metals other than Al, but the models of Tipping and Hurley (1992), Tipping (1998) and Benedetti et al. (1995) referred to above provide good simulations of most of the published data on OM-metal interactions.
- (b) The modelling of immobilization (adsorption) is in a promising state, because there is a fairly good understanding of the mechanisms, and there are considerable data. Santore et al. called for more data on the adsorption of complexes; this is required for oxide adsorption, but the non-specific "hydrophobic" sorption model of Tipping and Woof (1991) addresses this point via the DOM charge.
- (c) With regard to water movements and diffusional processes, understanding at a fundamental level could be drawn upon, although in applications in which chemical and biological processes are combined with physical processes, a "functional" approach to water movement is probably preferable (cf. Hall, 1993), which implies calibration against field data.
- (d) Our poorest understanding, and therefore the least satisfactory situation with regard to modelling, is of the processes that produce dissolved or potentially dissolved organic matter. The experimental information in this area is limited, and experiments that realistically simulate the natural situation are difficult to devise. Analysis of field data describing temporal variations in the concentrations and fluxes of DOM from organic soil horizons is probably the best first step. Santore et al. emphasized the need for information on mineralization, and for a better understanding of plant and microbial processes.

To test integrated models for DOM, field data on DOM concentrations and fluxes in different soil horizons and in streamwaters provide the first test. In addition, the model should also be able to take some account of heterogeneity as indicated by Leenheer fractionations. Carbon isotope data, which give insights into the rates of turnover of dissolved and potentially dissolved carbon in different soil horizons (Schiff et al., 1990), may also provide useful constraints on integrated models.

Acknowledgements

I thank the organizers for their invitation to attend the Workshop on *Refractory soil organic matter (RSOM): Structure and stability*. Some of the ideas presented here result from participation in the UK NERC TIGER programme, and the EU FPIV PROTOS project (ENV4-CT95-0010). I am grateful to PROTOS participants (J.Mulder, J.F.Gallardo, E.Matzner, N.Clarke, S.Lofts, B.Michalzik) for helpful discussions.

References

- AIKEN, G.; LEENHEER, J. (1993): Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter, *Chemistry and Ecology*, 8, 135-151.
- AIKEN, G.R.; MCKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MCCARTHY, P. (1985): *Humic substances in soil, sediment, and water*. Wiley, New York.
- ÅGREN, G.I.; BOSATTA, E. (1987): Theoretical analysis of the long-term dynamics of carbon and nitrogen in soils, *Ecology*, 68, 1181-1189.
- BENEDETTI, M.F.; MILNE, C.J.; KINNIBURGH, D.G.; VAN RIEMSDIJK, W.H.; KOOPAL, L.K. (1995): Metal ion binding to humic substances: application of the Non-Ideal Competitive Isotherm Model, *Environ. Sci. Technol.* 29, 446-456.
- BOSATTA, E.; ÅGREN, G.I. (1985): Theoretical analysis of decomposition of heterogeneous substrates, *Soil Biol. Biochem.*, 17, 601-610.
- BOYER, E.W.; HORNBERGER, G.M.; BENCALA, K.; MCKNIGHT, D. (1996): Overview of a simple model describing variation of dissolved organic matter in an upland catchment, *Ecol. Mod.*, 86, 183-188.
- BROWNE, BA.; DRISCOLL, C.T. (1993): pH-Dependent binding of aluminium by a fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 915-922.
- CABANISS, S.E. (1991): Carboxylic acid content of a fulvic acid determined by potentiometry and aqueous Fourier transform infrared spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 255, 23-30.
- CHIOU, C.T.; KILE, D.E.; BRINTON, T.I.; MALCOLM, R.L.; LEENHEER, J.A.; MCCARTHY, P. (1987): A comparison of water soluble enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1231-1234.
- CHRIST, M.J.; DAVID, M.B. (1996a): Dynamics of extractable organic carbon in spodosol forest floors, *Soil Biol. Biochem.*, 28, 1171-1179.
- CHRIST, M.J.; DAVID, M.B. (1996b): Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol, *Soil Biol. Biochem.*, 28, 1191-1199.
- CRONAN, C.S.; AIKEN, G.R. (1985): Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1697-1705.
- DAHLGREN, R.A.; MARRETT, D.J. (1991): Organic carbon sorption in arctic and subalpine spodosol B horizons, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1382-1390.
- DAI, K.H.; DAVID, M.B.; VANCE, G.F.; MCLAUGHLIN, J.W.; FERNANDEZ, I.J. (1996): Acidity characteristics of soluble organic substances in spruce-fir forest floor leachates, *Soil Science*, 161, 694-704.

- DALVA, M.; MOORE, T.R. (1991): Sources and sinks of dissolved organic matter in a forested swamp catchment, *Biogeochem.*, 15, 1-19.
- DARRAH, P.R. (1991): Models of the rhizosphere I. Microbial population dynamics around a root releasing soluble and insoluble carbon, *Plant and Soil*, 133, 187-199.
- DAVIS, J.A. (1982): Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2381-2393.
- DONALD, R.G.; ANDERSON, D.W.; STEWART, J.W.B. (1993): Potential role of dissolved organic carbon in phosphorus transport in forested soils, *Soil Sci. Am. J.*, 57, 1611-1618.
- DRISCOLL, C.T.; LEHTINEN, M.D.; SULLIVAN, T.J (1994): Modeling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, New York, lakes, *Wat. Resour. Res.*, 30, 297-306.
- DUNNIVANT, F.M.; JARDINE, P.M.; TAYLOR, D.L.; MCCARTHY, J.F. (1992): Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material, *Soil Sci. Am. J.*, 56, 437-44.
- DWANE, G.C.; TIPPING, E. (1998): Testing a humic speciation model by titration of copper-amended natural waters, *Environ. Int.*, in press.
- EASTHOUSE, K.B.; MULDER, J.; CHRISTOPHERSEN, N.; SKIP, H.M. (1992): Dissolved organic carbon fractions in soil and stream water during variable hydrological conditions in Birkenes, Southern Norway, *Water Resources Research*, 28, 1585-1596.
- FURRER, G.; WESTALL, J.C.; SOLLINS, P. (1989): The study of soil chemistry through quasi-steady-state models: I. Mathematical definition of model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 595-601.
- FURRER, G.; SOLLINS, P.; WESTALL, J.C. (1990): The study of soil chemistry through quasi-steady-state models: II. Acidity of soil solution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2363-2374.
- GHERINI, S.A.; MOK, L.; HUDSON, R.J.; DAVIS, G.F.; CHEN, C.W.; GOLDSTEIN, R.A. (1985): The ILWAS model: formulation and application, *Water Air Soil Pollut.*, 26, 425-459.
- GÖDDE, M.; DAVID, M.B.; CHRIST, M.J.; KAUPENJOHANN, M.; VANCE, G.F. (1996): Carbon mobilization from the forest floor under red spruce in the northeastern USA, *Soil Biol. Biochem.*, 28, 1181-1189.
- GRIEVE, I.C. (1984): Concentrations and annual loading of dissolved organic matter in a small moorland stream, *Freshwat. Biol.*, 14, 533-537.
- GRIEVE, I.C. (1991): A model of dissolved organic carbon concentrations in soil and stream waters, *Hydrological Processes*, 5, 301-307.
- GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. (1992): Retention of dissolved organic carbon and sulphate in aggregated acid forest soils, *J. Environ. Qual.*, 21, 643-653.
- GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. (1993): Dissolved organic carbon control in acid forest soils of the Fichtelgebirge (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analyses, *Geoderma*, 59, 109-129.
- GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. (1994): Dissolved organic carbon in forest floor leachates: simple degradation products or humic substances?, *Sci. Tot. Environ.*, 152, 37-47.
- JARDINE, P.M.; DUNNIVANT, F.M.; SELIM, H.M.; MCCARTHY, J.F. (1992): Comparison of models for

describing the transport of dissolved organic carbon in aquifer columns, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 393-401.

HALL, D.G.M. (1993): An amended functional leaching model applicable to structured soils. I. Model description, *Journal of Soil Science*, 44, 579-588.

HOPE, D.; BILLET, M.F.; CRESSER, M.S. (1994): A review of the export of carbon in river water: fluxes and processes, *Environ. Pollut.*, 84, 301-324.

HUGHES, S.; REYNOLDS, B.; ROBERTS, J.D. (1990): The influence of land management on concentrations of dissolved organic carbon and its effects on the mobilization of aluminium and iron in podzol soils in Mid-Wales, *Soil Use and Management*, 6, 137-144.

KAISER, K.; ZECH, W. (1997): Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, 64-69.

KAISER, K.; ZECH, W. (1998): Formation of refractory soil organic matter by sorption of dissolved organic matter, this volume.

LEENHEER, J. (1981): Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 578-587.

MCDOWELL, W.H.; LIKENS, G.E. (1988): Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook valley, *Ecol. Monogr.*, 58, 177-195.

MCKNIGHT, D.; THURMAN, E.M.; WERSHAW, R.L.; HÉMOND, H. (1985): Biogeochemistry of aquatic humic substances in Thoreau's Bog, Concord, Massachusetts, *Ecology*, 66, 1339-1352.

MICHALZIK, B.; KÜSEL, K.; SOLINGER, S.; MATZNER, E. (1998): Dynamics of DOC and DON in forest soils, this volume.

NADEN, P.S.; MCDONALD, A.T. (1989): Statistical modelling of water colour in the uplands: the upper Nidd catchment 1979-1987, *Environ. Pollut.*, 60, 141-163.

OADES, J.M. (1988): The retention of organic matter in soils, *Biogeochem.*, 5, 35-70.

QUALLS, R.G.; HAINES, B.L. (1991): Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1112-1123.

QUALLS, R.G.; HAINES, B.L.; SWANK, W.T. (1991): Fluxes of dissolved organic nutrients and humic substances in a deciduous forest, *Ecology*, 72, 254-266.

QUALLS, R.G.; HAINES, B.L. (1992): Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 578-586.

RAASTAD, I.A.; OGNER, G. Comparison of the structure of soil organic matter (SOM) and dissolved organic matter (DOM) elucidated by ¹³C NMR: a review, *European Journal of Soil Science*, in press.

RITCHIE, G.S.P.; POSNER, A.M. (1982): The effect of pH and metal binding on the transport properties of humic acids, *J. Soil Sci.*, 33, 233-247.

SANTORE, R.C.; DRISCOLL, C.T.; ALOI, M. (1995): A model of soil organic matter and its function in temperate forest soil development. In: *Carbon Forms and Functions in Forest Soils* (McFee, W.W. and Kelly, J.M., eds.) *Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, Wisconsin, pp. 275-298.

SCOTT, M.J.; JONES, M.N.; WOOF, C.; TIPPING, E. (1998): Concentrations and fluxes of dissolved organic carbon in drainage water from an upland peat system, *Environ. Int.*, in press.

SCHECHER, W.D.; DRISCOLL, C.T. (1995): ALCHEMI: A chemical equilibrium model to assess the acid-base chemistry and speciation of aluminium in dilute solutions. In *Chemical Equilibrium and Reaction Models*, Loeppert et al. (eds.) SSSA Spec. Publ. 42. ASA, CSSA and SSSA, Madison, WI, pp 325-356.

SCHIFF, S.L.; ARAVENA, R.; TRUMBORE, S.E.; DILLON, P.J. (1990): Dissolved organic carbon cycling in forested watersheds: a carbon isotope approach, *Water Resources Research*, 26, 2949-2957.

STEVENSON, F.J. (1982): *Humus Chemistry*, Wiley, New York.

TAUGBØL, G; SEIP, H.M.; BISHOP, K; GRIP, H. (1994): Hydrochemical modelling of a stream dominated by organic acids and organically bound aluminium, *Water Air Soil Pollut.*, 78, 103-139.

THURMAN, E.M. (1985): *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Nijhoff/Junk, Dordrecht, Netherlands.

TIPPING, E. (1981): The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 191-199.

TIPPING, E. (1994): WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete-site / electrostatic model of ion-binding by humic substances, *Comp. Geosci.*, 20, 973-1023.

TIPPING, E. (1996): CHUM: a hydrochemical model for upland catchments, *J. Hydrol.*, 174, 305-330.

TIPPING, E. (1998): Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances, *Aquat. Geochem.*, in press.

TIPPING, E.; HURLEY, M.A.; WOOF, C. (1991): Humic substances in acid surface waters; modelling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance, and control of pH, *Water Res.*, 25, 425-435.

TIPPING, E.; WOOF, C. (1991): The distribution of humic substances between the solid and aqueous phases of acid organic soils: a description based on humic heterogeneity and charge-dependent sorption equilibria, *J. Soil Sci.*, 42, 437-448.

TIPPING, E.; HURLEY, M.A. (1992): A unifying model of cation binding by humic substances, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3627-3641.

TIPPING, E.; WOOF, C.; HARRISON, A.F.; INESON, P.; TAYLOR, K.; BOL, R.; HARKNESS, D.D.; BENHAM, D.; POSKITT, J.; RIGG, E.; ROWLAND, A.P. (1998): Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK moorland soils, investigated by a field manipulation experiment, submitted to *Environ. Int.*

VANCE, G.F.; DAVID, M.B. (1989): Effect of acid treatment on dissolved organic carbon retention by a spodic horizon, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1242-1247.

WHITE, J.R.; SHANNON, R.D. (1997): Modeling organic solutes in peatlands using acid analogs, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, 1257-1263.

ZACHARA, J.M.; RESCH, C.T.; SMITH, S.C. (1994): Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral and its mineralogical components, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 553-566.

ZECH, W.; GUGGENBERGEER, G.; SCHULTEN, H.-R. (1994): Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils: effects of anthropogenic soil acidification, *Sci. Tot. Environ.*, 152, 49-62.

ZSOLNAY, A. (1996): *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems* (Edited by A. Piccolo) pp. 171-223, Elsevier Science B.V.



The role of refractory soil organic matter in soil organic matter models

von

FALLOON,P., SMITH,P.

Abstract

Most models for the turnover of soil organic matter (SOM) include a compartment that is either considered inert, or has a very slow turnover time. This is usually only a conceptual fraction, included in the models to allow realistic simulation of SOM turnover following changes in land use or management, or to balance the great age of soils as given by radiocarbon dates. Conceptual model pools range from very active pools which have rapid turnover times, to effectively inert pools, which do not turn over on the pedological timescale. In reality SOM is likely to be a mixture of materials of different ages and quality, which may not be readily represented by a number of discrete pools. Current SOM models are reviewed, and model approaches to, and the significance of refractory SOM (RSOM) is discussed. Simulations of SOM turnover for the Rothamsted Broadbalk Winter Wheat Experiment using the Rothamsted Carbon Model (RothC; Jenkinson *et al.*, 1987, Coleman & Jenkinson, 1996) and CENTURY (Parton *et al.*, 1987) are presented as examples.

Introduction

Models for the turnover of SOM are currently being used to a) better understand SOM turnover processes (e.g. Jenkinson & Coleman, 1994; Smith *et al.*, 1998b; Falloon *et al.*, 1998a); b) predict agronomic yields and make fertiliser recommendations (e.g. EPIC - Williams & Renard, 1985; DSSAT - Hoogenboom *et al.*, 1994; SUNDIAL - Smith *et al.*, 1995); and c) aid policy decisions regarding carbon sequestration options, or investigate the effects of climate change and land use on SOM (e.g. Jenkinson *et al.*, 1991; Lee *et al.*, 1993; Donigan *et al.*, 1994; Parshotam *et al.*, 1995; King *et al.*, 1997; Falloon *et al.*, 1998b). It is therefore essential that the science underpinning SOM turnover models is robust, and that models are well validated for the full range of conditions under which they are to be used.

Most current SOM turnover models divide SOM into a number of compartments with different turnover rates derived from empirical relationships. Almost all models include a pool which has a relatively rapid turnover time (labile pool), and a pool that turns over slowly (refractory pool). It is essential that the size of any inert or passive pool is fraction is accurately specified (Skjemstad *et al.*, 1996). However, few models specify the origin or nature of the inert organic matter (IOM) or refractory pool (McGill, 1996). Model pools cover a range of turnover times, from very rapid, active pools, to pools that are considered inert and do not turn over on the pedological timescale.

There are few models where measured data can be readily related to model conceptual pools. Most models are empirically fitted to total carbon values, and pool sizes estimated from other parameters. Understanding the size and age of the different conceptual pools of SOM is of great importance in understanding the global carbon cycle, for example when estimating how much C is gained or lost annually from the atmosphere as a result of large scale land-use change.

Modelling Soil Organic Matter

There are several sources of metadata and information on SOM models. CAMASE (Plentinger and Penning de Vries, 1996; online at <http://www.co.dlo.nl/camase>) contains 98 agroecosystems models having soil components, and the SOMNET database (Smith *et al.*, 1997a; online at <http://safron.res.bbsrc.ac.uk/cgi-bin/somnet>) contains metadata on 30 current operational SOM models. Several authors have previously reviewed SOM models extensively. Molina & Smith (1998) reviewed 24 SOMNET registered models for carbon and nitrogen processes in soils; McGill (1996) classified and reviewed 10 SOM models, with respect

to environmental conditions, scale, regulation by soil properties, and compartmentalisation; Jenkinson (1990) classified SOM models. Smith *et al.* (1998a) reviewed SOM modelling in tropical ecosystems, covering model use, input requirements and outputs; Smith *et al.* (1998b) review SOM models with respect to the description of soil biota; Donigan *et al.* (1994) extensively reviewed 14 soil carbon models.

There is a huge diversity in the understanding and interpretation of SOM processes in current SOM models (Molina & Smith, 1998). Most SOM models assume that the SOM balance is determined by the flow of plant and animal debris into the microbial biomass, and later into pools of increasing stability, with various feedback loops and mechanisms (Molina & Smith, 1998).

SOM models can be broadly classified as: 1) Single homogenous compartment; 2) Two compartment; 3) Non-compartmental decay; or 4) Multicompartmental (Jenkinson, 1990). Models in categories 1) and 2) are mostly static (i.e. where the environmental variables remain constant), whereas the models in categories 3) and 4) are mostly dynamic (i.e. where environmental variables vary with time); the dynamic models can be further split into organism oriented and process oriented models (Paustian, 1994).

Multicompartmental models

Most SOM models are deterministic and multicompartmental, describing SOM as a finite number of subsystems (pools or compartments), each of which is homogeneous and well mixed. The compartments interact by exchanging materials, and by exchanges with the environment (Parshotam, 1996). The transfer to and from compartments is modelled using first order equations (i.e. where the rate is proportional to the amount of substrate present), giving a linear system of equations. These models are usually a mixture of mechanistic (based on the kinetics involved) and empirical; the empirical relationships used may not have any theoretical or physical interpretation, and may simply be devices to fit the model to available data (Christensen, 1996; Parshotam, 1996). Empirical fitting or direct measurements are most commonly used to fit and compartmentalise models; SOM turnover is often assumed to be affected by moisture, temperature, clay content, and pH or N availability (Table 1).

Continuous forms of discrete SOM models, (e.g. Janssen, 1984; Bosatta & Agren, 1985; Parshotam, 1996; Martin, 1998) or analytical solutions, are of great potential in estimating future and past SOC stocks, investigating the effects of splitting and lumping pools, and validating models (Martin, 1998).

CENTURY and the RothC are amongst the most widely tested SOM models, with generally good agreement between observed data and simulated results (e.g. Smith *et al.*, 1997c). CENTURY and RothC are also being increasingly used for studies of climate and land use change (e.g. Jenkinson *et al.*, 1991; Donigan *et al.*, 1994; Parshotam *et al.*, 1995; King *et al.*, 1997; Falloon *et al.*, 1998b).

SOM model evaluation

If SOM models are to be used for a spectrum of practical and research applications, it is essential that they are fully and critically evaluated. Some SOM models have been used extensively for particular, site-specific purposes, across a wide range of climates and land uses (e.g. Jenkinson *et al.*, 1992; Coleman *et al.*, 1994; Jenkinson & Coleman, 1994; Nicolardot *et al.*, 1994; Motavalli *et al.*, 1995; Smith *et al.*, 1997b, 1998a). Nine SOM models have also been assessed and compared statistically using a number of long-term datasets (Smith *et al.*, 1997c). This evaluation clearly divided the models into two groups, six having consistently lower Root Mean Square Error values when compared to measured data than three others. However, not all models could simulate all land uses (grassland, arable, and forestry), and no one-model performed better than all other models across all twelve datasets (Smith *et al.*, 1997c). It is clear that there is not a single SOM model which will perform best under all conditions, and that a combination of models, or further development, may be needed to satisfy all requirements.

Modelling Refractory SOM

Refractory SOM

It is difficult to physically define a pool of SOM representing RSOM. There is much evidence from modelling and from the radiocarbon dating of various chemically isolated fractions that soils contain small amounts of recalcitrant materials of great age. A wide range of compounds (e.g. acid-hydrolysis residues, humin, humic acids, and interlayer organic complexes) have been identified as passive components of SOM, although in general, these bear little comparison to model passive or stable pools. Residues after acid hydrolysis are often older than total soil organic carbon (SOC) (Jenkinson, 1970; Martel & Paul, 1970; Jenkinson & Rayner, 1977; Trumbore *et al.*, 1989), with radiocarbon ages of several thousand years.

Körschens (1996) defines experimentally measured Inert SOM as the minimum SOM content under field conditions with zero fertiliser application and either cultivation of humus depleting plants or bare

fallow. This pool does not participate in mineralisation processes, and is dominated by site conditions (e.g. texture, weather).

Table 1: SOM models- factors affecting turnover and refractory components

Model	Factors assumed to affect SOM turnover	Refractory compartment	Factors defining refractory compartment
ANIMO	Water, Temp, pH, N, O ₂	Stable humus	R _c , N
CANDY	Water, Temp, Clay, N	Inert organic matter	Tex, CN, R _c
Chenfang Lin	Water, Temp, Bio	Humic material	R _c
CENTURY	Water, Temp, Clay, pH, N	Passive SOM	Clay
Daisy	Water, Temp, Clay, N	SOM0 (Inert)	TotC, CN, Water, Temp, Clay
DNDC	Water, Temp, Clay, Till	Passive humus	Clay
DSSAT	Water, Temp, N, Clay	Humus (SOM)	TotC
D3R	Crop, N, Temp, Res, Till	Slow	R _c
ecosys	Water, Temp, Clay, Crop, N, O ₂ , Nut	Passive SOM & Particulate SOM	HydP
EPIC	Water, Temp, CEC, Clay, pH, Crop, Nut	Stable SOM	Time
FERT	Water, Temp, pH, Crop, N	Humus C	R _c , CN
GENDEC	Water, Temp, N	Dead microbiota, recalcitrant SOM (dead)	Bio, Water, Temp, N
ITE Pasture / Hurley Forest	Water, Temp, N		CN, Bio
ICBM	User defined - external factors in one parameter	Old SOM	User defined
KLIMAT-SOIL-YIELD	Water, Temp, pH, CN, Crop	Old SOM	Water, Temp, Crop
CNSP	Water, Temp, pH, N, Nut, Crop, Res	Protected	Res, Crop, Time
Model of humus balance	Clay, pH, Crop, N, Nut, Lime	SOM	Clay, pH, Crop, N, Nut, Lime
MOTOR	Water, Temp, Clay, pH, N	User defined	User defined
NAM SOM	Water, Temp, Clay, Crop	SOM	Water, Temp, Clay, Crop
NCSOIL	Water, Temp, Clay, pH, N,	Pool III (Stable pool)	Bio, TotC
O'Leary	Water, Temp, Clay, N, Till, Res	Stable humus	Clay
Q-Soil	Bio, N, Res	Single pool	R _c
RothC-26.3	Water, Temp, Clay, Crop	Inert organic matter	C14, TotC
SOCRATES	Water, Temp, CEC, N, Crop	Humus pool	R _c
SOMM	Water, Temp, N	Humic substances of mineral topsoil	Clay, Bio, R _c
SUNDIAL	Water, Temp, Clay, Res	Humus	Water, Temp, Clay, Res
Verberne	Water, Temp, N, Clay	Physically protected OM	Clay
VOYONS	Water, Temp, Clay, Depth	Passive SOM	Lignin, R _c
Wave	Water, Temp, N, Depth	Soil humus	R _c , Water, Temp, Bio, CN

Water = water availability, Temp = temperature, pH = pH, N = Nitrogen, O₂ = Oxygen availability, Clay = clay content, Bio = biomass, Till = Tillage factors, Crop = crop cover/growth period, Res = residue quality/quantity, CEC = Cation Exchange Capacity, Nut = other nutrients, Lime = Lime, R_c = decomposition rate constant, CN = C/N ratio, Tex = texture, TotC = total C, HydP = hydrolysis potentials, Time = time factors, lignin = lignin content, C14 = C¹⁴ age, Depth = soil depth.

Modelling definitions of RSOM are slightly different, and specify turnover times. In RothC, IOM is a SOM compartment totally resistant to decomposition, with an arbitrary age of 50,000 y (Coleman & Jenkinson, 1996). The passive pool of CENTURY is very resistant to decomposition, includes physically and chemically stabilised SOM, has a turnover time of 400-2000 y, and is influenced by texture (Metherell *et al.*, 1993).

An increase in radiocarbon age with soil depth has been noted by several authors (Arslanov *et al.*, 1970; Becker-Heidmann *et al.*, 1988; Becker-Heidmann & Scharpenseel, 1992b), and this may correlate to a larger proportion of inert C in the lower part of the soil profile. The effects of cultivation, soil texture

(especially clay content), land use, soil type, and climate on soil radiocarbon age, SOC residence time and turnover have also been noted. In particular, a higher proportion of stable SOM has been observed in grasslands, compared to forests (Harkness *et al.*, 1991; Tate *et al.*, 1995; Chichagova, 1996); cultivated soils often have greater radiocarbon ages than comparable native soils, due to depletion in 'modern' C (Theng *et al.*, 1991). Organic matter in temperate zones (high latitudes) is generally more stable than in tropical zones (Bird *et al.*, 1996; Trumbore, 1993). Greater radiocarbon ages have been observed in the fine silt and clay fractions of soils compared to total soil (Goh *et al.*, 1977; Anderson & Paul, 1984; Becker-Heidmann & Scharpenseel, 1992b). Differences in age and distribution of organic matter fractions within and between soil types have also been observed (Goh *et al.*, 1977).

Theoretically, the recalcitrant or inert fractions of SOM are almost certainly a mixture of charcoal, ancient coal, and trapped organic materials (Frink, 1992; Skjemstad *et al.*, 1996; Falloon *et al.*, 1998a). This trapped material could be derived from the inorganic fabric that originally made up the soil (with the exception of soils derived from volcanic ash falls), or created during the early stages of pedogenesis, perhaps by irreversible sorption of organic matter on sites that were hence effectively blocked for ever (Arslanov *et al.*, 1970; Chichagova *et al.*, 1995; Theng *et al.*, 1991).

Estimates of the age and size of the inert pool of SOM are variable (Falloon *et al.*, 1998a). Humic acids, residues from 6M acid hydrolysis, and OM associated with coarse clay are most stable (decay rate constant, $k=0.005-0.009 \text{ y}^{-1}$); acid hydrolysable C, OM associated with the fine clay fraction, and DOC from streams, lakes, and wetlands decays more rapidly ($k \leq 0.001 \text{ y}^{-1}$). 0.5M acid hydrolysis residues, coarser clay-associated OM and other fractions have varying rate constants (Molina & Smith, 1998).

The process of RSOM formation, its biological and physico-chemical characteristics in soils, and its distribution are largely unknown, and clearly require further study (Skjemstad *et al.*, 1996). Whitbread (1994) and Körschens (1996) suggest that the distribution of SOM between the labile and stable fractions is influenced by management factors; Metherell *et al.* (1993) stress the importance of soil texture.

The protection of SOM has been attributed to its chemical structure, to reaction with other soil constituents, and to physical inaccessibility. Skjemstad *et al.* (1996) suggest two mechanisms for protection: firstly, physical incorporation into micro-aggregates that are able to withstand physically disruptive forces, a process that operates in all soils, but is a major factor in strongly structured soils. The chemistry of this protected OM is similar to that of SOM in general. Secondly, the formation of charcoal or 'charred' OM which is highly resistant to microbial and chemical decomposition.

It is generally thought that it is the labile fractions of SOM (i.e. with a turnover time of a few decades or shorter), that are affected by management and cultivation, rather than RSOM fractions. The very old (stable) pool of SOM could have an age of several thousand years, while the labile pool turns over on the decadal timescale, and these pools have different roles in SOM dynamics and nutrient cycling (Hsieh, 1992). The stable pool may remain unaffected by changes in land use, land management, and climate, depending on how it is defined. It is still of significance to studies of global change, because the greater the proportion of RSOM in SOM, the more actively the other fractions exchange with the atmosphere and other pools. Its interaction with the other pools of SOM is poorly understood, and also of significance.

Modelling refractory SOM

In any SOM models, the refractory compartment is defined by texture (especially clay content), total SOC, biomass, or C:N ratios (Table 1). In most SOM models, the refractory pools are larger (and correspondingly younger) than the IOM pool in the current version of RothC, and it has been suggested that these pools are 'parking lots' for SOM left over during model calibration (Christensen, 1996). Physical fractionations have been used to define and delineate SOM pools, integrating different structural and functional properties of SOM, and attempts have been made to relate these to model pools (Nicolardot *et al.*, 1994; Christensen, 1996). These attempts have not always been successful (Motavalli *et al.*, 1995; Christensen, 1996).

It is also likely that charcoal makes a significant contribution to the inert or passive OC pools recognised in SOM turnover models (Skjemstad *et al.*, 1996). A statistical method has been derived to estimate the IOM pool for RothC based on total SOC (Falloon *et al.*, 1998a), but this is unsatisfactory for volcanic and waterlogged soils. It has been noted that RothC and CENTURY need considerable alteration to deal with volcanic soils (Smith *et al.*, 1997b); few SOM models are able to deal with waterlogged soils.

SOM models usually neglect the relationships between soil structure and SOM stabilisation (Elliot *et al.*, 1996). It is essential that we have a way to separate and quantify the active and passive pools. The definition of these pools will be of great importance, for example, when considering the effects of cultivation and deforestation on regional and global carbon balances. The size of the RSOM pool in SOM

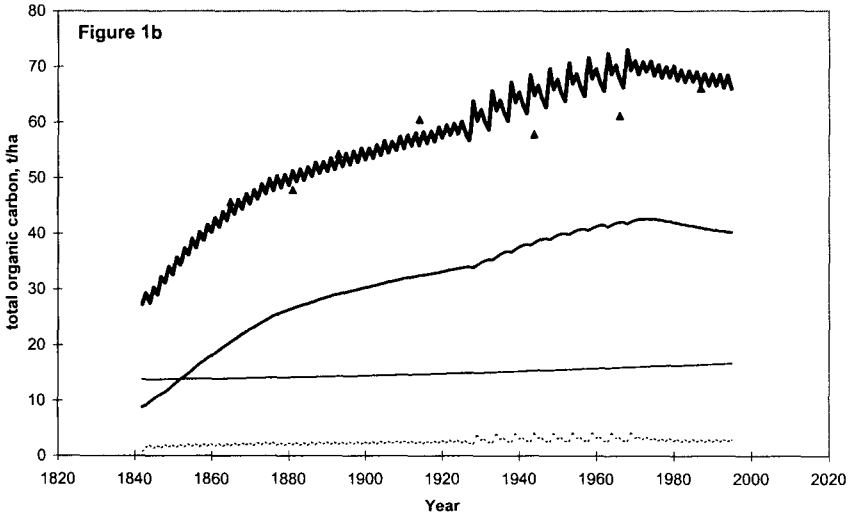
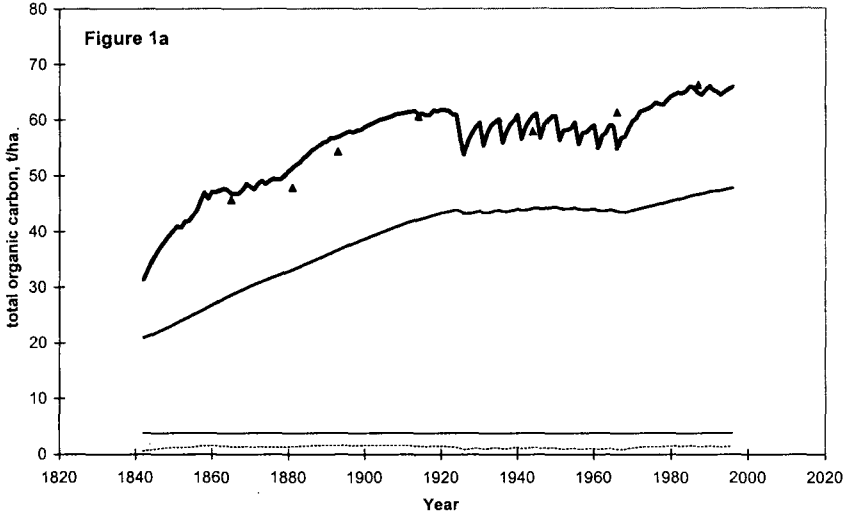


Figure 1: Measured and modelled total organic carbon in the top 20cm of Rothamsted Broadbalk Winter Wheat treatment for the FYM treatment, with a) RothC, and b) CENTURY. Fig. 1a: \blacktriangle = Measured total SOC; \blacksquare = RothC simulated total-C; \cdots = RothC simulated biomass-C; — = RothC simulated humus-C; — = RothC simulated IOM-C; Fig. 1b: \blacktriangle = Measured total SOC; \blacksquare = CENTURY simulated total-C; \cdots = CENTURY simulated active-C; — = CENTURY simulated slow-C; — = CENTURY simulated passive-C

models will, by definition, affect the size and dynamics of the active pool, which does exchange with the atmosphere.

Figs. 1a&b show simulated and measured SOC for the Rothamsted Broadbalk Continuous Wheat experiment, using RothC and CENTURY (0-20 cm). Both models show reasonable fit to the data for the FYM plot (Root Mean Square Error values: RothC = 5.72; CENTURY = 7.61). CENTURY's passive pool is larger than the IOM pool of RothC, both of which stay constant throughout the experiment. There is little variation in the small biomass or active compartments of both models; however, the CENTURY slow pool and the RothC humus pool both follow trends in total SOC.

Conclusions and future work

The collection and critical analysis of long-term data on changes in C^{14} and C^{13} is essential for the development of better models of SOM. Such data might also assist in linking measured estimates of pool sizes to model conceptual pools. There is a need to assess C turnover times and pool sizes at different soil depths, under different climates and land uses, in a more comprehensive way than has been previously done. Model evaluation exercises are immensely useful for identifying model weaknesses and areas for improvement; global networks of long-term experiments are invaluable for this purpose (e.g. Smith *et al.*, 1997a). Most models for the turnover of SOM include a compartment that is either considered inert, or has a very slow turnover time. Few models have pools that are directly comparable to measurements and few models account for the variation of C turnover with soil depth. Further areas for model improvement include an adequate description of waterlogged and recent volcanic soils (Falloon *et al.*, 1998a; Jenkinson *et al.*, 1991; Smith *et al.*, 1997b).

Acknowledgements

Thanks to David Jenkinson and David Powlson (IACR Rothamsted) for useful comments on the draft.

References

- ÅGREN, G.I.; BOSATTA, E. (1987): Theoretical analysis of the long-term dynamics of carbon and nitrogen in soils. *Ecology* 68, 1181-1189.
- ANDERSON, D.W.; PAUL, E.A. (1984): Organomineral complexes and their study by radiocarbon dating. *Soil Science Society of America Journal* 48, 298-301.
- ANDRÉ, M.; THIERY, J.M.; COURMAC, L. (1992): ECOSIMP model : prediction of CO_2 concentration changes and carbon status in closed ecosystems. COSPAR.
- ANDRÉN, O.; KÄTTERER, T. (1997): ICBM - the Introductory Carbon Balance Model for exploration of soil carbon balances. *Ecological Applications* (in press).
- ARSLANOV, K.A.; GERASIMOV, I.P.; ZUBKOV, A.L.; KOZYREVA, M.G.; RUBLIN, Y.V. (1970): Determination of the age of chernozem by means of the radiocarbon dating method. *Soviet Soil Science* 2/5, 629-633.
- BALESDENT, J. (1987): The turnover of soil organic fractions estimated by radiocarbon dating. *Science of the Total Environment* 62, 405-408.
- BECKER-HEIDMANN, P.; SCHARPENSEEL, H.W. (1992a): The use of natural ^{14}C and ^{13}C in soils for studies on global climate change. *Radiocarbon* 34, 535-540.
- BECKER-HEIDMANN, P.; SCHARPENSEEL, H.W. (1992b): Studies of soil organic matter dynamics using natural carbon isotopes. *Science of the Total Environment* 117, 305-312.
- BECKER-HEIDMANN, P.; LIANG-WU, L.; SCHARPENSEEL, H.W. (1988): Radiocarbon dating of organic matter fractions of a Chinese Mollisol. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 151, 37-39.

BIRD, M.I.; CHIRAS, A.R.; HEAD, J. (1996): A latitudinal gradient in carbon turnover times in forest soils. *Nature* 381/6578: 143-146.

BOSATTA, E.; AGREN, G.I. (1985): Theoretical analysis of decomposition of heterogeneous substrates. *Soil Biology and Biochemistry* 17, 601-610.

CAMPBELL, C.A.; PAUL, E.A.; RENNIE, D.A.; MCCALLUM, K.J. (1967): Applicability of the carbon dating method of analysis to soil humus studies. *Soil Science* 104, 217-224.

CHERTOV, O.G.; KOMAROV, A.S. (1996): SOMM - A model of soil organic matter and nitrogen dynamics in terrestrial ecosystems. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models Using Existing, Long-Term Datasets* (DS Powlson, P Smith, and JU Smith, Eds), pp. 231-236. NATO ASI Series I, Vol.38, Springer-Verlag, Heidelberg.

CHICHAGOVA, O.A. (1995): Composition, properties, and radiocarbon age of humus in palaeosols. *GeoJournal* 36/2, 207-212.

CHICHAGOVA, O.A. (1996): Modern trends in radiocarbon studies of organic matter of soils. *Eurasian Soil Science* 29/1, 89-100.

CHRISTENSEN, B.T. (1996): Matching measurable soil organic matter fractions with conceptual pools in simulation models of carbon turnover : revision of model structure. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models Using Existing, Long-Term Datasets* (DS Powlson, P Smith, and JU Smith, Eds), pp. 143-160. NATO ASI Series I, Vol.38, Springer-Verlag, Heidelberg.

COLEMAN, K.; JENKINSON, D.S. (1996): RothC-26.3. A model for the turnover of carbon in soil. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models Using Existing, Long-Term Datasets* (DS Powlson, P Smith, and JU Smith, Eds), pp. 237-246. NATO ASI Series I, Vol.38, Springer-Verlag, Heidelberg.

COLEMAN, K.; BRADBURY, N.J.; JENKINSON, D.S. (1994): Calculating the input of inorganic matter to soil in three wooded sites. In: *7th International CIEC Symposium 'Agroforestry and Land Use Change in Industrialised Nations'* proceedings. (E Welle, I Szabolcs and RF Hettle, Eds), pp. 491-499. ISCF, Budapest.

COLEMAN, K.; JENKINSON, D.S.; CROCKER, G.J.; GRACE, P.R.; KLIR, J.; KÖRSCHENS, M.; POULTON, P.R.; RICHTER, D.D. (1998): Simulating trends in soil organic carbon in long-term experiments using RothC-26.3. In: *Evaluation and comparison of soil organic matter models using data from seven long-term experiments.* (P Smith, DS Powlson, JU Smith, and ET Elliot, Eds.) *Geoderma* 81, 29-44.

DONIGAN, A.S.; BARNWELL, T.O.; JACKSON, R.B.; PATWARDHAN, A.S.; WEINRICH, K.B.; ROWELL, A.L.; CHINNASWAMMY, R.V.; COLE, C.V. (1994): Assessment of alternative management practices and policies affecting soil carbon in agroecosystems of the central United States. EPA/600/R-94/067. Environmental Research Laboratory, Athens, GA.

DOUGLAS, C.L.(JR.); RICKMAN, R.W. (1992): Estimating crop residue decomposition from air temperature, initial nitrogen content and residue placement. *Soil Society of America Journal* 56, 272-278.

ELLIOT, E.T.; PAUSTIAN, K.; FREY, S.D. (1996): Modeling the measurable or measuring the modelable : a hierarchical approach to isolating meaningful soil organic matter fractionations. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models Using Existing, Long-Term Datasets* (DS Powlson, P Smith, and JU Smith, Eds), pp. 161-180. NATO ASI Series I, Vol.38, Springer-Verlag, Heidelberg.

FALLOON, P.; SMITH, P.; COLEMAN, K.; MARSHALL, S. (1998a): Estimating the size of the inert organic matter pool for use in the Rothamsted carbon model. *Soil Biology and Biochemistry* (in press).

FALLOON, P. D.; SMITH, P.; SMITH, J.U.; SZABO, J.; COLEMAN, K.; MARSHALL, S. (1998b): Regional estimates of carbon sequestration potential: linking the Rothamsted Carbon Turnover model to GIS databases. *Biology and Fertility of Soils* (in press)

FRANKO, U.; OELSHAGEL, B.; SCHENK, S. (1995): Simulation of temperature, water and nitrogen dynamics using the model. In: CATENA-Verlag, Modelling of Geo-Biosphere Processes.

FRINK, D.S. (1995): Application of the oxidisable carbon ratio dating procedure and its implications for pedogenic research. In: Pedological Perspectives in Archaeological Research. SSSA Special Publication 44, pp. 95-106.

GOH, K.M.; STOUT, J.D.; RAFTER, T.A. (1977): Radiocarbon enrichment of soil organic matter in New Zealand soils. *Soil Science* 123, 385-391.

GRACE, P.R.; LADD, J.N. (1995): SOCRATES v2.00 User Manual. Co-operative Research Centre for Soil and Land Management. PMB 2, Glen Osmond 5064, South Australia.

GRANT, R.F. (1995): Dynamics of water, carbon, and nitrogen in agricultural ecosystems : Simulation and experimental validation. *Ecological Modelling* 81, 169-181.

HARKNESS, D.D.; HARRISON, A.F.; BACON, P.J. (1991): The potential of bomb C¹⁴ measurements for estimating soil organic matter turnover. *Advances in soil organic matter research: the impact on agriculture and the environment. Proceedings of a symposium, Colchester, 3-4 Sept 1990*, pp. 239-251.

HOGENBOOM, G.; JONES, J.W.; HUNT, L.A.; THORNTON, P.K.; TSUJI, G.Y. (1994): An integrated decision support system for crop model applications. *Proceedings of the American Society of Agricultural Engineers, Kansas, June 1994*, 23pp.

HSIEH, Y.P. (1992): Pool size and mean age of stable organic carbon in cropland. *Soil Science Society of America Journal* 56, 460-464.

HUNT, H.W. (1977): A simulation model for decomposition in grassland. *Ecology* 58, 469-484.

JANSSEN, B.H. (1984): A simple method for calculating decomposition and accumulation of 'young' soil organic carbon. *Plant and Soil* 76, 297-304.

JENKINSON, D.S. (1970): Radiocarbon dating of soil organic matter. Rothamsted Experimental Station Report for 1970, Part 1, 74-75.

JENKINSON, D.S. (1973): Radiocarbon dating of soil organic matter. Rothamsted Experimental Station Report for 1973, Part 1, 75-76.

JENKINSON, D.S. (1990): The turnover of organic carbon and nitrogen in soil. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B* 329 : 361-368.

JENKINSON, D.S.; COLEMAN, K.C. (1994): Calculating the annual input of organic matter to soil from measurements of total organic carbon and radiocarbon. *European Journal of Soil Science* 45, 167-174.

JENKINSON, D.S.; RAYNER, J.H. (1977): The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments. *Soil Science* 123, 298-305.

JENKINSON, D.S.; ADAMS, D.E.; WILD, A. (1991): Model estimates of CO₂ emissions from soil in response to global warming. *Nature* 351, 304-306.

JENKINSON, D.S.; HARKNESS, D.D.; VANCE, E.D.; ADAMS, D.E.; HARRISON, A.F. (1992): Calculating net primary production and annual input of organic matter to soil from the amount and radiocarbon content of soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry* 24, 295-308.

JENKINSON, D.S.; HART, P.B.S.; RAYNER, J.H.; PARRY, L.C. (1987): Modelling the turnover of organic matter in long-term experiments at Rothamsted. *INTECOL Bulletin* 15, 1-8.

- JENSEN, C.; STOUUGAARD, B.; OSTERGAARD, H.S. (1994): Simulation of nitrogen dynamics in farmland areas of Denmark (1989-1993). *Soil Use and Management* 10, 111-118.
- KAN, N.A.; KAN, E.E. (1991): Simulation of soil fertility. *Physiology and Biochemistry of Cultivated Plants* 23/1, 2-16 (In Russian).
- KING, A.W.; POST, W.M.; WULLSCHLEGER, S.D. (1997): The potential response of terrestrial carbon storage to changes in climate and atmospheric CO₂. *Climatic Change* 35:199-227.
- KOBAK, K.I.; KONDRASHEVA, N.Y. (1988): Rate of organic carbon cycling in soils. *Geochimiya* 8, 1090-1096.
- KÖRSCHENS, M. (1996): Long-term datasets from Germany and Eastern Europe. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models Using Existing, Long-Term Datasets* (DS Powlson, P Smith, and JU Smith, Eds), pp. 69-80. NATO ASI Series I, Vol.38, Springer-Verlag, Heidelberg.
- LEE, J.J.; PHILLIPS, D.L.; LIU R (1993): The effect of trends in tillage practices on erosion and carbon content of soils in the US Corn Belt. *Water Air Soil Poll* 70: 389-401.
- LI, C.; FROKING, S.; HARRIS, R. (1994): Modelling carbon biogeochemistry in agricultural soils. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 237-254.
- LIN, C.; LIU, T.S.; HU, T.L. (1987): Assembling a model for organic residue transformation in soils. *Proceedings of the National Council (Taiwan) Part B* 11, 175-186.
- MARTEL, Y.A.; LASALLE, P. (1977): Radiocarbon dating of organic matter from a cultivated topsoil in Eastern Canada. *Canadian Journal of Soil Science* 57, 375-377.
- MARTEL, Y.A.; PAUL, E.A. (1970): An example of a process model: the carbon turnover for use in ecosystem studies in grasslands. In: *Grassland Ecosystems: reviews of research* (RT Coupland and GM Van Dyne, Eds), pp179-189. Range Science Department Scientific Series no.7., Colorado State University, Fort Collins, Colorado.
- MARTIN, P.H. (1998): Soil carbon and climate perturbations: using the analytical biogeochemical cycling (ABC) scheme. *Environmental Science International Policy and Research* (in press).
- MCCASKILL, M.; BLAIR, G.J. (1990): A model of S, P, and N uptake by a perennial pasture. II Calibration and prediction. *Fertiliser Research* 22, 173-179.
- MCGILL, W.B. (1996): Review and classification of ten soil organic matter (SOM) models. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models Using Existing, Long-Term Datasets* (DS Powlson, P Smith, and JU Smith, Eds), pp. 111-132. NATO ASI Series I, Vol.38, Springer-Verlag, Heidelberg.
- METHERELL, A.K.; HARDING, L.A.; COLE, C.V.; PARTON, W.J. (1993): CENTURY Soil Organic Matter Model environment. Technical Documentation, Agroecosystem Version 4.0. Great Plains System Research Unit Technical Report No. 4. USDA-ARS, Fort Collins, Colorado.
- MOLINA, J.A.E.; SMITH, P. (1998): Modelling carbon and nitrogen processes in soils. *Advances in Agronomy* 62, 253-298.
- MOLINA, J.A.E.; CLAPP, C.E.; SHAFFER, M.J.; CHICHESTER, F.W.; LARRSON, W.E. (1983): NCSOIL, a model of nitrogen and carbon transformations in the soil: description, calibration and behaviour. *Soil Science Society of America Journal* 47, 85-91.
- MOORHEAD, D.L.; REYNOLDS, J.F. (1991): A general model of litter decomposition in the northern Chihuahuan Desert. *Ecological Modelling* 56, 197-219.

- MOTAVALLI, P.P.; PALM, C.A.; PARTON, W.J.; ELLIOT, E.T.; FREY, S.O. (1995): Soil pH and organic C dynamics in tropical forest soils; evidence from laboratory and simulation studies. *Soil Biology and Biochemistry* 27/12, 1589-1599.
- NICOLARDOT, B.; MOLINA, J.A.E.; ALLARD, M.R. (1994): C and N fluxes between pools of organic matter: model calibration with long-term incubation data. *Soil Biology and Biochemistry* 26, 235-243.
- O'BRIEN, B.J.; STOUT, J.D. (1978): Movement and turnover of soil organic matter as indicated by carbon isotope measurements. *Soil Biology and Biochemistry* 10, 309-307.
- O'LEARY, G.J. (1994): Soil water and nitrogen dynamics of dryland wheat in the Victoria Wimmera and Malle. PhD Thesis, University of Melbourne.
- PARSHOTAM, A. (1996): The Rothamsted soil-carbon turnover model - discrete to continuous form. *Ecological Modelling* 86, 283-289.
- PARSHOTAM, A.; TATE, K.R.; GILTRAP, D.J. (1995): Potential effects of climate and land-use change on soil carbon and CO₂ emissions from New Zealand's indigenous forests and unimproved grasslands. *Weather and Climate* 15, 3-12.
- PARTON, W.J.; SCHIMEL, D.S.; COLE, C.V.; OJIMA, D. (1987): Analysis of factors controlling soil organic levels of grasslands in the Great Plains. *Soil Science Society of America Journal* 58, 530-536.
- PAUSTIAN, K. (1994): Modelling soil biology and biochemical processes for sustainable agricultural research. In: *Soil Biota. Management in Sustainable Farming Systems* (C.E. Pankhurst, B.M. Doube, V.V.S.R. Gupta and P.R. Grace, Eds) pp. 182-193. CSIRO Info Ser Melbourne.
- POLGLASE, P.J.; WANG, Y.P. (1992): Potential CO₂ induced carbon storage by the terrestrial biosphere. *Australian Journal of Botany* 40, 641-656.
- POST, W.M.; EMANUEL, R.; ZINKE, P.J.; STAGGENBERGER, A.G. (1982): Soil carbon pools and world life zones. *Nature* 298, 156-159.
- RHYZOVA, I.M. (1993): Analysis of soil-vegetation systems to variations in carbon turnover parameters based on a mathematical model. *Eurasian Soil Science* 25, 43-50.
- RIJTEMA, P.E.; KROES, J.G. (1991): Some results of nitrogen simulation with the model ANIMO. *Fertiliser Research* 27, 189-198.
- SHEVSTOVA, L.K.; MIKHAILOV, B.G. (1992): Control of soil humus balance based on statistical analysis of long-term field experiments database. Manuscript from All Russian Institute for Fertilisers and Agricultural Soil Science, In Russian.
- SIROTENKO, O.D. (1991): The USSR climate-soil-yield simulation system. *Meteorologia i Hidrologia* 4, 67-73 (in Russian).
- SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; MCGUIRE, S.G. (1996): The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Australian Journal of Soil Research* 34, 251-271.
- SMITH, J.U.; BRADBURY, N.J.; ADDISCOTT, T.M. (1995): SUNDIAL: Simulation of nitrogen dynamics in arable land. A user friendly, PC based version of the Rothamsted Nitrogen Turnover Model. *Agronomy Journal* 88, 38-43.
- SMITH, P.; POWLSON, D.S.; SMITH, J.U.; FALLOON, P. (1997a): SOMNET - A global network and database of soil organic matter models and long-term experimental datasets. *The Globe* 38, 4-5.

SMITH, P.; WILLISON, T.; HAKAMATA, T. (1997b): Modelling changes in the organic carbon content of Japanese soils using the Rothamsted Carbon Model. In: Proceedings of the International Workshop on the Evaluation of Soil Processes on Carbon Cycling in Terrestrial Ecosystems and Their Modelling. NIAES, Tsukuba, Japan, March 1997. (in press).

SMITH, P.; SMITH, J.U.; POWLSON, D.S.; MCGILL, W.B.; ARAH, R.M.; CHERTOV, O.G.; COLEMAN, K.C.; FRANKO, U.; FROLKING, S.; JENKINSON, D.S.; JENSEN, L.S.; KELLY, R.H.; KLEIN-GUNNEWIEK, H.; KOMAROV, A.S.; LI, C.; MOLINA, J.A.; MUELLER, T.; PARTON, W.J.; THORNLEY, J.M.; WHITMORE, A.P. (1997c): A comparison of the performance of nine soil organic matter models using seven long-term experimental datasets. In: Evaluation and comparison of soil organic matter models using datasets from seven long-term experiments (P Smith, DS Powlson, JU Smith & ET Elliott, Eds) *Geoderma* 81, 138-153.

SMITH, P.; FALLOON, P.; COLEMAN, K.; SMITH, J.; PICCOLO, M.; CERRI, C.; BERNOUX, M.; JENKINSON, D.S.; INGRAM, J.S.I.; SZABO, J.; PASZTOR, L. (1998a): Modelling soil carbon dynamics in tropical ecosystems. *Advances in Soil Science* (submitted).

SMITH, P.; ANDRÉN, O.; BRUSSAARD, L.; DANGERFIELD, M.; EKSCHEMITT, K.; LAVELLE, P.; TATE, K. (1998b): Soil biota and global change at the ecosystem level: describing soil biota in mathematical models. *Global Change Biology* (in press).

TATE, K.R.; PARSHOTAM, A.; ROSS, D.J. (1995): Soil carbon storage and turnover in temperate forests and grasslands - a New Zealand perspective. *Journal of Biogeography* 22, 695-700.

THENG, B.K.G.; TATE, K.R.; BECKER-HEIDMANN, P. (1991): Towards establishing the age, location, and identity of the inert soil organic matter of a Spodosol. *Zeitschrift für Pflanzenernahrung und Bodenkunde* 155, 181-184.

THORNLEY, J.H.M.; CANNELL, M.G.R. (1994): Prediction of the effects of climate and management change on temperate grassland. *Journal of Agricultural Science* 123, 151-152.

TRUMBORE, S.E. (1993): Comparison of carbon dynamics in tropical and temperate soils using radiocarbon measurements. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 275-290.

TRUMBORE, S.E.; VOGEL, J.S.; SOUTON, J.R. (1989): AMS ¹⁴C measurements of fractionated soil organic matter: an approach to deciphering the soil carbon cycle. *Radiocarbon* 31, 644-654.

VAN VEEN, J.A.; PAUL, E.A. (1981): Organic carbon dynamics in grasslands. I. Background information and computer simulation. *Canadian Journal of Soil Science* 61, 211-224.

VAN VEEN, J.A.; LADD, J.N.; FRISSEL, M.J. (1984): Modelling C and N turnover through the microbial biomass in soil. *Plant and Soil* 76, 257-274.

VANCLOOSTER, M.; VEREEKEN, H.; DIELS, J.; HYUSMANS, F.; VERSTRAETE, F.; FEYEN, J. (1992): Effect of mobile and immobile water in predicting nitrogen leaching from cropped soils. *Modelling of Geo-Biosphere Processes* 1, 23-40.

VERBERNE, E.L.M.; HASSINK, J.; DE WILLIGEN, P.; GROOT, J.J.R.; VAN VEEN, J.A. (1990): Modelling soil organic matter dynamics in different soils. *Netherlands Journal of Agricultural Science* 38, 221-238.

WHITBREAD, A.M. (1994): Soil organic matter: its fractionation and role in soil structure. In: *Soil organic matter management for sustainable agriculture. A workshop held in Ubon, Thailand 24-26 August 1994* (RDB Lefroy, GJ Blair and ET Craswell, Eds) ACIAR Canberra, pp. 124-131.

WHITMORE, A.P. (1995): Modelling the mineralization and leaching of nitrogen from crop residues during three successive growing seasons. *Ecological Modelling* 81, 233-241.

WILLIAMS, J.R.; RENARD, K.G. (1985): Assessment of soil erosion and crop productivity with process models (EPIC). In: Follett RF and Stewart BA (eds) Soil Erosion and Crop Productivity, ASA/CSSA/SSSA, Madison, WI, pp. 67-103.

Factors controlling concentration and fluxes of dissolved organic carbon and dissolved organic nitrogen in stream and soil waters from Birkenes, Southern Norway

von

CLARKE, N., MULDER, J.

Among the main aims of the PROTOS project are the determination of concentrations and fluxes of dissolved organic C (DOC), N (DON) and P (DOP) in European forest ecosystems (including their transfer to surface waters), the identification of key parameters controlling fluxes of dissolved organic matter (DOM) and the quantification of the effects of natural climatic variations.

Within PROTOS, field monitoring studies are being carried out at three forested catchments, Birkenes (Norway), Waldstein (Germany) and Navasfrías (Spain), which form a north-south transect across Europe. In podzols at Birkenes, which is a Norway spruce forest, production of DOC and DON was most pronounced in the F and H layers of the forest floor, with a minor contribution from the tree canopy. Fluxes and concentrations of DOC and DON decreased strongly in the mineral soil, probably due to adsorption. DOC concentrations decreased from mean values of 44 and 56 mg/l in the F and H layers, respectively, to about 7 mg/l in the B horizon.

At Birkenes, DOC concentrations in surface horizons, such as the F and H horizons of the podzols, thin organic soils on bare rock and peat in surface bog showed a pronounced seasonal variation. The highest concentrations as well as the greatest variability in concentrations occurred in late summer and autumn. DOC concentrations in the mineral soil were also highest in summer and autumn, but the temporal variations were relatively modest. The groundwater also showed relatively little variation. DON, which is the most important form of dissolved N at all depths at Birkenes, showed similar patterns to DOC. The observed variations in DOM concentrations with time may be due to evaporative concentration of soil water during the growing season, but could also be due to a temperature-dependent production. The C/N ratio also decreased downwards in the soil, indicating a possible preferential adsorption of N-poor DOC.

In general DOC concentrations in streamwater at Birkenes ranged from 3 to 14 mg/l. These concentrations may be explained as a result of mixing of soil water from the forest floor, the deeper mineral soils and groundwater in the valley bottom. Low flow is characterized by a large contribution from the groundwater, which has a low DOC concentration. At high flow, there is a large contribution from the forest floor and the surface bog. During seasons with high DOC concentrations in the surface horizons (late summer and autumn), this may result in an increase in the DOC concentrations of the streams during periods of peak discharge. However, this increase may not occur during seasons in which the surface horizons have relatively low DOC concentrations, such as early spring.

Long-term data show that, during prolonged dry periods in the summer, TOC concentrations in the stream may even exceed 35 mg/l. These periods are characterized by extremely low stream discharge, indicating that transfer of DOC from the surrounding hillslopes cannot explain the elevated TOC. Rather, the high TOC/DOC in the dry summer periods may be a production effect, caused for example by oxidation of organic matter in the wetland zones surrounding the stream, as a result of a draw-down of the groundwater table. In terms of TOC/DOC fluxes, the high concentration summer periods are insignificant, while the high discharge periods in spring and autumn are extremely important. During the autumn, the TOC concentration at a given discharge is considerably higher than during the spring snowmelt. This is in line with our observation that the DOC concentration in the forest floor is highest during autumn.

In conclusion, no clear effect of temperature on concentrations or fluxes of DOC or DON at Birkenes has yet been demonstrated. Discharge patterns have the main effect on TOC concentrations in the stream.



Microbial utilization and transformation of riverine humic substances

von

CLAUS, H., FILIP, Z., ALBERTS, J. J.

Humic substances are considered to be a necessary component of the ecosystem and the most stable part of the decomposing organic matter in nature. As the prevalent amount of the dissolved carbon in surface water appears as humic matter, one can assume that some fractions of the riverine humic substances may become available to autochthonous microorganisms. We check this assumption by using humic substances isolated by ultrafiltration from water samples of the St. Mary's River (Georgia, USA). The fraction of 10,000 to 50,000 daltons was sterilized by membrane filtration and added to autoclaved Czapek-Dox nutrient broth. The nutrient broth was used in full-strength or without either glucose or sodium nitrate to receive carbon-deficient or nitrogen-deficient media. The individual flasks were inoculated with a microbial assemblage from the riverine water.

Humic substances re-isolated after three weeks from cultures without glucose showed no quantitative or qualitative differences as compared to those from sterile controls. In cultures based on the nutrient broth deficient in nitrogen, a slight decrease in the content of humic substances was observed. Simultaneously, the humic preparations showed a decrease in N content. In cultures containing the full-strength nutrient broth the formation of novel humic substances seemed to exceed the degradation of the added ones since the amount of re-isolated humic substances significantly increased. Our results indicate that the riverine humic substances can be apparently utilized as a source of N by the autochthonous microorganisms.



Immobilization of PAH in soil organic matter: Long-term stability of non-extractable ¹⁴C-PAH-residues

von

ESCHENBACH,A., WIENBERG,R., MAHRO,B.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) may undergo two main processes during bioremediation: (i) a degradation and (ii) an incorporation into the soil organic matter (formation of non-extractable residues) as shown by experiments with ¹⁴C-labelled PAH (Eschenbach et al. 1995). Recently it has been proposed to use this binding or immobilization of the pollutants (humification) for bioremediation purposes (Bollag & Meyers 1992; Mahro & Kästner 1993). To assess the ecological sustainability of this intentional immobilization- or clean-up-method the stability and remobilization of the humified xenobiotics had to be investigated. The aim of the study was to evaluate the stability of non-extractable ¹⁴C-PAH-residues for long-time risk assessment.

Soil materials with non-extractable residues of four different ¹⁴C-PAH (60-80% nER) were stressed under different environmental stress conditions. The experimental concept included biological (effect of PAH-degrading microorganisms, of humus-decomposing pure cultures and organic supplements like compost or bark chips) as well as physical (disruption of soil aggregates) and chemical treatments (influence of complexing agents). The impact of each of the treatments was determined in comparison to an untreated control by monitoring the distribution of the ¹⁴C-activity in the different compartments (evolution of ¹⁴CO₂, extractable part and non-extractable residues).

It was demonstrated by biological remobilization tests that the non-extractable residues were not converted to an extractable form. A minor part of the ¹⁴C-activity was mineralized to ¹⁴CO₂ by soil microorganisms and therefore detoxified (Eschenbach et al. 1997). We suggest that the observed mineralization rates shows that the non-extractable residues were involved into the turn-over of natural soil organic matter.

The fact that parts of the non-extractable residues are released by complexing agents, which are able to resolve metal-organic complexes, should be discussed with respect to environmental consequences.

References:

- Eschenbach, A.; Kästner, M.; Wienberg, R.; Mahro, B. (1995): Microbial PAH degradation in soil material from a contaminated site - mass balance experiments with *Pleurotus ostreatus* and different ¹⁴C-PAH. in: van den Brink; W.J.; Bosman, R.; Arendt, F. (eds.): Contaminated soil '95. Kluwer Academic Publ. p. 377-378
- Eschenbach, A.; Wienberg, R.; Mahro, B. (1997): Bildung und Langzeitstabilität von nicht-extrahierbaren PAK-Rückständen im Boden. Altlastenspektrum 6, p. 292-297
- Bollag, J.-M. & Myers, C. (1992): Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances.- Sci. Total Environ., 117/118, p. 357-366
- Mahro, B. & Kästner M. (1993): PAK-Altlasten - Bewertung der mikrobiellen Sanierung.- Spektrum der Wissenschaft, 10, S. 97-100

¹ Hochschule Bremen, Institut für Technischen Umweltschutz, Neustadtswall 30, Bremen, FRG

² Umwelttechnisches Büro und Labor Dr. R. Wienberg, Gotenstraße 4, 20097 Hamburg, FRG



Characteristics of humic substances from a solid phase of polluted porous groundwater aquifers

von

FILIP,Z., SMED-HILDMANN,R.

Humic substances represent both quantitatively and qualitatively the most important natural refractory organic matter in aquatic environments. In a model porous groundwater aquifer of 100 m in length, and polluted by different organic compounds from a landfill leakage water, humic substances occurred as a mixture of introduced, locally transformed and newly formed organic materials. Their quantity varied with a general tendency to accumulate. Fulvic acids often represented the principal fraction. The humic acid fraction mostly showed an elemental composition and also spectroscopic characteristics in the visible and UV range of light typical for natural humic substances. FTIR spectra indicated a high content of aliphatic compounds in the individual preparations. In porous groundwater aquifers humic substances may exert negative effects on the quality of groundwater as a source of drinking water, and on the hydraulic conductivity of the aquifer.



Does fossil plant material release humic substances into groundwater?

von

FILIP,Z., TRUBETSKOJA,O.A., ALBERTS,J.J.

Burried fossil wood from a deep soil layer near Fuhrberg (Germany) was finely milled and kept for 16 months at 10 °C in groundwater under sterile and non-sterile conditions, and with or without supplemental nutrients added. Groundwater, a diluted landfill leakage water and a suspension of microorganisms from municipal refuse served as inocula. After 16 months an increase of acid soluble organic carbon (fulvic acid fraction) was observed in both sterile and inoculated variants. Elemental analyses, atomic ratios and spectroscopic characteristics indicated similarities between humic acid from groundwater and that from fossil wood.

The results of our research demonstrate that fossil wood burried in a groundwater environment apparently releases carbonaceous substances similar to fulvic acids into groundwater. Such substances can be utilized by microorganisms indigenous to a groundwater aquifer or by allochthonous microbial populations. Transformations of fulvic acids into less soluble humic acids fractions may then occur. When considering a long-term exposition of fossil wood in groundwater environments, i.e., hundreds and/or thousands of years, it seems probable that such a fossil plant material contributes to the pool of humic substances in a groundwater aquifer.

Electrophoretic comparison of humic substances derived from natural and anthropogenic environments

von

FILIP,Z.; TRUBETSKOJ,O.A., ALBERTS,J.J.

While the important role of humic substances in different environments has been widely recognized, the complexity of their molecules and also the presence and importance of individual structural units in humic materials still remain not completely elucidated. We were able to isolate humic substances from natural extreme environments of thermal sites in Island, and from a specific man made environment of municipal refuse landfill. Using polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE) we compared these humic substances with a soil humic acid from podzol. Humic substances from a hot-stream bank and from a nearby surface soil were composed of molecular fractions similar to those of a reference soil humic acid. Also biomass of a cyano-bacterium Chloroflexus sp., growing in a hot sulfidic stream contained organic material which developed bands in PAGE resembling humic substances. The degree of similarity between humic substances from municipal refuse disposed of in a landfill and a soil humic acid increased with the longevity of the refuse disposal.

Federal Environmental Agency, Inst. for Water, Soil and Air Hygiene, P.O.B. 1468, D-63204 Langen, Germany

Institute for Soil Science and Photosynthesis, Russian Academy of Sciences, 142297 Pushchino, Russia

University of Georgia, Marine Institute, Sapelo Island, Georgia 31327, USA

Soil organic matter extraction using water at high temperature and elevated pressure

von

GÖTTLEIN,A., SCHWESIG,D., HAUMAIER,L., BLASEK,R., ILGEN,G.

High amounts of soil organic matter are extracted when using salt solutions or organic solvents, but extracts obtained by these solutions do not represent organic matter soluble under natural conditions, and tend to alter the chemical characteristics of the extracted material. The main drawback of water as a natural extractant is the small yield of organic matter. Objectives of our study were to evaluate the usefulness of high-temperature water extraction at elevated pressure for soil organic matter, and to evaluate the conditions under which the highest yield of chemically unaltered material can be obtained as compared to conventional extraction methods. Samples from a Cambic Podzol in the Fichtelgebirge (NE Bavaria, Germany) were extracted with water at 50, 100, 150 and 200°C under a pressure of 10 MPa, using an Accelerated Solvent Extractor (ASE200, Dionex Co., Sunnyvale, USA). These extracts were compared to extracts obtained by conventional extraction methods using distilled water, NaOH and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solutions. Yields of soil organic matter extracted by the ASE increased with temperature for all horizons and were up to twenty-fold higher than yields of the conventional water extracts, but in most cases did not compete with NaOH and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extracts. NaOH and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extracts had a high ash content, and yields of these extracts were not this high when calculated as percentage of total soil carbon. C/H and C/N ratios were nearly constant and seemed to be no reliable indicators for the chemical quality of extracted organic matter. UV spectra as well as ^1H and ^{13}C NMR spectra revealed a high similarity between conventional water extracts and ASE extracts up to 150°C, whereas the 200°C extracts resembled the NaOH and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extracts. The latter had higher proportions of aromatic and alkyl structures, whereas O-alkyl structures were clearly diminished. We conclude that high-temperature water extraction using an ASE is a suitable tool to obtain high yields of soil organic matter with only little alteration of its chemical characteristics as compared to a conventional water extract. Additional advantages of ASE extraction are the small amounts of water (about 20 mL) and soil (10 to 20 g) needed for an extraction, and the good reproducibility (RSD 5 to 10 %). The optimal temperature for getting highest yields of soil organic matter is between 100 and 150°C. At higher temperatures thermal degradation occurs leading to extracts enriched in aromatic and depleted in O-alkyl-C structures, strongly resembling the NaOH and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extracts.

¹Lehrstuhl für Bodenökologie; ⁵Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie; ⁶Zentrale Analytik, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth



Characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances

von

KALBITZ, K., GEYER, W., GEYER, S.

Characterization of dissolved organic matter (DOM) requires usually a time-consuming and expensive procedure. Normally, the high demand of sample amount excludes *in situ* extracted soil solution for DOM characterization and the high expense limits the number of samples. Therefore, the aim of our study was to test the suitability of less time-consuming spectroscopic methods using original water samples without any sample preparation to get information about DOM composition. We extracted the fulvic acid fraction (FA) from 48 aqueous samples of six differently used sites in a fen area with XAD-8 resin. We characterized the FA fraction by elemental analysis, UV/VIS, fluorescence, and FTIR spectroscopy. The results of this procedure were compared with UV and synchronous fluorescence spectra of the original water samples.

All FTIR spectra of the FA fraction follow two main patterns according to the shoulder at 1620 cm^{-1} (higher absorption at sites with an intensive land use than at sites with an extensive or without any agricultural use. If this shoulder at 1620 cm^{-1} refers mainly to aromatic structures, a long-term intensive agricultural use results in an increasing aromatic character of water-soluble FA compared with an extensive or without any agricultural use.

The UV/VIS spectra of the FA fraction show a higher absorbance at the long-term intensively used sites than at the long-term extensive or non used sites over a wide range of wavelengths. UV absorbance of the original water samples shows the same pattern. Significant correlations between UV absorbance of the original water sample and properties of the FA fraction indicate an increasing aromatic character and an increasing degree of humification of water-soluble FA after long-term intensive land use by means of UV spectra of the original water sample.

Both FA and original water samples of the intensively used sites show higher fluorescence peak ratios (390/355 nm, 400/360 nm, 470/360 nm, 470/400 nm) than samples of the extensively or non used sites. This shift in the maximum of fluorescence intensity from shorter to longer wavelengths is associated with an increasing number of highly substituted aromatic nuclei. Thus, the calculated ratios of fluorescence intensity should be a measure for the degree of polycondensation and humification of DOM. Therefore, we propose to use these quotients as humification indices (all calculated indices correlated very well). Significant correlations between the humification index of the original water sample and properties of the FA fraction show the ability of synchronous fluorescence spectra of the original water samples to reveal differences in the composition of dissolved humic substances. Synchronous fluorescence and partly UV spectroscopy of original aqueous samples are powerful tools to distinguish between dissolved humic substances according to their content of aromatic structures and their degree of humification. By these methods it is possible to get similar conclusions like the characterization of isolated humic substances with a time-consuming procedure (elemental composition, spectroscopic methods). Synchronous fluorescence spectroscopy of soil solutions should be one useful method to investigate the variability of DOM composition in time and space.

¹ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektionen Bodenforschung, Hydrogeologie und Analytik, Hallesche Str. 44, 06246 Bad Lauchstädt



¹⁵N NMR spectroscopic studies on humic substances immobilized by fire-induced stabilization mechanisms

von

KNICKER, H., SKJEMSTAD, J. O.

Soil organic nitrogen (SON) plays an important role in the overall nitrogen cycle. Under natural conditions, SON provides the majority of the nitrogen necessary for plant growth. Part of the nitrogen, however, is stabilized into the passive organic matter pool. This pool represents a significant sink for nitrogen which is no longer available for biological productivity. The major input into the stabilized organic fraction of soils occurs via humification of decaying biomass, mostly of plant residues and microorganisms. In soils of regions with frequent occurrence of fires, fire-induced mechanism(s) may alter stabilization processes and substantially add to the N sink.

In recent studies the potential of a high energy ultraviolet photo-oxidation procedure for the detection of physically protected carbon and charcoals in soils was demonstrated. In applying this technique to four different Australian soils, high signal intensities in the region of aromatic carbon in their solid-state ¹³C NMR spectra revealed that some of the soils contained high amounts of charcoal. Although ¹³C NMR spectroscopy was shown to be a valuable tool for the investigation of the carbon structure of humic material, its application to the examination of organic nitrogen is limited. Recently however, it has become possible to obtain solid-state ¹⁵N NMR spectra of natural soils at natural ¹⁵N abundance. The results of these ¹⁵N NMR studies indicate that amide functional groups represent the major nitrogen form in many soil systems. The formation of heterocyclic aromatic nitrogen, commonly proposed to be an important mechanism of nitrogen stabilization during humification, could not be confirmed by these ¹⁵N NMR spectroscopic investigations.

The ¹⁵N NMR spectroscopic examination of the four different Australian soils, after photo-oxidation revealed considerable signal intensity in the chemical shift region assigned to pyrrolic-N. This result indicates the presence of N-containing heterocyclic-nitrogen, most tentatively deriving from pyrolyzed plant material. In these ¹⁵N NMR spectra, signal intensity is still observed in the chemical shift region and can most probably be assigned to amides. The presence of at least some amide functional groups in these samples was confirmed using acid hydrolysis. 12 to 15 % of the nitrogen in the photo-oxidized samples were identified as acid soluble amino acids, possibly physically protected in microaggregates against degradation during photo-oxidation. 25 % to 50 % of the nitrogen of these samples remained in the hydrolysis residue, the chemical structure of which still has to be investigated.

From these results, it can be concluded that ¹⁵N NMR can be used to analyze the forms of physically and chemically protected organic nitrogen in soils. This may create the foundation for further investigations concerning the mechanism(s) involved in the stabilization of originally labile biomolecules.

¹ Lehrstuhl für Bodenkunde, Technische Universität München, 85350 Freising, Germany

² CSIRO, Land and Water, Private Bag No. 1, Glen Osmond, SA 5064, Australia



Dynamics of low-molecular-weight organic acids in forest floor solution

von

KÜSEL, K.

Anaerobic processes might contribute significantly to litter decomposition and, thus, to the formation of dissolved organic carbon (DOC) in forest soils. To assess the production of low-molecular-weight organic acids (LMWOA) that are indicative of anaerobic microbial processes, forest floor solution was collected with small ceramic suction plates placed in a beech forest floor (i.e., between leaves) of soil columns that were irrigated periodically. LMWOA concentrations displayed a high spatial and temporal variation that ranged from 0 to 3.5 mM. Whereas formate and lactate were transient initial products in the forest floor solution, the concentration of acetate increased over time; maximum amounts of acetate-C approximated 25% of the total dissolved organic carbon. This is in contrast to other studies, where solution collected weekly with zero-tension lysimeters usually contain LMWOA in concentrations of 1 to 10 μ M. In microcosm studies, O₂ was rapidly consumed when O₂ was added to leaf litter that had been incubated anaerobically; O₂ consumption was concomitant with an increase in the production of CO₂ and the disappearance of anaerobically-formed LMWOA. The rate at which acetate was consumed aerobically exceeded the rate at which it was formed anaerobically. Independent of the degree of decomposition and humification of the parent litter material, acetate was the dominant organic product when litter was subjected to long-term anaerobic incubation. Leaf litter collected in summer yielded the highest initial rate of formation of acetate, as well as the highest amount of acetate formed. More humified horizons did not display a seasonal variation and had a small, but continuous, capacity to form acetate. Methane was formed in litter microcosms only after extended incubation; the shortest lag phase before the onset of methane formation occurred with horizons of aged leaf litter collected in summer. These results demonstrate that (i) the forest floor harbors a high capacity to form LMWOA when anaerobic processes are initiated by rainfalls, and (ii) the successful detection of LMWOA as a reactive pool of the dissolved organic carbon in forest floor solution is dependent on combined anaerobic-aerobic turnover dynamics, as well as on the sampling procedure utilized.

Literature

KÜSEL, K.; H. L. DRAKE. (1998): Microbial turnover of low molecular weight organic acids during litter decomposition, *Soil Biol. Biochem.*, (in press)

Use of ^{13}C mass spectrometry to study organic matter in soil particle size and density fractions from maize cropping systems

von

B.Ludwig, H.Flessa and f.Beese

Differences in natural abundance of ^{13}C composition from C4 and C3 plants provide a simple means to study decomposition of soil organic matter (SOM) and transformation of different C pools. Objectives of this study were (i) to investigate how much maize-derived C was incorporated into SOM after eight years of continuous maize cropping and (ii) to study the retention of maize-derived C in soil particle size and density fractions.

Soil was collected in autumn 1997 from a field experiment in Vechta. The soil, a mixed sand culture, was deeply tilled in 1979 and crops were C3 plants only. Since 1989, maize ($^{13}\text{C} = -12 \text{‰}$ PDB) was grown continuously. The control plot, adjacent to the maize plots, consisted of C3 plants ($^{13}\text{C} = -28 \text{‰}$ PDB). Soil was sampled down to 60 cm, air dried, sieved ($< 2 \text{ mm}$), fractionated, acidified, and measured for its ^{13}C distribution. Fractionation included density (using ZnCl_2) and particle size fractionation.

Eight years of continuous maize cropping resulted in a ^{13}C enrichment of approximately 1‰ PDB down to 60 cm when compared to the adjacent control plot. The upper cm show a slightly higher ^{13}C enrichment, probably due to root residues in the fine earth. The ^{13}C enrichment in the B horizon can be assigned to its low C contents of 0.6 %. Thus, retention of low amounts of maize-derived C resulted in a considerable ^{13}C enrichment in the B horizon. The ^{13}C distribution of the SOM and the total C content showed a significant negative linear relation for different maize plots and depths ($r = 0.84$).

The incorporation of maize-derived C into SOM was slow (approximately 1 % per year). Total SOM had only 7 % maize-derived C after 8 years of cropping. This is in agreement with findings of Grogier et al. (1996) for French maize plots on sandy soil.

For the maize plots, SOM from different depths of the sand fraction was generally enriched in ^{13}C and SOM of the silt/clay fraction was depleted when compared to ^{13}C distribution of the bulk SOM. This indicates that the sand fraction contained partly relatively fresh maize residues. Consideration of the C and mass contents of these fractions shows that the sand fraction contained much more maize-derived C than the silt/clay fraction.

The incorporation of maize-derived C was different for various fractions. Its concentration decreased in the order DOC > light fraction > sand fraction > bulk SOM > silt/clay fraction.



**Characterization of the coagulation process of refractory organic matter (ROM)
by small-angle neutron scattering (SANS) and X-ray microscopy**

von

PRANZAS, K., KNÖCHEL, A., STUHRMANN, H. B., THIEME, J., WILLIMEIT, R.

At the cold neutron source SANS-1 of the GKSS-Research Center, Geesthacht, measurements of aquatic ROM of different origin were carried out [1]. Size distribution functions for the scattering particles in the solution were calculated from the scattering curves. At concentrations of 1 g/l gaussian-like distribution curves are obtained with maxima between 0,56 and 0,94 nm. At higher concentrations (5 to 10 g/l) size distributions with up to 6 maxima were found. Model considerations in collaboration with Dr. D. Svergun (EMBL) show, that one particle interacts in the scattering process with up to 6 particles, which corresponds to chains of ROM-molecules. These chains are parts of a network structure in the solution. First investigations of the interaction of ROM with Cu-ions show, that similar coagulation processes occur at ROM-concentrations of 1 g/l, when an increasing amount of Cu-salt (CuCl_2) is added. The results correspond to X-ray microscopy experiments, using synchrotron radiation [2]. With addition of „high amounts“ of Cu-ions to solutions with a ROM-concentration of 1 g/l a visible network structure is built. At a Cu^{2+} -concentration of 400 mg/l the dynamic growth of the ROM- Cu^{2+} -network structure could be observed. Additionally the interaction between diluted ROM and the cationic surfactant Dodecyltrimethyl-ammoniumbromide (DTB) was analysed. In solution of an aquatic humic acid micel-like structures were found.

References:

- [1] A. Knöchel, K. Pranzas, H. Stuhmann, R. Willumeit; „Structural analysis of refractory organic substances by small-angle neutron scattering“; *Physica B* **234 - 236** (1997); 292
- [2] G. Schmahl, D. Rudolph, B. Niemann, P. Guttman, J. Thieme, G. Schneider; *Naturwissenschaften* **83** (1996), 61

¹Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg

²GKSS-Forschungszentrum, Max-Planck-Straße, D-21502 Geesthacht

³Georg-August-Universität Göttingen, Forschungseinrichtung Röntgenphysik, Geiststraße 11, D-37073 Göttingen



**Refractory organic matter in soils
I: Atmospheric input from coal industries**

von

SCHMIDT, M.W.I., KNICKER, H., HATCHER, P.G., KÖGEL-KNABNER, I.

abstract

The quantitative importance of atmospheric deposition of organic particles from industrial processes in soils was studied for the first time¹. The impact on the content and composition of organic matter was examined by a suite of complementary methods, such as elemental analysis, microscopy, spectroscopy (¹³C CP MAS NMR²) in bulk soils and particle size fractions.

The content of organic matter in a Phaeozem³ and a Podzol¹, comprising atmospheric organic particles, is higher compared to a corresponding natural soil (C: factor 6, N: factor 2). In the Phaeozem about 35 kg/m² of brown coal dust and combustion residues accumulated in the course of decades, and contribute about 80 % of the soil carbon content, with a relatively higher abundance of aliphatic compounds. Also in the Podzol, content of organic matter is higher for C (factor 7) and N (factor 10) compared to a natural reference soil. In this soil the anthropogenic organic particles derive from industrial processes (char, coke, bituminous coal) and are highly aromatic in nature. The results imply that disperse atmospheric input of organic particles from industrial processes may be common in soils of industrialized regions, posing questions on possible effects on soil properties.

¹ SCHMIDT M. W. I. 1998. Organic matter in natural soils and in soils contaminated by atmospheric organic particles from coal processing industries. Shaker, Aachen.

² SCHMIDT M. W. I., KNICKER H., HATCHER P. G., KÖGEL-KNABNER I. 1997. Improvement of ¹³C and ¹⁵N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with hydrofluoric acid (10%). *European Journal of Soil Science* **48**, 319-328.

³ SCHMIDT M. W. I., KNICKER H., HATCHER P. G., KÖGEL-KNABNER I. 1996. Impact of brown coal dust on the organic matter of particle-size fractions of a Mollisol. *Organic Geochemistry* **25**, 29-39.

¹ Lehrstuhl für Bodenkunde, TU München, 85350 Freising-Weihenstephan

² Center For Environmental Chemistry And Geochemistry, PennState University
405, Academic Activities Building, University Park, PA 16802 2303, USA



Refractory organic mater in soils

II: Charred organic matter from vegetation fires

von

SCHMIDT, M.W.I., SKJEMSTAD, J.O., GEHRT, E., KÖGEL-KNABNER, I.

abstract

Vegetation fires produce considerable amounts of charcoal, which is highly resistant to degradation. Charcoal may have a major impact on the general composition, turnover and formation of soil organic matter, probably contributing to the highly aromatic humic acids extractable from some soil types. Using a combination of high energy ultraviolet photo-oxidation, scanning electron microscopy and solid state ^{13}C NMR spectroscopy, it was possible to identify and quantify the charcoal content of soils¹. To address the apparent coincidence between black soil color and presence of charcoal, the chemical structure of soil organic matter was studied in a color-catena of German Chernozemic soils, very similar in chemical and physical properties².

In the color-catena charcoal contributed up to 45 % to the bulk soil organic carbon, which is equivalent to about 8 g/kg of the bulk soil. The color-catena showed a strong relationship between color and the content of charcoal, suggesting that the presence of charcoal was the dominant factor in determining soil color in the catena. This fire induced form of organic carbon may originate from natural vegetation fires as well as from human activity. If fire is involved in the formation of the charred proportion of soil organic matter in the investigated soils, it may also be involved in the pedogenesis of other Chernozemic soils. This could explain the reported high aromaticity of humic acids extractable from Chernozemic soils as well as the apparent relationship between humic acid content and soil color for Chernozemic soils observed in northern Eurasia.

These results suggest that besides climate, vegetation and bioturbation, also fire history may play an important role in the pedogenesis of Chernozemic soils, and that charred organic carbon from vegetation fires may contribute considerably to the inert carbon pool in Chernozemic soils.

SKJEMSTAD, J.O., CLARKE, P., TAYLOR, J.A., OADES, J.M. & MCCLURE, S.G. 1996. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Australian Journal of Soil Research*, 34, 251-271.

M. W. I. SCHMIDT, J. O. SKJEMSTAD, E. GEHRT, I. KÖGEL-KNABNER 1998. Charred organic carbon in Chernozemic soils from Germany. *European Journal of Soil Science*, submitted

¹ Lehrstuhl für Bodenkunde, TU München, 85350 Freising-Weihenstephan, Germany

² Land and Water, CSIRO, Glen Osmond, SA 5064, Australia

³ Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, 30655 Hannover, Germany



Structural characterization of soil organic nitrogen after the addition of biowaste composts to arable soils and to a recultivated mine spoil

von
SIEBERT, S., KNICKER, H., KÖGEL-KNABNER, I.

Abstract

A possible practice for recultivation of coal mine spoils is the increase of organic matter content, since organic matter has a major effect on the physical, chemical and biological properties of a soil and represents a major reservoir of plant nutrient. Important factors influencing the efficiency of the addition of biowaste composts to soils is the built-up of organic matter and the availability of nitrogen after recultivation. The intention of this study was the examination of the influence of the biowaste compost application on the composition of the organic N-pools in soils by common wet chemical analyses and solid-state ^{15}N NMR spectroscopy.

100 t ha⁻¹ of a fresh and mature compost, respectively, were added to different soil substrates obtained from the surface soil of a Luvisol from loess (sand: 6.7 %, silt: 73.8 %, clay: 19.6 %) and a coal mine spoil (sand: 93 %, silt: 4.6 %, clay: 2.4 %). In a microcosm system, as described by Siebert et al. 1996, the samples were incubated at 14°C at 50 % WHC (maximum water holding capacity) for 18 months. Soil substrates incubated under the same conditions but without adding any composts served as control. For comparison a Cambisol (sand: 80.2 %, silt: 14.3 %, clay: 5.6 %) that had received biowaste compost applications for four years in a field experiment was analysed. The samples were examined 20 months after the last compost application. All samples were subjected to elemental analysis and acid hydrolysis with 6N HCl. For structural characterization the soils and the hydrolytic residues were investigated by ^{15}N NMR spectroscopy (Siebert, et al., 1998). A detailed description of the technique and the parameters used for acquisition of solid-state ^{15}N NMR is given by Knicker and Lüdemann (1995).

It can be concluded that application of fresh and mature biowaste to a Luvisol, a recultivated mine spoil and a Cambisol leads to an increase in organic matter content. The enhancement of organic matter after addition of such composts remains constant after prolonged time of incubation. The composition of the nitrogen pool in the treated soil substrates is not influenced by the maturity of the compost. Approximately 15 to 30 % of the total N in the composts and the soil substrates after addition of compost was identified as α -amino acids extractable by 6N HCl hydrolysis. ^{15}N NMR spectroscopy revealed that most of the nitrogen in the non-hydrolysable residue is present in amide functional groups.

Knicker, H. and H.-D. Lüdemann, 1995: N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15 enriched plant material during 600 days of microbial degradation. - *Org. Geochem.*, 23, No.4, 329-341.

Siebert, S.; H. Knicker; M. A. Hatcher; J. Leifeld and I. Kögel-Knabner, 1998: Characterization of Soil Organic Nitrogen after Addition of Biogenic Waste Composts by means of NMR and GC/MS. - In: *Fate of N-Containing Macromolecules in the Biosphere and Geosphere*. B.A. Stankiewicz, P. F. van Bergen Ed.; ACS Volume, in press.

Siebert, S.; J. Leifeld and I. Kögel-Knabner, 1996: A microcosm system to determine the gas production of arable soils amended with different composts. - In: *The Science of Composting* De Bertoldi, M., Sequi, P., Lemme, B., Papi, T. Ed.; Black Academic & Professionell: London, 1996, pp 1335-1338.

¹ Arbeitsgruppe Bodenkunde und Bodenökologie, Geographisches Institut, Ruhr - Universität - Bochum, NA 4/174, 44780 Bochum

² Lehrstuhl für Bodenkunde, TU München, 85350 Freising - Weihenstephan



Dynamics of DOC and DON mobilization in a deciduous forest ecosystem

von

SOLINGER, St., MATZNER, E.

Abstract

Dissolved organic matter (DOM) is a topic of growing interest with respect to global element cycles, pedogenesis and ecosystem functions. Despite of that, the fluxes and dynamics of DOM have been studied only in a few cases. Particularly for Central Europe information is scarce. In this study, element fluxes were measured in a deciduous forest stand in the Steigerwald in north-eastern bavaria. Objectives were to assess the contribution of dissolved organic carbon (DOC) and nitrogen (DON) to the element fluxes into the mineral soil, to investigate the seasonal variation of these element fluxes and to elucidate key parameters for the mobilization of DOC and DON. For this purpose bulk precipitation, throughfall solution and forest floor leachates from the Oi and Oa layers were collected with plastic funnels and low-tension suction plate lysimeters respectively and sampled in biweekly intervals. All samples were measured for pH and electrical conductivity, filtered by 0.45 μm cellulose acetate filters and subsequently analysed for DOC, total N and mineral N. DON was calculated by difference $\text{N}_{\text{tot}} - \text{N}_{\text{min}}$. On the same site element contents of litterfall were measured throughout the year. Results obtained by this investigation show, that DOC and DON represent about 12% and 9% of total C and N fluxes into the mineral soil respectively. Concentrations increased for all measured components from bulk precipitation to Oa leachate. The major source of DOC (306 kg/ha*y), DON (13 kg/ha*y) and nitrate (66 kg/ha*y) was the Oa layer. Seasonal variations in DOC and DON fluxes showed no regular pattern but were closely associated with the amount of precipitation. Periods of high element fluxes appeared during all seasons. Up to 10 % of yearly fluxes could be measured in individual fortnightly samples. The dynamics of DOC and DON fluxes indicated no difference in mobilization mechanisms of the both components either in throughfall or forest floor leachate.

Pearson correlation coefficients showed no significant correlation of DOC or DON concentrations to either water flux, solution pH or electrical conductivity for Oi and Oa leachates. This questions the significance of these solution parameters for the mobilization of DOM from the forest floor. Future research should address further environmental factors such as temperature and water budget as well as different time scales to identify key parameters of DOM mobilization and the interaction of biotic and abiotic controls.

MITTEILUNGEN
DER
DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN
GESELLSCHAFT

Referate

**Tagung zum Thema: „Boden-
Dauerbeobachtungsflächen (BDF) - ein Instrument
des vorsorgenden Bodenschutzes“ der AG Boden-
schutz**

5. und 6. Mai 1998

FREISING

Band 87

1998



Aufgaben der ad-hoc-AG Bodendauerbeobachtung des AK 2 der LABO

von

BRANDTNER,W.

Die 28. Umweltministerkonferenz vom 07./08.05.1987 hat den Ländern empfohlen, Bodeninformationssysteme aufzubauen. Auf der Grundlage der Bodenschutzkonzeption der Bundesregierung (Bundestags-Drucksache 10/2977 vom 07.03.1985) hat die Unterarbeitsgruppe "Boden - Dauerbeobachtungsflächen" im Auftrage der Sonderarbeitsgruppe "Informationsgrundlagen Bodenschutz" eine "Konzeption zur Einrichtung von Boden-Dauerbeobachtungsflächen" erarbeitet und 1991 veröffentlicht. Dieses Konzept sieht die Bodendauerbeobachtung als Teil eines Umweltmonitorings vor.

Ziel der Konzeption war es, eine einheitliche Vorgehensweise bei der Auswahl, Einrichtung, Probenahme und -verwahrung, Analytik und Datenhaltung, ohne Einschränkung der Länderkompetenzen, bundesweit abzustimmen.

Schon in der Vorbemerkung zur BDF-Konzeption wurde die Forderung erhoben, "nach Vorliegen und Auswertung ausreichender Ergebnisse von Boden-Dauerbeobachtungsflächen", den Bericht durch Empfehlungen bzw. Regelungen zum Betrieb von Boden-Dauerbeobachtungsflächen zu ergänzen. Der Arbeitskreis Bodeninformationssysteme(AK2) der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) hat bereits 1993 dieses Thema beraten und der LABO einen Antrag auf Einrichtung einer Ad-hoc-AG Bodendauerbeobachtung vorgelegt.

Die Entscheidung wurde von der LABO zurückgestellt und mit dem Auftrag verbunden, eine Fachtagung mit dem Ziel durchzuführen, Bedarf und Aufgaben einer Ad-hoc-AG Bodendauerbeobachtung zu konkretisieren.

Die Fachtagung wurde am 08./09.03.1995 in Magdeburg durchgeführt.

Hier wurden die Aufgaben, die die Bodendauerbeobachtungsflächen für den Bodenschutz zu erfüllen haben, neu definiert. Sie lassen sich unter drei Oberbegriffen zusammenfassen:

- Dokumentationsaufgabe
- Monitoringaufgabe
- Beweissicherungsaufgabe

Diese Aufgabenformulierungen bilden letztlich den Leitfaden zur Überarbeitung der Konzeption zur Bodendauerbeobachtung. Auf der 12. Sitzung des AK Bodeninformationssysteme im Juni 1996 wurde mit Zustimmung der LABO die Ad-hoc-AG Bodendauerbeobachtung eingerichtet. In ihr sind neun Mitglieder aus den Bundesländern und dem Bund vertreten.

Im Protokoll zur 9. Sitzung der LABO am 28./29.03.1996 in Würzburg wurden die Aufgaben der Ad-hoc-AG Bodendauerbeobachtung festgelegt:

- Erfassung des aktuellen Standes der Einrichtung und des Untersuchungsumfanges, Feststellung des Ergänzungsbedarfes
- Überarbeitung der Empfehlung zu Methoden und Untersuchungsumfang für die Einrichtung und Betrieb von Bodendauerbeobachtungsflächen
- Aktualisierung der Methoden, u. a. zerstörungsfreie Messungen, biologische Indikatoren, Normierung, Harmonisierung an DIN/ISO-Normen.

Die an zweiter und dritter Stelle genannten Aufgaben beinhalten die vom AK 2 geforderte Fortschreibung und Weiterentwicklung der von der "Sonderarbeitsgruppe Bodeninformationssysteme" herausgegebenen Konzeption zur Bodendauerbeobachtung.

Die Ergebnisse der Magdeburger Fachtagung bildeten die wichtigste Diskussionsgrundlage für das Eingangskapitel "Ziele, Verfahren und Funktionen der Bodendauerbeobachtung". Hier werden Ziele, Verfahren zum Erreichen der Ziele und Typen von Bodendauerbeobachtungsflächen sowie Funktionen der Bodendauerbeobachtung definiert. Des weiteren werden in dem überarbeiteten Text Matrices abgebildet, die die Verknüpfung von BDF-Funktionen und Verfahren der Bodendauerbeobachtung sowie die Zuordnung von BDF-Funktionen zu Untersuchungsverfahren aufzeigen.

Eine Bestandsaufnahme der "Konzeption" der SAG zeigte weiteren Handlungsbedarf bezüglich der Ergänzung bzw. Erweiterung für folgende Themenbereiche:

- Empfehlungen zur Auswahl und Festlegung von BDF nach Kriterien der räumlichen Standortrepräsentanz
- Präzisierung der Ziele des Bodenmonitoring
- Förderung von bodenschonenden, zerstörungsarmen Methoden
- Empfehlungen zu Beprobungsfrequenzen
- Empfehlungen zum Betrieb von BDF
- Konsultation von Fachexperten zu Analysemethoden.

Zur Konsultation von Fachexperten zu Analysemethoden wurde am 11./12.03.1997 ein Workshop zum Thema "Monitoringverfahren für die Bodendauerbeobachtung im Sächsischen Landesamt für Umwelt und Geologie in Freiberg durchgeführt.

Zwei Themenkomplexe wurden behandelt:

1. Technische Voraussetzungen und Probleme beim Aufbau und Betrieb von Feldmeßstationen
 - Berichte zur Bodenwasserproblematik
 - Praktische Erfahrungen beim Betrieb von Intensiv-BDF
2. Auswertung, Auswertungsprogramme und Darstellungsmöglichkeiten
 - Datenauswertung und mathematische Modelle
 - Datenmanagement im Monitoring
 - Zeitreihenproblematik in Bodeninformationssystemen

Bei der Überarbeitung der "Konzeption zur Einrichtung von Boden-Dauerbeobachtungsflächen" wurden von der Ad-hoc-AG folgende Grundsätze gewahrt

- Grundlage aller Empfehlungen ist das SAG-Arbeitsheft Bodenschutz 1
- Die im SAG-Arbeitsheft genannten Methoden sollen grundsätzlich nicht umgestellt, sondern, wenn nötig, sinnvoll ergänzt werden.
- Bei Ergänzungen und Aktualisierungen muß die Kompatibilität zu vorhergehenden Methoden gewährleistet sein.
- Die Kontinuität bei der Einrichtung und dem Betrieb von BDF soll gewährleistet bleiben.

Literatur:

Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (1996):

Ergebnisniederschrift über die 9. Sitzung am 28./29. März 1996 in Würzburg

SCHILLING, B. (1994):

Boden-Dauerbeobachtungsflächen des Bayerischen Geologischen Landesamtes

Zielsetzung, Stand der Arbeiten und Ergebnissen aus den Erstuntersuchungen, GLA Fachberichte 11, 60 S., 22 Tab., 10 Ab. 5 Karten, München

Sonderarbeitsgruppe (SAG) Informationsgrundlagen Bodenschutz (1991): Konzeption zur Einrichtung von Boden-Dauerbeobachtungsflächen. - Bericht der Unterarbeitsgruppe "Boden-Dauerbeobachtungsflächen", 56 S., München.



10 Jahre Boden-Dauerbeobachtungsflächen - Zwischenbilanz und Ausblick

von

MÜLLER, Ch.

1. Zielsetzung und Konzeption

Der Gedanke eines vorsorgenden Bodenschutzes veranlaßte Bayern bereits 1985, als erstes Bundesland, ein landesweites Boden-Dauerbeobachtungsflächen-Programm aufzunehmen. Auf 133 Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) wird langfristig verfolgt, wie sich die landwirtschaftliche Bewirtschaftung und außerlandwirtschaftliche Einflüsse auf den Boden auswirken.

Die Auswahl der 1000 m² großen Flächen erfolgte nach der standortkundlichen Landschaftsgliederung von Bayern und der regional typischen Nutzung schwerpunktmäßig auf landwirtschaftlichen Praxisbetrieben. Die landwirtschaftlich genutzten Flächen sind Teil eines bayerischen BDF-Programms, an dem auch die Bayer. Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft mit 78 BDF und das Bayer. Geologische Landesamt mit 52 BDF beteiligt sind (1,2).

2. Untersuchungsumfang

Auf landwirtschaftlichen Flächen gliedert sich das BDF-Programm in drei Untersuchungskomplexe:

A. Stoffbestand des Bodens

Erfaßt werden die Nährstoffversorgung, der Gehalt an Schwermetallen, Rückstände an organischen Stoffen von Pflanzenschutzmitteln und technischen Prozessen (schwerpunktmäßig Phenylharnstoffherbizide, Triazine und Chlorierte Kohlenwasserstoffe) und Radionuklide.

Einen Schwerpunkt im Bereich Organische Schadstoffe bildet die Entwicklung von Methoden zur Erfassung von Pflanzenschutzmittelrückständen einschließlich der gebundenen (= nicht extrahierbaren) Rückstände, ihren Bindungsformen und ihrem Abbauverhalten.

B. Stoffeinträge und Stoffausträge

Änderungen der Stoffgehalte durch periodische Untersuchungen nachzuweisen ist besonders bei Ackerflächen aufgrund der regelmäßigen Durchmischung der Krume schwierig. Daher wird ergänzend zu den Messungen der Stoffgehalte im Boden erfaßt, welche Stoffmengen aus der Luft, durch Mineral-, Wirtschaftsdünger und Pflanzenschutzmittel in den Boden eingetragen bzw. durch Abfuhr mit den Ernteprodukten, durch Verlagerung mit dem Sickerwasser oder durch Erosion und oberflächliche Abschwemmung dem System wieder entzogen werden. Durch eine überschlägige Bilanzierung der Stoffflüsse lassen sich Veränderungstendenzen im Stoffbestand des Bodens so früher erkennen als durch Bodenuntersuchungen allein.

C. Bodenstruktur, Organische Bodensubstanz, Bodenorganismen, Pflanzengesellschaften

Untersucht wird der Einfluß des Standorts und der Bewirtschaftung auf das Bodengefüge, die Organische Bodensubstanz und die Bodenorganismen (Bodenmikroorganismen, Regenwurmfauuna, pflanzenschädigende Nematoden) sowie auf die Pflanzengesellschaften. Dabei geht es schwerpunktmäßig um die Frage, ob sich durch wiederholte Untersuchungen in mehrjährigem Abstand Veränderungen der Bodenfruchtbarkeit und der Multifunktionalität der Böden nachweisen lassen.

3. Untersuchungen auf BDF - ein Beitrag zum vorsorgenden Bodenschutz ?

Bodenbeobachtung beinhaltet die Erfassung vorhandener Belastungen des Bodens, die Beobachtung ihrer Veränderungen, die Dokumentation der jeweiligen Zustände in bestimmten Zeitabständen und eine Abschätzung künftiger Entwicklungen auf der Basis gesicherter Daten. Am Beispiel der Schwermetalluntersuchungen wird skizziert, welchen Beitrag BDF zum vorsorgenden Bodenschutz leisten können.

3.1 Erfassung der vorhandenen Belastungen des Bodens

Von allen BDF wurden Mitte der 80er Jahre die Gesamtgehalte an Schwermetallen in der Krume und im Unterboden bestimmt (3). Die Einordnung erfolgte nach dem 3-Bereiche-System von Eikmann-Kloke (BW I, II, III).

Die *Blei-* und *Cadmiumwerte* lagen fast durchwegs <<BW I. Nur 1 % (Pb) bzw. 3 % (Cd) der Ackerkrumen hatten knapp über 100 ppm Blei bzw. 1 ppm Cadmium. Bei Werten im Unterboden in derselben Größenordnung dürften diese Gehalte geogen/pedogen bedingt sein. Im Mittel aller BDF sind beide Elemente in der Krume und in den obersten Zentimetern der Grünlandparzellen etwas höher als im Unterboden, ein Hinweis auf eine anthropogene Anreicherung.

Die meisten Überschreitungen des BW I-Wertes traten bei *Chrom* mit 25 % und *Nickel* mit 40 % der Ackerkrumen auf. Die enge Beziehung der Elementgehalte zum Ausgangsmaterial zeigt sich hier besonders. Einige Ackerflächen lagen etwas über dem Toleranzwert für uneingeschränkte, landwirtschaftliche Nutzung (BW II). Da geogenes Chrom jedoch gewöhnlich in der stabilen Cr³⁺-Form in Böden vorliegt, ist seine Pflanzenverfügbarkeit bei den auf Acker-BDF vorkommenden pH-Werten sehr gering.

Auch die *Kupfer-* und *Zinkgehalte* der Acker- und Grünlandparzellen lagen fast durchwegs <BW I. Auf Hopfen- und Weinflächen war der Kupfergehalt um Faktor 4 (Oberboden) bzw. Faktor 2 (Unterboden) höher, im Oberboden z.T. auch der Zinkgehalt. Ursache ist die langjährige Anwendung kupfer- und zinkhaltiger Fungizide.

3.2 Beobachtung der Veränderungen

10 jährige Messungen der Stoffeinträge durch Gülle, Mineraldünger und aus der Luft liefern einen guten Überblick über die Bedeutung der verschiedenen Eintragspfade und ihre Veränderung. Die in Tabelle 1 angegebenen Stoffeinträge durch Gülle unterstellen einen Viehbesatz von 1 GV/ha LF. Bei Mineraldüngern beziehen sich die Einträge auf den mittleren Nährstoffverbrauch unter Berücksichtigung des Anteils der eingesetzten Düngemitteltypen. Zum Vergleich sind die maximal tolerierbaren Einträge durch Klärschlamm nach AbfklärV 1982 bzw. 1992 angegeben. Die für die einzelnen Pfade zugrundeliegenden Daten sind in (4) veröffentlicht.

- 1986 wurde an *Blei* aus der Luft >5mal mehr eingetragen als durch 1 GV Rinder bzw. Schweine oder durch Mineraldünger. Als Folge des 1988 in Kraft getretenen Benzin-Bleigesetzes gingen die Einträge an Blei durch Immissionen auf ein Viertel zurück.
- Die jährlichen *Cadmium*-Einträge durch 1 GV Rinder bzw. Schweine bewegen sich in derselben Größenordnung wie die durch Immissionen.
- 1986 stellten die Phosphatdünger noch einen wesentlichen Eintragspfad für Cadmium dar. Bis 1995 gingen die *Blei-*, *Cadmium-* und *Chrom*-Einträge durch Mineraldünger um ≥ 50 % zurück. Ursache ist die Halbierung der Phosphat-Mineraldüngung und die abnehmende Bedeutung von Thomasphosphat zugunsten chromarmer Rohphosphate (1995 nur mehr 2 % der P-Düngung).
- Mitte der 80er Jahre wurden durch Schweinegülle erhebliche Mengen an *Kupfer* und *Zink* eingetragen. Durch Reduktion der zulässigen Futtermittelzusätze in der Futtermittelverordnung gingen die *Kupfer-* und *Zink*-Einträge im Beobachtungszeitraum auf <40 % des Ausgangslevels zurück.

Tabelle 1: Schwermetalleinträge (g/ha je Jahr) durch Gülle, Mineraldünger und Immissionen (Mittelwerte Bayerns 1986 und 1995)

Jahr	Schwermetalle												n	
	Pb		Cd		Cr		Cu		Ni		Zn		1986	1995
	1986	1995	1986	1995	1986	1995	1986	1995	1986	1995	1986	1995		
Rindergülle ¹⁾ (1 GV/ha)	12	21	0,7	0,5	14	7	64	66	10	9	390	328	60	49
Schweinegülle ¹⁾ (1 GV/ha)	9	13	0,8	0,6	13	11	776	282	16	12	1549	558	15	29
Mineraldünger ²⁾	13	6	2,4	1,3	234	42	11	5	6	4	47	26	100	100
Immissionen ³⁾	68	16	1,0	0,5	9	5	23	19	9	5	125	98	132	132
AbklärV 1982/1992	2000	1500	33,3	16,7 8,3*	2000	1500	2000	1333	333	333	5000	4167 3333*		

k.U. keine Untersuchung

¹⁾ Mittelwerte aus BDF-Untersuchungen 1986 bzw. 1993

²⁾ Mittelwerte aus BDF-Untersuchungen, nach Düngestatistik

k.A. keine Angaben

³⁾ Gemessene Einträge auf BDF 1986 bzw. 1995

* Werte für Böden < 5% T, pH 5-6

Die vorliegenden Meßreihen dokumentieren u.a., wie sich Änderungen von gesetzlichen Rahmenbedingungen auf die Höhe der Stoffeinträge auswirken.

3.3 Veränderung von Bodengehalten verschiedener Betriebstypen in 10 Jahren

Für fünf verschiedene Betriebstypen wurden die jährlichen Schwermetalleinträge und -austräge ermittelt und in einem zweiten Schritt die sich daraus ergebenden Veränderungen der Bodengehalte für einen Zeitraum von 10 Jahren hochgerechnet.

- A. Viehloser Ackerbaubetrieb (Zuckerrüben (ZR) - Wintergerste (WG) - Winterweizen (WW))
- B. Grünlandbetrieb mit Milchviehhaltung (2,8 GV/ha, 4 Schnitte)
- C. Ackerbaubetrieb mit Schweinemast (1,5 GV/ha, Körnermais - WW - WG)
- D. Viehloser Ackerbaubetrieb mit Klärschlamm (1,67 t/ha/Jahr, ZR - WG - WW)
- E. Viehloser Ackerbaubetrieb mit Bioabfallkompost (7,5 t TS/ha/Jahr, ZR - WG - WW)

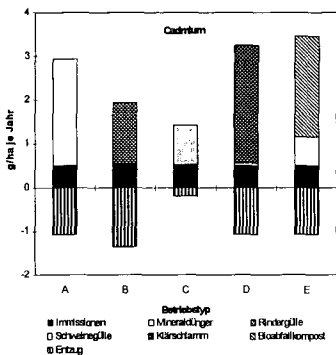


Abbildung 1: Schwermetalleinträge und -austräge von Cadmium bei verschiedenen Betriebstypen

Die Stoffeinträge aus der Luft, durch Wirtschafts- und Mineraldünger sind Mittelwerte aus BDF-Untersuchungen (1995 bzw. 1993), den Stoffeinträgen durch Klärschlamm und Bioabfallkompost liegen die mittleren realen Gehalte aus landesweiten Untersuchungen von landwirtschaftlich verwertbaren Klärschlämmen und Bioabfallkomposten aus dem Jahre 1995 zugrunde (5). Bei Klärschlamm wurden die maximal zulässigen, bei Bioabfallkompost die praxisüblichen Ausbringungsmengen angesetzt.

Abbildung 1 zeigt die Schwermetalleinträge und -austräge beispielhaft für Cadmium. Im viehlosen Ackerbaubetrieb macht die mineralische Phosphatdüngung 4/5 des Gesamt-Eintrag aus. Der Saldo ist mit 1,9 g/ha je Jahr nur geringfügig niedriger als in den viehlosen Betrieben mit Einsatz von Klärschlamm oder Bioabfallkompost. In den viehhaltenden Betriebstypen ist der Saldo nur schwach positiv.

Summiert man die Schwermetalleinträge und -austräge über einen Zeitraum von 10 Jahren auf, erhöhten sich die Bodengehalte in den viehlosen und viehhaltenden Betrieben bei *Blei* um 0,1-0,2 ppm, bei *Cadmium* um 0,002-0,005 ppm (Tabelle 2). Im Schweinemastbetrieb, wo durch Gülle etwa soviel Kupfer eingetragen wird wie in Klärschlamm oder Bioabfallkompost rezyklierenden Betrieben, errechnet sich in 10 Jahren ein Anstieg der Kupfergehalte im Boden von 1 ppm.

Tabelle 2: Rechnerische Veränderung von Schwermetallgehalten im Boden von 1985 - 1995

Schwermetall	mittl. Gehalt 1985 (ppm)	mittl. Stoffmenge 1985 (kg/ha)	Betriebstyp	Σ Ein-/Ansträge (kg/ha) 1985-1995	Erhöhung des Gehalts um (ppm) 1985-1995
Blei	39,7	159	A	0,31	0,08
			B	0,59	0,15
			C	0,3	0,08
			D	1,66	0,42
			E	3,59	0,9
Cadmium	0,28	1,12	A	0,019	0,005
			B	0,009	0,002
			C	0,012	0,003
			D	0,020	0,005
			E	0,046	0,011
Kupfer	18,6	74,5	A	-	-
			B	1,37	0,34
			C	4,15	1,04
			D	4,99	1,25
			E	3,62	0,9

4. Ausblick

- Die Zahl der BDF (133) mit landwirtschaftlicher Nutzung ist der Größe und Standortvielfalt Bayerns angemessen und sollte auch langfristig in etwa beibehalten werden.
- Neue Fragestellungen, die zu Beginn des Programms noch geringe Bedeutung hatten, wie Extensivierung, Ökologischer Landbau, Minimalbodenbearbeitung sollten mit aufgenommen werden.
- Angestrebt wird eine stärkere Anbindung an andere regionale und überregionale Monitoring-Programme (Depositionsmeßnetze, Sicker-, Grundwssermessprogramme). Die Messungen der Stoffeinträge aus der Luft werden nicht mehr fortgeführt.
- Neu in das Programm aufgenommen werden Untersuchungen aktueller praxisrelevanter Pflanzenschutzmitteln in Böden (z.B. Terbutylazin, Isoproturon, Glufosinate-ammonium, Azole), PAKs und PCDD/F in Böden und Wirtschaftsdüngern.
- Bei den anorganischen Stoffen sollen außer den Gesamtgehalten auch die mobilen Gehalte in Böden bestimmt werden (Ammonium-Nitrat-Extraktion).

5. Literatur

- (1) Bayer. Staatsministerien für Landesentwicklung und Umweltfragen und für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1990: Boden-Dauerbeobachtungsflächen in Bayern: Standortauswahl, Einrichtung, Probenahme, Analytik. München in: Rosenkranz, Einsele, Harreß (1992): Bodenschutz. 9. Lfg X, 9400. Berlin
- (2) Müller, Ch., 1992: Das Bayerische Bodenbeobachtungsprogramm - Zielsetzung, Konzeption und Durchführung - Bereich Landwirtschaft. VDI Tagungsbericht Umweltechnik, 187 - 204, Leipzig
- (3) Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, 1997: Boden-Dauerbeobachtungs-Flächen - Bericht nach 10jähriger Laufzeit 1985 - 1995, Teil I Einführung - Stoffbestand des Bodens - Nährstoffe, Schadstoffe. Schriftenreihe der Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, 4/97
- (4) Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, 1997: Boden-Dauerbeobachtungs-Flächen - Bericht nach 10jähriger Laufzeit 1985 - 1995, Teil II Stoffeinträge - Stoffausträge - Schwermetall-Bilanzierung verschiedener Betriebstypen. Schriftenreihe der Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, 5/97
- (5) Bayer. Landesamt für Umweltschutz, 1995: Untersuchung von Bioabfallkomposten, Grünzuckkomposten und Komposten aus der Hausgarten- und Gemeinschaftskompostierung auf ihren Gehalt an Schwermetallen, PCDD/F, PCB und AOX

Ergänzung von Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) um Szenario-Versuche

von

KLEEFISCH, B.

Einleitung

Die Anforderungen, die seitens der Betreiber und Geldgeber an den Betrieb von Boden-Dauerbeobachtungsflächen gestellt werden, sind vielfältig und lassen sich in Anlehnung an das im Entwurf vorliegende Papier „Betrieb von Boden-Dauerbeobachtungsflächen“ der ad-hoc-AG Boden-Dauerbeobachtung auf die in Tabelle 1 zusammengestellten Aspekte gliedern (s.a. BRANDTNER i. ds. Heft)

Tab. 1 Funktionen der Boden-Dauerbeobachtung

Frühwarnfunktion	Frühzeitiges Aufzeigen schädlicher Bodenveränderungen.
Kontrollfunktion	Erfolgskontrolle für umweltpolitische Maßnahmen
Beweissicherungsfunktion	Dokumentation von Bodenveränderungen u. a. im Rahmen von Umfeldüberwachungsmaßnahmen
Referenzfunktion Bodenbelastung	Ableitung von bodenbezogenen Referenz- und Hintergrundwerten für Schadstoffe und Überwachung ihrer zeitlichen Änderung
Referenzfunktion Standortaufnahme	Referenzflächen der bodenkundlichen Landesaufnahme
Forschungsfunktion	Methodenentwicklung, Modellüberprüfung, Plattform für die Durchführung von Versuchen

Obwohl sich Unterschiede bei der Wichtung dieser Funktionen zeigen, besteht zwischen den Betreibern weitestgehender Konsens in der Betonung des hoher Stellenwerts der **Frühwarnfunktion** der Boden-Dauerbeobachtung. Hierunter wird das Ziel verstanden, sich evtl. abzeichnende schädliche Bodenveränderungen frühzeitig zu erkennen, „die zukünftige Entwicklung zu prognostizieren um im Sinne des Vorsorgeprinzips rechtzeitig Maßnahmen zum Schutz des Bodens ... ergreifen zu können.“ (UAG BODENDAUERBEOBACHTUNG 1991, S.6f).

Verfahrensschritte der Frühwarnung

Bei genauer Betrachtung lassen sich verschiedene Verfahrensschritte ausweisen, die durchlaufen werden müssen, bevor eine solche „bodenkundliche Frühwarnung“ ausgesprochen werden kann:

- Erkennen einer einsetzenden oder laufenden Trend-Entwicklung aufgrund vorliegender Befunde (Trend-Erkennung),
- Vorhersagen der weiteren Entwicklung (Trend-Extrapolation),

¹ Adresse des Autors: Dr. B. Kleefisch, Bodentechnologisches Institut Bremen des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung, Friedrich-Mißler-Str 46/50, 28211 Bremen, Tel: 0421 20346-43, e-mail: bernd.kleefisch@bgr.de

- Beurteilen der Entwicklung hinsichtlich ihrer Brisanz, zunächst bezogen auf den beobachteten Standort und
- ggf. Übertragen der Befunde auf die durch die BDF repräsentierte Fläche (Regionalisierung).

Jeder dieser Verfahrensschritte beinhaltet seine eigenen methodische Herausforderungen! Die Darstellung der Gesamtproblematik ist an dieser Stelle nicht möglich, so daß im folgenden ausschließlich auf die Möglichkeiten der Trenderkennung eingegangen werden soll.

Trend-Erkennung

Die Frage, ob trendhafte Bodenveränderungen stattfinden, läßt sich nur anhand vorliegender Meßreihen beantworten. Da zeitliche Veränderungen untersucht werden sollen, können diese ausschließlich *a posteriori* erkannt werden, ein Umstand, der weitreichende Auswirkung auf das ganze Verfahren der Boden-Dauerbeobachtung hat (s.u.). Auch die Prognose der zukünftigen Entwicklung setzt die Kenntnis der bisherigen Entwicklung voraus, da der ggf. zu extrapolierende Trend an den vorliegenden Daten ermittelt werden muß. Die Notwendigkeit des Datenvorlaufs wird auch dadurch deutlich, daß spontan einsetzende Ereignisse, die sich durch keinerlei Veränderung in den bisherigen Meßreihen ankündigen, nicht vorhergesagt werden können.

Die Möglichkeit der statistischen Absicherung eines Trends basiert im wesentlichen auf dem Verhältnis zwischen dem trendbedingten Varianzanteil und dem nicht durch den Trend erklärbaren Restvarianz der Meßwerte, d. h.: je geringer die Werte der zeitlichen Wiederholungsmeßungen streuen und je größer der trendbedingte Varianzanteil ist, um so schneller läßt sich ein Trend statistisch absichern. Andererseits wächst die zur statistischen Absicherung notwendige Meßzeit mit der Meßwertvarianz und der Schwäche des Trendanteils.

Methodische Begrenzung der Frühwarn-Funktion

Der Werte der Boden-Dauerbeobachtung für die Umweltbeobachtung steht außer Frage. Trotzdem entsteht aus oben beschriebener rückschauender Betrachtung, die sich die im Rahmen der Dauerbeobachtung durch die üblichen Verfahren der Merkmals- oder Prozessdokumentation ergibt, die wesentliche methodische Begrenzung der Frühwarn-Funktion:

- Eine Trenderkennung auf Grundlage der für Basis-BDF vorgesehenen 5-10 jährlich wiederholten Bodenuntersuchungen (Merkmalsdokumentation) wird erst Jahre oder Jahrzehnte nach Einrichtung der BDF möglich.
- Die fortlaufende Beschreibung von Stoffflüssen im Rahmen der Prozessdokumentation läßt zwar Trends u. U. früher erkennen, zu deren statistischer Absicherung muß aber auch hier die Trendentwicklung bereits deutlich sein, was u. U. die Irreversibilität der Schädigung des Prozesses bedeuten kann.

Bei beiden Verfahren besteht grundsätzlich die Gefahr, daß der statistische Nachweis einer Veränderung erst dann möglich wird, wenn ein Gegensteuern nicht mehr möglich ist, mithin der Zeitpunkt einer noch möglichen Frühwarnung versäumt wurde. Wenn die Verfahren trotz dieser Gefahr zum Einsatz kommen, basiert dies auf der Annahme, daß die Veränderungen, die mit dem Verfahren den Merkmalsdokumentation beobachtet werden, auf niedrigem Niveau ablaufen. Weiterhin wird angenommen, daß die Veränderungsrate so klein ist, daß bei der nächsten Wiederholungsuntersuchung noch kein kritischer Bodenzustand erreicht wird. Nähert sich der Zustand einer kritischen Grenze, muß häufiger untersucht werden, was letztlich zur Prozessbeobachtung führt (z. B. Waldökosystem-Beobachtung). In dieser Situation tritt allerdings die Frage nach der Trendbehaftung der Reihe

hinter die Frage zurück, ob und wie häufig ein kritischer Systemzustand erreicht bzw. überschritten wird. Letzteres erfordert dann in jedem Fall unverzügliche Gegenmaßnahmen.

Idee der Szenario-Versuche

Um repräsentative Ergebnisse zu erzielen wird, beim Betrieb land- und forstwirtschaftlich genutzter Boden-Dauerbeobachtungsflächen die ortsübliche Nutzung der BDF gefordert. Bodenveränderungen, die sich z. B. aus einem Wechsel der ortsüblichen Nutzung ergeben, wären aus o. g. Gründen u. U. erst sehr spät erkennbar. Für Entwicklungen, deren Bodenwirksamkeit bereits heute zu vermuten ist, wäre ein Warten auf die Ergebnisse der Merkmalsdokumentation kaum zu rechtfertigen.

Aus diesem Grund hat sich unsere Arbeitsgruppe dazu entschlossen, die Frühwarn-Funktion der Boden-Dauerbeobachtung durch die Ergänzung ausgewählter Boden-Dauerbeobachtungsflächen um Szenario-Versuche zu optimieren. Auf den angegliederten Versuchspartellen können - anders als auf den ortsüblich bewirtschafteten BDF - Bodenbe- und Bodenentlastungen gezielt eingestellt werden. Hierdurch können bodenschutzbezogene Szenarien durchspielt werden, d. h. hier können Entwicklungen verfolgt werden, die eintreten würden,

- wenn Bodenschutzmaßnahmen großflächig in der Landschaft umgesetzt würden oder
- wenn derzeitige Bodenbelastungen künftig noch stärker wirken würden.

Da daß Maß der Versuchseinstellung variierbar ist, kann auf den Be- und Entlastungsvarianten durch aktive Trendverstärkung ein „Zeit-Raffer-Effekt“ erzielt werden, der dann eine schnellere Ableitung von umweltpolitischen Maßnahmen erlauben soll.

Ein Beispiel

Als eine erste Umsetzung des o. g. Szenarien-Konzepts hat das Niedersächsische Landesamt für Bodenforschung die von ihm betriebene BDF010-L in Achim-Uesen (ca. 20 km östlich von Bremen) mit einem Szenario-Versuch gekoppelt. Ziel des angebandenen Versuchs ist es, auf Versuchspartellen in Nachbarschaft der BDF die Konsequenzen verschiedener Landnutzungs-Szenarien hinsichtlich des Nitrat- und Ammonium-Nitrat-Abtrags in das Grundwasser zu bestimmen. BDF und Szenario-Versuch liegen in einem Wassergewinnungsgebiet und zeigen bodenkundlich Braunerde-Pseudogleye aus Geschiebedecksand über saaleiszeitlichem Geschiebelehm. Derzeitige ortsüblich ist eine Ackernutzung. Die Stickstoff-Düngung (N-Düngung) richtet sich nach den N_{min}-Gehalten im Boden, wobei vorrangig Mineraldünger eingesetzt werden.

Um unter diesen standörtlichen Bedingungen die Auswirkungen der für die adsorptionschwachen Böden in nordwestdeutschen Wassergewinnungsgebieten diskutierten Nutzungsszenarien durchzuspielen, wurden bei vergleichbaren Bodenverhältnissen im direkten Umfeld der BDF insgesamt 8 Szenario-Parzellen eingerichtet:

1. Grünland unter Weidenutzung mit Düngung 100 kg N / ha
2. Grünland unter Schnittnutzung mit Düngung 100 kg N / ha
3. Grünland unter Schnittnutzung ohne N-Düngung (N-Hagerung)
4. Ackernutzung, ortsübliche N-Düngung nach N_{min}, jedoch 60 % des N aus Gülle
5. Ackernutzung, N-Düngung um 30 % reduziert gegenüber ortsüblichem Niveau der BDF
6. Ackernutzung ohne N-Düngung (N-Hagerung)
7. Brache ohne Einsaat, frei Sukzession
8. Brache mit Begrünung

Die gesamte Versuchsfläche wurde vorher einheitlich auf dem ortsüblichen N-Düngungsniveau ackerbaulich genutzt (Düngung nach Nmin, ausschließlich Mineraldünger). Auf der BDF wird diese Bewirtschaftung beibehalten. Der Versuch wurde in 1996 / 1997 eingerichtet, wobei die BDF selbst und alle Szenario-Parzellen mit Saugsondenanlagen zur Sickerwassergewinnung ausgerüstet wurden. Eine bodenhydrologisch-meteorologische Meßstation erfaßt im Rahmen der BDF-Prozessdokumentation die für die Modellierung des Bodenwasserhaushalts erforderlichen Parameter.

Die Ergebnisse dieses Szenario-Versuchs werden zu gegebener Zeit veröffentlicht. Hier soll es zur Verdeutlichung des Szenario-Konzepts genügen, weitere Themenkreise zu benennen, für die unsere Arbeitsgruppe künftig eine Ergänzung von ausgewählten BDF um Szenario-Versuche anstrebt:

Tabelle 2: Ergänzung von BDF-L um Szenario-Versuche

BDF-L	Umweltrelevanter Prozeß	Szenarien
050-L Bockheber	Extensivierung der landwirtschaftlichen Nutzung	Varianten alternativer Landnutzungskonzepte (Kooperation mit einem Landschaftspflegehof)
033-L Königsmoor	Substanzverlust der Böden	Torfchwund bei unterschiedlichen Landnutzungsvarianten
diverse BDF-L auf verschiedenen Böden	Bodenversauerung	Auflösen landwirtschaftlicher Nutzflächen, Aussetzen der Kalkung, etc.
029-L Teufelsmoor, 053-L Hüde	Moorregeneration	Varianten der Wiedervernässung von Niedermooren

Realisierung des Konzepts

Eine Umsetzung des beschriebenen Szenario-Konzepts dürfte nur möglich sein, wenn es - wie im Falle der BDF 010-L Achim-Uesen - gelingt, Kooperationspartner und / oder Drittmittel-Geber für diese Aufgabe zu gewinnen. Erst durch die Kooperation mit Dritten kann die Forschungsfunktion der Boden-Dauerbeobachtung (s. Tab. 1) weiter ausgebaut werden.

Zusammenfassung

Es wird untersucht, in wie weit die derzeitigen Verfahren der Boden-Dauerbeobachtung, die Merkmals- und die Prozessdokumentation, dem Anspruch genügen, schädliche Bodenveränderungen frühzeitig zu erkennen um im Sinne des Vorsorgeprinzips rechtzeitig Maßnahmen zum Schutz des Bodens ergreifen zu können. Die methodischen Defizite der Verfahren werden aufgezeigt. Vorge stellt wird ein in Niedersachsen praktizierten Ansatz, bei dem Boden-Dauerbeobachtungsflächen um sogenannte **Szenario-Versuche** ergänzt werden. Ziel dieser Erweiterung ist die Optimierung der Frühwarnfunktion durch den „Zeitraffer-Effekt“, der durch die gezielte Bodenbe- und Bodenentlastungen auf den im Umfeld der BDF angelegten Szenario-Parzellen erreicht werden kann.

Literatur

- BRANDTNER, W. (1998): Aufgaben der ad-hoc-AG Boden-Dauerbeobachtungsflächen des AK2 der LABO - [in ds. Heft]
- UAG „BODENDAUERBEOBACHTUNGSFLÄCHEN“ der SAG „Informationsgrundlagen Bodenschutz“ der UMK (1991): Konzeption zur Einrichtung von Bodendauerbeobachtungsflächen. - Bayer. Staatsministerium f. Landesentwicklung und Umweltfragen (Hrsg.): Arbeitshefte Bodenschutz 1: 56 S.; München.

Stand und Entwicklung der Bodendauerbeobachtung im Bundesland Salzburg sowie ein österreichweiter Überblick

von

JURITSCH,G.

1. Einführung

Im Bundesland Salzburg wird der „Bodenschutz“ als amtliche Aufgabe seit Ende der 80er Jahre wahrgenommen. Am Beginn der Tätigkeiten stand die Erarbeitung eines Salzburger Bodenschutzkonzeptes. Nach Abschluß der landesweiten Bodenzustandsinventur (BZI) im Jahre 1993, deren Ergebnis und Bericht eine wesentliche Grundlage für die weitere Bodenschutzplanung darstellt, wurde ein Konzept zur Einrichtung von Bodendauerbeobachtungsflächen erarbeitet.

Dieses Konzept lehnt sich zum einen sehr eng an den Empfehlungen der Unterarbeitsgruppe Bodendauerbeobachtung der Arbeitsgruppe Bodenschutz von Arge Alp und Alpen-Adria und zum anderen an den eigenen Erfahrungen und Erkenntnissen aus der Bodenzustandsinventur und an ähnlichen Vorhaben in der BRD und der Schweiz an.

Grundlage für die Durchführung der Bodendauerbeobachtung bildet ein Regierungsbeschluß „Maßnahmen im Bereich des Bodenschutzes“, welcher ua die Einrichtung von BDF's vorsieht.

2. Die übergreifenden Ziele der Bodendauerbeobachtung in Salzburg

Das wesentliche Ziel der Bodendauerbeobachtung ist der langfristige Nachweis von Bodenveränderungen, darüber hinaus werden im Bundesland Salzburg folgende spezielle Intentionen verfolgt.

- ⊕ Erfassung der gegenwärtigen Eigenschaften und Belastungen ausgewählter Böden, als Weiterführung der Bodenzustandsinventur
- ⊕ Ableitung der Empfindlichkeit von Böden auf verschiedene Einflußgrößen
- ⊕ Vergleichende Beurteilung (Belastungs- und Reinluftgebiet)
- ⊕ Erhebung von Grundlagendaten zur Beantwortung spezieller Fragestellungen, wie zB die Erosions- oder Grundwassergefährdung oder die Auswirkung von Schadstoffverlagerungen in belasteten Böden.

3. Kriterien für die Standortauswahl von BDF

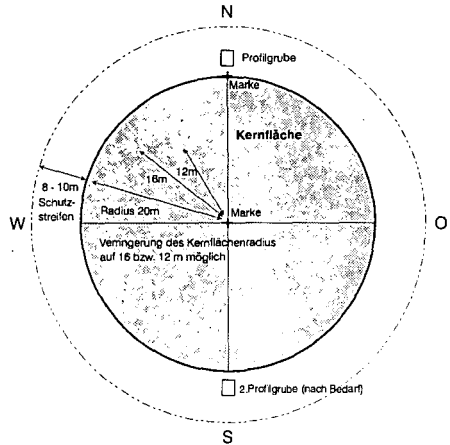
- ⊕ Repräsentativität für Landschaft, Bodentyp, Nutzung und Belastungsmomente
- ⊕ Homogenität der Fläche
- ⊕ Die BDF sind - soweit als möglich - in bestehende oder geplante Meßnetze zur Umweltbeobachtung (Luft, Wasser, Flora, Fauna) einzubinden.
- ⊕ Langfristige Verfügbarkeit der Fläche

4. Anlage und Beprobung von BDF

Die BDF sind in Salzburg kreisförmig (Kernflächenradius 12 - 20 m) angelegt. Eine vorhergehende bodenkundliche Ansprache soll die Homogenität des Bodenaufbaues sicherstellen.

Im N an die Kernfläche angrenzend wird ein Bodenprofil für Probenahme und Profilbeschreibung angelegt. Der Schutzstreifen wird als Probestfläche für Vegetationsaufnahmen, für bodenbiologische und bodenenzymatische Untersuchungen bzw. für Untersuchungen bei denen es zur Zerstörung des natürlichen Bodenaufbaues kommt (Massenprobe- nahme) reserviert.

Zur umfassenden Beurteilung einer BDF ist ein Mindestmaß von Rahmendaten erforderlich. Diese Daten dienen in erster Linie der Beschreibung des Standortes und des Bodenprofiles sowie der Bewirtschaftungsverhältnisse und sind für die Beurteilung der Untersuchungsergebnisse notwendig. Dabei werden die von der UAG BDF festgelegten Standorts- und Bodenbeschreibungsdaten (auch nach der FAO-Systematik) festgehalten.



Probenahmemuster

Aus statistischen Gründen (Varianzanalyse), auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, wird folgende Probeziehung durchgeführt:

- ⇒ 3 Parallelproben (Mischproben)
- ⇒ jede Parallelprobe wird aus 16 Einstichstellen zusammengefaßt

In der Abbildung repräsentieren die Symbole (□, +, ○) die Probeentnahmestellen, welche zu jeweils einer Parallelprobe vereinigt werden.

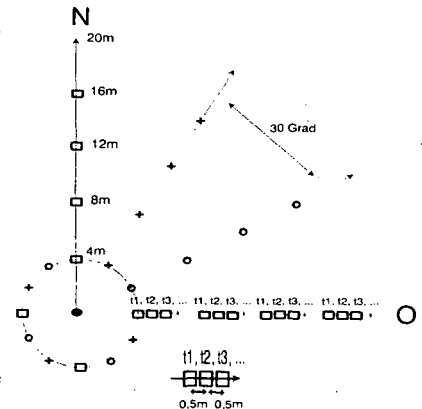
Bei einer Verkleinerung der BDF von einem Radius von 20 m auf 16 bzw. 12 m wird dieses Schema beibehalten, allerdings die Anzahl der Einstichstellen auf 12 reduziert (Weglassen des äußersten Kreises) und/oder es werden die Abstände zwischen den Kreisen verringert (4 auf 3 m).

Veränderung des Probenahmemusters bei Wiederholung der Probeziehung

Bei der Wiederholung der Probeziehung (zum Zeitpunkt t_1, t_2, t_3, \dots) wird das Probenahmemuster beibehalten, die Probenahmestellen aber jeweils um 0,5m nach außen versetzt.

Bei 4m Kreisabstand sind somit 8 ungestörte Probeziehungen auf den vorgegebenen Achsen möglich. Durch eine Verdrehung der Achse um 15 Grad sind weitere 8 Probenahmen auf ungestörten Flächen möglich (insgesamt 16 Probenahmen). Bei Verringerung des Kernflächenradius sind immerhin noch 12 Wiederholungen durchführbar.

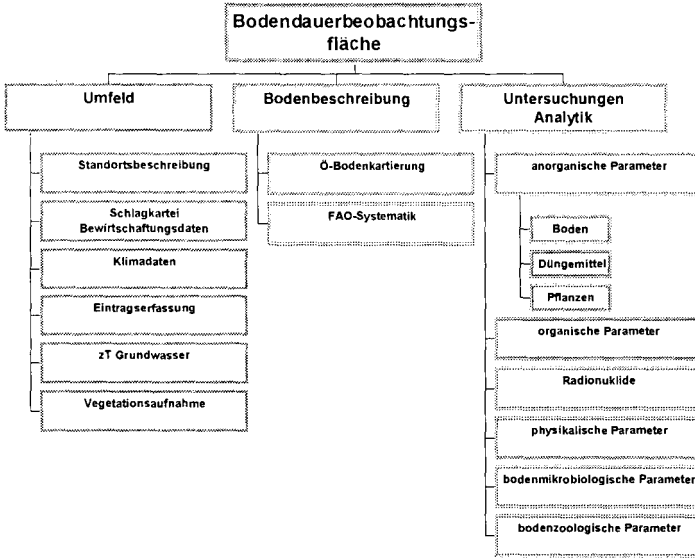
Die Probenahme erfolgt nach diagnostischen Horizonten, wobei der A-Horizont (Grünland) zusätzlich in die fixen Tiefenstufen 0 - 5 cm, 5 - 10 cm und 10 cm - Untergrenze A unterteilt wird. Aus der Fläche



werden Proben bis zu einer Tiefe von rund 35 - 40 cm gezogen. Darüber hinaus steht das Bodenprofil für die Probeziehung aller Tiefenstufen zur Verfügung. Aus der Profilgrube werden auch die Proben für die bodenphysikalischen Untersuchungen entnommen.

5. Untersuchungsrahmen

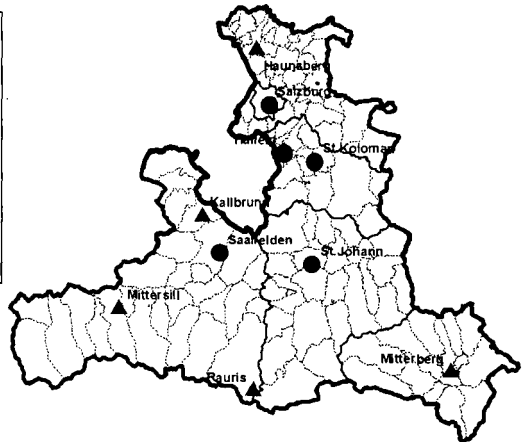
Im folgenden ist das umfangreiche Untersuchungsprogramm, welches auf BDF durchgeführt wird, überblicksmäßig dargestellt.



6. Stand bei der Einrichtung

Bisher konnten im Bundesland Salzburg 5 von 10 geplanten Bodendauerbeobachtungsflächen eingerichtet, beprobt und untersucht werden.

- ⊙ Hallein
 - ◆ Wechselgrünland, kalkhaltiger grauer Auboden
- ⊙ St. Koloman
 - ◆ Grünland, Braunlehm
- ⊙ Saalfelden
 - ◆ Grünland, entkalkte Lockersediment-Braunerde
- ⊙ Salzburg Stadt
 - ◆ Acker, kalkhaltiger grauer
- ⊙ St. Johann
 - ◆ Grünland, kalkfreie Lockersediment-Braunerde
 - ◆ Noch geplante Standorte
 - ◆ Mittersill, Tamsweg, Haunsberg (Grünland)
 - ◆ Weißbach, Rauris, (Almen - kalkalpin und zentralalpin)



7. Österreichweiter Überblick

Impulse für die Bodendauerbeobachtung in Österreich lieferte die UAG BDF von Arge Alp und Arge Alpen Adria, an der einige Bundesländer aktiv mitwirkten sowie die Empfehlungen für eine einheitliche Vorgangsweise zur Bodendauerbeobachtung.

Trotz der vorhandenen Konzepte konnte sich die Bodendauerbeobachtung als Instrument des vorsorgenden Bodenschutzes bisher nur in den westlichen Bundesländern sowie bei einigen Bundesinstitutionen etablieren.

Die folgende Tabelle bietet einen Überblick über den aktuellen Stand der Bodendauerbeobachtung in Österreich.

Land/Institution	Planung/Konzept	Eingerichtet	in Planung	Ausbau bis
Salzburg	Ja UAG BDF u BZI	5	5	10
Vorarlberg	Ja UAG BDF u UBA	1	2	max 10
Tirol	In Ansbereitung UAG BDF, Salzburg u UBA		4	max 10 - 12
Oberösterreich	Absicht besteht			
Kärnten	nach Abschluß der BZI			
Niederösterreich	zur Zeit nicht			
Burgenland	zur Zeit nicht			
Steiermark	zur Zeit nicht			
Umweltbundesamt Wien	Ja	1 (IM)		
Forstliche Bundesversuchsanstalt	Ja ICP-Forest-Programm	17 Level II bzw III		

Literatur:

Arbeitsgemeinschaft Alpenländer, Arbeitsgemeinschaft Alpen-Adria: Bodendauerbeobachtungsflächen; Empfehlungen einer abgestimmten Vorgehensweise der Unterarbeitsgruppe "Boden - Dauerbeobachtungsflächen" der gemeinsamen Arbeitsgruppe "Bodenschutz" von Arge Alp, Arge Alpen - Adria und Arge Donau (Federführung: Ch. Müller; Mitglieder: K. Aichberger, F. Basic, J. Bendova, H. Goller, A. Gruber, U. Herzog, A. Hodnik, J. Holenstein, W. Huber, V. Hudnik, G. Juritsch, T. Nemeth, J. Scherer) München, März 1994.

Bayrisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen: Bodendauerbeobachtungsflächen in Bayern - Standortauswahl, Einrichtung, Probenahme, Analytik. München 1990

Blum W.E.H., Spiegel H., Wenzel W.: Bodenzustandsinventur - Konzeption, Durchführung und Bewertung; Hrsg.: Bundesministerium für Land und Forstwirtschaft 1989.

Blum W.E.H et al: Bodendauerbeobachtung - Empfehlung für eine einheitliche Vorgangsweise in Österreich; Hrsg.: Umweltbundesamt, Wien, 1996

Desaules A.: Nationales Bodenbeobachtungsnetz (NABO) - Meßresultate 1985-1991. Schriftenreihe Umwelt Nr. 200. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft. Bern 1993

FAO-Unesco: Soil Map of the World. Revised Legend with corrections. Published by ISRIC, Wageningen

Juritsch G., Wiener L.: Salzburger Bodenzustandsinventur; Hrsg.: Amt der Salzburger Landesregierung, Abteilung 4, Land- und Forstwirtschaft, Salzburg 1993

Juritsch G.: Einrichtung von Bodendauerbeobachtungsflächen im Bundesland Salzburg. Internes Arbeitskonzept - Amt der Salzburger Landesregierung, Abteilung 4, Land- und Forstwirtschaft; Salzburg 1994

Kandeler E., Margesin R., Öhlinger R., Schinner F.: Bodenmikrobiologisches Monitoring - Vorschläge für eine Bodenzustandsinventur. In: Die Bodenkultur 44: S 357 - 377

Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM L ****

Sonderarbeitsgruppe Bodenschutz: Konzept zur Einrichtung von Bodendauerbeobachtungsflächen. Arbeitshefte Bodenschutz 1. Hrsg.: SAG und Bayrisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. München 1991

BDF-Analytische Anforderungen für Fragen des vorsorgenden und akzidentiellen Bodenschutzes

von

JAHN,R.

1. Einleitung

Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) als Teil des Umweltmonitoring dienen primär der langfristigen Ermittlung von Bodenveränderungen, können jedoch bei standorts-, belastungs- und nutzungs-spezifischer Anlage und entsprechender Datenverfügbarkeit zur Bewertung der Erfüllung ökologischer Funktionen unter spezifischen Belastungen sowie der wahrscheinlichen Schädigung dieser Funktionen bei Unfällen herangezogen werden. Analytisch besteht hierbei das Problem, Funktionen anhand von stabilen, mesostabilen und labilen Parametern zu bewerten, wobei mesostabile und labile Parameter dynamische Veränderungen durch Bodenentwicklung und Witterungsverlauf unterworfen sind. Hinzu treten methodenbedingte Probleme der analytischen Reproduzierbarkeit von Parametern.

2. Stabilität bzw. Labilität von Boden-Parametern

Meßbare Parameter, welche den Bodenzustand charakterisieren und deshalb auch geeignet sind Bodenveränderungen meßbar zu registrieren, variieren sowohl räumlich (Problem der Heterogenität) als auch zeitlich. In der zeitlichen Betrachtung muß hierbei zwischen Veränderungen auf Grund natürlicher Bodenentwicklung sowie saisonaler Schwankungen von anthropogen verursachten Veränderungen unterschieden werden. Unter natürlichen Verhältnissen lassen sich die im BDF-Programm obligatorischen Parameter in stabile (Korngrößenzusammensetzung, SM-Gehalte), stabile bis mesostabile (Porengrößenverteilung, Rohdichte, kf, KAK_{pot}), mesostabile (C_{org} , N_i), mesostabile bis labile (KAK_{eff}) und labile Parameter (pH, C_{mik}) gruppieren, deren Veränderung durch Periodizitäten der Wiederbeprobung in Größenordnungen von 100- bis 1000-jährlich für stabile und monatliche bis wöchentliche für labile Parameter feststellbar wären. Hieraus folgt eine unterschiedliche Periodizität der Wiederbeprobung in Abhängigkeit des zu messenden Parameters, die je nach Belastungsverdacht zu verfeinern ist.

3. Analytische Grenzen der Beobachtbarkeit von Bodenveränderungen

Methodisch bedingt weisen alle Meßverfahren unabhängig von ihrer Spezifität Fehler auf, welche die Beobachtbarkeit von Bodenveränderungen stark einschränkt. Häufig wird als Qualitätsmaß eine absolute (unabhängig vom Meßwert) Toleranz eingeräumt, welche im wesentlichen durch Wäge- und Gerätefehler definiert wird. Zum Feststellen von Bodenveränderungen ist es jedoch sinnvoll, nur Toleranzen zu akzeptieren, welche in Relation zum Meßwert stehen. Abb. 1 zeigt die absolute und relative Abweichung von Analysenergebnissen für Tongehalt und KAK_{pot} in Doppelbestimmung. Hierbei werden einerseits sehr unterschiedlich breite Toleranzfelder (Tongehalt > KAK_{pot}) deutlich, als auch eine unterschiedlich starke Verkleinerung der relativen Toleranzfelder mit wachsenden Werten. Bei den Tongehalten in Abb.1 genügen fast alle Werte dem Qualitätskriterium, daß die Summe aller Fraktionen $\pm 2\%$ der Einwaage betragen. Eine besonders hohe Streuung ist einer-

seits bei sehr geringen Tongehalten (<2 %) und andererseits bei Proben mit hohen Humus- und Karbonatgehalten festzustellen, so daß bei letzteren offensichtlich notwendige Vorbehandlungsschritte die Reproduzierbarkeit der Analyse stark einschränken.

Um beispielsweise eine Veränderung einer KAK von 15 cmol_e/kg durch Akkumulation von 0,1 % C_{org} (wie sie beispielsweise durch Stilllegung von Ackerflächen auftreten kann) nachweisen zu können, müßte der Analysenfehler <1,7 % der KAK betragen, wäre also anhand der Wiederholungsstreuung in Abb. 1 nicht nachweisbar. Anhand des C-Gehaltes könnte ebenso eine kräftige Klärschlammgabe (5 t/ha) nach Ergebnissen eines C-Ringversuches von K.-W. BECKER (Göttingen, unveröffentlicht) mit einer Erhöhung des C-Gehaltes von ca. 0,04 % in einem Ap allenfalls in Böden mit <<1 % C sicher detektiert werden.

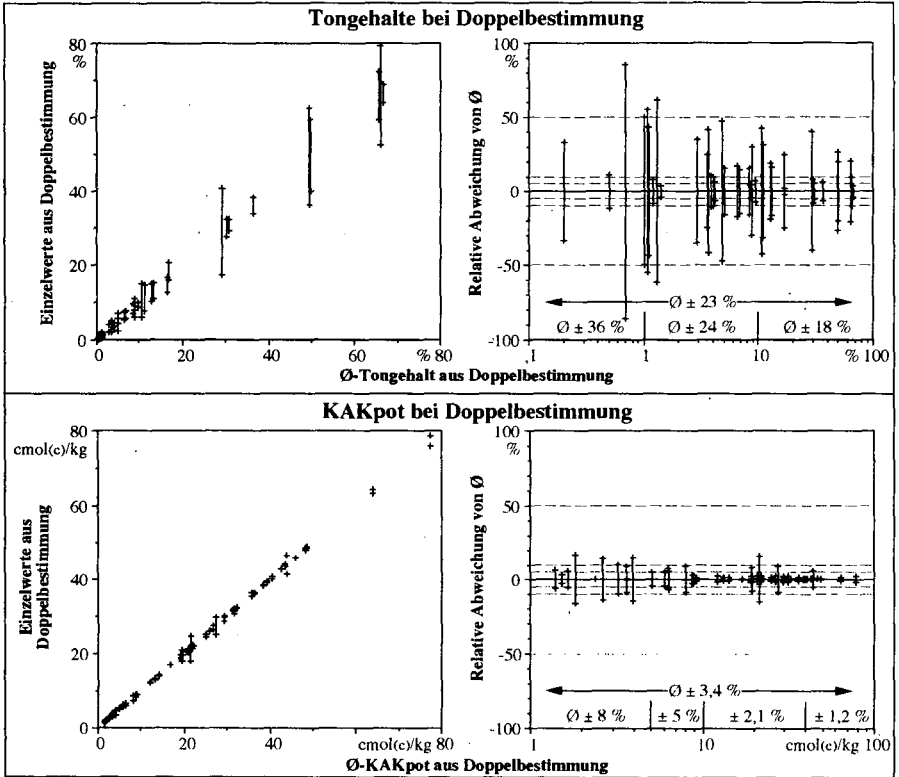


Abb. 1: Reproduzierbarkeit der Analyse von Tongehalt und potentieller Kationenaustauschkapazität bei Doppelbestimmung

Erfahrungen aus der Bracheforschung zeigen ebenfalls, daß Bodenveränderungen auf Grund von Nutzungsänderungen im Zeitraster von 3 bis 5 Jahren zum Teil nur prinzipiell beobachtbar (z. B. Nährstofflegung, Versauerung in pufferschwachen Böden bei Ausgangs-pH-Werten um 6, zum Teil zu vermuten (z. B. Änderungen des Humusspiegels nur bei gezielter Probenahme der obersten cm des Oberbodens), insgesamt jedoch nur schwierig statistisch absicherbar sind (BILLEN, 1996; JAHN et al. 1994). Das Problem der Beobachtbarkeit von Bodenveränderungen resultiert hierbei neben der Pufferfähigkeit von Böden, aus deren Variabilität in der Fläche (Problem der Anzahl der

Probenparallelen und der Statistik) und als biologisches System zusätzlich auch aus deren Abhängigkeit von den Jahreszeiten bzw. dem Witterungsverlauf (z. B. pH-Wert < Durchwurzelung < Streubestand < biologische Aktivität). Bewährt haben sich dagegen umsatzorientierte Untersuchungen, welche jedoch auf Grund der notwendigen zeitlich hochaufgelösten Messungen den Nachteil sehr hoher Kosten aufweisen.

3. Beobachtung gepufferter Systeme

Bodenbelastungen werden häufig zu spät erkannt, da ein gepuffertes System belastet wird. Mit den obligatorischen Bestimmungen im BDF-Programm werden hierbei im bodenchemischen Bereich lediglich der Karbonat- und Austauschpuffer quantitativ bestimmt, während z. B. über den Silikatpuffer nur indirekt über die Korngrößenverteilung Vermutungen angestellt werden können. Ebenso ist die pH-abhängige Variabilität der Austauscher (der einzige voll reversible Puffer) in mitteleuropäischen Böden kaum bekannt. Abb. 2 zeigt, daß in mitteleuropäischen Böden pH-variable Austauscher vorhanden sind, wie sie in ähnlichen Dimensionen in tropischen und subtropischen Böden zu finden sind. Insgesamt folgt hieraus, daß Böden spezifischer als stofflich-reaktive Systeme zu charakterisieren sind. In Anlehnung an die „mineralogical classes“ der US-Soil Taxonomy sollte dies hinsichtlich des Tonmineralbestandes, des Mineralbestandes in der Schluff- und Sandfraktion, des Fe-Oxidbestandes und von Humusfraktionen erfolgen.

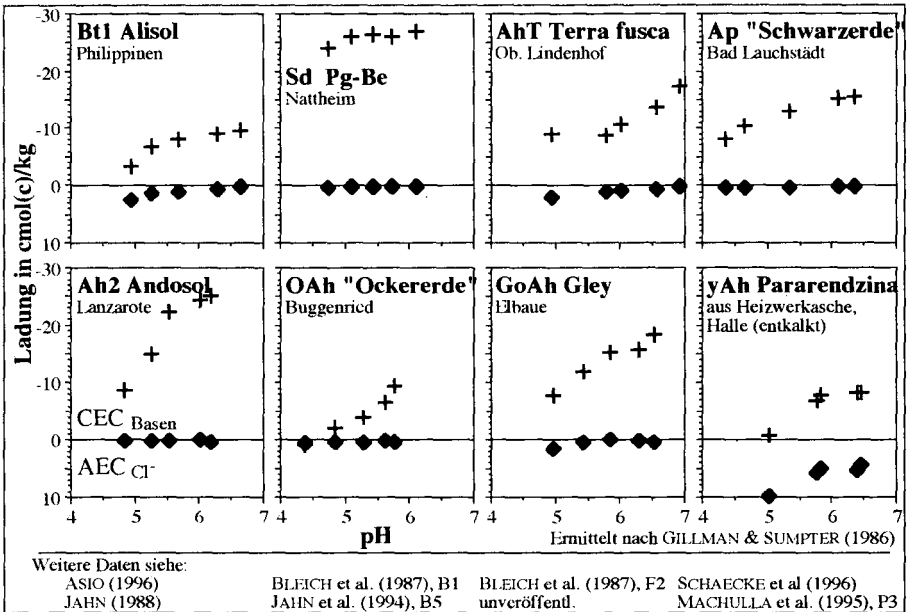


Abb. 2: pH-abhängige Ladungsverhältnisse unterschiedlicher Bodenhorizonte

4. BDF - vorsorgender und akzidenteller Bodenschutz

Bei meßbaren Veränderungen ist die Schwelle des vorsorgenden Bodenschutzes bereits überschritten und das Stadium des Handlungsbedarfes eingetreten. Durch Intensivmeßflächen und Sonderuntersuchungen unter speziellen Belastungen kann die Schwelle zwischen Beobachtung und Handeln vorverlegt werden. Prognosemodelle für spezifische Belastungen sind ebenfalls in der Lage, vorsor-

gend Überbelastungen in Grenzen zu halten. Hierzu sind die BDF als repräsentative Standorte sehr gut geeignet, sofern sie hinreichend gut charakterisiert sind. Ebenso erlauben sie eine schnelle Risikoabschätzung bei Unfällen, insbesondere der Immission gefährlicher Stoffe, so daß schnell kritische Flächen abgegrenzt und Maßnahmen eingeleitet werden können. Eine hinreichend genaue Charakterisierung der Böden als physikalische und chemisch-reaktive Systeme (s. oben) ist hierzu eine wesentliche Voraussetzung.

5. Literatur

- ASIO, V. B. (1996): Characteristics, Weathering, Formation and Degradation of Soils from Volcanic Rocks in Leyte, Philippines. Hohenheimer Bodenkundliche Hefte 33, 209 S.
- BILLEN, N. (1996): Standortabhängigkeit der Bodenveränderungen durch Brachlegung (Flächenstilllegung) von Äckern in Südwestdeutschland. Hohenheimer Bodenkundliche Hefte 39. Diss. Univ, Hohenheim, 228 S.
- BLEICH, K.E., PABENFUB, K.-H., VAN DER PLOEG, R.R. & SCHLICHTING, E. (1987): Exkursionsführer zur Jahrestagung 1987 in Stuttgart-Hohenheim. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 54, 1 - 246.
- GILLMANN, G. P. & SUMPTER, E. A. (1986): Modification to the compulsive Exchange Method for Measuring Exchange Properties of Soils. Aust. J. Soil Res. 24, 61 - 66.
- JAHN, R. (1988): Böden Lanzarotes - Vorkommen, Genese und Eigenschaften von Böden aus Vulkaniten im semiariden Klima Lanzarotes (Kanarische Inseln). Hohenheimer Arbeiten. Ulmer, Stuttgart, 257 S.
- JAHN, R., BILLEN, N., LEHMANN, A. & STAHR, K. (1994): Bodenerhaltung durch Extensivierung und Flächenstilllegung. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 73, 55 - 58.
- JAHN, R., HÄDRICH, F. & STAHR, K. (1994): Exkursionsführer zur Tagung der Kommission VII der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft in Breisach. 145 S., Hohenheimer Bodenkundliche Hefte 20
- MACHULLA, G., OSTERLOH, M.-J., PETER, T. & TANNEBERG, H. (1995): Böden technogener und umlagerter natürlicher Substrate im Stadtgebiet Halle. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 77, 407 - 422
- SCHAECKE, W., GREILICH, J. & TANNEBERG, H. (1997) Untersuchungen zur Verlagerung von Schwermetallen in zwei Böden - 9 Jahre nach unterschiedlich hohen Klärschlammgaben. Kühn-Arch. 90, S. 177 - 186

Zeitliche Veränderung von Schadstoffgehalten im Nationalen Bodenbeobachtungsnetz (NABO) der Schweiz

von

DESAULES, A.

1. Einleitung

Das Hauptziel der schadstoffbezogenen Boden-Dauerbeobachtung konzentriert sich allgemein auf die Erfassung bzw. Früherkennung und Prognose allfällig schädlicher Stoffanreicherungen als Folge anthropogen bedingter Einträge sowie deren Risikobeurteilung. Ihr Zweck ist die wissenschaftliche Legitimation und Erfolgskontrolle umweltpolitischer Massnahmen.

Während über erstmalige Bodenzustandserhebungen zahlreiche Studien veröffentlicht vorliegen, sind solche über zeitliche Veränderungen von Schadstoffgehalten noch spärlich und beschränken sich unseres Wissens derzeit auf insgesamt 45 BDF in der Schweiz (BUWAL 1993 und AFU 1997) und 4 BDF in Bayern (Schilling 1997). Alle drei Studien stellen bereits nach 5 bis 8 Jahren teilweise signifikante Zunahmen aber auch Abnahmen von Schadstoffgehalten im Boden fest. Aus dem NABO wurden 1993 erstmals zeitliche Veränderungen von Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Cr, Co und F in Oberböden von 20 landwirtschaftlich genutzten BDF im Zeitabstand von 5 Jahren der Beobachtungsperiode 1985-1991 veröffentlicht (BUWAL 1993). Auf 16 BDF wurden für einzelne Elemente gesicherte Konzentrationsveränderungen festgestellt und zwar Zunahmen von maximal 37 % und Abnahmen von bis zu 23 %. Zudem stimmten die auf 14 BDF gemessenen Konzentrationsveränderungen (direktes Monitoring) um bis zu zwei Grössenordnungen nicht mit den für die gleiche Periode erfassten Schadstoffeinträgen aus der Atmosphäre und der landwirtschaftlichen Praxis (indirektes Monitoring) überein (Desaules 1993). Zur Zeit befindet sich die Veröffentlichung der Messergebnisse der gesamten Zweiterhebung (100 BDF) nach 5 Jahren und teilweise der Dritterhebung (25 BDF) nach 10 Jahren in Vorbereitung (BUWAL in Vorb.).

Die Ergebnisse belegen, dass anthropogene Schadstoffeinträge nicht der einzige Faktor für zeitliche Veränderungen von gemessenen Schadstoffkonzentrationen im Boden sind. Die Erfahrungen aus der mittlerweile 13-jährigen Betriebsdauer des NABO weisen auf weitere Einflussfaktoren hin, die bei der Erfassung und Interpretation zu beachten sind.

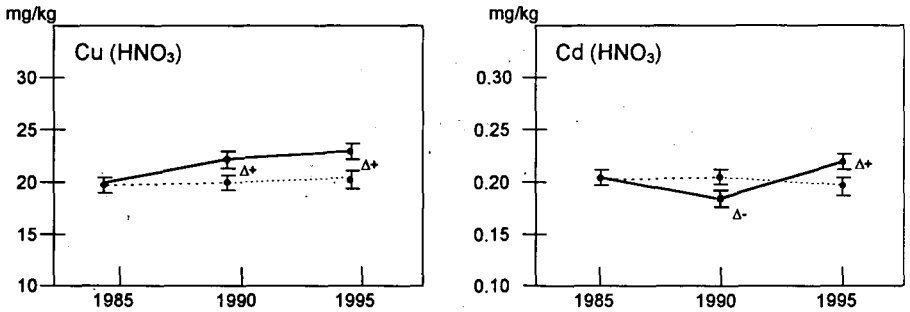
2. Probenahme und Analytik als Unsicherheitsfaktoren

Der Nachweis zeitlicher Konzentrationsveränderungen auf BDF ist durch die Reproduzierbarkeit der Probenahme und Analytik begrenzt. Aufgrund der lateralen und vertikalen Variabilität von Schadstoffgehalten im Boden ist die Entnahme von absolut repräsentativen Proben unmöglich. Zur Optimierung der Probenrepräsentativität wurden die BDF des NABO möglichst klein gehalten (10x10m), die Probentiefe auf 0-20 cm standardisiert und pro Erhebung 4 Mischproben von je 25 Einstichen im Quadratraster gezogen. Die als Variationskoeffizienten ($n = 4$) ausgedrückte Reproduzierbarkeit der so gewonnenen Mittelwerte, liegt für alle 102 BDF überwiegend unter 5 % (BUWAL 1993). Bei Pb und vor allem Cd und Hg, die im ppb-Bereich vorkommen, sind höhere Werte bis 15 % etwas häufiger. Waldstandorte weisen tendenziell eine schlechtere Reproduzierbarkeit auf. Zusammengefasst ist die Reproduzierbarkeit stark vom Element, seiner Konzentration und den Standortverhältnissen abhängig. In einem Ringversuch konnte gezeigt werden, dass bei der Entnahme von Mischproben der

Streuungsanteil der Probenahme allgemein geringer ist, als jener der Schwermetallanalytik (Desaules & Dahinden 1994).

Eine Untersuchung zum Nachweis der zeitlichen Stabilität anorganischer Schadstoffanalysen in Bodenproben ergab, dass Bodenproben allgemein stabiler sind als analytische Messsysteme (Desaules et al. 1996). Weil Bodenproben elementspezifisch teilweise starke Matrixeinflüsse aufweisen, sind Proben aus der gleichen BDF die beste Referenzbasis. Das einzig sinnvolle Verfahren für den Nachweis von tatsächlichen zeitlichen Konzentrationsveränderungen ist deshalb die gesicherte Differenz mehrfacher Parallelmessungen von Mischproben der Erstbeprobung und der Folgebeprobungen aus der gleichen BDF, wie aus Fig. 1 hervorgeht. Eine bislang ungeklärte Unsicherheit besteht allerdings noch im langfristigen Alterungseffekt archivierter Bodenproben (Desaules et al. 1996). Um erste Trends von Konzentrationsveränderungen nachzuweisen, sind mindestens zu drei verschiedenen Zeitpunkten gleichgerichtete, gesicherte Veränderungen erforderlich. Bei einer 5-jährigen Beprobungsperiodizität wird dies für das NABO frühestens im Jahr 2000 der Fall sein.

Fig. 1: Zeitliche Konzentrationsveränderungen von Cu und Cd im Oberboden (0-20cm) einer Acker-BDF nach 5 und 10 Jahren (—) mit Parallelmessungen der ersten Proben (.....); \pm 2-fache Standardabweichung von vier Mischproben.

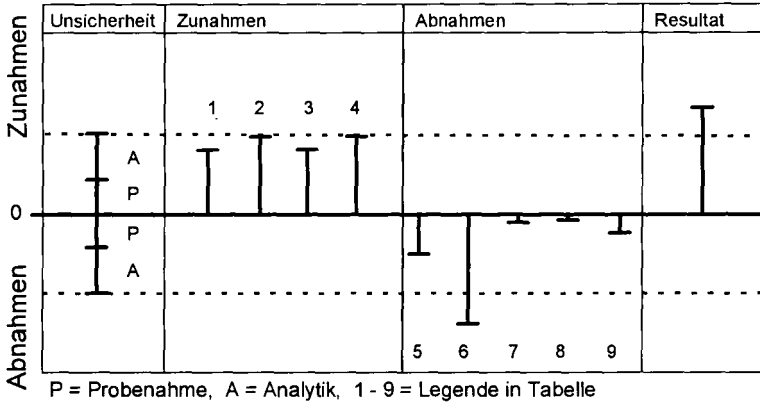


Weil die Schadstoffgehalte gewichtsbezogen (mg/kg) in der Feinerde erfasst werden, müssen sie für Vergleiche zwischen verschiedenen BDF mit Hilfe des Feinerde-Trockenraumgewichts auf Volumen- oder Flächenbasis (z.B. mg/dm³ bzw. g/ha) umgerechnet werden. Böden weisen Trockenraumgewichte von 0.1 kg/dm³ (Torfböden) bis 1.7 kg/dm³ (Sandböden) auf. Der Unterschied kann also im Extremfall das 17-fache betragen. Ein zusätzlicher Unsicherheitsfaktor ist die Reproduzierbarkeit des Trockenraumgewichts.

3. Einflussfaktoren für Konzentrationsveränderungen im Boden

Es gibt grundsätzlich vier Prozesse, welche zu tatsächlichen Konzentrationsveränderungen von anorganischen Schadstoffen in Böden führen können: Einträge und Austräge von Schadstoffen, Rückstandsreicherungen durch Verluste von Bodenmaterial und Verdünnungen durch Vermischung mit weniger belastetem Bodenmaterial. In Fig. 2 ist das Zusammenspiel von möglichen Einflussfaktoren zusammen mit den Unsicherheiten aus Probenahme und Analytik als Szenario dargestellt. Die tabellarische Legende gibt überdies eine grobe Beurteilung zu den Schwierigkeiten der Erfassung, den wirksamen Zeithorizonten und der Relevanz der einzelnen Faktoren. Im Szenario nicht aufgeführt ist die Verflüchtigung, welche praktisch nur bei Hg von Bedeutung sein kann, und die Wirkung der 'Vegetationspumpe' d.h. der Stofftransport durch die Wurzeln aus dem Boden in die oberirdischen Pflanzenteile. Diesbezügliche Konzentrationsanreicherungen im Oberboden können aber nur bei relativ mobilen Elementen wie z.B. Cd, Zn und Tl mit Transferfaktoren >1 in Verbindung mit hoher Biomassenproduktion erwartet werden.

Fig. 2: Szenario von Einflussfaktoren zeitlicher Veränderungen von Stoffgehalten im Oberboden unter Berücksichtigung der Unsicherheiten von Probenahme und Analytik



Faktor	Veränderung	Erfassung	Zeithoriz.	Relevanz
1 Einträge aus der Atmosphäre: ubiquitär	+	3	2-3	1-3
2 Einträge durch landw. Hilfsstoffe: begrenzt auf Flächen mit Einsatz von Hof-, Handels-, Abfalldünger und Pflanzenbehandlungsmittel	+	2	1-3	0-3
3 Rückstandsanreicherungen: als Folge von Humusmineralisation und Karbonatlösung	+	3	2-3	0-3
4 Schadstoffreiche Ablagerungen: z.B. verschmutzte Flusssedimente, Erosionsmaterial und anthropogene Schüttungen	+	1	1-2	0-3
5 Ernteentzüge: durch Gras-, Ackerkulturen und Holzschlag	-	2	2-3	1-2
6 Bodendurchmischung: Verdünnung durch tiefere Bodenbearbeitung, intensive Wurm-tätigkeit (vorwiegend in neutralen und alkalischen Böden), Wühlmäuse und andere Bodentiere, Viehtritt u.a.	-	3	1-3	0-3
7 Tiefenverlagerung: v.a. abhängig von Element und pH-Wert	-	3	2-3	0-2
8 Erosion: lateraler Transport oberflächlicher Schadstoffeinträge	-	3	2-3	0-3
9 Schadstoffarme Ablagerungen: z.B. Staubeinwehungen, Flussab-lagerungen	-	1-3	1-3	0-3

1 = einfach / kurz / gering

2 = mittelschwierig / mittel / mässig

3 = schwierig / lang / gross

Während die Unsicherheit (=Reproduzierbarkeit) des direkten Monitorings quantifiziert werden kann, ist dies für das indirekte Monitoring bedeutend schwieriger. Die Unsicherheiten bei der Erfassung von Schadstoffeinträgen (1 und 2) sind erheblich (vgl. BUWAL 1993), dazu stellt der Verdünnungseffekt hohe Anforderungen an die Analytik. Eine Schadstofffracht von $2.4 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ in einer skelettfreien Bodenschicht von 0-20 cm mit einem Raumgewicht von 1.2 kg/dm^3 führt z.B. zu einem Konzentrationsanstieg von nur 1 ppm. Im Falle eines Skelettgehalts von 50 % verdoppelt sich die Konzentration in der Feinerde. Schadstoffausträge (5, 7 und 8) zuverlässig zu erfassen, ist noch aufwendiger und die verfügbare Datenlage entsprechend gering. In der Boden-Dauerbeobachtung wurden bisher die teilweise sehr wirksamen bodendynamischen Prozesse (3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9) noch kaum berücksichtigt. Schliesslich ist das Wirkungsgefüge der Einflussfaktoren je nach Verhältnissen auf den einzelnen BDF und für jeden Schadstoff sehr verschieden und verändert sich zeitlich mehr oder weniger schnell und intensiv. Langfristig lineare Konzentrationsveränderungen im Boden sind deshalb unwahrscheinlich (vgl. Schilling 1997). Der Einfluss der einzelnen Faktoren auf die Konzen-

trationsveränderungen von Schadstoffen im Boden ist nur dann messbar, wenn ihre Wirkung vertikal über die beprobte Bodenschicht und lateral über die BDF hinausreicht. Gesichert sind die Veränderungen erst, wenn sie grösser sind, als der Unsicherheitsbereich von Probenahme und Analytik. Veränderungen innerhalb des Unsicherheitsbereiches bleiben maskiert, schlagen sich aber im Endresultat nieder. All dies sind Gründe, weshalb die Übereinstimmung der Resultate aus dem direkten und indirekten Monitoring (noch) so schlecht ist.

4. Folgerungen für den vorsorgenden Bodenschutz

Für die schadstoffbezogene Boden-Dauerbeobachtung bedeutet Vorsorge die Früherkennung und Prognose schädlicher Entwicklungen (direktes Monitoring) einschliesslich deren Ursachen (indirektes Monitoring), damit rechtzeitig wirksame Massnahmen ergriffen werden können. Dies bedingt eine möglichst hohe Untersuchungsperiodizität mit folgenden Anforderungen, um falsche Signale und Fehlinterpretationen weitgehend auszuschliessen:

- Eine langfristig maximale und gesicherte Reproduzierbarkeit zur Erfassung tatsächlicher Konzentrationsveränderungen in ökologisch und messtechnisch sinnvollen Bodentiefen. Parallelanalysen von mehrfachen Erstproben mit Folgeproben sind dazu unerlässlich.
- Die zuverlässige Erfassung aller relevanten Faktoren, welche Konzentrationsveränderungen im Boden verursachen, insbesondere auch der bodendynamischen Prozesse.

5. Literatur

- AfU, 1997: Kantonale Bodenbeobachtung (KABO) St. Gallen - Auswertung der Zweitbeobachtung. Amt für Umweltschutz des Kantons St. Gallen (Hrsg.), CH-9001 St. Gallen.
- Blum, W.E.H., Brandstetter, A., Riedler, Ch. & Wenzel, W.W., 1996: Bodendauerbeobachtung - Empfehlung für eine einheitliche Vorgangsweise in Österreich. Umweltbundesamt (Hrsg.), A-1090 Wien.
- BUWAL, 1993: Nationales Bodenbeobachtungsnetz (NABO) - Messresultate 1985-1991. Schriftenreihe Umwelt Nr. 200. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (Hrsg.), CH-3003 Bern.
- BUWAL, in Vorb.: Nationale Bodenbeobachtung (NABO) - Messresultate 1992-1997. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (Hrsg.), CH-3003 Bern.
- Desaules, A., 1993: Soil monitoring in Switzerland by the NABO-Network: objectives, experiences and problems. In: Schulin, R., Desaules, A., Webster, R. & von Steiger, B. (eds.): Soil monitoring: early detection and surveying of soil contamination and degradation. Basel, Birkhäuser: 7-24.
- Desaules, A. & Dahinden, R., 1994: Die Vergleichbarkeit von Schwermetallanalysen in Bodenproben von Dauerbeobachtungsflächen - Ergebnisse eines Probenahmeringversuches. Eidg. Forschungsanstalt für Agrilkulturchemie und Umwelthygiene, CH-3097 Liebefeld-Bern. 27 S. (unveröffentlicht)
- Desaules, A., Dahinden, R. & Lischer, P., 1996: Untersuchungen zum Nachweis der zeitlichen Stabilität von Schwermetall- und Fluoranalysen in archivierten Bodenproben im Hinblick auf die Dauerbeobachtung. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg: 87: 230-243.
- Schilling, B., 1997: Wiederholungsuntersuchungen an Boden-Dauerbeobachtungsflächen in Bayern. GLA Fachberichte 14: 48-91. Bayerisches Geologisches Landesamt (Hrsg.), D-80797 München.

Bodendauerbeobachtung - Vergleichsergebnisse aus verschiedenen Beprobungsaktionen des Bayerischen Geologischen Landesamtes

von

SCHILLING, B.

Einleitung

Am Bayerischen Geologischen Landesamt (BayGLA) wird seit Mitte der achtziger Jahre Boden-Dauerbeobachtung betrieben. Dabei wurden bislang 53 Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) auf sogenannten Sonderstandorten eingerichtet. Sonderstandorte sind Flächen in Belastungs-, Wasser- und Naturschutzgebieten, in der Nähe von Deponien und Müllheizkraftwerken. Wegen starker Sturmschäden auf 4 Waldflächen wurden bislang zusätzlich 2 Ersatzflächen angelegt. Die BDF des BayGLA sind Teil eines interdisziplinären Forschungsprojektes, in dem die Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau mit derzeit 132 landwirtschaftlich und die Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft mit derzeit 56 forstwirtschaftlich genutzten Flächen beteiligt sind.

Probenahme

Das Projekt Boden-Dauerbeobachtung fällt gegenüber den bislang üblichen Bodenuntersuchungen aus dem Rahmen. Hier werden zum erstmalig über einen längeren Zeitraum der Bodenzustand bzw. Bodenprozesse zu einem Zeitpunkt x mit denen zu einem Zeitpunkt y verglichen. Dies erfordert eine ganz andere Vorgehensweise bei der Bodenprobenahme. Durch die Inhomogenität der Böden bedingt müssen mehrere Proben pro Standort entnommen werden, um die dadurch vorhandene flächenbezogene Varianz der Bodenkennwerte zu erfassen. Daher werden von den verschiedenen, mit der Bodendauerbeobachtung betrauten Forschungseinrichtungen "Flächenbeprobungen" durchgeführt. Das BayGLA lehnt sich dabei stark an die von der Sonderarbeitsgruppe Boden-Dauerbeobachtung 1991 herausgegebenen Vorgaben zur Einrichtung von BDF an.

Probenahmevarianten

Um dieses Beprobungssystem aus statistischer Sicht zu überprüfen, wäre der Vergleich mit anderen Probenahmesystemen unter Berücksichtigung aller auf den BDF vorkommenden Bodensubstraten vonnöten. Dies ist vom BayGLA aus Kosten- bzw. Zeitgründen nicht zu leisten. Das BayGLA hat daher zumindest versucht auf einer lößlehmbürtigen Fläche verschiedene Probenahmen miteinander zu vergleichen (s. Abb. 1).

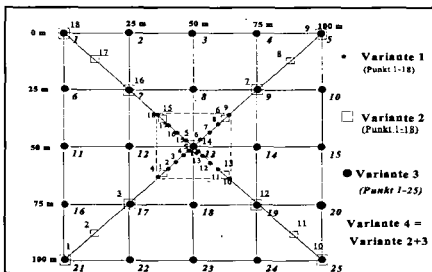


Abb.1: Beprobungsvarianten

Die Untersuchungen wurden mit den Radionukliden Cs137, Cs134 (künstliche), K40, Th232 u. U 238 (natürliche) durchgeführt. Um Hinweise zur Reproduzierbarkeit der Meßwerte zu bekommen, erfolgte ein Jahr später eine erneute Beprobung nach dem gleichen System (SCHILLING 1997).

Dabei ergab sich folgendes:

- Die Ergebniswerte, ermittelt aus den einzelnen Beprobungsvarianten, gehören alle einer gemeinsamen Grundgesamtheit an. Außerdem gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen den sich entsprechenden statistischen Maßzahlen. Somit ist es unerheblich nach welcher Variante bei den einzelnen Beprobungen vorgegangen wird.
- Der Effizienzverlust durch Misch- gegenüber von Einzelbeprobung bei der Feststellung von Stoffgehaltsveränderungen ist in Abhängigkeit von verschiedenen Einflußgrößen (Homogenität der Fläche, Höhe der Stoffgehalte u.s.w.) unterschiedlich groß. Zwei Beispielsrechnungen mit Cs 137 Werten zeigen folgendes:
mit Hilfe der Ergebnisse aus 18 Einzelprobenuntersuchungen können Stoffgehaltsveränderungen nach einer um 38 % kürzeren Zeit erkannt werden im Vergleich zu denen, die anhand der Untersuchungen der 3 Mischproben, die durch Mischung der Einzelproben entstanden sind, erfaßt worden sind. Der Analysenaufwand ist jedoch um das 6 fache höher. Bei einem Probenverhältnis von 24:4 reduziert sich dieser Zeitunterschied hier auf nur 2 %.
- Bei statistischen Überlegungen im Hinblick auf Wiederholungsuntersuchungen wurde beim BDF-Projekt eine \pm gleiche Stoffgehaltsvariabilität bei den verschiedenen Beprobungsaktionen vorausgesetzt. Eine Wiederholung der Beprobungen nach ca. 1 Jahr bestätigt diese Annahme. So unterscheiden sich die Ergebniswerte der beiden Beprobungen, trotz des möglichen Einflusses von Probenahme- und Analysefehlern, nicht signifikant.
- Vergleichsberechnungen deuten darauf hin, daß die Entnahme von 18, nach einem gleichmäßigen Verteilungsprinzip und unabhängig von der Flächengröße genommenen Einzelproben, eine sinnvolle Variante darstellt, pedogen und geogen homogene Flächen für Vergleichsuntersuchungen zu beproben.

Untersuchungsturnus

Eine zentrale Frage des BDF-Projektes ist die Frage nach dem anzuwendenden Beprobungsturnus. Hochrechnungen mit Hilfe der Daten aus der Erstuntersuchung, Depositionsdaten aus der Literatur und die Anwendung des t-Testes ergeben folgendes: In Abhängigkeit von der Flächenvarianz der Stoffgehalte und des Depositionseinflusses ergeben sich sehr unterschiedliche Zeiträume, nach denen mit signifikanten Stoffgehaltsveränderungen zu rechnen ist. Bei einer großen Zahl der BDF des BayGLA ist jedoch nach einem Zeitraum von 5-10 Jahren mit signifikanten Stoffgehaltsveränderungen zu rechnen (SCHILLING, 1994).

Erfahrungen

Die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den ersten Wiederholungsuntersuchungen lassen sich in technische und konzeptionelle Erfahrungen sowie Vergleichswerte gliedern.

“Technische Erfahrungen”:

- Das Nichteinzäunen der BDF hat sich bewährt. Die Flächen haben sich gegenüber der Erstbeprobung im Jahr 1986 vom äußeren Erscheinungsbild her kaum verändert.
- Durch die genaue Einmessung der Flächen und durch das Einbringen von Metallrohren an den Eckpunkten ca. 5 cm unter EO sind die Flächen schnell und exakt wieder auffindbar.
- 4 forstliche Standorte wurden durch Windwurf stark beschädigt und können derzeit nicht beprobt werden. Bei Freilandflächen gab es bislang keinen Ausfall.

“Konzeptionelle Erfahrungen”:

Bei der Erstellung der Konzeption des Projektes BDF war die wichtigste Vorgabe das gesteckte Ziel in Abhängigkeit von den vorhandenen finanziellen und personellen Möglichkeiten zu erreichen.

Nachfolgend ist ein Auszug der bezüglich der Konzeption gewonnenen Ergebnisse aufgelistet:

- Der überwiegende Teil der Flächen entspricht dem Einrichtungsziel und ist ausreichend homogen aufgebaut. Lediglich Flächen im Hochgebirge, in den Kammlagen der Mittelgebirge sowie in stark anthropogen beeinflussten Gebieten zeigen größere Stoffgehaltsschwankungen.
- Berechnungen mit Ergebnissen aus der Erstuntersuchung zeigen, dass mindestens 3 Mischproben/-Horizont (bestehend aus je 6 Einzelproben) auf 1000 m²-Fläche notwendig sind.
- Vergleichsberechnungen verdeutlichen - Punktbeprobung eignet sich für die Bestimmung von Veränderungen der Stoffgehalte nicht.

Ergebnisse der ersten Wiederholungsuntersuchung

Vom BayGLA wurden bislang 10 BDF zum zweiten Mal beprobt. Dabei gab es die unterschiedlichsten Ergebnisse. Bei den meisten Bodenkennwerten lassen sich Zunahmen erkennen. Diese finden vorwiegend in den organischen Auflagen und im humosen Oberboden statt. Fast durchweg handelt es sich um geringfügige Erhöhungen. Dies entspricht somit größtenteils den Ergebnissen der Hochrechnungen. Einen deutlichen Einfluß hat die sogenannte "Vegetationspumpe". So gelangen über die Nährstoffaufnahme der Pflanzen vor allem Elemente der Hauptgruppe in die Waldstreu. In Abhängigkeit von der einzelnen BDF haben typische Immissionselemente wie Blei, Cadmium und Zink und bezogen auf die Gesamtgehalte sowohl zu- als auch abgenommen oder sind unverändert geblieben. Cadmium hat sich im Mineralboden angereichert (s. Abb. 2). Die Gehalte der Elemente Kupfer und Thallium blieben auf allen Flächen unverändert. Bei den austauschbaren Gehalten ist auffällig, dass die Bleigehalte signifikant abnehmen. Dies dürfte auf die Abnahme der Bleikonzentrationen in der Luft zurückzuführen sein.

Diese Ergebnisse können als erste Trends gesehen werden. Sie müssen jedoch durch weitere Untersuchungsaktionen erst bestätigt werden.

Bei der Betrachtung der einzelnen Flächen gibt es zum Teil sowohl deutliche Unterschiede zu den Trends als auch Übereinstimmungen (SCHILLING 1997).

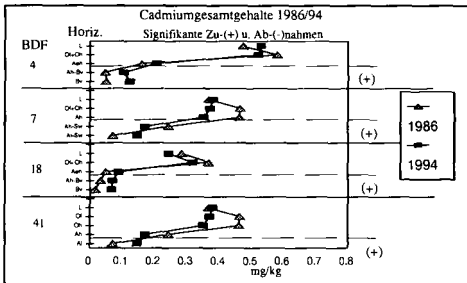


Abb. 2: Gesamtgehalte aus dem Perchlorsäureaufschluß im Vergleich

Bodenbeobachtungsprogramm zur Radioaktivität

Bezüglich der Radioaktivität wird am BayGLA noch ein spezielles Bodenbeobachtungsprogramm auf 8 zusätzlichen "Radioaktivitäts-BDF" durchgeführt. Zur ständigen Kontrolle des Radionuklidverhaltens im Boden ist hier ein Beprobungsturnus von einem Jahr festgelegt worden. Wegen der vergleichsweise hohen Beprobungsfrequenz können die schon vorhandenen BDF nicht zu den Beprobungen herangezogen werden. Die 8 Flächen des BayGLA sind im Osten und im Süden Bayerns eingerichtet worden. Dies hängt mit den noch relativ hohen Belastungen in diesen Regionen zusammen, die durch den Tschernobyl-Fallout entstanden sind. Im Unterschied zu den BDF, wie sie ansonsten am BayGLA betrieben werden (SCHILLING, 1997), wird bei diesen "Radioaktivitäts-

BDF" rasterbeprobte und nur eine Mischprobe aus 20 Einzelproben hergestellt. Zudem wird aus Vergleichsgründen zu anderen Bundesländern eine tiefenstufenbezogene Beprobung durchgeführt.

Die 7 bislang stattgefundenen Beprobungs- und Messaktionen zeigen, daß:

- die Mehrzahl der radioaktiven Stoffe aus den Atombombenversuchen und dem Tschernobyl-Fallout schon zerfallen sind. Meßbar sind noch Cs 137, Cs 134 und Sb 125.
- im Beobachtungszeitraum von 1990 bis 1997 die künstlich erzeugten Aktivitäten (Cs 137, Cs 134, Sb 125) auf den Flächen durchschnittlich um 27 % abgenommen haben.
- die prozentuale Abnahme gegenüber den Messwerten von 1990/1997 bei Cs 137, berechnet nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz, 15 % betragen müsste. Wegen unterschiedlicher Einflüsse wie z.B. Verlagerungsvorgänge (s. Abb.3) haben die Aktivitäten auf den BDF ungleichmäßig abgenommen. Außerdem ist der Tschernobylniederschlag sehr unterschiedlich auf den Waldböden verteilt worden. Dies hat wiederum relativ hohe Schwankungen zwischen den flächenrepräsentativen Mischprobenwerten zur Folge (s. Abb. 4). Durchschnittlich haben die Cs 137-Aktivitäten im Beobachtungszeitraum um 17 % auf den Flächen abgenommen, die Cs 134-Aktivitäten um 94 %.
- wegen der hier nur einen hergestellten Mischprobe pro Beprobungsaktion keine statistischen Tests angewendet werden können. Zudem dürfte die hier angewandte, tiefenstufenbezogene Probenahme zu einer erhöhten Varianz der Meßwerte führen, da verschiedene Horizonte, die Radionuklide unterschiedlich stark binden, zusammengemischt werden.

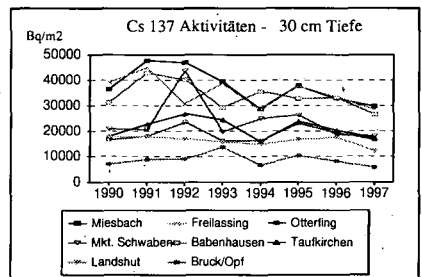
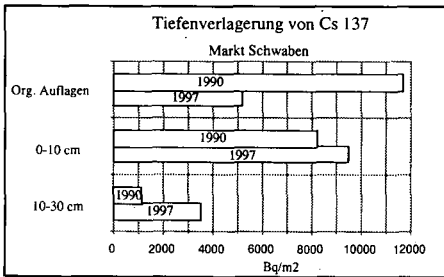


Abb. 3 :Aktivitäten in Abhängigkeit von der Tiefenstufe am Beispiel Markt Schwaben

Abb. 4: Aktivitäten auf verschiedenen BDF

Folgerungen für den BDF-Betrieb

- Untersuchungen, die parallel zum Projekt BDF durchgeführt wurden (s. Kap. Probenahmevarianten, Bodenbeobachtungsprogramm zur Radioaktivität), deuten daraufhin, daß die vom BayGLA gewählte Vorgehensweise bei der Konzeption und Betreuung von BDF geeignet ist, die gesteckten Ziele zu erreichen. Daher wird das BayGLA, sofern nicht neuere Erkenntnisse hinzutreten, die Vorgehensweise bei der Beprobung und Analytik ihrer BDF nicht ändern.
- Das BayGLA wird jedoch versuchen, an geeigneten Flächen die Stoffflüsse genauer zu erfassen und deshalb kontinuierlich anstreben, auch Meßdaten aus anderen Kompartimenten unmittelbar an BDF zu erfassen.

Besonderer Dank gilt dem Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, das mit Sondermitteln das Projekt unterstützt hat.

Literatur: SCHILLING, B. (1994): Boden-Dauerbeobachtungsflächen. - GLA-Fachbericht 11: 60 S.; München (BayGLA).
 SCHILLING, B. (1997): Boden-Monitoring. - GLA-Fachbericht 14: 91 S.; München (BayGLA).

Boden-Meßstationen in Sachsen: Erste Ergebnisse und Möglichkeiten zur Interpretation

von

KRÜGER,S., BARTH,N., ABO-RADY,M., SEIFFERT,S.

Einleitung

Die Bodenmeßstationen Hilbersdorf und Lippen sind zwei von vier Boden-Dauerbeobachtungsflächen mit automatischen Bodenüberwachungseinrichtungen, die vom Landesamt für Umwelt und Geologie Freiberg¹ betreut werden.

Die Station Hilbersdorf (Betrieb seit 06/1996) befindet sich im Osterzgebirge, rd. 10 km südöstlich vor Freiberg. Es handelt sich um eine ackerbaulich genutzte Fläche (1997: Mais) in einem Belastungsgebiet, das zum einen durch vererzungsbedingt natürlich erhöhte Schwermetallgehalte in den Böden charakterisiert ist und zum anderen im Immissionsbereich der Freiburger Metallhütten liegt. Als Bodenform liegt eine Pseudogley-Braunerde aus grusführendem Löß über Schuttsand aus Gneis vor. Die Stoffanreicherungen in den Böden bzw. im Bodenwasser dieses Gebietes verlangen eine besondere Vorsorge und ständige Beobachtung.

Die Station Lippen (Betrieb seit 09/1996) befindet sich im Bereich des Braunkohletagebaus Lohsa, rd. 1,5 km nördlich der Ortschaft Lippen auf einem Kippenboden. Der Boden ist aus einer Absetzerverkipfung eines Gemenges quartärer und tertiärer, schwach lehmiger Sande mit Lehmbrocken entstanden. Das Substrat ist örtlich schwach kiesig, sehr schwach kohlehaltig und lässt sich als Kipp-Lehmsand mit Kipp-Reinsand und Tonlehmbrocken [oj-(ss + tl) ls (qt)] (vgl. ABO-RADY et al. 1998) kennzeichnen. Die Bodenform ist ein Regosol aus Kipp-Lehmsand mit Beimengungen von brockigem Lehm. Die Station befindet sich auf einer seit 1970 (Abschluß der Rekultivierung) ackerbaulich genutzten Fläche (Grünbrache seit 1994). Ziel der Untersuchungen an diesem Standort ist u.a. die Abschätzung des standörtlichen Verlagerungsrisikos auf rekultivierten Kippböden des Braunkohlebergbaus.

Material und Methoden

Auf beiden Stationen werden oberirdisch die Gesamtdeposition und klimatische Parameter erfasst. Unterirdisch werden bodenphysikalische Kenngrößen kontinuierlich registriert, Bodenwasser in 4-wöchigem Rhythmus gewonnen und die Stoffinhalte bestimmt. Anhand eines Speichermodells wird die mögliche Sickerwasserspende unterhalb des Wurzelraumes (80 cm) für beide Standorte abgeleitet. Eine Bewertung über mögliche Einflüsse auf die Qualität des Grundwassereintrages erfolgt anhand der Analyseergebnisse aus der Bodenlösung. Zur Berechnung der Sickerwasserspende dient z. Zt. ein einfaches Bodenwassermodell, das vom Projektzentrum Ökosystemforschung der Christian-Albrechts-Universität Kiel zur Verfügung gestellt wurde (HOERMANN 1997).

¹ Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Bereich Boden und Geologie, Halsbrücker Str. 31a, 09599 Freiberg

Ergebnisse

Für die Intensivmeßstation Hilbersdorf wurde im Jahr 1997 bei einem Gesamtniederschlag von 782 mm (korrigiert nach RICHTER 1995) eine Sickerwasserspense von 254 mm errechnet (Abb. 1, 2).

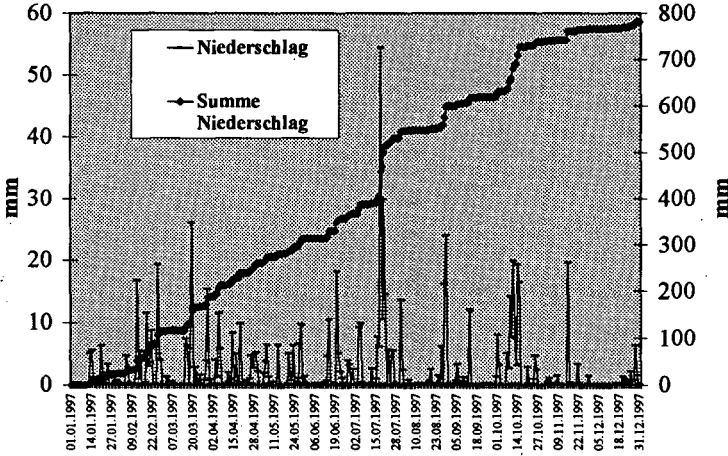


Abb. 1: Tägliche Niederschläge und Niederschlagssummenkurve (Station Hilbersdorf 1997)

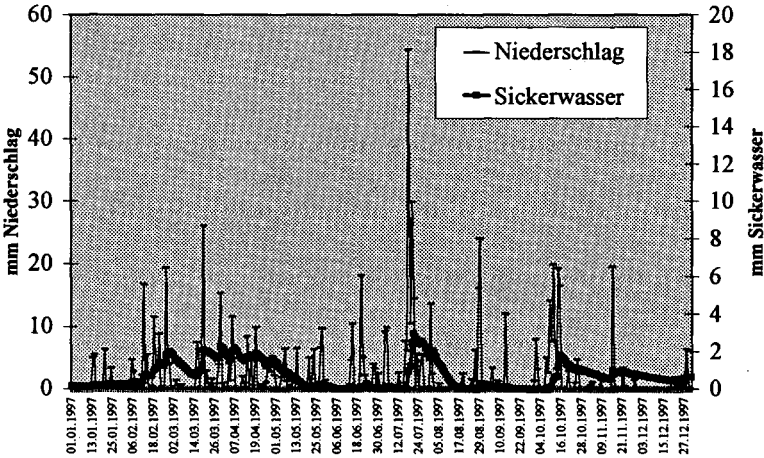


Abb. 2: Tägliche Niederschläge und Sickerwassermenge (Station Hilbersdorf 1997)

Für die Station Lippen wurde für 1997 ein nach RICHTER 1995 korrigierter Gesamtniederschlag von 717 mm ermittelt. Die gesamte Sickerwasserspende beträgt 277 mm.

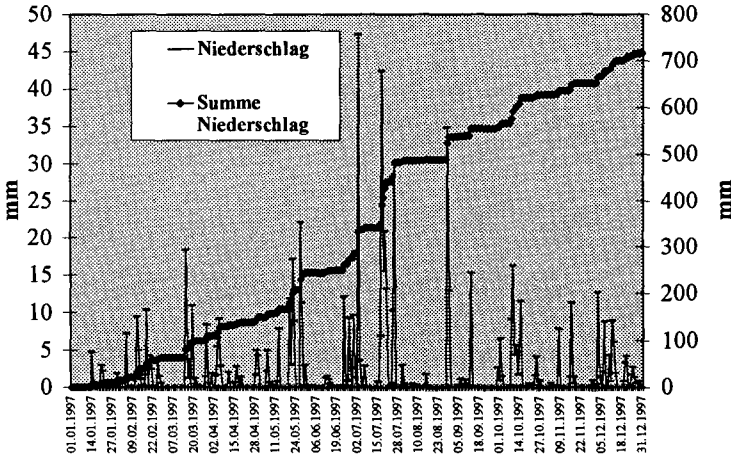


Abb. 3: Tägliche Niederschläge und Niederschlagssummenkurve (Station Lippen 1997)

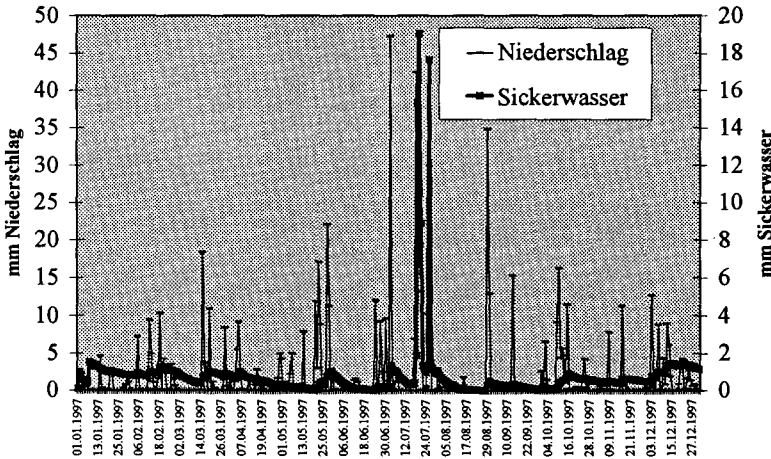


Abb. 4: Tägliche Niederschläge und Sickerwassermenge (Station Lippen 1997)

Für die Elemente Arsen, Blei und Cadmium wurden Jahresfrachten ermittelt (Tab. 1). Berücksichtigt wurden die durchschnittlichen Konzentrationen innerhalb des Jahres.

Tab. 1: Frachten ausgewählter Elemente der Stationen Hilbersdorf und Lippen

Station	Fracht gesamt für 1997 (g/ha a)		
	As	Cd	Pb
Hilbersdorf	226	3,5	12
Lippen	1,3	0,8	1,4

Diskussion

Im Bereich der Station Hilbersdorf wurden im Sickerwasser, das den Wurzelraum verlässt, für die Elemente As, Cd, und Pb hohe Elementfrachten festgestellt. Insbesondere bei As ist mit einer sehr hohen Auswaschungsrate bzw. einem hohen Verlagerungsrisiko zu rechnen.

Im Bereich der Station Lippen besteht hingegen für die Elemente As, Cd und Pb ein geringes Auswaschungs- und Verlagerungsrisiko. Hier bestehen somit keine besonderen Anforderungen hinsichtlich vorsorgender Bodenschutzmaßnahmen.

Zu beachten ist jedoch, daß sich die vorliegenden Auswertungen nur auf ein Untersuchungsjahr mit einer Fruchtart beziehen. Im Rahmen weiterer Untersuchungen werden Mehrschichtmodelle für einen längeren Zeitraum zu prüfen sein, um die Verlagerungsprozesse der verschiedenen Schichten bzw. Horizonte genauer beschreiben zu können.

Literatur

- ABO-RADY, M., WEISE, W.-D., OEHME, W., HAUBOLD, A., MÖBES, A., VOGEL, E., NEUMANN, E., KÜHN, D., BRANDTNER, W. 1998: Substratsprache auf Kippen und Halden des Braunkohlenbergbaus. Schriftenreihe angew. Geowiss.3. (in Druck).
- HOERMANN, G. 1997: Simpel - ein einfaches benutzerfreundliches Bodenwassermodell. Dtsche. Gewässerkundliche Mitteilungen, 41 (2): 67-72.
- RICHTER, D. 1995: Ergebnisse methodischer Untersuchungen zur Korrektur des systematischen Meßfehlers des Hellmann-Niederschlagsmessers. Berichte des Deutschen Wetterdienstes 1994, 93 S.

Erste Ergebnisse zur Stoffbilanzierung bei zwei Intensivmeßflächen des BDF-Programms von Sachsen

von

BARTH,N., KLOSE,R.

1. Einleitung

Ein wesentliches Ziel der Untersuchungen von Böden besteht in der möglichst vollständigen Erfassung der Dynamik von Stoffen. Im vorliegenden Beitrag wird der Versuch unternommen, die Eintragsquellen und Austragspfade für As und ausgewählte Schwermetalle an zwei konkreten Flächen (Hilbersdorf und Brandis) zu quantifizieren.

2. Allgemeine Charakterisierung von Untersuchungsflächen

Die Fläche Hilbersdorf ist charakterisiert durch eine Pseudogley-Braunerde aus grusführendem Löß über Schuttsand aus Gneis. Bodenkundlich (nach KA4) zeichnet sich der Standort durch folgende Eigenschaften aus (Tab 1.): mittlere nutzbare Feldkapazität, mittel bis schwach saure Bodenreaktion, stark humoser Oberboden, geringe bis mittlere Luftkapazität, hohe Totalgehalte an As, Cd und Pb gegenüber den Medianwerten der Leitbodengesellschaft. Die Fläche Brandis ist charakterisiert durch eine pseudovergleyte Parabraunerde-Braunerde mit mittlerer nutzbarer Feldkapazität, mittel bis schwach saurer Bodenreaktion, schwach humosem Oberboden, geringer bis mittlerer Luftkapazität, leicht erhöhten Totalgehalten an As, Cd und Pb gegenüber den Medianwerten der Oberböden der Leitbodengesellschaft.

Tab. 1: Bodenkundliche Kennwerte der Untersuchungsflächen

Fläche Hilbersdorf: Pseudogley-Braunerde aus grusführendem Löß über Schuttsand aus Gneis;
LBG: Braunerde aus Hanglehme über mäßig basenreichem Festgestein

Horiz	Boart	PV (%) >50 µm	PWP (%)	nFK (%)	pH	Corg (%)	Element-Totalgehalt (mg/kg)		
							As	Cd	Pb
Ap	Slu	10	17	21	5,5	2,6	1484(30)	9,1(0,50)	1735(90)
Bv-Sdw	Ls2	3	14	19	6,1	0,3	749	1,4	289

Fläche Brandis: Pseudovergleyte Parabraunerde-Braunerde
LBG: Parabraunerde aus Sandlöß, örtlich über tiefem Moränenlehm,
Schmelzwassersand, Fluvigeröll oder Festgestein

Horiz	Boart	PV (%) >50 µm	PWP (%)	nFK (%)	pH	Corg (%)	Element-Totalgehalt (mg/kg)		
							As	Cd	Pb
Ap	Sl3	6	8	21	6,1	0,9	13(5,5)	0,54(0,19)	34(25)
AhI-Bv	Su4	3	10	19	6,6	0,6	12	0,62	32
Bv-AI	Su3	4	6	18	6,7	0,2	13	0,38	23

(Werte in Klammern) Medianwerte der Leitbodengesellschaften (LBG) für Oberböden Sachsens nach BARTH et al., 1996

* Landesamt für Umwelt und Geologie, Halsbrücker Str. 31a, D-09599 Freiberg

** Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Gustav-Kühn-Str. 8, D-04159 Leipzig

3. Stoffeinträge

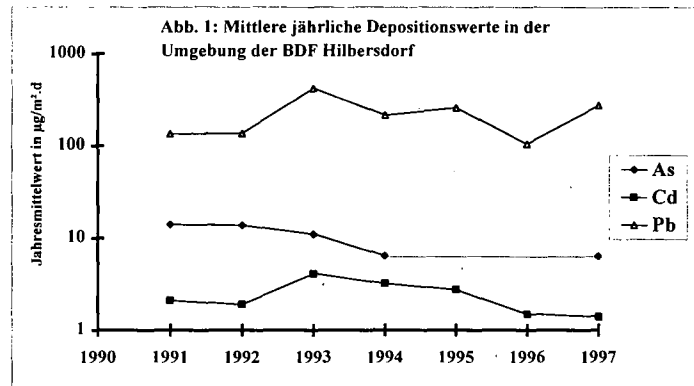
3.1. Eintragspfad Deposition

Zur Erfassung der Stoffeinträge aus der Luft wurden 1997 auf beiden Intensivmeßflächen Bulk-Sammler installiert (VDI 2119 BL 2). Auf der Fläche Hilbersdorf wurden 1997 hohe Pb- (993 g/ha) und Cd- (5,1 g/ha) Einträge festgestellt. Dabei wurden folgende Werte der Gesamtdosition gemessen:

As: 2,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ - 10,9 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$; Jahresmittelwert 6,4 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$

Cd: 0,54 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ - 3,0 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$; Jahresmittelwert 1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$

Pb: 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ - 832 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$; Jahresmittelwert 272 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$



Der Jahresmittelwert für Pb überschreitet mit 272 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ den Grenzwert nach TA Luft. Der Wert für Cd liegt unter der vorgeschriebenen Grenze von 5 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$. Für As gibt es keinen Grenzwert nach TA Luft. Die historische Recherche von Depositionsmessungen (nach Bergerhoff)

in dem Gebiet führte zu dem Ergebnis (Abb. 1), daß ein Rückgang von Einträgen der betrachteten Elemente nicht zu verzeichnen ist.

Auf der Fläche Brandis sind im Jahr 1997 folgende Werte der Gesamtdosition der jeweiligen Elemente gemessen worden:

As: 0,48 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ - 1,37 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$; Jahresmittelwert 0,94 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$

Cd: <0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ - 0,24 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$; Jahresmittelwert 0,15 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$

Pb: 6,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ - 16 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$; Jahresmittelwert 11 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$

Damit erfolgte keine Überschreitung der Jahresmittelwerte von Pb und Cd nach TA Luft. Die gemessenen Pb-Immissionsfrachten der Freilanddepositionen auf landwirtschaftlichen Flächen können sehr stark (von 27 g/ha je Jahr bis 87 g/ha je Jahr) variieren (Bericht der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau (LBP), 1997). Nach dieser Studie sind Cadmium- Immissionen gering und liegen zwischen 0,46 g/ha je Jahr und 1,20 g/ha je Jahr. Außer der absoluten Menge sind die Bindungsformen der Elemente in den Stäuben von Bedeutung für die ökologischen Auswirkungen und das weitere Verhalten des jeweiligen Elements im Boden. Liegt z. B. Pb in Stäuben als PbO vor, wie im Fall der Freiburger Hüttenstäube, so kann das Element rasch in die gelöste Form übergehen und in das Bodenwasser gelangen, bevor es an entsprechenden Mineralen absorbiert wird bzw. gegebenenfalls eigene Phasen bildet (BARTH, 1984).

3.2. Eintragspfade Mineraldünger/Wirtschaftsdünger/Pflanzenschutzmittel

Die Elementeinträge durch diese Quellen wurden aus den aufgetragenen Mengen und dem jeweiligem Elementgehalt des entsprechenden Düngemittels abgeschätzt. Die Elementgehalte, z. B. in Kalkammonsalpeter wurden von der Landesanstalt für Landwirtschaft (Leipzig) bestimmt, andere sind aus Bayerische Landesanstalt für ... (1997) entnommen. Insgesamt liegen die Einträge (Tab 3

und 4) über diese Pfade für Pb und Cd unter den Mittelwerten der BDF Bayerns (LBP, 1997). Für Cd wurde bundesweit von SCHUTZE & NAGEL (1997) ein Wert von ca. 1,4 g/ha für 1994 berechnet. Für landwirtschaftliche Flächen Sachsens gibt LAVES (1997) für Cd einen Wert von 1,55 g/ha je Jahr an.

3.3. Eintragspfad Verwitterung

Um einen Eintrag von Schwermetallen in die Wurzelzone aus der Verwitterung primärer Minerale zu berechnen, wird deren Verwitterungsrate sowie Menge und Elementkonzentration benötigt. Leider liegen dazu keine repräsentativen Ergebnisse vor, so daß der Rückgriff auf Berechnungen von ALBERTSEN et al. (1980), zitiert im WILCKE & DÖHLER (1995) notwendig wurde. Danach beträgt die Verwitterungsrate von Silikaten ca. 1.7×10^{-4} % des Gesamtvorrates pro Jahr. Bei einem geschätzten Silikatgehalt vom 3900 t/ha und jeweiligen Schwermetallgehalten im C-Horizont für Hilbersdorf von 292/0,8/101 mg/kg und für Brandis von 16/0,33/21 mg/kg für As/Cd/Pb sind die überschlagsmäßig berechneten Elementmengen vernachlässigbar gering (Tab. 3 und 4).

4. Stoffausträge

4.1. Austragspfad Pflanzenentzug

Der Austrag von Elementen mit geernteter Biomasse kann als Produkt aus Erntemenge und Elementgehalt errechnet werden. Im Jahr 1997 wurden auf der Fläche Hilbersdorf Mais (Ertrag: 450 dt/ha) und auf der Fläche Brandis Raps (Ertrag: 32,4 dt/ha) angebaut. Für die Ermittlung des Schadstoffaustrages mit dem Erntegut wurden kurz vor dem Erntetermin auf 20 Parzellen, die eine Größe von 4X5 m aufwiesen, jeweils ca. 1kg der oberirdischen Pflanzenmasse entnommen. Tab. 2 zeigt die Mittelwerte des Pflanzenentzuges aus 20 einzelnen Proben.

Tab. 2: Entzug durch Erntegut (g/ha) auf Untersuchungsflächen im Jahr 1997

Fläche/Frucht	As	Cd	Pb
Hilbersdorf/Mais(*)	52	79	166
Brandis/Raps	0,14	0,092	0,496

(*) Untersuchung der Pflanzen in ungewaschenem Zustand

4.2. Austragspfad Sickerwasser

Das Bodenwasser wurde mittels Saugkerzen durch einen angelegten Unterdruck von 200 hPa gewonnen. Bei diesem Verfahren werden weite und enge Grobporen erfaßt, die das sogenannte schnelle und langsame Sickerwasser enthalten. Die Auswaschungsfracht wird durch Multiplikation der mittleren Konzentration des Elements im Sickerwasser in 80 cm Tiefe und der Wassermenge (berechnete Größe nach Speichermodell), welche den Wurzelbereich von 80 cm verläßt, berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tab. 3: Stoffbilanzierung für die Fläche Hilbersdorf für 1997

Eintrag/Austrag	As (g/ha)	%-Anteil	Pb (g/ha)	%-Anteil	Cd (g/ha)	%-Anteil
Eintrag						
Deposition	23	81,8	993	99	5,1	89,47
Minerald./Wirtschaftd./PSM	3,2	11,4	9,2	0,9	0,6	10,53
Verwitterung	1,9	6,8	0,67	0,1	0,005	0,09
Summe	28,1	100	1003	100	5,7	100
Austrag						
Pflanzenentzug	52	18,7	166	93,3	79	95,76
Auswaschung	226	81,3	12	6,7	3,5	4,24
Summe	278	100	178	100	82,5	100
Bilanz	-250		825		-77	

Tab. 4: Stoffbilanzierung für die Fläche Brandis für 1997

Eintrag/Austrag	As (g/ha)	%-Anteil	Pb (g/ha)	%-Anteil	Cd (g/ha)	%-Anteil
Eintrag						
Deposition	3,4	69,25	41	93,74	0,55	92,91
Minerald./Wirtschaftd./PSM	1,4	28,51	2,6	5,94	0,04	6,76
Verwitterung	0,11	2,24	0,14	0,32	0,002	0,34
<i>Summe</i>	<i>4,9</i>	<i>100</i>	<i>44</i>	<i>100</i>	<i>0,592</i>	<i>100</i>
Austrag						
Pflanzenentzug	0,14	1,9	0,5	6,8	0,09	75
Auswaschung	7,2	98,1	6,9	93,2	0,03	25
<i>Summe</i>	<i>7,34</i>	<i>100</i>	<i>7,4</i>	<i>100</i>	<i>0,12</i>	<i>100</i>
Bilanz	-2,4		36,6		0,47	

5. Bilanzierungsergebnisse und Diskussion

Für die Fläche Hilbersdorf zeigt sich für 1997 für die Elemente As und Cd eine Nettoabnahme, für Pb eine Nettozunahme. Wichtigste Eintragsquelle ist für alle drei Elemente die Deposition. Bei Pb und Cd erfolgte der Austrag hauptsächlich durch die Pflanze, bei As ist die Auswaschung mit 81% der Elementmenge als wichtigster Austragspfad anzusehen. Für die Fläche Brandis ist für Pb eine Nettozunahme zu verzeichnen, für As eine geringe Nettoabnahme. Bei Cd ist nur ein geringer Überschuß feststellbar, der im Niveau der Bilanzierungsgenauigkeit liegt. Als wichtigste Eintragsquelle ist für alle drei Elemente die Deposition zu nennen. Cd wird hauptsächlich durch die Pflanze ausge-
 getragen, für As und Pb ist die Auswaschung als wichtigster Austragspfad anzusehen.

Literatur:

- BARTH, N. (1984): „Thermodynamische Berechnungen zum Migrations- und Fixierungsverhalten der Elemente Blei, Zink, Cadmium und Arsen aus umweltgeochemischer Sicht“ - Dissertation, Bergakademie Freiberg
- BARTH, N., PÄLCHEN, W., RANK, G. & HEILMANN, H. (1996): Bodenatlas des Freistaates Sachsen, Teil 1: Hintergrundwerte für Schwermetalle und Arsen in landwirtschaftlich genutzten Böden - Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Radebeul
- BAYER. LANDESANSTALT FÜR BODENKULTUR UND PFLANZENBAU (1997): „Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) - Bericht nach 10jähriger Laufzeit 1985-1995, Teil II
- SCHUTZE, G. & NAGEL H.-D.(1997): "Berechnung kritischer Schwermetalleinträge in den Boden unter dem Aspekt der Vorsorge" - Bodenschutz, 1, 14-17
- WILCKE W. & DÖHLER H.(1995): Schwermetalle in der Landwirtschaft-KTBL-Arbeitspapier 217
- VDI-Richtlinien 2119 BL 2: Bestimmung der partikelförmigen Niederschlags mit dem Bergerhoff-Gerät (Standardverfahren)

Verlagerung, Verbleib und Metabolisierung von Terbutylazin im Boden

von

HENKELMANN, G.

I. Einführung

Seit dem Anwendungsverbot für Atrazin im Jahr 1991 wird Terbutylazin als Ersatzherbizid für Atrazin im Maisanbau eingesetzt.

Die vorliegenden Untersuchungen sollen über die Verlagerung, den Verbleib und die Metabolisierung von Terbutylazin im Boden Aufschluß geben. Insbesondere soll geklärt werden, ob der Wirkstoff Terbutylazin zu ähnlichen Grenzwertüberschreitungen im Grundwasser führen kann wie früher das Atrazin.

Terbutylazin gehört, wie auch das Atrazin, zu den Triazinen, einer persistenten Pflanzenschutzmittelgruppe. (Unter persistent versteht man Stoffe, deren Rückstände länger als 70 Tage im Boden nachweisbar sind).

Das Versickerungsverhalten von Terbutylazin wurde mit Leachingversuchen im Labor und mit einem dreijährigen Freilandysimeterversuch geprüft. In einem Gefäßversuch mit radioaktiv markiertem 14 C-Terbutylazin auf unterschiedlichen Böden wurde zusätzlich der Verbleib und die Metabolisierung untersucht.

II. Material und Methoden:

Zur Untersuchung der Bodenproben wurden je 20 g in einem Soxhletextraktor mit 200 ml Methanol für 4 Stunden extrahiert. Die Aufreinigung erfolgte über Festphasenextraktion nach Henkelmann (1992). Die Analyse der Triazine erfolgte mittels HPLC und GC/MS.

HPLC-Analytik: Säulenfluß von 1 ml/Min. RP C18-Säule (Nucleosil C18, 250-4, 7µm, Fa. Macherey und Nagel. Gradientenelution Acetonitril/Phosphatpuffer (0.2 mM, pH 6.5). Analysezeit 50 Minuten von 100 % bis 20% Puffer. UV-Detektion: 230 nm.

GC-Analytik: Säule 30 m HP5, Detektor MSD oder NPD. Temperaturgradient von 50°C bis 280 °C mit einer Rate von 5° pro Minute.

III. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Versickerungstests im Labor

Den Versuchsaufbau der Säulenversuche ist in Abb. 1 dargestellt. Die Bodensäulen wurden 30 cm hoch mit einem stark humosen, schwach lehmigen Sand befüllt, anschließend mit Wasser gesättigt und nach Auftragen von 3 mg Terbutylazin mit einer Gesamtwassermenge von 11200 ml über mehrere Tage beregnet. Dies entspricht einer Niederschlagsmenge von 800 mm/Jahr über einen Zeitraum von 7 Jahren. Zur Erstellung der Elutionsdiagramme wurde das Sickerwasser fraktioniert aufgefangen, das Volumen bestimmt und die Wirkstoffgehalte analysiert.

Die Elutionsmaxima von Simazin und Atrazin lagen im Bereich von 1200-2500 ml, das Maximum der

*) LBP-München, Menzinger Str. 54, 80638 München

Auswaschung beim Terbutylazin lag bei 8000 ml Wasserdurchfluß. Diese Zahlen machen deutlich, daß die Mobilität von Terbutylazin signifikant niedriger ist als die von Simazin und Atrazin

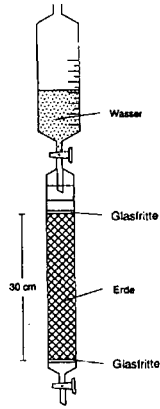
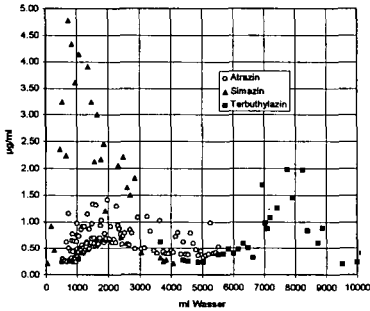


Abb. 1: Elutionsdiagramm der drei Triazine in einem stark humosen, schwach lehmigen Sand und Versuchsaufbau der Säulenversuche.

Die Ursache für die unterschiedliche Mobilität liegt in der Molekülstruktur und in der unterschiedlichen Bindung des Wirkstoffs am Boden. Terbutylazin wird deutlich langsamer in tiefere Bodenschichten verlagert. Der Vorteil der Versickerungstests (Leaching) liegt in der einfachen und schnellen Durchführung. Sie sind hilfreich zur Abschätzung eines Versickerungsrisikos. Die rasche, kontinuierliche Zuführung von Wasser in einem kurzen Versuchszeitraum, sowie das Fehlen von Mikroorganismen, Bodentieren, Pflanzen und natürlichen Witterungseinflüssen sind nicht praxisnah und machen Freilandversuche unerlässlich.

Lysimeterstudien im Freiland

Der Versuch wurde mit einem Lehm Boden mit einem C_{org} -Gehalt von 1% und einem Tongehalt von 17,6% durchgeführt. Dazu wurden mit Kunststoffrohren (30 cm Durchmesser, Kleinsylometer) Bodensäulen im gewachsenen Boden umgrenzt, unter praxisnahen Bedingungen bestellt und Pflanzenschutzmittel appliziert. Die Bestimmung der Rückstandsgelhalte in den verschiedenen Bodentiefen fand nach dem zweiten und dritten Versuchsjahr statt. Der Zeitabstand zwischen der letzten Anwendung und der Probenahme betrug jeweils ein Jahr.

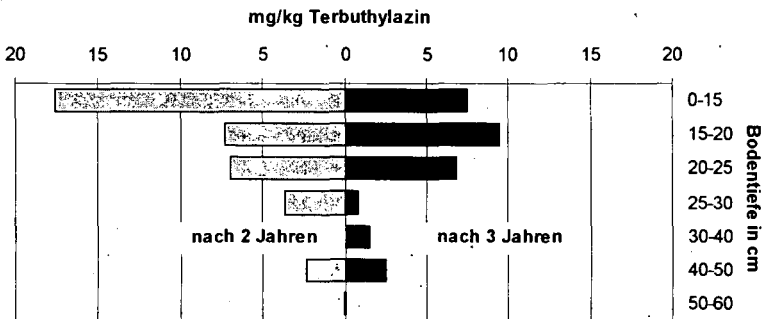


Abbildung 2: Extrahierbare Rückstände von Terbutylazin im Tiefenprofil eines Lehm Bodens nach zwei (linker Teil der Abb.) bzw. drei Jahren (rechter Teil der Abb.) im Freiland.

Wie Abbildung 2 zeigt, verbleibt der größte Teil der extrahierbaren Terbutylazinrückstände im Oberboden zwischen 0 und 30 cm Tiefe und kann durch Methanol im Soxhletextraktor nicht mehr extrahiert werden. Dieses nicht extrahierbare („gebundene“) und das extrahierbare Terbutylazin stehen, da eine geringe Verlagerung in tiefere Bodenschichten zu beobachten war, in einem Gleichgewicht. Das nicht extrahierbare Terbutylazin wird, in welchem zeitlichen Rahmen auch immer, über eine lösliche Form ausgewaschen. Die Wiederfindung des Wirkstoffes betrug über alle Bodenschichten im zweiten Jahr des Versuches 14 %, im dritten Jahr 9% der Aufwandmenge. Wie auch weitere Untersuchungen mit ¹⁴C-Terbutylazin zeigten, kann man beim Terbutylazin, abhängig vom Boden, von einer Halbwertszeit von etwa 150-200 Tagen ausgehen. Laboruntersuchungen von Dousset et al. (1997) über 45 Tage ergaben auf Lehm Boden Halbwertszeiten von 88 bis 116 Tagen.

Gefäßversuch

Auf 12 Böden aus Bayern, mit unterschiedlichen pH- und C_{org}-Werten wurden praxisnahe Mengen von ¹⁴C-markiertem Terbutylazin aufgetragen und die verbleibenden Pflanzenschutzmittelrückstände 2 Jahre nach der Applikation auf extrahierbare und nicht extrahierbare Rückstände untersucht. Während der Versuchsdauer wurde die Bodenfeuchte auf konstant 20 % gehalten. Im Durchschnitt aller Böden waren nach 2 Jahren noch 84 % der aufgetragenen Radioaktivität zu finden. 68% waren nicht extrahierbar und 16% mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar. Die Höhe der nicht extrahierbaren Rückstände ist bei den einzelnen Böden sehr verschieden. Die Bodenkenn-daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Ein Zusammenhang mit dem C_{org} des Bodens kann ansatzweise hergestellt werden. Bei steigendem Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden steigt die Festlegung von Terbutylazin. Der Anteil der extrahierbaren Rückstände schwankt je nach Bodenart zwischen 11% und 26%.

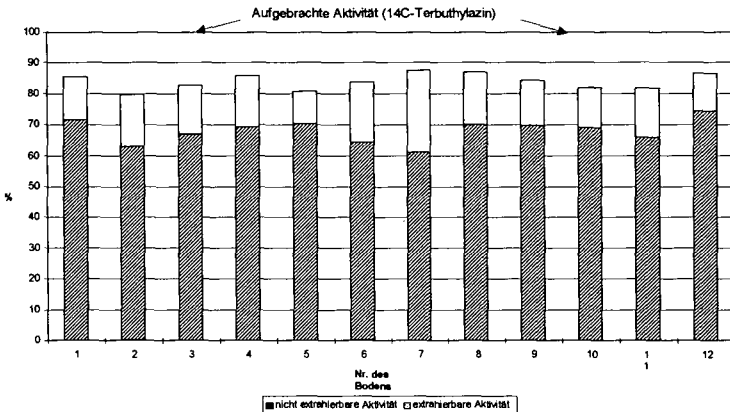


Abb. 3. Extrahierbare und nicht extrahierbare Rückstände (Radioaktivität) in verschiedenen Böden nach 2 Jahren im Freiland

Tabelle 1: Charakterisierung der Versuchsböden

Boden:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	7,40	6,95	6,80	4,82	6,97	7,00	7,32	5,20	5,37	7,15	5,35	6,35
C _{org} %	1,31	3,09	1,04	2,98	1,79	2,02	1,82	0,80	1,68	3,42	1,85	1,63
Bodenart	Ls2	Ls2	Ls2	Ls2	Ls3	Lt2	Lt3	Sl3	Sl4	Tl	Uls	Ut4

IV. Zusammenfassung

Terbuthylazin hat eine deutlich geringere Mobilität als andere Triazinherbizide. Terbuthylazin wird im Boden zwar langsamer, aber dennoch nachweisbar in tiefere Bodenschichten verlagert. Im Leachingversuch war die Verweildauer 3-4 mal länger als beim Atrazin.

Auch im Freiland konnte eine geringe Verlagerung in tiefere Bodenschichten beobachtet werden. Die Wiederfindung von Terbuthylazin betrug nach 2 Jahren 14%, nach 3 Jahren 9%.

Die Halbwertszeit von Terbuthylazin ist abhängig von der Bodenart und lag im Freilandversuch bei 150-200 Tagen. Der Verbleib im Boden ist stark abhängig von der Witterung und den Bodeneigenschaften. Der Wirkstoff wird vor allem an die organische Matrix fixieren und kann so „nicht extrahierbare“ Rückstände bilden. Die nicht extrahierbaren Rückstände entziehen sich in der Regel der konventionellen Rückstandsanalytik (vgl. Haisch, A. u. G. Henkelmann 1991). Es ist daher aus der Sicht des Boden- und Gewässerschutzes wichtig, den Anteil der extrahierbaren und der nicht extrahierbaren Rückstände im Boden zu kennen um die Höhe der Gesamtbelastung des Boden abschätzen zu können.

In Versuchen mit radioaktiv markiertem Wirkstoff waren im Durchschnitt nach 2 Jahren noch 84% der aufgebrauchten Radioaktivität nachzuweisen. Davon waren 68% nicht extrahierbare und 16% extrahierbare Rückstände. Das Verhältnis zwischen extrahierbaren und nicht extrahierbaren Rückständen schwankt dabei, abhängig vom Standort und Boden, in weiten Grenzen. Der Anteil der extrahierbaren Rückstände lag zwischen 11% und 26%. Ein Hochrechnen von extrahierbaren Rückständen auf den Gesamtgehalt ist nicht möglich.

V. Schlußfolgerung

Die Aufwandmenge bei der Anwendung von Terbuthylazin ist in der landwirtschaftlichen Praxis sehr viel geringer als bei Atrazin. Eine Anreicherung im Boden wie beim Atrazin ist daher nicht im gleichen Umfang zu erwarten. Dennoch zeigen vereinzelt Funde in Oberflächengewässern und oberflächennahem Grundwasser, daß auch beim Terbuthylazin eine nachweisbare Verlagerung in den Untergrund und von dort ins Wasser stattfinden kann.

Ein gewisses Risiko geht beim Terbuthylazin vor allem von ungünstigen, flachgründigen Standorten mit sandigen Böden oder stark zerklüftetem Untergrund aus.

V. Literatur

Doussot, S; Mouvet, Chr.; Schiavon, M. (1997)

Degradation of [14 C] Terbuthylazine and [14C] Atrazin in Laboratory Soil Microsoms;
Pestic. Sci., 49, 9-16

Haisch, A., Henkelmann G., (1991)

Zur Problematik der "nicht extrahierbaren Pflanzenschutzmittelrückstände"

Schule und Beratung Bd: 1/91, III-12

Henkelmann G., (1992)

Analytik "extrahierbarer Anteile" von Atrazin und seiner Abbauprodukte aus Bodenproben

Analytik "nicht extrahierbarer Anteile" von Atrazin und seiner Abbauprodukte aus Bodenproben

Buch der Umweltanalytik, Band 4, 1. Auflage

GIT Verlag Darmstadt, Seite 102-104 und Seite 105-107

Henkelmann G., Haisch, A., (1994)

Atrazin und Terbuthylazin. Untersuchungen über Festlegung und Auswaschung.

Schule und Beratung Bd. 8/94, IV-12

BDF-Konzepte aus bodenbiologischer Sicht

von

KRATZ,W.

1. Einleitung

Die Hauptaktivitäten auf den derzeit in der BRD etablierten Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) beziehen sich auf die Beschreibung der jeweiligen Bodenkörper bzw. auf die Erhebung bodenchemischer Parameter. Vereinzelt werden auch schon bodenbiologische Daten wie z.B. die mikrobiologische Atmungsaktivität und die Regenwurmbesiedlung erfaßt. Bodenbiologischen Arbeiten sollten zukünftig auf allen BDF durchgeführt werden, da die Bodentiere und die Bodenmikroorganismen an vielen Stoffumsetzungsprozessen unserer Böden maßgeblich beteiligt sind und ökosystemare Bewirtschaftungsmaßnahmen aber auch in den Boden eingetragene Schadstoffe diese bodenrelevanten Aktivitäten stark reduzieren können.

Als Indikatoren in Böden sollten aber nicht nur einzelne Organismen oder Organismengemeinschaften dienen. Es sind vielmehr integrale Systemmerkmale, die sich vor allem auf die Funktionen von Bodenlebensgemeinschaften beziehen, die in den BDF angewandt werden sollten. Diese Methoden haben im Gegensatz zu biozönotischen Erhebungen den großen Vorteil, daß sie in kurzer Zeit wertvolle Informationen zum Status bodenbiologischer Prozesse erbringen und darüber hinaus nahezu zerstörungsfrei in den Flächen einzusetzen sind. Die Bedeutung dieser auf die Bodenfunktionen abzielenden bodenbiologischen Methoden wurde inzwischen auch vom Umweltbundesamt erkannt. Durch die Bewilligung eines FuE-Vorhabens mit dem Namen „Bodenbiologische Bodengüte-Klassen“ (Laufzeit 1998-1999) wird die Voraussetzung geschaffen ein Teil der Methoden auf ausgewählten Referenzstandorten in der BRD einzusetzen.

2. Ziele der Bodenbiologie auf BDF

Die Ziele der Bodenbiologie auf BDF sollte

- (1) die Erfassung der standorttypischen bodenbiologischen Struktur und deren Leistungen (Funktion) für die Böden (z.B. Dekompositionspotential) in der raum-zeitlichen Dynamik bei gegebener Nutzung und physiko-chemischem Belastungszuständen sein, d. h. die Ermittlung der bodenbiologischen Grundausstattung u. der Bodenfunktionen am Standort.

FU Berlin, FB Biologie, Grunewaldstr. 34, D-12165 Berlin (Privatdozent)
und

terra protecta GmbH, Himbeersteig 18, D-14129 Berlin, Tel. 030-803 85 24 (Geschäftsführer)

- (2) die Erfassung langfristiger, standort-, nutzungs- und belastungs-abhängiger Einflüsse auf die Bodenbiozönose (Struktur) und die durch sie getragenen Prozesse (Funktion), d.h. die Ermittlung des aktuellen Gefährdungspotentials.
- (3) die ökosystemare und ökotoxikologische Bewertung der o.g. Einflüsse auf die Bodenbiozönose und die durch sie getragenen Prozesse für einen nachhaltigen, vorsorgenden Bodenschutz, d.h. die Ermittlung des potentiellen Gefährdungspotentials.

3. Integrative Methoden in der Bodenbiologie

Da schon während des DBG-workshops zwei Vorträge (Graefe, Hamburg u. Bauchhens, Freising) sich mit den Bodenbiozönosen (Regenwürmer, Enchytraeiden) in ihrer Struktur auf BDF auseinandersetzen, werden nachfolgend den Integrativen Methoden in der Bodenbiologie, die sich für BDF eignen, mehr Platz eingeräumt.

Die wichtigsten Integrativen Methoden in der Bodenbiologie, die im Freiland eingesetzt werden, sind:

1. Streuabbauuntersuchungen
2. Köderstreifen-Test
3. Cotton-strip-Methode

1. Streuabbauuntersuchungen von Blatt-, Nadel- und Wurzelstreu

Die Eignung von Streuabbauuntersuchungen für bodenökosystemare Fallstudien wurde mehrfach auf europäischen Gradientenuntersuchungen (z.B. EU-DECO-Projekt: Finnland bis Südspanien) belegt. Das Prinzip von Streuabbauuntersuchungen besteht in der Exposition von abgestorbenen Pflanzenteilen in Netzbeuteln/Streuabbaucontainer. Das Abbauverhalten und die chemische Qualität der jeweiligen Reststreu wird bestimmt. Durch den Einsatz unterschiedlicher Gazemaschenweiten können die Abbauteile unterschiedlicher Organismengruppen herausgearbeitet werden.

2. Köderstreifen-Test

Es werden kleine Köderportionen mit Hilfe von gelochten Teststäbchen den biogenen Abbauprozessen in Böden ausgesetzt. Bodentiere und Bodenmikroorganismen zersetzen die in das Bodensubstrat eingebrachten Köder, die in den Trägerstreifen durch entsprechende Lochgestaltung fixiert sind. Dabei wird angenommen, daß Tiere den sichtbaren Massenschwund bewirken und mikrobielle Prozesse und mikrobiogener Metabolismus die tierische Freßfähigkeit maßgeblich beeinflussen. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung sind sehr einfach und können schnell und ohne großen Aufwand und damit kostengünstig durchgeführt werden. Spezialwissen in Form taxonomischer Kenntnisse ist nicht erforderlich. In kurzer Zeit können mit dem Test große Mengen biometrisch auswertbarer Daten gewonnen werden, die einen hohen Standardisierungsgrad aufweisen (GLP-, DIN- und ISO-kompatibel). Durch das einfache Versuchsdesign wird die Vegetation und der Boden nicht wesentlich gestört. Im Vergleich zu bekannten Streuabbauverfahren bringt der Köderstreifen-Test einige weitere Vorteile. So können Versuchsfehler experimentell und mit geringem Arbeitsaufwand fehlerkritisch ermittelt werden. Es gibt vielfältige Möglichkeiten der Auswahl und der Modifikation von Ködersubstanzen sowie der Versuchsdauer. Jeder Test ergibt zwei fehlerkritisch auswertbare Befunde, einen über örtlich bedingte und einen über schichtbedingte Verteilungsunterschiede der Ereigniswerte zweier stochastisch unabhängiger Stichproben. Über einen längeren Zeitraum können auch saisonale Veränderungen der Freßaktivität aufgezeigt werden.

3. Cotton-strip-Methode

Hierzu hat der Verfasser bereits eine umfangreiche Methodenbeschreibung in den Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges. 81, 17-20 vorgelegt.

4. Vergleich von ökologischen - u. Praktikabilitätskriterien bei den Integrativen Methoden in der Bodenbiologie

In Tab. 1 sind ökologische - u. anwendungsbezogene Kriterien bei den Integrativen Methoden in der Bodenbiologie dargestellt.

Tab. 1: Vergleich ökologischer und anwendungsbezogener Kriterien

(++ gut; + adäquat; - nicht ausreichend)

Kriterium	Köderstreifen	Streucontainer	Cotton strip
Funktionale Bedeutung im Ökosystem	+	++	+
Technische Anwendbarkeit	++	+	++
Sensitivität	+	++	+
Verschiedene Streßfaktoren*	+	+	+
Naturgemäße Ausbringung	++	+	++

* z.B. Pestizide, Umweltchemikalien, Kalkung, etc.

5. Anwendungskonzept für den Einsatz von integrativen bodenbiologischen Methoden im Rahmen von BDF

Vorbedingungen:

- definierte BDF („unpolluted sites“, pollution gradients), Kenntnis standörtlicher bodenbiologischer, bodenkundlicher, bodenchemikalischer, bodenphysikalischer und klimatischer Parameter (z.B. Bodenstreu- u. Profilhomogenität, Besiedlungssituation, Kontamination, T, AET)

- Mindestens 3 Jahre Vorlauf (z.B. 1998-2000) zur Erfassung der standorttypischen Kenngrößen (k -Wert, f_{10} -Wert, CTSL) für die einzelnen Methoden.
- Monitoring alle 3-5 Jahre zur Überprüfung der Kenngrößen

1. Streuabbauuntersuchungen:

- Standörtliche Streu (-mischung) aus Streusammler (wird an vielen Wald-BDF bereits erhoben!)
- Gazetyp (GG = 6 mm)
- Beprobungen/Jahr mit jeweils 5 Parallelen = 30 Streuabbaucontainer/BDF
- *Meßparameter k*: Abbau von g TS Streu/Jahr u. fakultativ ausgewählte Nähr- u. Schadstoffe
- Auswertung: t-Test

2. Köderstreifen:

- Pro BDF 4 Basisgruppen a 16 Köderstreifen = 1024 Informationseinheiten
- Termine: Frühjahr/Herbst, ca. 8 - 14 Tage
- *Meßparameter f₁₀*: Köderfraßlöcher/Bodenschicht und 10 Tage
- Auswertung: Mann & Whitney

3. Cotton-strips:

- Pro BDF 4 Basisgruppen a 5 cotton-strips
- Termine: Frühjahr/Herbst, ca. 2 Wochen
- *Meßparameter CTSL*: Verlust der Zugfestigkeit pro Bodenschicht und 4 Wochen
- Auswertung: t-Test

Monitoring auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen: Bodenzologische Parameter zur Kennzeichnung des biologischen Bodenzustandes

von

GRAEFE,U., ELSNER,C.-D., NECKER,U.

Zu den bodenschutzrelevanten Daten, die im Rahmen des Monitoring auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen erhoben werden sollen, gehören auch Informationen über den biologischen Bodenzustand. Die Konzeption zur Einrichtung von Boden-Dauerbeobachtungsflächen der Sonderarbeitsgruppe "Informationsgrundlagen Bodenschutz" (SAG 1991) enthält dementsprechend u.a. Empfehlungen für bodenmikrobiologische und bodenzologische Analysen. Im bodenzologischen Teil wird die obligatorische Untersuchung der Regenwürmer und auf ausgewählten Flächen die ergänzende Untersuchung der Collembolen, Nematoden oder Enchyträen vorgeschlagen. Diesen Empfehlungen folgend werden in Schleswig-Holstein seit 1992 und in Nordrhein-Westfalen seit 1995 bodenzologische Grundinventuren im Bereich aller BDF durchgeführt. Auch in Hamburg und Mecklenburg-Vorpommern wurden die ersten Flächen mit dem gleichen Verfahren untersucht. Nach Abschluß der Grundinventuren sind ab 1998 erste Wiederholungsuntersuchungen in Schleswig-Holstein vorgesehen.

Bei der Auswahl der Tiergruppen stand die Überlegung im Vordergrund, für alle BDF einen einheitlichen methodischen Baustein zu verwenden, der es ermöglicht, die Flächen über verschiedene Nutzungstypen hinweg zu vergleichen. Neben den Regenwürmern wurden deshalb die Enchyträen (Kleiningelwürmer) in die Untersuchung einbezogen, die als Mesofaunagruppe antagonistisch dort stärker in Erscheinung treten, wo Regenwürmer eine geringe oder keine Rolle spielen. Tabelle 1 gibt

Tab. 1: Bodenzologische Parameter für das Monitoring auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen

Parameter	Methode	Aussagefähigkeit
Ausgewählte Tiergruppen Regenwürmer (Lumbricidae) Kleiningelwürmer (Enchytraeidae u.a.)	Regenwürmer a) Formalin- austreibung	Bodenbiozönose- und Bodenzustandsindikatoren
Strukturelle Parameter Artenzusammensetzung Abundanz der einzelnen Arten (Ind./m ²) Dominanz (% von Gesamtabundanz) Horizontalverteilung (Frequenz) Vertikalverteilung der Kleiningelwürmer Biomasse der Regenwürmer (g/m ²) Gewichtsdominanz der Regenwürmer (%)	b) Handauslese/ Kempson- extraktion	Indikatoren der Biodiversität im Boden Zeiger für die Qualität des Mikrohabitats
Quantitative Summenparameter Gesamtabundanzen (Ind./m ²) Gesamtbiomasse der Regenwürmer (g/m ²)	Kleiningelwürmer c) Wassertauch- methode	Maß für ökologische Gewichtung der Arten quantitative zoologische Meßparameter für die biologische Aktivität
Qualitative Summenparameter Lebensform-/Strategietypenspektren Zeigerwertspektren/mittlere Zeigerwerte Zersetzergesellschaftstyp	(DUNGER & FIEDLER 1989)	qualitative Indikatoren für den biologischen Bodenzustand und die integrale Wirkung ökologischer Faktoren

* IFAB Institut für Angewandte Bodenbiologie GmbH, Sodenkamp 62, D-22337 Hamburg

** Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein, D-24220 Flintbek

*** Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Postfach 10 23 63, D-45023 Essen

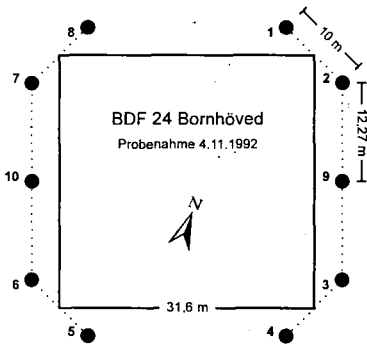


Abb. 1

Abb. 2: Vertikalverteilung der Kleinringelwürmer auf der BDF 24 Bornhöved im November 1992

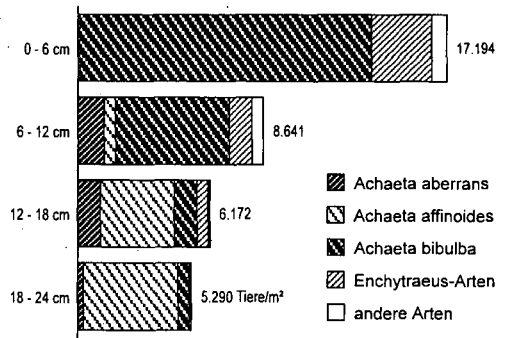


Abb. 2

eine Übersicht über erhobene Parameter, verwendete Methoden und angestrebte Aussagebereiche. Der Schwerpunkt liegt auf strukturellen und qualitativen Parametern (Artenzusammensetzung), die den Vorteil haben, daß sie bei den untersuchten Tiergruppen keinen großen jahreszeitlichen oder kurzfristig witterungsbedingten Schwankungen unterliegen und daher mit nahezu gleichwertigen Ergebnissen zu unterschiedlichen Jahreszeiten erhoben werden können. Andererseits ist gerade die Artenzusammensetzung ein empfindlicher Indikator für den biologischen Bodenzustand, der eine leicht beeinflussbare Standortvariable darstellt und für die Ermittlung langfristiger Veränderungen infolge belastungs- und nutzungsspezifischer Einflüsse besonders geeignet erscheint.

Die Untersuchungen erfolgen mit Standardmethoden, die bei DUNGER & FIEDLER (1989) näher beschrieben sind. Die Grundinventur wird einmalig mit 10 Parallelproben durchgeführt, wobei die Probenahmestellen außen um die Kernfläche herum angeordnet werden, um diese nicht zu stören. An jedem Probenpunkt, der nach einem festgelegten Schema ausgemessen wird (Abb. 1), werden drei verschiedene Probenahmen unmittelbar nebeneinander ausgeführt. Tiefgrabende Regenwürmer werden durch Übergießen einer 0,25 m² großen Fläche mit einer formalinhaltigen Reizlösung aus dem Boden getrieben. Für die Erfassung oberflächennaher Regenwürmer werden 500 cm² große Bodenproben 10 cm tief, auf Ackerflächen 20 cm tief entnommen und von Hand ausgelesen. Anschließend werden eventuell übersehene Tiere mit der Kempson-Methode aus den Proben extrahiert. Zur Gewichts- und Artbestimmung werden die Regenwürmer in einem Formol-Alkohol-Gemisch fixiert.

Die Probenahme für die Kleinringelwürmer erfolgt mit einem Stechzylinder, der einen Durchmesser von 5 cm hat und von der Geländeoberfläche gemessen 10 cm tief eingestochen wird. Die Bodensäule wird im aufgeklappten Stechzylinder in 4 gleiche Tiefenstufen aufgeteilt, wobei auf forstlichen BDF auch das Humusprofil zu protokollieren ist. Auf Ackerflächen wird mit einem schmaleren Stechzylinder eine 24 cm lange Bodensäule ausgestochen, die ebenfalls in 4 Tiefenstufen aufgetrennt wird. Die Extraktion der Kleinringelwürmer erfolgt im Labor mit der Wassertauchmethode. Die Tiere werden im lebenden Zustand unter dem Mikroskop gezählt und bestimmt.

Tabelle 2 zeigt das Ergebnis einer Grundinventur in komprimierter Form am Beispiel der Ackerfläche Bornhöved. Die Annelidenzönose setzt sich aus einer Regenwurmart und 14 Kleinringelwurmart zusammen. Neben den Artnamen stehen die Zeigerzahlen für Feuchte und Bodenreaktion, die in Anlehnung an ELLENBERG verschlüsselt sind. Die Siedlungsdichten wurden zu Abundanzklassen zusammengefaßt, die eine logarithmische Skalenteilung aufweisen und zwischen Makrofauna (Regenwürmer) und Mesofauna (Kleinringelwürmer) um den Faktor 100 differieren. Durch Kumulation der Abundanzklassen von Arten mit gleichen Zeigerwerten entstehen Zeigerwertspektren,

Tab. 2: BDF 24 Bornhöved, Artenzusammensetzung und Zeigerwerte der Annelidenzönose in der Aufnahme vom November 1992

	F	R	Abundanzklasse
Regenwürmer			
<i>Aporrectodea caliginosa</i>	x	7	■□
Kleinringelwürmer			
<i>Achaeta aberrans</i>	5	3	■□
<i>Achaeta affinoides</i>	5	4	■□□
<i>Achaeta bibulba</i>	5	5	■□□□
<i>Enchytraeus norvegicus</i>	5	5	■□
<i>Enchytraeus minutus</i> agg.	x	7	■□□
<i>Enchytraeus buchholzi</i> agg.	x	7	■
<i>Henlea perpusilla</i>	x	7	■
<i>Henlea ventriculosa</i>	x	7	■
<i>Fridericia bulboides</i>	x	7	■
<i>Fridericia</i> sp. (trid)	x	7	■
<i>Fridericia</i> sp. juv.	x	7	■
<i>Achaeta pannonica</i>	5	8	■
<i>Achaeta unibulba</i>	6	7	■
<i>Achaeta</i> sp. (serp)	x	x	■

kumulierte Feuchtwerte		kumulierte Reaktionswerte	
3		1	
4		2	mR 6,3
5	■■■■■■■■■■	3	mR' 5,9
6	■	4	■□
7		5	■□□□
8		6	
9		7	■■■■■■■■■■
10		8	■
11	mF 5,2 mF' 5,1	9	

die ein Bild vom Schwerpunkt und der Bandbreite der beteiligten ökologischen Artengruppen vermitteln. Schließlich sind noch die daraus berechneten gewichteten und ungewichteten mittleren Zeigerwerte angegeben. Detaillierte Erläuterungen der verwendeten Kürzel und Zeichen finden sich bei GRAEFE (1993, 1997a).

In diesem Beispiel weist die Artenliste viele Schwachsäure- bis Schwachbasenzeiger mit der Reaktionszahl 7 auf, was für Ackerflächen normal ist. Daneben sind in hoher Abundanz aber auch Säure- und Mäßigsäurezeiger mit den Reaktionszahlen 3 bis 5 vertreten, die ihren Verbreitungsschwerpunkt eher im mullartigen Moder von Waldböden haben. Besonders deutlich zeigt das Verteilungsbild der Kleinringelwürmer die ungewöhnliche Artenzusammensetzung auf der BDF Bornhöved (Abb. 2). Die drei säureliebenden *Achaeta*-Arten machen bei weitem den größten Anteil aus.

Welche Artenzusammensetzung normal oder abweichend ist, ergibt sich aus der tabellarischen Gegenüberstellung möglichst vieler Standorte, wobei auch unterschiedliche Nutzungstypen einzubeziehen sind (vgl. GRAEFE 1993).

Für Zustandsvergleiche der BDF untereinander eignen sich vor allem graphische Darstellungsformen. Sie erfordern eine weitgehende Datenaggregation. Abbildung 3 zeigt als Beispiel einen zweidimensionalen Zustandsraum, dessen Achsen von der Gesamtabundanz der Kleinringelwürmer als einem quantitativen Summenparameter und der gewichteten mittleren Reaktionszahl als einem qualitativen Summenparameter gebildet werden. Eingetragen sind 12 Boden-Dauerbeobachtungsflächen in Nordrhein-Westfalen, die im Zeitraum von 1995 bis 1997 untersucht wurden. Bei Duisburg-Biegerhof handelt es sich um einen städtischen Parkrasen. Die anderen Flächen sind Waldstandorte.

Die als "Attraktorbereich" bezeichneten Felder markieren relativ häufig auftretende biologische Bodenzustände, die bestimmten Zersetzergesellschaftstypen entsprechen (vgl. GRAEFE 1997b). In der Humusformtypologie entsprechen sie den Mineralbodenhumusformen L-Mull bis F-Mull auf der einen Seite und den Auflagehumusformen Moder bis Rohhumus auf der anderen. Im Bereich des *Achaeto-Cognettion* spielen Regenwürmer nur eine untergeordnete Rolle. Hier kann die Siedlungsdichte der Kleinringelwürmer deshalb auch als zoologisch definiertes Maß der biologischen Aktivität betrachtet werden. Die Werte streuen stark und sind mit den Humusformen Moder und Rohhumus nicht korreliert. Ihre Entwicklung muß vor dem Hintergrund sich verändernder Stickstoff- und Säureeinträge interpretiert und dokumentiert werden.

Die Bewertung des biologischen Bodenzustands setzt die Definition eines Soll- oder Zielzustands voraus, der sich z.B. aus dem Ausgangssubstrat ableiten läßt. Beim Standortstyp Perlgras-Buchenwald

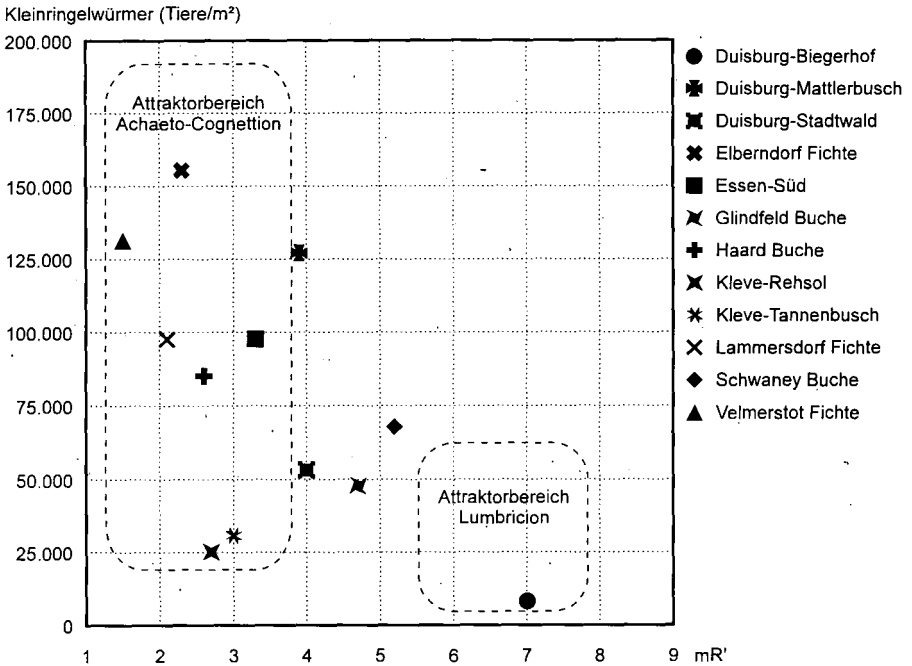


Abb. 3: Biologischer Bodenzustand von 12 Boden-Dauerbeobachtungsflächen in Nordrhein-Westfalen. Ökogramm mit den Koordinaten Siedlungsdichte der Kleinringelwürmer und gewichtete mittlere Reaktionszahl der Annelidenzönose

auf Kalkverwitterungslehm liegt der Sollzustand im Bereich des *Lumbricion*. Die abweichende Position der BDF Schwaney Buche, die diesen Standortstyp repräsentiert, kann als Folgewirkung der atmosphären Säurebelastung angesehen werden. Der Standort Duisburg-Mattlerbusch auf nährstoffreichem Hochflutlehm ist vom Sollzustand im Bereich des *Lumbricion* noch weiter bis an den Rand des *Achaeto-Cognettion* abgedriftet. Er liegt auf der x-Achse des Ökogramms fast an der gleichen Stelle wie Duisburg-Stadtwald, was mit der sehr ähnlichen Artenzusammensetzung auf beiden Flächen zu tun hat. Das Ausgangssubstrat bei Duisburg-Stadtwald ist allerdings nährstoffarmer Flugdecksand. Ein standortstypisch begründeter Sollzustand dieser Fläche wäre deshalb im Bereich des *Achaeto-Cognettion* zu suchen. Der etwas günstigere Istzustand erklärt sich durch eine früher erfolgte Bestandeskalkung.

Weitere Möglichkeiten der graphischen Darstellung biologischer Bodenzustände bieten die Dreiecksdiagramme der Lebensform- und Strategietypenzusammensetzung, die am Beispiel von Boden-Dauerbeobachtungsflächen bereits vorgestellt wurden (GRAEFE 1997b).

Literatur

DUNGER, W. & FIEDLER, H. J. (1989): Methoden der Bodenbiologie. Fischer, Jena.
 GRAEFE, U. (1993): Die Gliederung von Zersetzergesellschaften für die standortsökologische Ansprache. Mitteiln. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 69: 95-98.
 GRAEFE, U. (1997a): Von der Spezies zum Ökosystem: der Bewertungsschritt bei der bodenbiologischen Diagnose. Abh. Ber. Naturkundemus. Görlitz 69, 2: 45-53.
 GRAEFE, U. (1997b): Bodenorganismen als Indikatoren des biologischen Bodenzustands. Mitteiln. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 85: 687-690.
 SAG "Informationsgrundlagen Bodenschutz" der Umweltministerkonferenz (1991): Konzeption zur Einrichtung von Boden-Dauerbeobachtungsflächen. Arbeitshefte Bodenschutz 1, München.

Methodik und Relevanz von Regenwurmuntersuchungen auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF)

von

BAUCHHENS, J.

I Einleitung

In Bayern wurden auf landwirtschaftlichen Flächen 132 Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) eingerichtet, um eventuelle langfristige Veränderungen des Bodens feststellen zu können.

Auf diesen Flächen werden für einen späteren Vergleich wichtige chemische, physikalische und biologische Bodenkennwerte nach festgelegten Methoden gesammelt.

Biologische Kennwerte sind: die Artenzusammensetzung der Wildkrautflora, die mikrobielle Biomasse und - als bodenzoologische Parameter - Individuendichte, Biomasse und Artenzusammensetzung der Regenwurmtoxozöosen.

II Regenwürmer als Indikatororganismen auf landwirtschaftlichen Flächen

Nach Vorversuchen mit verschiedenen systematischen Gruppen, u.a. auch mit Collembolen, Oribatiden und Carabiden, haben sich Regenwürmer als die besten und aussagekräftigsten Indikatororganismen erwiesen.

Die Gründe hierfür liegen in der relativ einfachen und sicheren Untersuchungstechnik und der hohen Aussagekraft der Ergebnisse, in der Bedeutung der Regenwürmer für die Agrarbiozönose, und in den eindeutigen Reaktionen der Regenwürmerfauna gegenüber landwirtschaftlichen Maßnahmen.

1. Einfache Untersuchungen mit hoher Aussagekraft

a) In der Formalinmethode (vergl. BAUCHHENS 1981) steht eine technisch einfache Probennahmemethode zur Verfügung. Anders als bei Boden- oder Köderfallen, die die Aktivitätsdichte aufzeichnen, ist eine quantitative, flächenbezogene Probennahme möglich wenn man auf "Winterruhe-" und Diapausezeiten achtet. Durch Nachgraben und Handauslese kann die Genauigkeit überprüft werden.

Bei einer Entnahme von 10 Stichproben pro BDF und Probennahmetermin (je 1 m² auf Acker und 0,25 m² auf Grünlandflächen) ist ein Vergleich, der Gesamtindividuedichte und -Biomasse und auch der Individuedichte und Biomasse der einzelnen Arten mit statistischen Methoden (U-Test, da nicht normalverteilt) möglich.

Die Regenwürmer sind in der Regel nach äußeren morphologischen Kriterien zu bestimmen (vergl. HERR u. BAUCHHENS 1987). Für spätere systematische Vergleiche kann eine Präparatsammlung angelegt werden. Die Biomasse kann leicht und ausreichend genau aus dem Volumen der Tiere berechnet werden (vergl. BAUCHHENS 1981).

b) Regenwürmer sind "Kulturfolger" und allgemein in landwirtschaftlichen Böden mit hoher Individuen- und Artendichte vertreten. Auf keiner der 132 BDF fehlen Regenwürmer ganz. Wenigstens

*) Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Vöttinger Straße 38, 85354 Freising

juvenile Formen sind immer vorhanden. So sind alle BDF auf der Basis ihrer Regenwurmfauna vergleichbar.

- c) Regenwürmer sind standorttreu. Ihre „Streckenleistung“ bei der Horizontalbewegung ist gering. So kann man, anders als z.B. bei Carabiden, generell davon ausgehen, daß Tiere, die auf einer Fläche gefunden werden, dort ihren hauptsächlichen Lebensraum haben.
- d) Individuendichtedichte und Artenzusammensetzung der Regenwurm-Taxozönosen sind unabhängig von kurzzeitigen Witterungsereignissen. Bei Collembolen und Oribatiden können dagegen z.B. Spätfröste, Gewitter oder Trockenperioden Einfluß auf die Zusammensetzung der Taxozönose haben.
- e) Auch jahreszeitliche Schwankungen der Individuendichte und der artlichen Zusammensetzung der Taxozönose sind bei Regenwürmern nicht gegeben, während sich Collembolen-, Oribatiden- oder Carabidentaxozönosen im Jahresablauf stark verändern. Dies macht die Probennahme (außerhalb der Diapause!) terminunabhängig.
- f) Regenwürmer sind die langlebigsten wirbellosen Tiere auf landwirtschaftlichen Nutzflächen. So hat die aktuelle Anbaufrucht zum Zeitpunkt der Probennahme keinen Einfluß auf das Ergebnis. Die Zusammensetzung der Regenwurm-Taxozönose ist ein Produkt der gesamten Fruchtfolge. Collembolen und Oribatiden dagegen bilden fruchtartenspezifische Faunen aus. Die Aktivitätsdichte der Carabiden ist in hohem Maß von der Dichte des jeweiligen Pflanzenbestands abhängig (Laufwiderstand).
- g) Regenwürmer stehen am Anfang der Nahrungskette. Sie ernähren sich von verrottendem Pflanzenmaterial. Die Individuendichte und Artenzusammensetzung der Regenwurmtaxozönose ist daher, unmittelbarer als beispielsweise die von Räubern, von physikalischen und chemischen Bodenfaktoren abhängig.
- h) Die einzelnen Regenwurmartens stellen sehr unterschiedliche Ansprüche an ihren Lebensraum. Diese können, je nach Art, weit gefaßt oder aber auch sehr eng begrenzt sein. So zeigt das Vorkommen bestimmter Arten oder die Veränderung derer Individuendichte sehr differenziert Veränderungen im Boden an.

2. Bedeutung der Regenwürmer für die Agrarbiozönose

- a) Regenwürmer sind die einzigen wirbellosen Tiere im Boden, die in nennenswertem Umfang graben können. Regenwurmröhren erleichtern die Dränage und Belüftung des Bodens und dienen Pflanzen als Wurzelraum. Verlassene Regenwurmröhren sind ein Lebensraum für Tiere, die im Boden nicht graben können, z.B. Collembolen und Oribatiden.
- b) Der Regenwurmkot ist für die Bodenstruktur und die Nährstoffnachlieferung für Kulturpflanzen von Bedeutung. Gleichzeitig ist er Substrat und Nahrung für eine Reihe von Bodenorganismen wie Pilze und Bakterien, Nematoden, Enchytraeiden und Collembolen.
- c) Regenwürmer tragen organisches Material in den Boden ein. Dies kann, wenn er am Feld liegen bleibt, der gesamte Strohertrag sein. Dadurch bereiten sie die Bodenoberfläche für neues Pflanzenwachstum vor und bieten auch anderen Bodenorganismen durch das in die Röhren verbrachte Pflanzenmaterial Nahrung und Substrat.
- d) Durch die hohe Individuendichte und Biomasse auf landwirtschaftlichen Flächen, ihre Schlüsselstellung im Nährstoffkreislauf und ihre wichtige Rolle beim Aufbau einer stabilen Bodenstruktur sind Regenwürmer in landwirtschaftlichen Systemen für eine nachhaltige natürliche Bodenfruchtbarkeit bedeutend.

3 Reaktionen der Regenwürmer auf landwirtschaftliche Maßnahmen

Regenwurmtaxozöosen reagieren auf verschiedene landwirtschaftliche Maßnahmen durch Veränderung der Individuen- und Artendichte, der Biomasse und Artenzusammensetzung. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für ihre Eignung als Bioindikatoren auf landwirtschaftlichen Flächen. Im wesentlichen können, wie langjährige Untersuchungen an der LBP gezeigt haben, folgende Einflußgrößen und Reaktionen festgestellt werden:

a) Die Menge des organischen Materials das den Regenwürmern auf landwirtschaftlichen Flächen in der Form von Ernteresten, Zwischenfrüchten und organischen Düngern als Nahrungsquelle zur Verfügung steht, spielt eine wichtige Rolle für die Biomasse, Individuendichte und Artenzusammensetzung der Taxozönose. Das Nahrungsangebot ist letztlich der limitierende Faktor. Wesentlich ist, daß das organische Material nicht in den Boden vergraben wird, sondern möglichst an der Bodenoberfläche verrotten kann.

b) Tiefe und wendende Bodenbearbeitung ist ungünstig für die Entwicklung der Regenwurm-Populationen. Durch die beim Pflügen auftretenden Knetkräfte werden Regenwürmer regelrecht zerquetscht. Dies spielt insbesondere bei zu feuchtem Boden eine Rolle. Auch die Bodenverdichtung durch landwirtschaftliche Maßnahmen ist für Regenwurmpopulationen ungünstig.

c) Düngung wirkt im allgemeinen positiv auf Regenwürmer. Organischer Dünger wird als Nahrung aufgenommen. Mineraldünger bringt über höheres Pflanzenwachstum mehr Erntereste, die wiederum als Nahrung dienen. Durch zu hohe Güllegaben werden allerdings Regenwürmer aus dem Boden ausgetrieben und gehen in der Regel an der Bodenoberfläche ein. Dies kann zu einem merklichen Rückgang der Individuendichte führen. Bei einigen Arten kann es bei zu hohen organischen Düngergaben zu einer Massenvermehrung kommen.

d) Extensive vielfältige Fruchtfolgen mit Brache, oder Kleegrasanbau wirken günstig, intensive Fruchtfolgen, vor allem mit hohem Mais-, Kartoffel- und Zuckerrübenanteil, wirken ungünstig auf Regenwurmpopulationen. Wichtige positive Faktoren sind Bodenruhe und eine möglichst langzeitige Bodenabdeckung durch den Anbau von Zwischenfrüchten oder Wintergetreide. Auch eine Pflanzenmulchschicht auf der Bodenoberfläche wirkt günstig. Negative Auswirkungen zeigen lange offengehaltene Böden, das Befahren zu nasser Böden mit schweren Erntemaschinen und ein zu geringer Anfall an harten, nicht zu schnell verrottenden Ernteresten, wie das hauptsächlich beim Zuckerrübenanbau der Fall ist

III Ergebnisse aus der 1. und 2. Beobachtungsreihe

Bisher wurden 101 Acker- und 22 Grünland-BDF zum zweiten Mal beprobt.

Im Mittel (Median) stieg die Individuendichte auf Ackerflächen von 5 auf 16,5 Individuen/m² an. Diese Steigerung ist signifikant. Auf Grünlandflächen erhöhte sich die Individuendichte von 172 auf 196 Individuen/m². Die Differenz ist statistisch nicht abzuschließen.

Auf 18 % der 101 Acker-BDF nahm die Gesamtindividuumdichte signifikant ab, auf 29 % ergab sich nach statistischer Prüfung kein Unterschied und auf 54 % nahm die Gesamtindividuumdichte signifikant zu. Auf 36 % der 22 Grünland-BDF nahm die Individuumdichte signifikant ab, auf 27 % war kein Unterschied festzustellen und auf 36 % nahm sie signifikant zu.

Aufschlußreicher - und dem Sinn der Bodenbeobachtung besser als die Auswertung der Summenwerte entsprechend - ist es, jede einzelne BDF aufgrund der Veränderungen der Individuumdichte der einzelnen Arten zu charakterisieren.

Wie vielgestaltig die Änderung von Regenwurm-Taxozöosen zwischen zwei Beobachtungsterminen sein kann, zeigt Tabelle 1. Dort werden je zwei BDF mit abnehmender, gleichbleibender und zuneh-

mender Gesamtindividuedichte vorgestellt. Die Veränderungen auf Artbasis sind weitgehend unabhängig von den Veränderungen auf Basis der Gesamtindividuenzahlen.

Tabelle 1: Signifikante Veränderungen der Regenwurm-Individuedichte zwischen 1. und 2. Beobachtungsserie (Minus = Abnahme; 0 = kein signifikanter Unterschied; Plus = Zunahme). Die Werte beziehen sich jeweils auf 1 m².

Arten	BDF 57	BDF 35	BDF 22	BDF 67	BDF 45	BDF 13
A. caliginosa	0	-6		+3	0	+39
A. rosea		-1		+1	+1	+1
O. lacteum		-2		+1	+2	0
A. chlorotica		-2		-1	+15	
O. cyaneum		0				
L. polyphemus		-1				
A. handlirschi		-3				
L. terrestris	0			+8	0	0
L. rubellus	0				+2,5	+43
L. castaneus					-3	
D. rubidus						0
juvenile Formen	-230	-92	0	-14	+17	+482
Ges. Individuedichte	-150	-103	0	0	+34	+577

Es ergibt sich ein sehr differenziertes Bild für jede einzelne Art und jede Fläche. Dieses kann aufgrund von Versuchsergebnissen, die an der LBP erarbeitet wurden und Aufschluß über Auswirkungen verschiedener landwirtschaftlicher Maßnahmen auf die Regenwurmfauna geben, interpretiert werden.

IV Zusammenfassung

Regenwürmer sind gute Bioindikatoren für Langzeituntersuchungen auf landwirtschaftlichen Flächen. Die Gründe liegen in der relativ einfachen und sicheren Untersuchungstechnik und dem hohen Aussagewert von Regenwurmuntersuchungen, in der großen Bedeutung der Regenwürmer für die Agrarbiozönose und in der schnellen und differenzierten Reaktion der Regenwürmer auf landwirtschaftliche Maßnahmen.

Im Zeitraum zwischen der 1. und der 2. Beobachtungsserie hat die mittlere Individuedichte auf Acker- und Grünland-BDF zugenommen, auf den Ackerflächen signifikant. Auch die Anzahl der einzelnen Acker- und Grünlandflächen, auf denen die Individuedichte zugenommen hat oder gleichgeblieben ist, ist größer als die Anzahl der Flächen, auf denen sie abgenommen hat.

Wichtig für die Interpretation der Veränderungen zwischen den Beobachtungsterminen ist es, diese auf „Einzelflächen- und Artbasis“ herauszuarbeiten, um sie im Vergleich mit anderen Versuchsergebnissen deuten und einordnen zu können.

V Literatur

- Bauchhenß J. (1981): Artenspektrum Diversität und Umsatzleistung von Lumbriciden auf unterschiedlich bewirtschafteten Grünlandflächen verschiedener Standorte Bayerns - Bayer. Landw. Jb. 59, 119-124.
 Herr, S. u. J. Bauchhenß (1987): Einfacher Bestimmungsschlüssel für Regenwürmer - Schule und Beratung, 87, 2, III 15 - 20.

Nachweis der Entwicklung des physikalischen Zustandes von ackerbaulich genutzten Böden - Parameter, Interpretation und Entwicklung auf Thüringer Dauerbeobachtungsflächen

von
PAUL,R.

In Thüringen werden seit 1992 in Zusammenarbeit der Landesanstalten für Geologie, Umwelt, Wald und Forstwirtschaft und Landwirtschaft Dauerbeobachtungsflächen nach einem gemeinsamen Rahmenkonzept, aber mit spezifischen Zielstellungen betrieben.

Die Landesanstalt für Landwirtschaft untersucht 14 landwirtschaftlich genutzte Flächen (10 integrierter Pflanzenbau, 4 extensives Grünland) in typischen Naturräumen Thüringens auf den dort repräsentativen Bodenformen. Das Ziel ist der Nachweis der stofflichen und nichtstofflichen Entwicklung der Böden unter landwirtschaftlicher Nutzung und die Vorsorge.

	Parameter	Turnus
Leitprofil	Geologie, Chemie (KAK, Schwermet.), Physik	einmalig
Fläche Boden	Chemie (KAK, Nährstoffe, Schwermetalle)	5 Jahre
	pH, Makronährst. org. Schadstoffe	1 Jahr
	N _{min} , S _{min}	3xjährlich
	Mikrobiologie	1 Jahr
	Makrobiologie, Physik	2 Jahre
Fläche Pflanze	Ertrag, Nährstoffe, Schwermetalle, org. Schadstoffe	1 Jahr
Fläche Tiefbohrung	N _{min} , org. Schadstoffe	5 Jahre
Input	Witterung, Düngung, PSM, Druckbelastung (Termin, Radlast, Bereifung)	1 Jahr

Besonderes Augenmerk gilt den physikalischen Untersuchungen. Zeitgleich mit dem Bodenmonitoringprogramm begann in den Betrieben eine Umstellung auf leistungsfähigere, aber z.T. auch schwerere Technik. Es ist zu erwarten, daß das Bodendruckniveau steigt und sich Auswirkungen auf das Bodengefüge ergeben.

Wo sollten physikalische Parameter untersucht werden ?

Verdichtungen entstehen, wenn der Druck die Festigkeit des Bodens übersteigt. Der Druck wird

in Abhängigkeit von Radlast und Reifenaufstandsfläche von der Kontaktfläche zwischen Rad und Boden in den Boden übertragen. Die Ausbreitung im Boden ist von der Eigenstabilität des Bodens abhängig. Die Eigenstabilität ist eine Eigenschaft des Gefüges, der Bodenart und der Bodenfeuchte. Entsprechend der Gefügeschichtung im Profil unterscheidet sie sich und differenziert dementsprechend die Druckausbreitung. Die Beprobung soll deshalb die Gefügeschichtung bis zur möglichen Tiefe des verdichtungswirksamen Druckes berücksichtigen. Es ist mindestens die Krume in zwei Schichten (oberer Krume 4...10 cm, untere Krume 15...25 cm), die Krumenbasis (25...35 cm) und eine krumennahe Unterbodenschicht mit gegenüber der Krumenbasis deutlich zu unterscheidendem Gefüge (>45 cm) zu beproben.

Welche Parameter sollten untersucht werden?

Die Parameter ergeben sich aus der Wirkung des Druckes auf das Bodengefüge. Dabei sind vier Phasen zu beobachten. In der ersten Phase verhält sich der Boden elastisch. Physikalische Veränderungen treten praktisch nicht ein.

In der Phase 2 komprimieren die instabilsten Grobporen, z.B. die horizontalen und die weitesten vertikalen. In linearem Verhältnis zum Druck sinken **Porenvolumen** und **Luftkapazität**. In Proportion dazu verringert sich die **Leitfähigkeit**.

In der Phase 3 komprimieren stabilere Grobporen. Die Abnahme des Porenvolumens verlangsamt sich. Dafür geht die Leitfähigkeit verstärkt zurück. Es treten Verformungen der **Aggregate** ein. Die Phase 4 verformt den Boden plastisch. Das Porenvolumen sinkt nicht weiter, aber das Gefüge wird verändert. Das Porensystem wird homogenisiert. Dabei wird die Porenkontinuität unterbrochen, als Folge wird die Leitfähigkeit praktisch unterbunden.

Die Ausprägung der Phasen ist von der Gefügeentwicklung und der Wassersättigung abhängig. Die Phase 1 ist im vorverdichteten Boden ausgedehnt, im wassergesättigten verkürzt. Bei Wassersättigung ist die Phase 4 ausgeprägt.

Die notwendigen Parameter für den Nachweis der Wirkung des Druckes auf die Bodenfunktionen sind deshalb die funktionsbeschreibenden Eigenschaften Porenvolumen, Luftkapazität, Wasserdurchlässigkeit gesättigt, Aggregatporenvolumen und Aggregatfestigkeit. Ergänzend dazu sind die materialbeschreibenden Eigenschaften Korngrößenverteilung und Bodenwasser-Saugspannungsbeziehung zu bestimmen.

Bewertung des Ergebnisses

Ziel der physikalischen Untersuchungen ist die Beurteilung des Schadzustandes des Bodens und die Ableitung von Vorsorgemaßnahmen.

Für die **Beurteilung des Schadzustandes** sind Orientierungswerte erforderlich, die sich auf die Bodenfunktionen beziehen. In der Bodenkundlichen Kartieranleitung (1994) angegebene Kennzahlen berücksichtigen diese nicht ausreichend und sind daher zur Beurteilung des Schadzustandes nur bedingt geeignet.

Eine der wichtigsten Funktionen für das Bodenleben und die Ertragsbildung ist die Sauerstoffversorgung. Diese Funktion reagiert auch am empfindlichsten auf Gefügeveränderungen. Die Fähigkeit zum Gasaustausch hängt vom Querschnitt der luftführenden Poren, ihrer Kontinuität und Tortuosität (Verwickeltheit) ab und ist mit dem Diffusionskoeffizienten zu beschreiben. Der Boden muß in der Vegetationsperiode mindestens $5 \dots 6 \text{ lm}^2\text{d}^{-1}$ Sauerstoff in den Wurzelraum liefern (LETEY...1967). Diese Leistung wird bei einem Diffusionskoeffizienten von $>0,02$ erreicht.

Der Messung des Diffusionskoeffizienten ist jedoch aufwendig. Ersatzweise eignen sich die Parameter Luftkapazität und gesättigte Wasserleitfähigkeit (vertikal) zur Charakterisierung der Gefügefunktion Gasaustauschleistung. Als mindesterforderlich gelten:

Krume	LK >8 Vol.-%; kf (vertikal) > 10cmd ⁻¹
Unterboden	LK >5 Vol.-%;kf (vertikal) > 10cmd ⁻¹

Im sandigen Boden geraten diese Eigenschaften körnungsbedingt auch bei starker Verdichtung nicht in den Grenzbereich. Dafür mindert sich die Beweglichkeit der Körner im Bodenverband und erschwert die Durchwurzelbarkeit. Der Schadzustand kann aus dem Eindringwiderstand abgeleitet werden. Er sollte bodenartspezifisch (Ls4...S) $3,2$ bis $5,0 \text{ Nmm}^{-2}$ nicht übersteigen.

Für die Ableitung von **Vorsorgemaßnahmen** ist es notwendig, die vom Einsatz der Technik zu erwartende Verdichtung und die Funktionsschädigung einzuschätzen. Dazu ist der Druck und seine Verteilung in den Boden schichtweise der Eigenstabilität des Bodens gegenüberzustellen. SEMMEL und HORN (1993) und HORN (1997) stellen dazu ein Verfahren vor. Aus Radlast, Reifenauflandfläche und einem Konzentrationsfaktor, der die bodenart-, gefüge- und bodenfeuchteabhängige Eigenstabilität berücksichtigt, wird die Druckverteilung im Boden berechnet. Die Eigenstabilität wird aus bodenart- und bodenfeuchtespezifischen Regressionen ermittelt. Die Regressionen verwenden im Bodenmonitoring bestimmte Parameter.

Ein Verdichtungsrisiko ist wahrscheinlich, wenn der Bodendruck die Bodenfestigkeit übersteigt. Inwieweit daraus ein Schaden entstehen kann, ist aus der Setzungskurve und ihren Beziehungen zu funktionsbezogenen Eigenschaften ersichtlich (HORN 1997).

Die Vorsorgemaßnahmen lassen sich auch aus diesen Beziehungen ableiten, indem die Lastparameter (Regulierung Innendruck, Zwillingsbereifung, Breitreifen, Lastreduzierung), aber

auch die Bodenfestigkeit (Gefügeentwicklung, optimale Befahrbarkeit) variiert werden, bis ein Gleichgewicht zwischen Druck und Eigenstabilität besteht. Man begründet mit diesem Vorgehen die für den Standort günstigsten wirksamen Maßnahmen.

Ergebnisse in Thüringen

Die physikalischen Eigenschaften der Thüringer Bodenmonitoringstandorte sind in drei Folgeuntersuchungen bestimmt worden. Sie haben sich in sehr unterschiedlicher Weise entwickelt, wobei ein Bezug zur Eigenstabilität zu erkennen ist. Nach der Eigenstabilität lassen sich die Standorte in drei Gruppen einteilen:

Gruppe 1: Böden mit hoher (stabile Aggregation), Gruppe 2: Böden mit mittlerer (Einzelkorngefüge), Gruppe 3: Böden mit geringer Eigenstabilität (Kohärentgefüge)

Das **Porenvolumen** hat sich auf allen Standorten auf Kosten der **Luftkapazität** in allen Tiefen verringert. Auf den Böden der Gruppe 1 ist die Luftkapazität jedoch sicher im funktionsfähigen Bereich geblieben, während sie sich in Gruppe 3 insbesondere an der Krumbasis und im Unterboden an der kritischen Grenze bewegt. In Gruppe 2 ist die stärkste Abnahme in allen Tiefen eingetreten, ohne daß kritische Grenzen erreicht werden. Unabhängig von der Eigenstabilität ist die LK auf den extensiv bewirtschafteten und minimal belasteten Grünlandstandorten unverändert geblieben.

Die **Wasserleitfähigkeit** zeigt auf allen Standorten eine erhebliche Dynamik, vor allem in den Krümen. Im Trend bleibt sie dort aber unverändert. Im Unterboden hat sie sich außer auf den Tonböden (Gruppe 2) sogar erhöht. Ursache ist die Bildung sehr leistungsfähiger Wurzelröhren nach Raps. Sie sind in diesen Böden beständig, in den Tonböden (Gruppe 3) dagegen nicht. Auf den Sandböden (Gruppe 2) zeigen beide Parameter trotz deutlicher Dichtezunahme keine adäquate Veränderung. Diese Erscheinung ist texturbedingt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die gegenwärtige Technik auf den druckstabilen Böden nicht schadverdichtend ist, auf den übrigen Standorten aber bodenschonende Maßnahmen nötig sind.

Literatur:

HORN, R. (1997): Bodenphysikalische Untersuchung über Ursachen und Auswirkungen von Bodenverdichtungen. DVWK-Materialien 1/1997. Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH (WVGW), PF 140151, 53056 Bonn

LETEY, J.; STOLZY, L.H. (1967): Limiting distances between root and gas phase for adequate oxygen supply. Soil Science 103. S.404-409.

SEMMELE, H.; HORN, R. (1993): Möglichkeiten zur Bestimmung der mechanischen Belastbarkeit und der Druckfortpflanzung im Boden im Hinblick auf die Ableitung von bodentyp- und maschinenspezifischen Grenzwerten. Schrift 362 KTBL e.V., Beringsstraße 49, 64289 Darmstadt

Dr. Rainer Paul, Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Naumburger Straße 98, 07743 Jena

Waldboden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) der Bayerischen Landesanstalt für Wald- und Forstwirtschaft (LWF) - Programm, Erfahrungen, Folgerungen -

von

SCHUBERT, A.

BDF-Programm der LWF: Ziele

Ausgangslage

- Verbreitetes Vorkommen von stark durch neuartige Waldschäden betroffene Gebiete in Bayern
- Niedrige Basensättigungsverhältnisse und gleichzeitig hohen Protoneneinträge in den Hochlagen des Fichtelgebirges und des Bayer. Waldes
- Radioaktive Kontamination nach Kernkraftwerksunfall in Tschernobyl

Zielsetzung

- Einen Überblick über das Nährstoff- und Schadstoffpotential flächenbedeutsamer Standorte und entsprechend aufstockender Bestände bayerischer Wälder zu erhalten
- Zusammenhänge zwischen Basensättigung/Humuszustand/pH-Wert einerseits und Ernährungs- und Gesundheitszustand der aufstockenden Bestände sowie der Bodenvegetation in den von neuartigen Waldschäden unterschiedlich stark betroffenen Waldgebieten andererseits zu erkennen
- Die Schwermetallbelastung und Radionuklidbelastung von Waldstandorten zu ermitteln
- Stoffbilanzänderungen einschließlich der Migration von Radionukleiden aufzuzeigen
- Darauf aufbauend Untersuchungsmethoden und Kenndaten zu erarbeiten, die für eine einfache, kostengünstige und zuverlässige Einschätzung der Ernährungs- und Schadstoffsituation geeignet sind
- Aufbau einer Datenbank und einer Probenbank aus dem BDF-Programm

Einbeziehung älterer Untersuchungen

- Wichtige Hinweise auf evtl. Veränderungen, seit den fünfziger Jahren, sind von den Wiederholungsbeprobungen auf damals durch HARTMANN und JAHN angelegten Flächen, mit Untersuchungen zu Vegetation und bodenchemischen Parametern zu erwarten (HARTMANN U. JAHN, 1968)

Die ursprünglichen Erwartungen bei der Zielsetzung müssen aus heutiger Sicht kritisch gesehen werden. Das Verhältnis von Aufwand und Ergebnis wurde zu optimistisch veranschlagt. Vor allem der Versuch, ältere Untersuchungen in das Programm miteinzubeziehen, führte zu sehr ernüchternden Ergebnissen (DALHÄUSER U. SCHUBERT, 1994). Dies verdeutlicht andererseits die Notwendigkeit der BDF.

BDF-Programm der LWF: Flächenauswahlkriterien

Überörtliche Gesichtspunkte

- Von neuartigen Waldschäden stark betroffene Gebiete (Bayer. Waldschadensinventur 1985)
- Berücksichtigung der Waldflächenanteile eines Gebietes (i.d.R. Wuchsgebiet)
- Konzentration von Versuchs- und Beobachtungsflächen verschiedener Art (z.B. Waldschaden-Dauerbeobachtung, Düngeversuche, Immissionsuntersuchungen, Naturwaldreservate)

Entsprechend der Zielsetzung, die von neuartigen Waldschäden besonders betroffenen Gebiete zu erfassen, wurden überwiegend nadelholzreiche Bestände ausgewählt.

*) Bayer. Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft, Am Hochanger 11, D-85354 Freising

Standörtliche Gesichtspunkte

- Repräsentation weit verbreiteter Standortseinheiten
- Abdecken der gesamten Standortsamplitude
- Standörtliche Einheitlichkeit (pro Fläche nur eine Standortseinheit)
- Keine Bodenstörung
- Genügend Abstand zu öffentlichen Verkehrslinien
- Keine Rückegassen bzw. -wege auf der Fläche
- Keine meliorierten und gedüngten Flächen

Waldbauliche Gesichtspunkte

- Standortgerechte, i.d.R. naturnahe Waldbestände (Lebenserwartung mindestens 30 Jahre)
- Keine Jungbestände und Dickungen (Mindestalter 60 Jahre)
- Möglichst voll bestockte Bestände (B° 0,9 - 1,0) mit günstiger Höhen-Durchmesserentwicklung
- Keine Bestände mit starken biotischen und abiotischen Schäden

Abstriche beim Katalog der Flächenauswahlkriterien waren in der Praxis nicht zu vermeiden.

BDF-Programm der LWF: **Anlage, Aufnahmen, Beprobung, Analytik**

Anlage der BDF

- Dokumentierte Einmessung und Vermarkung der 50 m x 50 m Flächen
- Anlage und Beschreibung eines standortsrepräsentativen Bodenprofils im Randbereich der Flächen
- Auswahl und Markierung der Bäume für die Blatt-/Nadelprobenahme im Flächenrandbereich

Aufnahmen auf den BDF

- Durchführung von ertragskundlichen Aufnahmen und Schadstufenbonituren an den Bäumen im Kernbereich der Flächen (30 m x 30 m)
- Vegetationskundliche Aufnahmen auf den Kernflächen nach BRAUN-BLANQUET und Baumflechten Aufnahmen

Probenahmen auf den BDF

- Bodenprobenahme sowohl am Profil (horizontweise, volumenbezogen; an drei Profilwänden), als auch auf der Kernfläche (horizontweise, volumenbezogen, bis 30 cm Mineralbodentiefe, neun Flächenpunkte)
- Entnahme von Blattproben aus der Lichtkrone und Nadelproben vom 7. Quirl 1. bis 4. Nadeljahrgang durch Baumsteiger an jeweils vier Bäumen der vertretenen Hauptbaumarten

Probenanalytik

- Haupt- und Spurenelemente bei Blatt-/Nadelproben (Salpetersäuredruck-NaBaufschluß)
- Haupt- und Spurenelemente bei Bodenproben (C/N-Analysator, Königswasseraufschluß)
- pH-Werte der Bodenproben (H_2O , 1 m KCl, 0,01 m $CaCl_2$)
- Austauschbare Kationen der Bodenproben (0,5 n NH_4Cl -Extrakt, Wassereextrakt)
- Extrahierbarer P in Bodenproben (1 % Zitronensäureextrakt)
- $CaCO_3$ - Gehalt in Bodenproben (nach SCHEIBLER)
- Aktivitätsmessung der Radionukleide Cs_{137} und Cs_{134} in Bodenproben
- Trockenraumdichte der Bodenproben
- Korngrößenanteil der Bodenproben (Pipettmethode nach KÖHN)

Die rasante Entwicklung im Laboranalytikbereich erfordert eine ständige Auseinandersetzung mit Methoden, Nachweisgrenzen und Analyseaufwand.

BDF-Programm der LWF: **Auswertungen**

Datenbasis

- Rund 1100 Bodenproben je 55 Meßwerte (~60.000 Grunddaten) aus der Basisbeprobung (geplanter Probenahmeturnus 15 Jahre)
- Rund 1000 Blatt-/Nadelproben je 25 Meßwerte (~25.000 Grunddaten) aus bislang drei Probenahmeterminen (dreijähriger Turnus)
- Rund 4000 Bäume mit je 6 Aufnahme-Parametern der Schadstufenbonitur (~200.000 Grunddaten) aus bislang neun Aufnahmen (einjähriger Turnus)
- Rund 4000 Bäume mit je 3 Aufnahme-Parametern der ertragskundlichen Messungen (~35.000 Grunddaten) aus bislang drei Aufnahmen (dreijähriger Turnus)

Datenhaltung

- Die monatlich aktualisierten und fortgeschriebenen Grunddaten in Arbeitsdateien (ASCII-Format) auf lokalem PC und Disketten
- Geprüfte und verrechnete Daten in der LWF-Datenbank (INFORMIX)

Datenverarbeitung

- Verarbeitung der Grunddaten, Analyse und Auswertungen mit Tabellen-, Graphik- und Statistikprogrammen des SAS-Systems (SAS Institute Inc.) auf lokalem PC
- Weiterführende Auswertungen (z.B. Zusammenführung mit anderen Bodendaten der LWF) mit ACCESS (Microsoft Corp.) und ArcView Gis (Esri Inc.)

Datenverfügbarkeit

- Innerhalb der LWF wird in vielfältigerweise auf Daten der BDF zurückgegriffen (BDF-Veröffentlichungen, andere LWF Untersuchungen, Seminare, Fortbildungen, Exkursionen usw.)
- Behördenübergreifende Zusammenarbeit innerhalb Bayerns (LBP, GLA), (BAYER. STAATSMINISTERIEN. F. LANDESENTWICKLUNG U. UMWELTFRAGEN U. F. ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT U. FORSTEN, 1990)
- Gemeinschaftliche Untersuchungen mit UNIVERSITÄTEN

Die rasante Entwicklung im EDV-Sektor erfordert eine permanente Auseinandersetzung mit Hard- und Software, um nicht auf einem Abstellgleis zu landen.

BDF-Programm der LWF: **Erfahrungen**

Leistungsmerkmale des BDF-Programms in der bisherigen Konzeption

- Das Ergebnis der Ersterhebung und Basisbeprobung ist ein umfangreicher Datensatz über Waldböden und die aufstockenden Waldbestände in Bayern.
- Die Erfahrungen, die Daten und Ergebnisse der Auswertungen werden sowohl von einer Reihe weiterer LWF-Projekte, als auch für zahlreiche Routinearbeiten an der LWF genutzt.
- Die BDF sind Kristallisations- und Anknüpfungspunkte für Untersuchungen, die über das Standard-Wald-BDF-Programm hinaus gehen.
- Die BDF werden häufig im Rahmen von Exkursionen und Fortbildungsveranstaltungen aufgesucht.
- Die BDF sind ideale Referenz- und Weiserflächen im Rahmen des Bodenschutzes.

- Die im BDF-Programm im Vordergrund stehende Flächenbeprobung wird bei den Folgebeprobungen sicher nachweisbare Veränderungen bei Bodenparametern liefern. Die Schwierigkeiten werden aber in der Zuordnung für die verantwortlichen Ursachen liegen (**Frage nach dem Turnus der Wiederholungsbeprobung**).

- Das BDF-Programm wird wenig an Erkenntnissen zu Stoffflüssen beitragen können.
- Die Wald-BDF werden Bayern als Fläche nicht ausreichend abdecken können.

Folgerungen für LWF Programm: **Bodenschutz**

Der Rahmen der LWF-Aktivitäten zum vorsorgenden Bodenschutz umfaßt sechs miteinander verknüpfte Aufgabenbereiche (TOLLKÜHN ET. AL., 1995):

- Standortskartierung, Hanglabilitätskartierung
- Düngeversuche, Melioration
- Untersuchungen zu Befahrungsschäden
- Waldbodeninventur
- Waldboden-Dauerbeobachtungsflächen
- Waldklimastationen

Das flexible dreistufige Boden-Monitoringkonzept der LWF:

Waldbodeninventur (WBI)

- Eine bislang einmal an 424 Probenbeständen durchgeführte Landeserhebung im 8 x 8 km-Raster innerhalb des 4 x 4 km-Raster der Bayer. Waldzustandserhebung
- Aufnahmen/Untersuchungen: Waldzustandsansprache, Nadel-/Blattproben, Humusproben, Bodenproben (bis 30 cm), Standortskartierung, Radioaktivität (GULDER U. KÖLBEL, 1993)

Waldboden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF)

- Bislang 56 Flächen, verteilt über ganz Bayern, auf denen in unterschiedlichen Abfolgen die oben genannten Parameter wiederholt aufgenommen, bzw. untersucht werden
- Aufnahmen/Untersuchungen (Basiserhebungen siehe WBI), zusätzlich: Waldwachstum, Flechtenkartierung, Vegetationskartierung, Bodenzoologie, Bodenproben (bis 1m), Korngrößenverteilung, Tonmineralbestand (DALHÄUSER U. SCHUBERT, 1989; SCHUBERT ET. AL., 1995)

Waldklimastationen (WKS)

- Ab 1998 22 Flächen in Bayern, auf denen in unterschiedlichen Abfolgen und unterschiedlicher zeitlicher Auflösung eine Vielzahl an Parametern erhoben werden
- Aufnahmen und Untersuchungen (Basiserhebungen siehe WBI und BDF), zusätzlich: Meteorologie, Kronendurchlaß/ Stammabfluß (qualitativ und quantitativ), Phänologie, Stoffeinträge, Streufall (Menge und Inhaltsstoffe) Bodenfeuchte, Bodentemperatur, Humus-/Bodensickerwasser (BAYER. LANDESANSTALT F. WALD U. FORSTWIRTSCHAFT, 1994-1997)

Zunehmende Untersuchungsintensität bei abnehmender Flächenrepräsentanz

Literatur

- BAYER. STAATSMINISTERIEN FÜR LANDESENTWICKLUNG UND UMWELTFRAGEN UND FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN (1990): Bodendauerbeobachtungsflächen in Bayern, Standortauswahl, Einrichtung, Probenahme, Analytik. 44 S.
- BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR WALD UND FORSTWIRTSCHAFT (1994-1997): Bayerische Waldklimastationen Jahrbücher, Text- und Tabellenbände.
- DALHÄUSER, H. UND A. SCHUBERT (1989): Waldboden-Dauerbeobachtungsflächen. Ein Beitrag zum vorsorgenden Bodenschutz; AFZ 40/41, S. 1069-1072.
- DALHÄUSER, H. UND A. SCHUBERT (1991): Bieten bodenchemische Befunde aus den 50er Jahren die Möglichkeit, aktuelle Versauerung forstlich genutzter Standorte Bayerns nachzuweisen? Forst und Holz 21, 46. Jahrgang, S. 594-597.
- GULDER, H.-J. UND M. KÖLBEL (1993): Waldbodeninventur in Bayern, Forst. Forschungsberichte München Nr. 132, 243 S.
- HARTMANN, F.-K. UND G. JAHN (1967): Waldgesellschaften des mitteleuropäischen Gebirgsraumes nördlich der Alpen. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- SCHUBERT, A., R. BUTZ-BRAUN, K. SCHÖPKE, K.-H. MELZERT (1995): Waldboden-Dauerbeobachtungsflächen in Bayern. Standarduntersuchungen, Tonmineralische Untersuchungen, Aufnahme von Humusform, Aufnahme der Bodenfauna (Regenwürmer, Collembolen). Ein forstlicher Beitrag zum vorsorgenden Bodenschutz, dargestellt am Beispiel der zwei Dauerbeobachtungsflächen im Forstamt Kelheim. Berichte aus der Bayer. Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft, Nr. 4, 80 S..
- TOLLKÜHN, T., H.-J. GULDER, H. REITER, O. SCHMIDT, A. SCHUBERT, A. ZOLLNER (1995): Bodenschutz im Wald - Ein forstlicher Beitrag zur Umweltvorsorge -. Bayer. Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF), 35 S..

Bodendauerbeobachtung auf Standorten mit einer besonderen Belastungsspezifik in Thüringen

von

SCHEIBERT, Ch., STEINERT, P.

1. Hintergrund des Projektes

Eine wesentliche Aufgabe der Bodendauerbeobachtung ist es u.a., durch ein intensives Monitoring wichtiger bodenbezogener Parameter das Auftreten schädlicher Bodenveränderungen frühzeitig erkennen zu können.

Da insbesondere in den neuen Bundesländern zum Teil großflächig die angesprochenen schädlichen Bodenveränderungen eingetreten sind, ist hier von großem Interesse, inwiefern sich diese Bodenveränderungen unter normalen Nutzungsbedingungen nach Wegfall der meisten Emissionsquellen entwickeln.

Aus diesem Grund hat die Thüringer Landesanstalt für Umwelt 1995 ein Programm begonnen, welches durch die Einrichtung von mehreren BDF in Gebieten mit festgestellten schädlichen Bodenveränderungen zu diesen Fragen Auskunft geben soll.

Das Projekt wurde öffentlich ausgeschrieben, seit 1996 wird dieses gemeinsam von der TLU Jena mit der Bietergemeinschaft JENA - GEOS Ingenieurbüro GmbH und der AUA GmbH Jena bearbeitet.

2. Spezifische großflächige Bodenbelastungen in Thüringen

Die folgende Übersicht benennt ausgewählte großflächige Bodenbelastungen in Thüringen:

Ausgewählte Bodenbelastungen	Bedingt durch:	U.a. betroffene Gebiete
Radionuklide (RN)	geologisch bedingte Industrie	v.a. Gebiete in Ostthüringen und Sachsen
Salze		Nordthüringer Kalirevier, Werrarevier
N _{min}	PunktueLLer Emittent	Gebiet um SMZK Knau
Cadmium		Grumbachau zw. Bad Liebenstein und Werraau
PCDD/F	Flächenhafter Eintrag	Aue der Weißen Elster ndl. von Gera
PAK		Bereiche im Nordteil des Landkreises Altenburg

Diese ausgewählten großflächigen Bodenbelastungen können wie folgt umrissen werden:

1. Cadmium

Ursache: Leuchtstoffproduktion für Lampen / Bildröhren
Wirksubstanz: Cadmiumstäube
Eintragspfad: Luft > Boden und Oberflächenwasser > Boden
Belastungszentrum: Stadtgebiet, Grumbachau, z.T. Werraue

2. Radionuklide

Ursache: Uranerzaufbereitung / Anreicherung
Wirksubstanz: Zerfallsprodukte des Urans - Nuklide der U238 Zerfallsreihe
Eintragspfad: Luft > Boden, i.w. trockene Deposition
Belastungszentrum: lokal Bereiche in Ostthüringen und Sachsen

3. Nmin

Ursache: einstreulose Massentierhaltung (Schwein)
Wirksubstanz: Nmin/org aus Gülleverregnung
Eintragspfad: Direkteintrag aus Gülle in Boden
Belastungszentrum: Grünlandflächen um Knau

4. Dioxine

Ursache: diffuser, z.T. punktueller Eintrag aus Industrie
Wirksubstanz: PCDD/PCDF
Eintragspfad: Luft > Boden (trockene und nasse Deposition)
Belastungszentrum: Weißelsteraue ndl. Gera

5. PAKs

Ursache: diffuser, z.T. punktueller Eintrag aus Industrie
Wirksubstanz: Summe PAK lt. EPA
Eintragspfad: Luft > Boden (trockene Deposition)
Belastungszentrum: Nordteil des Landkreises Altenburg

6. Kali

Ursache: Verpressung der Endlaugen im Plattendolomit
Wirksubstanz: Kalisalze der Restlaugen bzw. trockene Deposition
Eintragspfad: durch aufsteigendes GW oder durch trockene Deposition
Belastungszentrum: Werraue bei Dorndorf / Vacha, z.T. Nordthüringer Kalirevier

3. Zur Festlegung der Standorte für Sonder - BDF

Bei der Festlegung der Standorte für Sonder - BDF waren folgende 3 wesentlichen Kriteriengruppen zu berücksichtigen:

- ① Allg. Anforderungen an BDF - Standort ② Schadstoff-/Belastungsrepräsentanz
gemäß SAG - Papier



Standort der BDF



- ③ Verfügbarkeit

Bei der Standortsuche war nach folgendem Modus vorzugehen:

- ① Auswahl des Belastungsgebietes
- ② Auswahl mehrerer pot. Standorte auf TK 25 - Optionalfächen
- ③ Feststellung der Belastung (aus Altdaten oder durch Testanalyse)
- ④ Überprüfung der Flächen im Gelände
- ⑤ Prüfung der Eignung / Verfügbarkeit
- ⑥ Auswahl Standort
- ⑦ Einrichtung der BDF
- ⑧ ggf. Festlegung von Referenzpunkten (RP)

In der folgenden Übersicht werden die Standorte für die 6 Sonder - BDF näher gekennzeichnet:

Nutzungsart:	alle 6 Standorte Grünland - Wiese / Mähweide / Weide	
Bodenregion:	2 x paläozoische Grundgebirge / Schiefergebirge 4 x Talauen	
Bodenformen:	<i>Cadmium - BDF:</i>	Vega - Gley aus Fluvilehm (Auenlehm)
	<i>Nmin - BDF:</i>	Braunerde - Parabraunerde aus Kryoschluff aus Lößlehm über grusführendem Kryoschluff aus Tonstein
	<i>RN - BDF:</i>	Pseudogley aus grusführendem Kryoschluff aus Tonschiefer über Verwitterungsschutt-Ton aus Tonschiefer
	<i>Dioxin - BDF:</i>	Norm - Vega aus Fluvilehm (Auenlehm)
	<i>PAK - BDF:</i>	Vega - Gley aus Fluvilehm (Auenlehm)
	<i>Kalisalz - BDF:</i>	Vega - Gley aus Fluvilehm (Auenlehm)
Standort der BDF:	<i>Cadmium - BDF:</i>	Grumbachau sdl. von Bad Liebenstein
	<i>Nmin - BDF:</i>	Seelingstädt sdl. Ronnebürg
	<i>RN - BDF:</i>	sdl. Knau im Plothener Teichgebiet
	<i>Dioxin - BDF:</i>	Aue der Weißen Elster ndl. Gera
	<i>PAK - BDF:</i>	westlich von Treben, Gerstenbachau
	<i>Kalisalz - BDF:</i>	Aue der Werra zw. Dorndorf und Vacha

4. Durchgeführte Untersuchungen

Das Untersuchungsprogramm setzt sich aus zwei Komplexen zusammen, zum einen aus dem:

- ① Standarduntersuchungsprogramm mit Bodenchemie, -physik und -biologie und aus dem
- ② Untersuchungsprogramm der BDF - spezifischen Sonderparameter

Die Probenahme erfolgt dabei horizontorientiert aus dem BDF - Leitprofil und aus der ca. 1.000 m² großen Kernfläche. Weitere Untersuchungen bezüglich der Sonderparameter erfolgen aus Gründen des Schutzes der Kernfläche in der Rahmen- oder in der Randfläche.

Die Einbeziehung bodenphysikalischer (Wasserdurchlässigkeit, Gesamtporenvolumen, Porengrößenverteilung) und bodenbiologischer (bodenmikrobiologische Gesamtaktivität, Enzymaktivität, Lumbricidenbesatz) erlauben eine umfangreiche Standortkennzeichnung im Rahmen der Charakterisierung und Bewertung der Belastungssituation.

5. Untersuchungsergebnisse

Bisher liegen erste Ergebnisse der Grundaufnahme bzw. der ersten Folgeuntersuchungen vor. Eine Bewertung und Interpretation der bislang ermittelten Daten ist für 1999 in Form einer Zwischenauswertung vorgehen.

Beispiele für flächenbezogene Auswertung von Daten der Boden-Dauerbeobachtungsflächen

von

EMMERICH, K.-H., LÜGGER, K.

Einleitung

Daten der Boden-Dauerbeobachtung werden von Böden unterschiedlicher Nutzung gewonnen. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse ist nicht ohne weiteres möglich, da die Oberböden unter Wald, Grünland und Acker unterschiedliche Belastungsprofile zeigen. Die zur Zeit beste Methode zum nutzungsunabhängigen Vergleich von Böden ist die Berechnung von Gesamtvorräten pro Fläche. Flächenmischproben auf hessischen Boden-Dauerbeobachtungsflächen werden generell bis mindestens 30 cm Tiefe genommen. Für den hessenweiten Vergleich bietet sich daher als Bezugsgröße der Gesamtgehalt in 30 cm Bodenprofil pro Hektar an. Am Beispiel der Dioxine und Furane sowie Benz(a)-pyren wird diese Möglichkeit des überregionalen Vergleiches der Daten dargestellt.

Wegen der naturgemäßen geringen Dichte des Netzes von Boden-Dauerbeobachtungsflächen besitzen die erhobenen Daten zunächst einmal keinen Flächenbezug. Für die Auswertung von Bodendaten auf regionaler Ebene ist ein Flächenbezug jedoch notwendig. Anhand der Bodenkarte 1:25.000 Blatt 4523 Münden wird gezeigt, wie aus der Boden-Dauerbeobachtung gewonnene Daten verdichtet und in flächenhafte Informationen umgewandelt werden. Die Bewertung der Austauschkapazität und der Kalziumgesamtvorräte wird beispielhaft dargestellt.

Berechnungsgrundlagen

Für den überregionalen Vergleich der Standorte wurden die Labordaten nach folgender Formel umgerechnet:

Formel zur Berechnung der Gesamtvorräte pro Fläche in [kg/ha] für die einzelnen Bodenhorizonte bis 30 cm Profiltiefe

$$\sum_{i=1}^n (a_i \text{ [mg/kg TS]} \cdot m_i \text{ [dm]} \cdot \rho_{\text{bi}} \text{ [kg/dm}^3\text{]} \cdot \text{Steingehalt}_i \text{ [Vol. \%]})$$

$$\sum_{i=1}^n m_i = 30 \text{ cm}$$

a	=	Elementgehalt
TS	=	Trockensubstanz
m	=	Horizontmächtigkeit
ρ_{bi}	=	Rohdichte
n	=	Anzahl der Horizonte

Hessenweiter Vergleich der organischen Schadstoffbelastung

In Abb. 1 sind die Benz(a)-pyren- [g/ha] und Dioxin/Furan-Gehalte (PCDD/F) [mg/ha] in 30 cm Bodenprofil von insgesamt 44 Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) geordnet nach Nutzung und Gebietstyp dargestellt. Besonders hervorstechend ist der in der Rheinaue gelegene Grünland-Standort Biebesheim (Gebietstyp I), der bei den PCDD/F mit 19217 [(mg/ha)/30 cm] Mineralboden sogar die Graphik sprengt. Bei der am zweithöchsten belasteten BDF Weimar I (Gebietstyp II), die immerhin einen um ungefähr den Faktor 8 niedrigeren PCDD/F-Gehalt aufweist, handelt es sich ebenfalls um einen Grünlandstandort in der Aue (Ahne-Aue). Weiterhin leicht erhöhte Werte besitzen die beiden Waldstandorte Rudingshain I + II, die dem Gebietstyp gering besiedelte, peripher gelegene Regionen zuzuordnen sind.

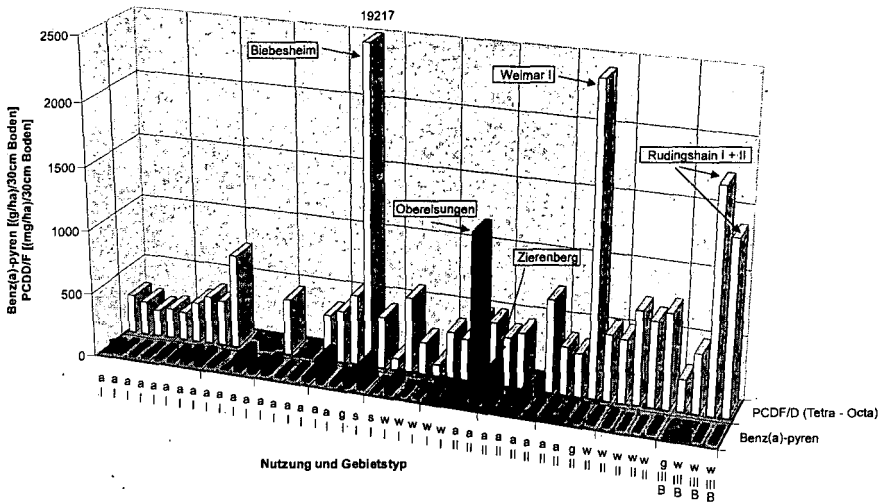


Abbildung 1: Hessenweiter Vergleich der Benz(a)-pyren- und der PCDD/F-Gehalte in 30 cm Bodenprofil geordnet nach Nutzung (a = Acker, g = Grünland, s = Sonderkulturen, Weinbau, w = Wald) und Gebietstyp (I = Regionen mit großen Verdichtungsräumen, II = Regionen mit Verdichtungsansätzen, III = ländlich geprägte Regionen, B = gering besiedelte, peripher gelegene Regionen)

Bei Benz(a)-pyren sticht der Ackerstandort Oberelsungen hervor, der mit über 1000 [(g/ha)/30cm Boden] am höchsten belastet ist. Auch auf der benachbarten BDF Zierenberg, die wie Oberelsungen dem Gebietstyp II zuzurechnen ist, wurden leicht erhöhte Benz(a)-pyren-Gehalte gemessen.

In Tab. 1 werden die mittleren Gehalte einer größeren Auswahl organischer Schadstoffe nach Nutzung und Gebietstyp unterschieden dargestellt. Es wird deutlich, daß mit Ausnahme von Lindan und Dieldrin die Ackerstandorte in Regionen mit Verdichtungsansätzen (Gebietstyp II) höhere Belastungen aufweisen als in Regionen mit großen Verdichtungsräumen (Gebietstyp I). Die unterschiedliche Belastung der Ackerstandorte zeigt jedoch, daß hier bewirtschaftungsbedingte Belastungen den ubiquitären atmosphärischen Eintrag überlagern. Bei den Waldstandorten läßt sich hingegen in Bezug auf die Gebietstypen keine eindeutige Tendenz beobachten. Vergleicht man die Mittelwerte von Acker- und Waldstandorten unabhängig vom Gebietstyp miteinander, so fällt in erster Linie die deutlich höhere Belastung der Ackerstandorte mit HCB und Benz(a)-pyren auf.

Tabelle 1: Mittlere Gehalte ausgewählter organischer Schadstoffe nach Nutzung und Gebietstyp unterschieden (I = Regionen mit großen Verdichtungsräumen, II = Regionen mit Verdichtungsansätzen, III = ländlich geprägte Regionen, B = gering besiedelte, peripher gelegene Regionen)

	Dieldrin (g/kg in 30 cm Boden)	HCB (g/kg in 30 cm Boden)	Gamma-HCH (Lindan) (g/kg in 30 cm Boden)	DDT (g/kg in 30 cm Boden)	Summe der 6 PCB (g/kg in 30 cm Boden)	Benz(a)-pyren (g/kg in 30 cm Boden)	PCDD/F (Tetra-Octa) (mg/kg in 30 cm Boden)
Mittelwert	1,8	11,8	2,7	5,3	5,0	43,6	363,5
Acker I	1,8	15,8	1,8	10,4	9,0	220,0	703,8
Mittelwert Acker II	1,8	13,4	2,3	7,3	6,6	102,4	493,2
Mittelwert Wald I	6,2	3,0	2,1	14,2	10,1	44,9	321,6
Mittelwert Wald II	1,7	2,6	1,9	10,1	12,1	15,4	632,9
Mittelwert Wald III	1,3	1,5	1,5	15,2	12,1	16,4	955,7
Mittelwert Wald B	2,7	2,4	1,9	13,0	11,4	26,3	613,9

Flächenhafte Berechnung von Ergebnissen der Boden-Dauerbeobachtung der BK 25 Münden

Zunächst wurden drei Standorte ausgewählt, die als Boden-Dauerbeobachtungsflächen repräsentativ für den Reinhardswald dienen sollten. Das erste Kriterium für die Auswahl der beprobten Standorte war ihre Repräsentanz innerhalb der Bodenlandschaft. Dabei wurden naturräumliche Kriterien herangezogen: 1. Hochfläche mit stark staunassen Böden (Stagnogley), 2. asymmetrischer Talschnitt mit 2a. stark lößbeeinflusstem ostexponierten Hang (Parabraunerde) und 2b. lößarmem westexponierten Hang (Braunerde). Die aus der Dauerbeobachtung gewonnenen Daten wurden dann durch die Anlage von Profilgruben und Durchführung von Bohrungen an zusätzlichen Standorten verdichtet. Neben dem bereits genannten Kriterium der Repräsentanz innerhalb der Bodenlandschaft war hier das zweite Auswahlkriterium die flächenhafte Repräsentanz in den Bodeneinheiten der BK 1:25.000. Bodeneinheiten mit einem Flächenanteil >3% wurden auf jedenfall berücksichtigt, aber auch Besonderheiten wie Vermoorung oder Bewuchs wurden mit einbezogen. Drittes Kriterium war die Flächenrepräsentanz in den Bodengesellschaften der BK 1:50.000. Damit die Varianz innerhalb der Bodengesellschaften erfaßt wurde, wurden hierbei die wichtigsten Bodengesellschaften entsprechend ihrem Flächenanteil der Originalkartierung in Maßstab 1:25.000 mehrfach erfaßt.

Auf Grundlage der Daten der so analysierten Standorte konnten aus der Bodenkarte verschiedene Auswertungskarten erzeugt werden. Als Beispiele sollen hier die Austauschkapazität und der Kalziumgesamtgehalt gezeigt werden.

Austauschkapazität

Die Austauschkapazität ist die Summe der Ionenäquivalente der leicht austauschbaren und somit pflanzenverfügbaren Kationen (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Al³⁺, H⁺, Mn²⁺, Fe²⁺). Bei der Einstufung der Austauschkapazität der Böden wurden nur die humusfreien Mineralbodenhorizonte berücksichtigt, da diese das langfristige natürliche Potential der Böden darstellen. In den humosen Oberböden und den Humusaufgaben sind die Werte in Abhängigkeit vom Bewuchs und der Bewirtschaftungsintensität beeinflußt. Die Einstufung der Austauschkapazität (siehe Tab. 2) erfolgte nach der Klassifikation für den Waldbodenzustand in Hessen (HOCKE 1995). Die abgeleitete Karte wird in Abb. 2 dargestellt.

Tabella 2: Bewertung der Austauschkapazität

mmol(eg)/ 1000g	< 10	11 - 30	31 - 60	61 - 120	121 - 240	241 - 480	> 481
Stufe	1	2	3	4	5	6	7
Bewertung	sehr gering	gering	gering/ mittel	mittel	mittel/ hoch	hoch	sehr hoch

Kalzium- und Magnesiumvorräte

Neben der Summe der austauschbaren Kationen ist der relative Anteil der basisch wirkenden Kationen und hier hauptsächlich Kalzium und Magnesium ökologisch interessant, da diese der natürlichen und anthropogen verstärkten Versauerung der Böden entgegenwirken. Die Einstufung der Kalziumgesamtgehalte (siehe Tab. 3) erfolgte nach der Klassifikation für den Waldbodenzustand in Hessen (HOCKE 1995). Die abgeleitete Karte wird in Abb. 3 dargestellt.

Tabella 3: Bewertung der Kalziumgesamtgehalte in 1 m Mineralboden

Ca (kg/ha*1m)	< 200	200 - 400	401 - 800	801 - 2000	2001 - 4000	4001 - 8000	> 8000
Stufe	1	2	3	4	5	6	7
Bewertung	sehr gering	gering	gering/ mittel	mittel	mittel/ hoch	hoch	sehr hoch

Schriftenverzeichnis:

EMMERICH, K.-H. (1996): Dioxine und Furane in hessischen Böden. Erste Ergebnisse von Untersuchungen auf hessischen Boden-Dauerbeobachtungsflächen. - unveröffentl. Bericht des Hessisches Landesamt für Bodenforschung für das Hessische Ministerium des Inneren und für Landwirtschaft, Forsten und Naturschutz.

EMMERICH, K.-H. (1997): Organische Schadstoffe (CKW, PCB, PAK) in hessischen Böden. Erste Ergebnisse von Untersuchungen auf hessischen Boden-Dauerbeobachtungsflächen. - unveröffentl. Bericht des Hessisches Landesamt für Bodenforschung für das Hessische Ministerium des Inneren und für Landwirtschaft, Forsten und Naturschutz.

EMMERICH, K.-H. (1997): Erläuterungen zur Bodenkarte von Hessen 1:25000 Blatt Nr. 4523 Münden. - Hessisches Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden.

HOCKE, R. (1995): Waldbodenzustand in Hessen. - Wald in Hessen, Forschungsbericht 19: 146 S., Wiesbaden.

MOLDENHAUER, K.-M. (1996): Schwermetalle und organische Schadstoffe in Hochwassersedimenten und Böden hessischer Auen. - Geologisches Jahrbuch Hessen, 124/1996: 191-213, Wiesbaden.

Abbildung 2: Austauschkapazität

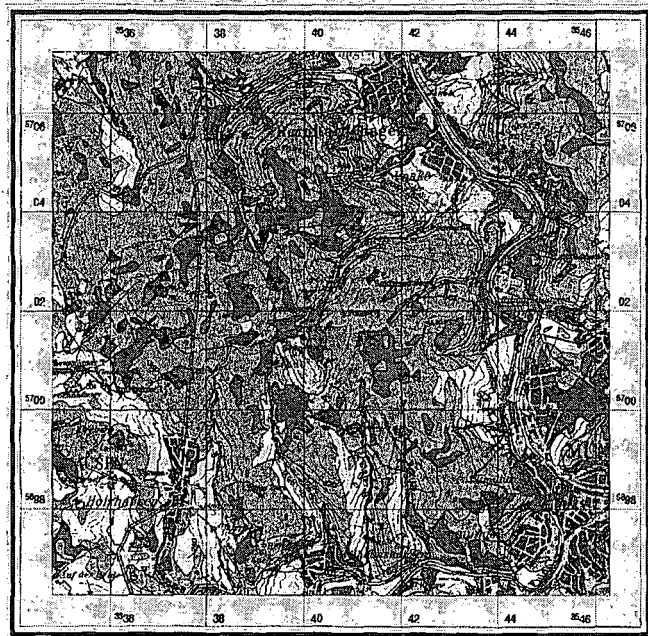
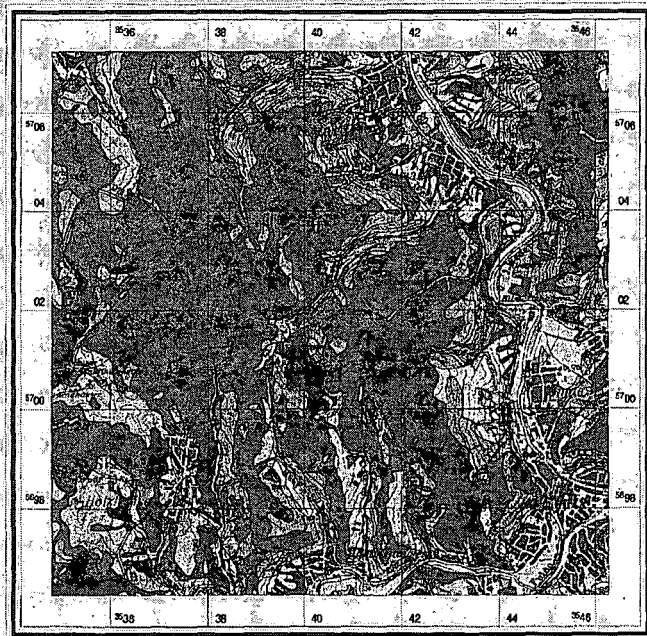


Abbildung 3: Kalziumgesamtgehalt



Eintrag und Austrag von Cadmium in Böden und die Ableitung einer „zuverlässigen Zusatzbelastung“ aus Sicht des Bodenschutzes

von

KEINE, A.

1 Einleitung

Durch die Untersuchung von Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) sollen die Auswirkungen natürlicher und anthropogen bedingter Prozesse auf die Bodeneigenschaften festgestellt werden. Hierzu zählen u.a. Stoffeinträge in Böden, die zu Anreicherungen und möglicherweise zu schädlichen Bodenveränderungen führen können. Aufgrund frühzeitiger Kenntnisse über Stoffanreicherungen können rechtzeitig Maßnahmen ergriffen werden, durch die mittel- bis langfristig die Stoffeinträge reduziert werden. Notwendig hierfür sind methodische Voraussetzungen, die es gestatten, die Veränderungen im Stoffhaushalt der Böden zu erfassen.

Im folgenden werden beispielhaft für die Berechnung von Stoffanreicherungen in Böden die Einträge und teilweise auch die Austräge verschiedener Schwermetalle vorgestellt. Nachfolgend werden die im Entwurf einer Bodenschutz- und Altlastenverordnung vorgesehenen „zulässigen Zusatzbelastungen“ vorgestellt. Anhand der Beispiele werden Beprobungsfrequenzen berechnet und Schlußfolgerungen aus den vorgestellten Daten abgeleitet.

2 Cadmиеinträge und -austräge in Böden

Die LABO hat auf Bitten der Umweltministerkonferenz (UMK) einen Bericht über die Einträge und Austräge von Cadmium in landwirtschaftlich genutzte Böden erstellt. Hierbei handelt es sich um die Auswertung von Literaturdaten, an der das UBA wesentlich beteiligt war. Für die Bilanzierung werden die relevanten Pfade berücksichtigt. Dies sind im einzelnen Cadmиеinträge über die Luft und über Düngemittel (Mineral- und Wirtschaftsdünger, Klärschlamm und Kompost) und Austräge über Erosion, Auswaschung und Ernte. Nach Auswertung weiterer Literaturdaten, insbesondere hinsichtlich der Austräge durch die Ernte, ergeben sich Gesamteinträge in Höhe von 108 t Cd/a und Gesamtausträge in Höhe von 35 t Cd/a (KIENE 1997). Für die gesamte landwirtschaftliche Nutzfläche Deutschlands (17,2 Mio. ha) ergibt sich daher ein Bilanzplus von 73 t Cd/a.

Die in der Cadmiumbilanz ermittelten Durchschnittswerte lassen sich nicht ohne Weiteres auf einen regionalen Maßstab übertragen, da insbesondere die Einträge über Düngemittel, aber auch die Austräge von der jeweiligen Bewirtschaftungsform abhängen. Zudem handelt es sich bei den Austrägen meist nur um grobe Schätzungen, da flächendeckende Untersuchungen z.B. zum Stoffaustrag über Sickerwasser oder Erosion nicht vorliegen.

Aus fachlicher Sicht sind die Daten aber für eine überschlägige Abschätzung der Stoffanreicherung geeignet. Unter Annahme einer Lagerungsdichte von $1,3 \text{ t/m}^3$ ergibt sich aus der Cadmiumbilanz eine durchschnittliche Erhöhung des Cadmiumgehaltes im Boden unter Acker (Bearbeitungstiefe $0,3 \text{ m}$) von jährlich $1,1 \text{ } \mu\text{g/kg}$ und unter Grünland (relevante Bodenschicht $0,1 \text{ m}$) von $4,8 \text{ } \mu\text{g/kg}$.

3 Schwermetalleinträge in Böden über Düngemittelausbringung

Aufgrund der mit der Cadmiumbilanz aufgezeigten Anreicherung in den Böden hat die UMK der Agrarministerkonferenz vorgeschlagen, gemeinsam ein Instrumentarium zur einheitlichen Bewertung von Düngemitteln zu erarbeiten. Als erste Grundlage wurden im UBA die Einträge von Cadmium, Zink und Chrom für verschiedene Kulturen und Düngeszenarien anhand von Literaturdaten errechnet. Da relativ hohe Nährstoffbedarfe der Kulturen unterstellt wurden (d.h. relativ hoher Düngemittelbedarf), dürften die tatsächlichen Stoffeinträge und damit auch die jährliche Änderung der Stoffgehalte im Boden niedriger sein als nachfolgend aufgeführt. Unter bereits oben genannten Annahmen ergeben sich für Acker jährliche Änderungen der Gehalte an Cadmium von $0,6$ bis $2,4 \text{ } \mu\text{g/kg}$, an Zink von 20 bis $940 \text{ } \mu\text{g/kg}$ und an Chrom von $8,7$ bis $108 \text{ } \mu\text{g/kg}$. Deutlich wird die große Spannweite der Werte alleine für diesen Pfad, wobei zur Berechnung möglicher Stoffanreicherungen weitere Einträge sowie die Austräge zu berücksichtigen wären.

4 „Zulässige Zusatzbelastungen“ gemäß BodSchV (Entwurf)

Gemäß § 7 des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BGBL 1998, Teil 1, Nr. 16) besteht die Pflicht, Vorsorge gegen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen zu treffen. Nach Überschreitung der Vorsorgewerte sind nach der im Entwurf befindlichen Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV) weitere Schadstoffeinträge zu vermeiden oder zu vermindern - eine in der Verordnung festgelegte Zusatzbelastung ist zulässig. Eine detaillierte Darstellung der Vorsorgewerte und der zulässigen Zusatzbelastung findet sich in BACHMANN et al. (1997). Aus den zulässigen Zusatzbelastungen lassen sich unter oben getroffenen Annahmen die in Tabelle 1 aufgeführten jährlichen Erhöhungen der Schadstoffgehalte berechnen, wobei Austräge noch nicht berücksichtigt wurden.

Tab. 1: Auf Grundlage einer zulässigen Zusatzbelastung (E-BodSchV) berechnete jährliche Erhöhung der Stoffgehalte in Böden (Annahmen siehe Text, Angaben gerundet)

	jährliche Änderung unter Acker [µg/kg]	jährliche Änderung unter Grünland [µg/kg]
Blei	100	300
Cadmium	1,5	4,5
Chrom	80	230
Kupfer	90	280
Nickel	25	80
Quecksilber	0,4	1,2
Zink	300	900

Die aus der zulässigen Zusatzbelastung ermittelten jährlichen Erhöhungen der Gehalte im Boden liegen in Höhe der Werte aus der Cadmiumbilanz bzw. im mittleren Bereich der aus den Düngeszenarien berechneten Einträge von Cadmium, Zink und Chrom. Die Berechnung der im folgenden dargestellten Beprobungsfrequenzen von BDF bezieht sich daher nur auf Einträge in Höhe der zulässigen Zusatzbelastung gemäß E-BodSchV.

5 Ableitung von Beprobungsfrequenzen

Um aus den Daten von zwei aufeinander folgenden Untersuchungen sicher auf eine Erhöhung (oder Verminderung) der Stoffgehalte schließen zu können, sollten sich die Variationsbreiten der Untersuchungsergebnisse gerade nicht mehr überschneiden. Aus diesem Grund sind nicht nur die Boden-gehalte einer BDF zu erfassen, sondern auch deren Variabilität, wobei die Einflüsse der Probenahme und -aufarbeitung sowie der Analytik zu berücksichtigen sind.

Im Rahmen einer ersten Nachuntersuchung von BDF in der Schweiz hat das BUWAL (1993) mit der Formel

$$\Delta t = \frac{\left(2Q \cdot \frac{S}{100}\right)}{E \cdot \left(1 - \frac{S}{100}\right)} \quad t = \text{Zeit} \quad Q = \text{Stoffgehalt} \quad S = \text{Streuung} \quad E = \text{Eintragsrate}$$

Beprobungsfrequenzen berechnet, bei denen sich die Variationsbereiten gerade nicht mehr überschneiden.

Unter Anwendung der oben aufgeführten Formel und einer Streuung von ± 10 % ergeben sich bei Ausgangsgehalten in Höhe niedriger Hintergrundgehalte und Eintragsraten in Höhe der zulässigen Zusatzbelastung die in Tabelle 2 aufgeführten Beprobungsfrequenzen. Ausgangsgehalte in Höhe der Vorsorgewerte nach E-BodSchV würden bei gleichen Einträgen zu meist deutlich höheren Beprobungsfrequenzen führen, die bei Tonböden unter Acker deutlich über 200 Jahre liegen können.

Tab. 2: Berechnete Beprobungsfrequenzen für Einträge in Höhe einer zulässigen Zusatzbelastung nach E-BodSchV (Annahmen siehe Text)

	Ausgangsgehalt [mg/kg]	jährliche Zunahme [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		Beprobungsfrequenz [Jahre]	
		Acker	Grünland	Acker	Grünland
Pb	30	100	300	67	22
Cd	0,3	1,5	4,5	44	15
Cu	10	90	280	25	10
Ni	3	25	80	27	8
Hg	0,1	0,4	1,2	56	19
Zn	40	300	900	30	10

6 Schlußfolgerungen

Unter Annahme der vorgestellten Daten liegen die Beprobungsfrequenzen, bei denen sich die Variationsbreiten gerade nicht mehr überschneiden oberhalb von 10 Jahren. Hieraus ergeben sich u.a. folgende Schlußfolgerungen:

- Beprobungsfrequenzen sollten nicht unterhalb von 5 Jahren liegen, da die BDF durch zu häufige Beprobungen nach relativ kurzer Zeit „zerstört“ wird (vor allem Grünland und Wald).
- Für jede BDF sollten, neben der genauen Nutzung, für die verschiedenen Untersuchungsparameter die Ausgangsgehalte und deren Variationsbreite sowie die Einträge und Austräge bekannt sein. Diese Daten sind notwendig zur Berechnung einer theoretischen Beprobungsfrequenz und zur weiteren Interpretation der Untersuchungsergebnisse.
- Neben der periodischen Untersuchung der Bodengesamtgehalte sollten die jährlichen Stoffeinträge und -austräge einer BDF bilanziert werden. Hierdurch wäre ein Abgleich der bisher meist unabhängig voneinander angewandten Methoden möglich. Durch die Verknüpfung der Daten aus beiden Untersuchungen lassen sich die Ergebnisse zum einen besser auf die Fläche übertragen und zum anderen können sich aus den Ergebnissen der Bilanzierung insbesondere bei heterogenen Böden oder theoretisch langen Beprobungsfrequenzen Hinweise auf mögliche Stoffanreicherungen ergeben. Dadurch könnten Maßnahmen zur Reduzierung der Stoffeinträge eingeleitet werden, bevor es zu schädlichen Bodenveränderungen oder deren Besorgnis kommen kann.

7 Literatur

- BACHMANN, G.; BANNICK, C.-G.; GIESE, E.; GLANTE, F.; KIENE, A., KONIETZKA, R.; RÜCK, F.; SCHMIDT, S.; TERYTZE, K. und von BORRIES, D. (1997): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes. In: ROSENKRANZ, BACHMANN, EINSELE & HARRESS (Hrsg.): Handbuch Bodenschutz, Kenn-Nr. 3500, Erich Schmidt Verlag.
- BUWAL (1993): Nationales Bodenbeobachtungsnetz. Meßresultate 1985 - 1991. Schriftenreihe Umwelt Nr. 200, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL)
- KIENE, A. (1997): Methodische Fragen der Bilanzierung von Ein- und Austrägen in Böden am Beispiel Cadmium. Vortrag auf dem Internationalen Workshop „Pflanzenbelastung auf kontaminierten Standorten“, 1./2.12. 1997, Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg (schriftliche Fassung in Vorbereitung).

Anschrift des Verfassers: Andreas Kiene, Umweltbundesamt, FG II 3.1, Bismarckpaltz 1, 14193 Berlin

Boden-Dauerbeobachtung in Sachsen-Anhalt

von

WELLER, M.

Dieser Beitrag soll einen kurzen Abriss der Boden-Dauerbeobachtung in Sachsen-Anhalt geben:

- Ziele der Boden-Dauerbeobachtung in Sachsen-Anhalt
- Auswahl von Standorten für die Boden-Dauerbeobachtung
- Beteiligte Institutionen
- Aufgabenverteilung beim Boden-Dauerbeobachtungs-Programm
- Vereinbarungen mit den Flächenbesitzern
- Problemfeld BDF-Einrichtung mit Auftragsvergabe an Dritte
- Problemfeld Datenhaltung und Datenschutz

Ziele der Boden-Dauerbeobachtung in Sachsen-Anhalt

Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) werden in Sachsen-Anhalt mit zweierlei Zielstellung eingerichtet:

„Normale“ Boden-Dauerbeobachtungsflächen, d. h. solche, die nach Repräsentanzgesichtspunkten auf „gewachsenen“ Böden eingerichtet werden, sollen als Teil des Bodenbeobachtungssystems des Landes kurz- bis langfristige Bodenveränderungen feststellbar machen, die Hinweise auf einsetzende schädliche oder bedenkliche Entwicklungen in den (bzw. Einwirkungen auf die) Böden des Landes liefern und zur eingehenderen Untersuchung bestimmter, betroffener Räume oder Phänomene Anlaß geben können.

Daneben wird auch eine Reihe von BDF auf bekanntermaßen belasteten Standorten angelegt, bei denen die Veränderungstendenz in erster Linie im Hinblick auf diesen speziellen belasteten Standort betrachtet wird und Schlüsse auf andere Standorte zurücktreten. Dies sind sog. Sonderstandorte.

Weitere Sonderstandorte sind BDF in Landschaftsteilen mit Schutzstatus (Naturschutzgebiet, Biosphärenreservat, Nationalpark).

Eine dritte Form der Sonderstandorte stellen die BDF auf Kippböden dar, bei denen der Betrachtungsschwerpunkt auf der Bodenentwicklung liegt. Diese Standorte repräsentieren mit 18.610 ha immerhin 0,9 % der Landesfläche.

* Geologisches Landesamt Sachsen-Anhalt, Referat 23 (Bodenschutz)
Köthener Str. 34, 06118 Halle (Saale)

Auswahl von Standorten für die Boden-Dauerbeobachtung

Damit Schlüsse von den BDF auf andere Standorte möglich werden, sind die BDF (ausgenommen Sonderstandorte) nach Repräsentanz Gesichtspunkten ausgewählt. Maßgeblich sind Landschafts-, Boden- und Nutzungsrepräsentanz. Gleichzeitig werden die Jahresscheiben bei Neueinrichtungen so gestaltet, daß stets eine gleichmäßige Belegung des „Ziel-BDF-Netzes“ stattfindet und dieses Jahr für Jahr verdichtet wird. Dabei wird auch die Verteilung der Nutzungen dem Anteil an der Landesfläche entsprechend berücksichtigt.

Vorgesehen sind 63 BDF, von denen z. Zt. 36 eingerichtet sind. Grundlage für die Belegung der Naturräume mit BDF bildet die Studie „Aufbau eines Bodenbeobachtungssystems in Sachsen-Anhalt“, die von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Autoren: Altermann/Schrödter/Šteinger/Trefflich) im Auftrag des Umweltministeriums Sachsen-Anhalt 1993 erstellt wurde. Fachliche Grundlage bei der Einrichtung der BDF ist das bekannte SAG-Konzept.

Beteiligte Institutionen

Die Boden-Dauerbeobachtung begann in Sachsen-Anhalt im Jahre 1990, zunächst durch private Auftragnehmer im Auftrag der Bezirksverwaltungsbehörde Halle mit Geldern des Umweltministeriums der DDR. Seit 1992 betreut das Geologische Landesamt (GLA) Sachsen-Anhalt, das dem Wirtschaftsministerium zugeordnet ist, den bodenkundlichen Part der BDF-Einrichtung in Eigenregie; 1992 und 1993 noch mit finanzieller Unterstützung durch das Umweltministerium, seit 1994 mit Titel im eigenen Haushalt.

Die Boden-Dauerbeobachtung ist aufgrund ihrer Langzeitcharakteristik und ihrer unmittelbaren Bedeutung für das umweltpolitische Handeln als hoheitliche Aufgabe einzustufen. Sie sollte nach Möglichkeit in methodischer, d. h. auch personeller Kontinuität betrieben werden, um einen gleichbleibenden fachlichen Standard und gleichbleibende Qualität zu sichern, nicht zuletzt auch der Analyseergebnisse. Da diese Voraussetzungen im allgemeinen in der freien Wirtschaft (Konkurrenzdruck) bzw. an Universitäten (starke Fluktuation) nicht gegeben sind, sollte die Durchführung der Boden-Dauerbeobachtung bei der Landesverwaltung angesiedelt sein. Aufträge an Dritte sollten nur vergeben werden, soweit Teilaufgaben aus fachlichen oder Personalausstattungsgründen vom betreffenden Amt nicht wahrgenommen werden können.

Seit 1992 ist die Zusammenarbeit der an der Boden-Dauerbeobachtung in Sachsen-Anhalt beteiligten Behörden gewissermaßen institutionalisiert in Form der „Interministeriellen Arbeitsgruppe Bodeninformationssysteme des Landes Sachsen-Anhalt“ (IMAG-BIS), die die Durchführung des Boden-Dauerbeobachtungs-Programms koordiniert. Da die IMAG-BIS nicht nur mit dem BDF-Programm, sondern allgemein mit der Erfassung von Bodendaten und deren Auswertung unter dem Gesichtspunkt des Bodenschutzes koordinierend befaßt ist, befinden sich unter ihren Mitgliedern neben dem Umweltministerium, dem Landesamt für Umweltschutz, dem Geologischen Landesamt, der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt und der Forstlichen Landesanstalt auch die Oberfinanzdirektion, das Innenministerium, die Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und das Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle.

Aufgabenverteilung beim Boden-Dauerbeobachtungs-Programm

Für die Durchführung des Boden-Dauerbeobachtungs-Programms existiert eine Aufgabenverteilung, die am 5.12.1995 durch einen Gemeinsamen Runderlaß der Ministerien für Umwelt, für Landwirtschaft und für Wirtschaft geregelt wurde. In diesem Erlaß sind die Zuständigkeiten der einzelnen Behörden explizit festgelegt. Für den bodenkundlichen Teil der Boden-Dauerbeobachtung erklärt der Erlaß die alleinige Zuständigkeit des GLA für das Einholen von Schachtgenehmigungen, bodenkundliche Kartierung (d. h. auch Profilaufnahme), bodenkundliche Probennahme sowie

bodenkundliche (und geologische) Auswertung. Bei bodenkundlicher Analytik ergibt sich neben der des GLA auch eine Zuständigkeit der LUFA, da diese in bestimmtem Turnus N_{min} -Untersuchungen auf den betroffenen Schlägen vornimmt. Die Martin-Luther-Universität und das Umweltforschungszentrum fungieren als Auftragnehmer, die Teilaufgaben übernehmen, welche die zuständige Behörde mangels Kapazitätsgründen nicht selbst wahrnehmen kann. Die Erfahrungen mit diesem Modell der Arbeitsteilung haben gezeigt, daß es anwendbar ist und funktioniert.

Vereinbarungen mit den Flächenbesitzern

Bei der Flächenauswahl der BDF-Standorte sind nicht nur bodenkundliche Gesichtspunkte maßgeblich, sondern auch die langfristige Verfügbarkeit der Fläche für die Boden-Dauerbeobachtung. Deshalb werden in erster Linie Flächen in Staats- oder Landesbesitz bzw. im Besitz großer Agrarbetriebe ausgewählt; diese bieten am ehesten die Gewähr, daß die Betretens- und Beprobungsmöglichkeit langfristig gewährleistet bleibt.

In der Anfangsphase wurden mit den Bewirtschaftern bzw. Besitzern der Flächen mündliche Vereinbarungen getroffen; nach und nach wird jedoch zur schriftlichen Form übergegangen. Wesentliche Inhalte einer solchen Vereinbarung sind:

- entschädigungslose Betretens- und Probennahmegenehmigung
- Gegenleistung des GLA in Form der Datenüberlassung
- Stellvertreterfunktion des GLA für alle anderen Institutionen, die auf der BDF tätig werden.

Die bisherige Praxis hat gezeigt, daß diese Art von Vereinbarung eine gute Grundlage für die Einrichtung von BDF darstellt; es gab bisher keinerlei Unstimmigkeiten oder Reibungspunkte zwischen Flächenbewirtschaftern und untersuchenden Institutionen.

Problemfeld BDF-Einrichtung mit Auftragsvergabe an Dritte

Die derzeitige Personalsituation des GLA bedingt, daß bestimmte Arbeiten an Dritte vergeben werden müssen; im wesentlichen sind das: Bohrarbeiten (mit Pürckhauer), Schurfanlage, -aufnahme und -beprobung (all diese Arbeiten werden vom GLA ständig begleitet) sowie die Vermessung. Dies bedeutet grundsätzlich einen nicht unerheblichen Zeitaufwand für Ausschreibung und Controlling. In der Ausschreibung werden eine Reihe von Vorgaben gemacht, die den Bewerberkreis von vornherein möglichst einengen sollen (z. B. KA 4, Handschachtung), da das Haushaltsrecht zur Auswahl des „günstigsten Anbieters“ zwingt, dessen Qualität aber sehr im Dunkeln bleiben kann. Das Haushaltsrecht zwingt auch zu möglichst frühzeitiger Auftragsvergabe und -abarbeitung, da Teile der Leistungen aus verschiedenen Gründen oftmals erst spät im Jahr erbracht werden können (Terminwahl von Witterung und Bewirtschaftung abhängig!) und eine Regreßnahme bei Mängeln in der Leistungserbringung nach Rechnungsschluß nicht mehr möglich ist.

Mängel in der Leistungserbringung können vor allem bei folgenden Punkten auftreten:

- bodenkundliche Ansprache
- Vermarkung im Gelände (50 x 50 m, rechte Winkel)
- Skizzenanfertigung
- Vermessung
- Berichtserstellung (Pünktlichkeit, Stimmigkeit)

Da nach der bisherigen Erfahrung bodenkundlich geeignete Ingenieurbüros nicht die Kompetenz für Vermessungsarbeiten besaßen (trotz gegenteiliger Behauptung), wird die Vermessung von den bodenkundlichen Arbeiten getrennt ausgeschrieben.

Nachträglich festgestellte Mängel in der Leistungserbringung, die nicht regreßfähig sind, können erheblichen Nachaufwand verursachen, da die nicht erbrachten Leistungen erneut ausgeschrieben bzw. vom Auftraggeber nachgearbeitet werden müssen.

Als Fazit kann festgestellt werden: Auftragsvergabe kann eine Reihe von Problemen mit sich bringen, die sich aber im wesentlichen in den Griff bekommen lassen, wenn es gelingt, einen dauerhaften Partner als Auftragnehmer zu finden. Dieser muß sich allerdings jedes Jahr erneut dem Wettbewerb in der Ausschreibung stellen. Unumgänglich sind in jedem Fall Kontrollen in jeder Phase der Auftragsausführung, damit Abweichungen von den Vorgaben frühzeitig erkannt und korrigiert werden können.

Problemfeld Datenhaltung und Datenschutz

Ursprünglich war eine zentrale, beim Landesamt für Umweltschutz (LAU) angesiedelte Datenbank angedacht, in der alle BDF-Daten verfügbar gehalten werden sollten. Letzten Endes wurde die Datenhaltung aber mangels personeller Kapazitäten auf den kleinsten gemeinsamen Nenner zurückgefahren. Die Datenhaltung geschieht nunmehr bis auf weiteres dezentral entsprechend der Aufgabenverteilung der verschiedenen Institutionen; d. h. jede beteiligte Institution hält die Daten vor, die in ihrer Verantwortung gewonnen worden sind (gleichgültig, ob sie die Daten in Eigenarbeit oder durch Vergabe eines Auftrages gewonnen hat). Die verwendete Software ist MS Excel 4.0 bzw. 5.0; d. h. die Daten werden in Excel-Tabellen abgespeichert, deren Struktur von der datenerhebenden Stelle dem Zweck entsprechend gestaltet wird. Eine Metadatenbank ist im LAU im Aufbau, die lediglich ein Verzeichnis darstellt, in dem festgehalten wird, wo welche Art von Daten aus dem BDF-Programm gehalten werden.

Bei den BDF-Daten handelt es sich zunächst einmal um Daten mit Personenbezug, da die BDF mit Koordinaten eingemessen und ja auf Land angelegt werden, das einen Besitzer hat und im allgemeinen bewirtschaftet wird. Andererseits sind BDF-Daten grundsätzlich als Umweltdaten zu betrachten, auf die gemäß Umweltinformationsgesetz (UIG) die Öffentlichkeit zugreifen kann. Dieser Anspruch besteht unter anderem dann nicht, „soweit ... durch das Bekanntwerden der Informationen personenbezogene Daten offenbart und dadurch schutzwürdige Interessen der Betroffenen beeinträchtigt würden“ (UIG § 8).

Es ist bisher nicht geklärt, in welcher Form die Daten an die Öffentlichkeit gegeben werden dürfen, ob sie beispielsweise anonymisiert werden müssen, und wie das geschehen soll. Man müßte ja in diesem Falle dem Nutzer verunmöglichen, die genaue Lage festzustellen, damit kein Rückschluß auf Besitzer gezogen werden kann. Die Probleme, die ein genauer Lagebezug aufwerfen kann, sind vielfältig und reichen vom Bestimmungswert landwirtschaftlicher Flächen nach dem Ertragsvermögen bis zur Wertminderung von Grundstücken infolge des Bekanntwerdens von Kontaminationen.

Literatur:

- **Aufbau eines Bodenbeobachtungssystems in Sachsen-Anhalt (Studie; Naturwissenschaftliche Grundlagen).** – Unveröffentlicht. – Hg.: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Landwirtschaftliche Fakultät, Institut für Standortkunde und Agrarraumgestaltung, Halle (Saale) 1993. – Bearbeiter: M. ALTERMANN / M. SCHRÖDTER / M. STEININGER / A. TREFFLICH; mit Beiträgen von D. KOPP und W. SCHWANECKE.
- **Konzeption zur Einrichtung von Boden-Dauerbeobachtungsflächen.** – (= Arbeitshefte Bodenschutz, 1). – Hg.: Sonderarbeitsgruppe „Informationsgrundlagen Bodenschutz“ (SAG) der Umweltministerkonferenz, München 1991.
- **Aufbau und Betrieb des Bodenbeobachtungssystems des Landes Sachsen-Anhalt.** – Gem. RdErl. des MU, MW und ML vom 5.12.1995 - 67123. – MBl. LSA Nr. 6/1996 vom 31.1.1996. – Hg.: Ministerium der Justiz des Landes Sachsen-Anhalt, Magdeburg 1996.

Oberflächenabfluß, Boden- und Nährstoffaustrag von ackerbaulich genutzten Flächen

von

JORDAN, F., MÜLLER, Chr.

1. Problemstellung

Im Rahmen eines landesweiten Boden-Dauerbeobachtungsflächen-Programmes wird in Bayern seit 1985 auf Praxisbetrieben untersucht, wie sich die landwirtschaftliche Bewirtschaftung und außerlandwirtschaftliche Einflüsse langfristig auf den Boden auswirken.

Ein wesentlicher Untersuchungsbereich des Programms sind Langzeitbeobachtungen der Bodenerosion. An 7 Ackerstandorten mit einer Hangneigung von $\geq 5\%$ werden unter verschiedenen Standort- und Bewirtschaftungsbedingungen *quantitative und qualitative Messungen zum Oberflächenabfluß, Boden- und Nährstoffaustrag* durchgeführt.

2. Versuchsanlage

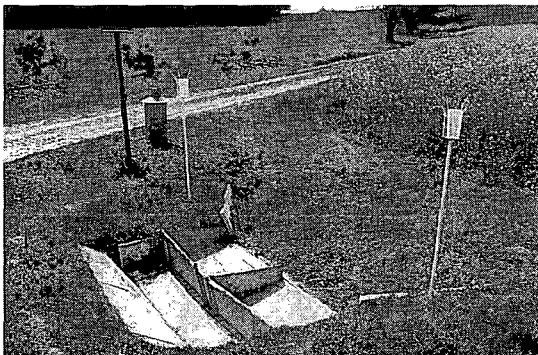


Abb. 1: Erosionsmeßwannen, Niederschlagsschreiber und Depositionssammler

An jeder Erosionsmeßstelle wurden am Tiefpunkt zwei verzinkte Blechwannen mit einem Fassungsvermögen von insgesamt 700 l zur Erfassung des Grobsediments eingebaut (Abb. 1).

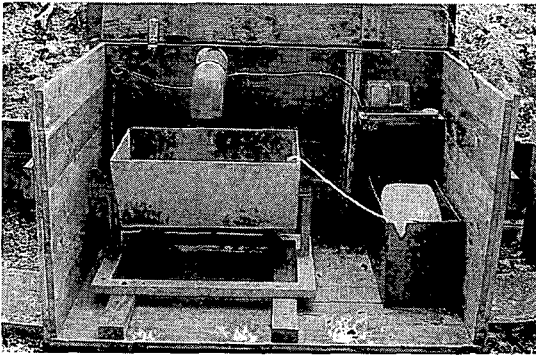
Mittels eines nachgeschalteten Kippgefäßes von ca. 50 l Inhalt können der Oberflächenabfluß sowie der Austrag an Feinsediment und Nährstoffen ermittelt werden.

Bei jeder Kippung wird über ein Plexiglasrohr, das am Gefäß montiert ist, eine Wasserprobe von 1,6-1,9 cm³ zur Feinsediment- und Nährstoffbestimmung entnommen. Diese einfache, automatische Probenentnahme hat sich selbst bei extrem hohen Abflußereignissen nach Starkniederschlägen oder bei Schneeschmelze sehr gut bewährt (Abb. 2).

In der frostfreien Zeit von April bis Oktober werden an jeder Station Niederschlagsschreiber betrieben, um bei Einzelerosionsereignissen die Masse des Bodenaustrages und die Niederschlagshöhe bzw. -intensität korrelieren zu können. Für den restlichen Zeitraum werden die Niederschlagshöhen der nächstgelegenen Wetterstation des Deutschen Wetterdienstes verwendet.

1) Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Menzingerstr. 54, 80638 München

2) Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Vöttingerstr. 38, 85354 Freising

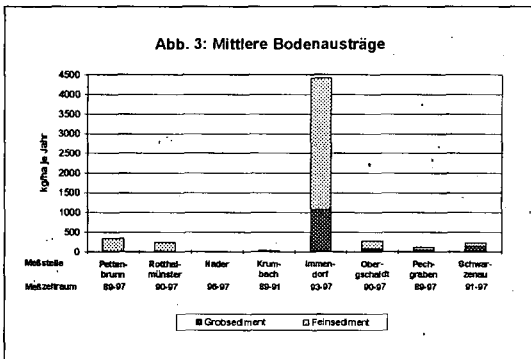


Um unkontrolliertes Übertreten von Wasser und Bodenmaterial zu verhindern, wurden die Einzugsgebiete der Meßstellen - soweit erforderlich - mit kleinen Erdwällen, Gräben und/oder Platten abgegrenzt. Mit der beschriebenen Versuchsanlage kann ein Einzugsgebiet von ca. 1 ha in niederschlagsreichen und ca. 1,6 ha in niederschlagsarmen Räumen erfaßt werden.

Abb. 2: Kippgefäß mit automatischer Probenahme

3. Oberflächenabfluß und Bodenaustrag

Der jährliche *Bodenaustrag*, d.h. die Bodenmasse, die das Feld verläßt, ist nach bisherigen Messungen gering. Die Aufteilung in Grob- und Feinsediment zeigt, daß der Bodenaustrag überwiegend als Feinsediment erfolgt (>75 %) (Abb.3).

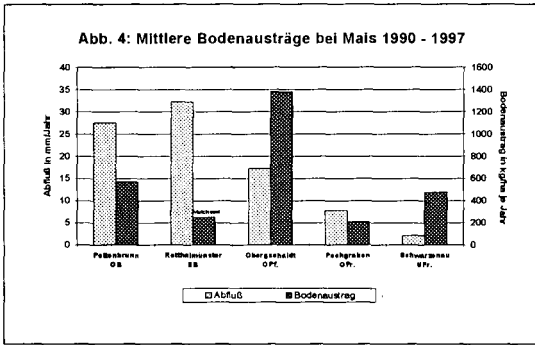


Extreme Erosionsereignisse treten nur selten und meist räumlich begrenzt auf. Die höchsten jährlichen Bodenausträge im bisherigen Meßzeitraum wurden bei Silomais 1993 in Pettenbrunn und Oberschaidt mit 1,3 bzw. 1,4 t/ha, 1995 in Schwarzenau mit 1,4 t/ha sowie 1994 mit 22 t/ha auf einem Kartoffelschlag an der Meßstelle Immenndorf gemessen. Der sehr hohe Bodenaustrag in Immenndorf wurde zu über 70 % durch ein

Einzelerosionsereignis 1994 verursacht.

Ob ein Starkregen und ein dadurch ausgelöster Oberflächenabfluß einen nennenswerten Bodenaustrag verursacht, hängt außer von der Fruchtart auch von der Bodenart sowie dem Feuchte- und Bearbeitungszustand des Bodens ab.

Insgesamt stimmen die im bisherigen Beobachtungszeitraum gemessenen Bodenausträge größenordnungsmäßig gut mit den über 25 jährigen Meßreihen von Schwebstoffmengen in Flüssen mit überwiegend landwirtschaftlich genutztem Einzugsgebiet des Bayer. Landesamtes für Wasserwirtschaft überein. An der Rott wurden im langjährigen Mittel Schwebstoffmengen von 280 kg/ha je Jahr gemessen (BAYER. LANDESAMT F. WASSERWIRTSCHAFT, 1996).



Deutlich sichtbar ist der *positive Einfluß von Zwischenfrüchten*. Während bei Silomais ohne Zwischenfrucht in Pettenbrunn, Oberschaidt und Schwarzenau Bodenausträge >1 t/ha auftraten, wurden in Rothalmünster bei Silomais (1991) und Körnermais (1993 und 1996) mit Zwischenfrüchten (Hafer/Erbsen-Gemenge bzw. Alexandrinerklee) bei etwa gleichen Abflüßmengen (~30 mm) nur Bodenausträge

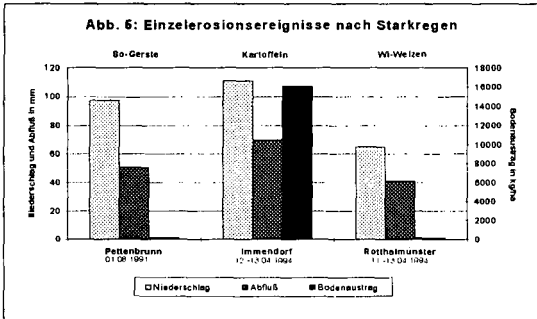
in Höhe von 100 - 400 kg/ha gemessen. Abb. 4 zeigt die mittleren Bodenausträge der Erosionsmeßstellen mit Mais in der Fruchtfolge.

Einzelerosionsereignisse

Wie unterschiedlich sich Starkregen je nach Fruchtart, Bodenart und Zeitpunkt der letzten Bodenbearbeitung auf die Höhe des Bodenaustrages auswirken, zeigen folgende drei Einzelerosionsereignisse (Abb. 5).

Bei dem Erosionsereignis in *Pettenbrunn* fielen knapp 100 mm Niederschlag in 26 Stunden mit einer weitgehend gleichen Intensität von 4 mm/h. Obwohl 50 % des Niederschlags oberflächlich abflossen, war der Bodenaustrag mit <200 kg/ha nur gering. Anfang August, kurz vor der Ernte, bildete die Sommergerste einen sehr guten Erosionsschutz.

Demgegenüber fiel in *Immeldorf* etwa dieselbe Niederschlagsmenge (111 mm) in 2 Tagen Mitte April (12.04.94 39 mm, 13.04.94 72 mm) als Landregen mit einer maximalen Intensität von 4,8 mm/h. 60 % des Niederschlags flossen oberflächlich ab. Durch den hohen Oberflächenabfluß rissen die quer zum Hang angelegten frischen Bifänge an mehreren Stellen durch. Der Bodenaustrag war mit 16 t/ha 80mal höher als in Pettenbrunn. Wegen der mit 11 % ver-



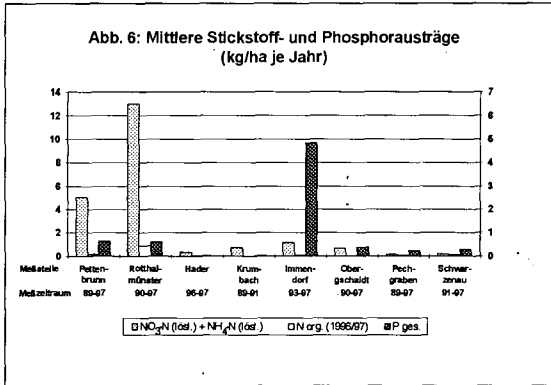
gleichsweise starken Hangneigung und dem hohen Feinsandanteil des Bodens, ist der Hang von Natur aus stark erosionsgefährdet. Da das Niederschlagsereignis unmittelbar nach der Pflanzung der Kartoffeln stattfand (11.04.94), wirkte sich die fehlende Bodenbedeckung und die kurz vor dem Ereignis erfolgte Bodenbearbeitung zusätzlich erosionsfördernd aus.

Auch an der Erosionsmeßstelle in *Rothalmünster* fielen zeitgleich mit dem Ereignis in Immendorf 65 mm Niederschlag als Landregen mit einer maximalen Intensität von 3 mm/h überwiegend an 2 Tagen (12./13.04.94 je 28 mm). >60 % flossen oberflächlich ab, der Bodenaustrag blieb jedoch unter 200 kg/ha. Der Winterweizen war zu diesem Zeitpunkt bereits gut entwickelt und bot einen ausreichenden Erosionsschutz.

4. Nährstoffaustrag

In den alten Bundesländern gelangen nach WERNER et al. (1991) ca. 50 % der Nährstoffe als diffuse Einträge in die Gewässer. Die diffusen Einträge setzen sich zusammen aus natürlichen Einträgen und Einträgen aus der Landwirtschaft. Für Phosphor ist die Bodenerosion mit 60 - 70 % der wichtigste Eintragspfad, wobei ca. 90 % von landwirtschaftlichen Nutzflächen stammen. (UMWELTBUNDESAMT, 1994). Demgegenüber gelangt Stickstoff vor allem als Nitrat über den Pfad Sickerwasser - Grundwasser in die Oberflächengewässer. Zusätzlich kann regional die oberflächliche Abschwemmung ins Gewicht fallen.

Die mittleren jährlichen Stickstoff-Austräge liegen meist unter 1 kg/ha (Abb. 6). Stickstoff wird überwiegend in löslicher Form ausgetragen. Nach bisherigen Messungen spielt der organisch gebundene Stickstoff (Norg) nur eine untergeordnete Rolle. Auffallend sind die relativ hohen N-Austräge in Pettenbrunn und Rothalmünster. 1994 wurde der gesamte Jahres-N-Austrag durch einen hohen Oberflächenabfluß im April hervorgerufen (Pettenbrunn 44 mm, Rothalmünster 41 mm). Die Bodenausträge waren mit Werten von <200 - 400 kg/ha gering.



Die mittleren Phosphor-Austräge (P_{ges}) an den Erosionsmessstellen liegen meist unter 1 kg/ha (Abb.6). BERNHARDT (1978) gibt für ackerbaulich genutzte Flächen P_{ges} -Austräge

von 0,4 kg/ha je Jahr an.

Höhere P-Austräge von >1,5 kg/ha, z.B. 1993 in Pettenbrunn und Oberschaidt bei Silomais oder der Extremwert von knapp 24 kg/ha in Immeldorf bei Kartoffeln (1994) lassen sich jeweils gut mit hohen Bodenausträgen parallelisieren (Abb. 3). Dies bestätigt Literaturangaben, nach denen Phosphoraustrag überwiegend in partikulärer Form erfolgt.

Auch bei den N- und P-Austrägen stimmen die an den Erosionsmessstellen gemessenen Werte größenordnungsmäßig gut mit den Stofffrachten bayerischer Flüsse mit überwiegend landwirtschaftlichem Einzugsgebiet überein.

Auch bei den N- und P-Austrägen stimmen die an den Erosionsmessstellen gemessenen Werte größenordnungsmäßig gut mit den Stofffrachten bayerischer Flüsse mit überwiegend landwirtschaftlichem Einzugsgebiet überein.

5. Literatur

Bernhardt, H. [Hrsg.] (1978): Phosphor: Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland. Weinheim

Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft [Hrsg.] (1996): Gewässerbeschaffenheit in Bayern - Fließgewässer 1996. München

Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau [Hrsg.] (1997): Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF); Bericht nach 10jähriger Laufzeit 1985 - 1995, Teil II. Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, 5/97.

Umweltbundesamt [Hrsg.] (1994): Stoffliche Belastung der Gewässer durch die Landwirtschaft und Maßnahmen zu ihrer Verringerung. Berichte 2/94

Werner, W., Olf, H.-W., Auerswald, K. und Isermann, K. (1991): Stickstoff- und Phosphoreintrag in Oberflächengewässer über „diffuse Quellen“. In: Hamm A. [Hrsg.]: Studie über Wirkungen und Qualitätsziele von Nährstoffen in Fließgewässern. Academia Verlag, Sankt Augustin, 665-764.

MITTEILUNGEN
DER
DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN
GESELLSCHAFT

Referate

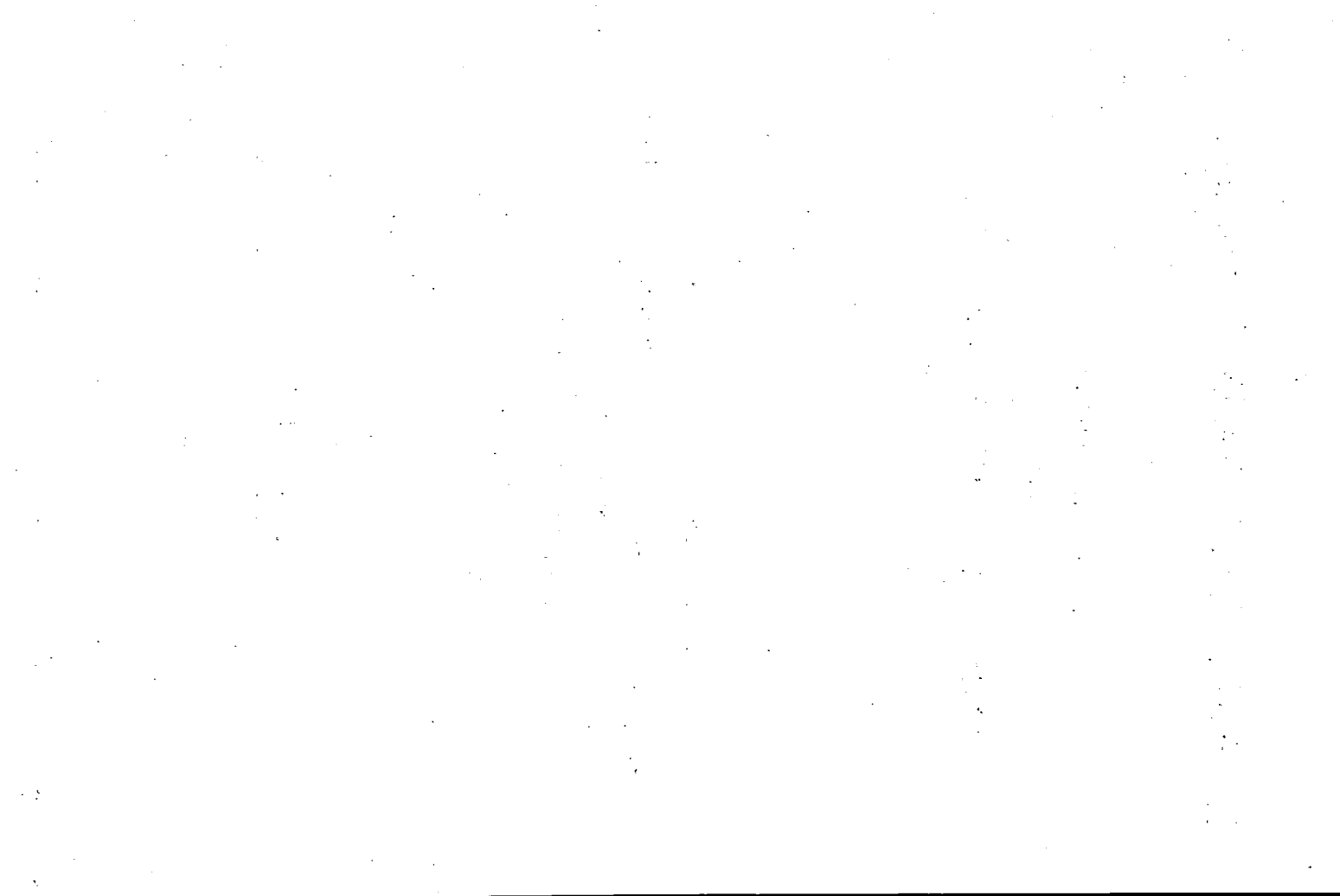
Tagung der KOMMISSION I:
Heterogenität, Skalenübergänge, Parameterschärfen
in Böden

514. und 15. Mai 1998

BAYREUTH

Band 87

1998



Wasser- und Stoffflüsse durch einen ungestörten Sandboden: Räumliche Heterogenität in zeitlichem Verlauf

von

JENE,B.

In einem Sandboden wurde ein Transportexperiment mit dem ^{14}C -markierten Herbizid Benazolin und Bromid parallel mit 3 druckfreien Lysimetern und 3 Saugböden durchgeführt. Zusätzlich wurde Bromid auf einer benachbarten Feldparzelle ausgebracht. In den Lysimetern und den Saugböden wurde die Ausflußkonzentration der Stoffe am unteren Rand (1,3 m) während 2,5 Jahren gemessen und mit Konzentrationsprofilen aus der Feldparzelle verglichen. Globale und lokale Durchbruchskurven zeigten ein hohes Maß an räumlicher Heterogenität bezüglich der Retardation des Herbizids. Der Vergleich der Tiefenprofile mit den Durchbruchskurven sowie die residente Verteilung der ^{14}C -Aktivität nach Versuchsende, zeigten eine Differenzierung von Fließwegen im unteren Bereich des Beprobungsprofils, die zu einer trichterartigen Fokussierung der Wasser- und Stoffflüsse und somit zu einem lokal sehr begrenzten Transport führte.

EINLEITUNG

Die Beurteilung der Verlagerungsneigung von Stoffen durch die ungesättigte Zone erfordert umfassende Kenntnisse über die relevanten Transportprozesse. Während einfache Modellvorstellungen von einem lateral homogenen (1-dimensionalen) Transport des Bodenwassers und darin gelösten Stoffen ausgingen, wurde in experimentellen Untersuchungen mit Farbstoffen und konservativen Tracern gezeigt, daß im überwiegenden Fall mit lateralen Stoffumverteilungen während des Transportes zu rechnen ist [Schulin *et al.*, 1987; Roth *et al.*, 1991; Flury *et al.*, 1994]. Aspekte der zeitlichen Dynamik dieser Prozesse wurden im folgenden beleuchtet.

MATERIAL UND METHODEN

Boden: Braunerde-Parabraunerde mit über 70% Sand, weniger als 10% Ton und einem C_{org} -Gehalt von 0,7% im Oberboden und zwischen 0,1-0,3% im Unterboden.

Lysimeter: Es wurden 3 druckfreie Lysimeter mit intakten Bodenkernen mit 1 m Durchmesser und 1,3 m Höhe verwendet.

Saugböden: Drei tensiometer-gesteuerte Saugeinheiten waren in 1,3 m Tiefe im Feld eingebaut. Mit ihnen konnten Wasser- und Stoffflüsse durch einen lateralen Beprobungsquerschnitt von jeweils 1,5 m x 1,8 m im nahezu ungestörten Boden beprobt werden. Die wöchentlich ermittelten Wasser- und Stoffflüsse wurden zudem räumlich aufgelöst. Die Applikation der Substanzen erfolgte auf eine 0,8 m² große Applikationsfläche zentral über den Saugeinheiten.

Feldparzelle: Eine 30 m² Feldparzelle, 8 m von der Saugbodenanlage entfernt, wurde ebenfalls mit Bromid behandelt.

Stoffe: Das Herbizid Benazolin ($KOC \approx 70 \text{ ml mg}^{-1}$, $DT50 \approx 30$ Tage) wurde mit einer Applikationsrate von 50 mg m^{-2} ausgebracht, während Bromid auf alle Versuchsteile mit 30 g m^{-2} appliziert wurde.

Eine detaillierte Darstellung der Versuche findet sich bei *Jene et al.* [1998].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Abb. 1 zeigt die globalen Durchbruchskurven der Lysimeter und Saugböden. Während in allen Versuchsteilen das gleichzeitige Erscheinen der ersten Spuren des Herbizids und Bromids festgestellt wurde sind deutliche Unterschiede bezüglich des Hauptdurchbruchs der verschiedenen Substanzen zu erkennen.

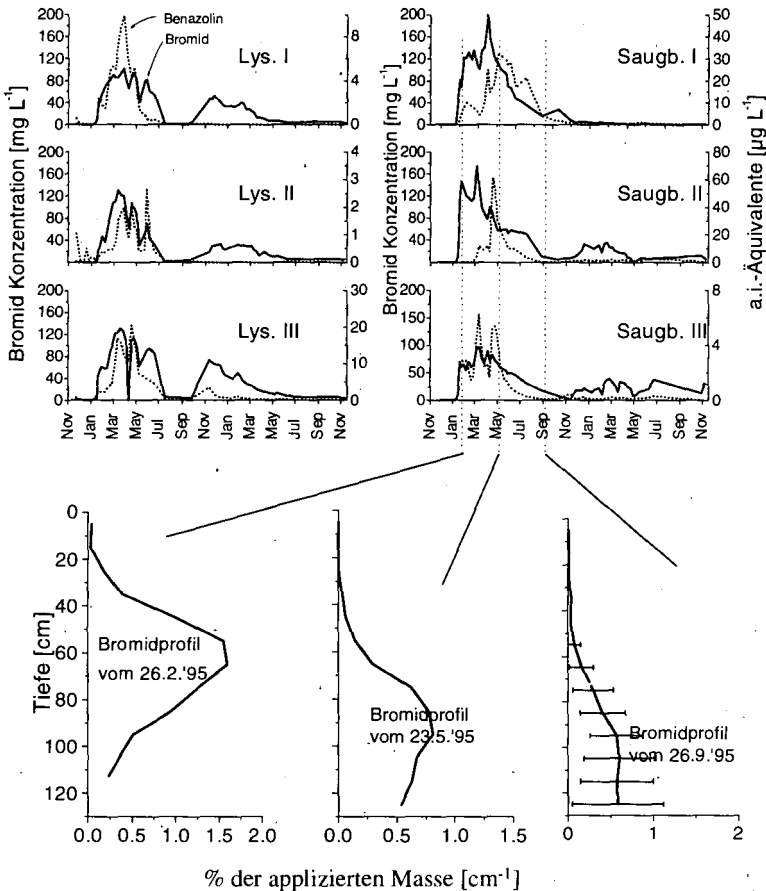


Abb. 1: Durchbruchskurven von Bromid und Benazolin in den Lysimetern und Saugböden und Konzentrationsprofile von Bromid in der Feldparzelle.

Saugboden II zeigte eine deutliche Retardation, wohingegen der Stoffdurchbruch in Saugboden III für beide Stoffe fast identisch war. Gleiche Beobachtungen wurden auch für die lokalen Durchbruchskurven in den Saugböden gemacht [Jene, 1997], die eine räumliche Auflösung von 0.03 m² aufwiesen

Der Vergleich der Durchbruchskurven mit den Konzentrationsprofilen von Bromid 3, 6 und 10 Monate nach Applikation der Stoffe zeigte des weiteren, daß der Hauptdurchbruch (maximale Flußkonzentration) von Bromid in einer Tiefe von 1,3 m zwischen dem 1. und 2. Beprobungstermin erfolgte, wobei zu diesem Zeitpunkt die maximale residente Bromidkonzentration noch in einer Bodentiefe zwischen 60 cm und 90 cm zu finden war.

Erklärt werden kann dieses Phänomen mit dem Modell eines gekoppelten Transport durch den Versuchsboden (Abb. 2). Während durch den oberen Teil des Profils ein relativ gleichmäßiger Transport stattfand, war der etwas stärker strukturiertere untere Teil in schnelle und langsamere Fließregionen differenziert. Durch die schnellen Fließwege konnte somit Bodenwasser mit hoher Bromidkonzentration zu einem frühen Zeitpunkt die Beprobungstiefe erreichen. Dadurch nahm die Masse im Zentrum des Hauptpulses ab, und die Verlagerungsgeschwindigkeit des Pulses wurde durch diesen Bypass-Fluß erheblich reduziert.

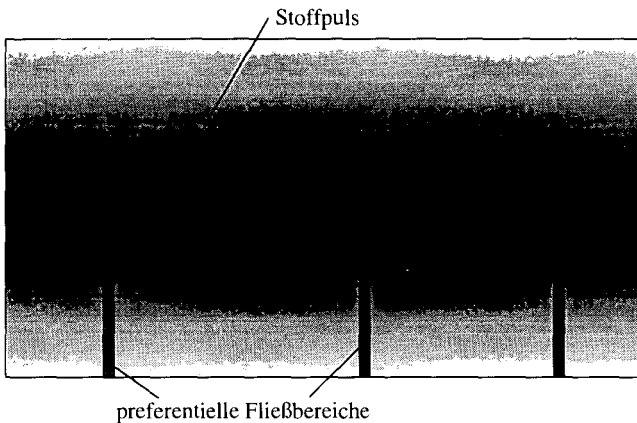


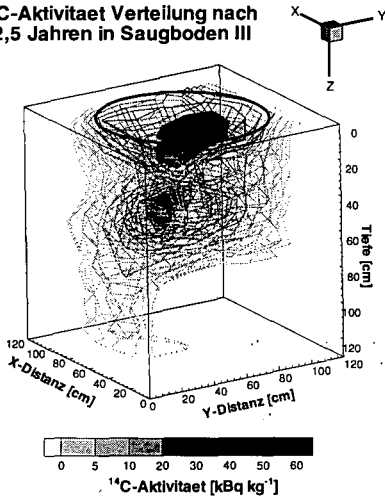
Abb. 2: Modellskizze zum gekoppelten Transport durch den Versuchsboden

Die Austragsmuster der Saugböden [Jene, 1996] sowie die ¹³C-Aktivitätsverteilungen nach Versuchsende (Abb. 3) zeigen die räumliche Anordnung und Relevanz der Fließpfade und demonstrieren die trichterartige Fokussierung der Flüsse auf wenige Austragszentren.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Lokal unterschiedliche Retardationen der Herbiziddurchbruchskurven im Vergleich zum Bromid-durchbruch zeigen, daß von einem konservativen Stoff weder auf den zeitlichen noch räumlichen Transport eines reaktiven Stoffes geschlossen werden kann. Das lokal stark begrenzte Transportgeschehen läßt sich im Feld nur mit einem großen Stichprobenaufwand erfassen. Zudem zeigten die Bromidprofile in Kombination mit den Durchbruchskurven, daß von der residenten Verteilung des

^{14}C -Aktivitaet Verteilung nach 2,5 Jahren in Saugboden III



H_2O extrahierte ^{14}C -Aktivitaet nach 2,5 Jahren in Saugboden III

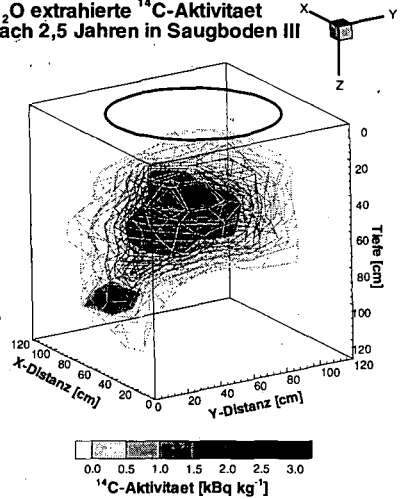


Abb. 3: Gesamtradioaktivitaet und wasserextrahierte ^{14}C -Aktivitaet im Versuchsboden oberhalb eines Saugbodens 2,5 Jahre nach Stoffapplikation.

Stoffes im Boden kaum auf den Austragszeitpunkt sowie die Austragskonzentration in eine bestimmte Bodentiefe geschlossen werden kann.

LITERATUR

- Flury, M., Flühler, H., Jury, W.A. and J. Leuenberger (1994). Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study. *Water Resour. Res.* **30**, pp.1945-1954.
- Jene, B. (1996). Räumliche Aspekte von Wasser- und Stoffflüssen durch einen definierten Bodenquerschnitt. *Mitteilng. Bodenkundl. Gesellsch.* **80**, 345-348.
- Jene, B., Roth K. and R. Kubiak (1997). Beschreibung des Transports eines ^{14}C -markierten Herbizids und Bromid in einem Sandboden auf unterschiedlichen Skalen. *Mitteilng. Bodenkundl. Gesellsch.* **85**, 119-122.
- Jene, B., Fent G. and R. Kubiak (1998). The movement of ^{14}C -benzolin and bromide in large zero-tension outdoor lysimeters and the undisturbed field. In: *Comprehensive Tracer Studies on the Environmental Behaviour of Pesticides*, Editors: Führ, F., Nelson, J. and J.R. Plimmer: ACS-Books. Series No. 699. Chapter 10.
- Roth, K., Jury, W. A. and W. Attinger (1991). Transport of chloride through an unsaturated field soil. *Water Resour. Res.* **27**, pp.2533-2541.
- Schulin, R., van Genuchten, M.T., Flühler, H. and P. Ferlin (1987). An experimental study of solute transport in a stony field soil. *Water Resour. Res.* **23**, pp.1785-1794.

Danksagung: Dem IVA sei für die finanzielle Unterstützung des Projektes gedankt.

Chemische Heterogenitäten auf der Profilebene - Unterschiede zwischen präferentiellen Fließwegen und Matrix

von

BUNDT, M., ZIMMERMANN, St., BLASER, P., FLÜHER, H.

Einleitung

Präferentielles Fließen ist ein wichtiger Transportmechanismus im Boden (Flury et al., 1994). In der Regel wird jedoch bei der Untersuchung des „preferential flow“ lediglich der Wassertransport oder der Transport eines mehr oder weniger reaktiven Tracers untersucht. Chemische Veränderungen, die das schnell fließende Wasser an der Bodenfestphase hervorruft, werden dabei außer acht gelassen.

Untersuchungen an Bodenaggregaten ergaben, daß die Oberflächen, welche Regionen mit verstärktem Wasserfluss entsprechen, oft stärker versauert und an Nährelementen verarmt sind als die Kernbereiche (Hantschel et al. 1986; Horn, 1987 und 1989). Auch Schwermetalle und organische Schadstoffe (z.B. PAKs) sind in aggregierten Böden nicht homogen verteilt (Wilcke und Kaupenjohann, 1997; Wilcke et al., 1996; Bundt et al., 1997).

Ähnliches ist auf der nächstgrößeren Skala, der Profilskala, auch für länger existierende bevorzugte Fließwege denkbar.

Hypothese: Eigenschaften der bevorzugten Fließwege wie Austauschbelegung, Pufferungs- und Sorptionsvermögen, biologische Aktivität etc. unterscheiden sich von denen der übrigen Bodenmatrix. Dies hat gravierende Auswirkungen für die Pflanzenernährung und den Transport reaktiver Stoffe durch das Bodenprofil sowie für dessen Modellierung.

Material und Methoden

- Versuchsstandort: • Unterehrendingen, Kanton Aargau
- Boden: • pseudovergleyte Braunerde auf oberer Meeresmolasse, • tiefgründig, sauer, skelettarm
- Beregnungsexperiment: • gleichmäßige Beregnung mit dem Feldsprekler (Flury et al., 1994)
• 45 mm Farblösung in 6 Stunden
• Farbstoff Brilliant Blue FCF [3 g L⁻¹]

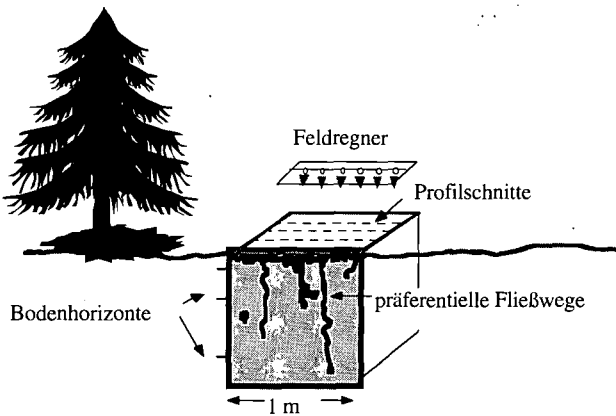


Abbildung 1: Beregnungsexperiment

- Probenahme:
- mit dem Spatel wurde Bodenmaterial getrennt nach Fließwegen und Matrix horizontweise von der Profilwand abgekratzt
 - Bestimmung der Wurzelbiomasse mittels kleiner Stechzylinder (Volumen 9 cm³)
- Labormethoden:
- sequentielle Extraktion nach Zeien und Brümmers, 1989
 - ¹³⁷Cs-Messung mit dem Gamma-Spektrometer

Ergebnisse

Die blau gefärbten Fließstrukturen beim Beregnungsexperiment reichen bis > 1m Tiefe.

Die Analysen zeigen chemische Unterschiede zwischen präferentiellen Fließwegen und Matrix (Abb. 2, Tab. 1). Die Unterschiede sind so deutlich, dass sie nicht von nur einem Starkregen, wie es das Beregnungsexperiment darstellt, hervorgerufen sein können.

Mg (NH₄NO₃-Extrakt)

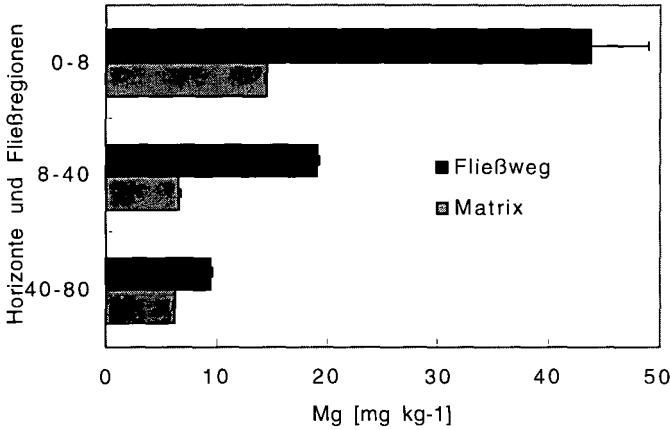


Abbildung 2: Magnesium Konzentrationen im 1. Extrakt (1M NH₄NO₃) der sequentiellen Extraktion in Fließwegen und Matrix der 3 untersuchten Horizonte.

Tabelle 1: Ausgewählte Eigenschaften der Fließwege und der Matrix in den untersuchten Horizonten.

Tiefe [cm]	KAK _{eff} [mmol _c kg ⁻¹]	Wurzelbiom. ⁽¹⁾ [g l ⁻¹]	K ⁽²⁾ [mg kg ⁻¹]	Al ⁽²⁾ [mg kg ⁻¹]	Sr ⁽²⁾ [mg kg ⁻¹]	Pb ⁽³⁾ [mg kg ⁻¹]	¹³⁷ Cs ⁽⁴⁾ [Bq kg ⁻¹]
0-8 Fließw.	60.7 (4.6)	1.56 (0.55)	50.3 (5.5)	243 (16)	1.38 (0.2)	6.0 (1.3)	148 (12)
0-8 Matrix	51.0 (2.9)	1.07 (0.58)	31.0 (0.1)	361 (0.3)	0.37 (0)	3.8 (0.1)	43 (4)
8-40 Flw	42.1 (4.4)	0.75 (0.26)	29.4 (0.2)	286 (0.6)	0.38 (0)	2.7 (0.4)	18 (2)
8-40 Mtrx	35.3 (0.6)	0.49 (0.27)	20.6 (0.1)	286 (0.3)	0.11 (0)	1.8 (0.9)	1.2 (0.8)
40-80 Flw	30.1 (0.8)	0.97 (0.75)	22.6 (0.1)	226 (0.7)	0.29 (0)	1.5 (0.3)	0.93 ()
40-80 Mtrx	29.0 (0.9)	0.22 (0.08)	21.9 (0.1)	232 (0.2)	0.16 (0)	1.5 (0.5)	1.0 ()

In Klammern ist die jeweilige Standardabweichung angegeben. ⁽¹⁾ Geänderte Tiefen: 0-8 cm, 8-20 cm, 20-40 cm. ⁽²⁾ Im 1 M NH₄NO₃-Extrakt. ⁽³⁾ Im 0.025 M NH₄-EDTA-Extrakt. ⁽⁴⁾ In Klammern der 2 s Meßfehler.

Daraus folgt, dass die angefärbten Fließstrukturen nicht nur bei diesem einen extremen Regenereignis und bei den vorliegenden Randbedingungen durchflossen werden, sondern insgesamt ein anderes Fließregime aufweisen als die Matrix.

Die Mechanismen, die zur Ausprägung chemischer Heterogenitäten auf der Profilebene führen, können dabei mehrere sein: bevorzugte Ein- und Auswaschung von Stoffen, verschiedene Umsetzungsraten durch unterschiedliche biologische Aktivität oder Nährstoffaufnahme durch die

Pflanzen. Es gilt zu beachten, dass die bevorzugten Fließwege stärker durchwurzelt sind als die Matrix und somit einen wichtigen Beitrag zur Pflanzenernährung leisten.

Die erhöhten Konzentrationen der Nährelemente Mg und K in den Fließwegen stehen im Widerspruch zu der Hypothese, dass bevorzugte Fließstrukturen in sauren Waldböden, seien es Aggregatoberflächen oder bevorzugte Fließwege im Bodenprofil, stärker versauert und an Nährelementen verarmt sind (Wilcke und Kaupenjohann, 1994). Das deutet auf einen Eintrag basischer Kationen in diesen Waldboden hin.

Diese Studie wird vom schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) unterstützt. Wir danken Jörg Leuenberger für die unentbehrliche Hilfe im Feld, dem WSL-lab-team für die ICP-Analysen, Achim Albrecht für die ¹³⁷Cs-Messung und Mark Thür für die Bestimmung der Wurzelbiomasse.

Literatur

- *Bundt, M., S. Kretzschmar, W. Zech und W. Wilcke (1997): Seasonal redistribution of manganese in soil aggregates of a Costa Rican coffee field. *Soil Sci.* 162, 9: 641-647
- *Flury, M., H. Flühler, W. A. Jury und J. Leuenberger (1994): Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study. *Water Res. Research* 30: 1945-1954
- *Hantschel, R., M. Kaupenjohann, R. Horn und W. Zech (1986): Kationenkonzentrationen in der Gleichgewichts- und Perkulationsbodenlösung (GBL und PBL)- ein Methodenvergleich. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 149: 136-139
- *Horn, R. (1987): Die Bedeutung der Aggregation für die Nährstoffsorption im Boden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 150: 13-16
- *Horn, R. (1990): Aggregate characterization as compared to bulk soil properties. *Soil and Tillage Research* 17: 265-289
- * Wilcke, W. and M. Kaupenjohann (1994): Small scale heterogeneity of soil chemical properties. II. Fractions of Aluminum and heavy metals. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157: 459-465
- *Wilcke, W. and M. Kaupenjohann (1997): Differences in concentrations and fractions of Aluminum and heavy metals between aggregate interior and exterior. *Soil Sci.* 162, 323-332.
- *Wilcke, W., R. Bäumler, H. Deschauer, M. Kaupenjohann und W. Zech (1996): Small scale distribution of Al, heavy metals, and PAHs in an aggregated Alpine Podzol. *Geoderma* 71: 19-30
- *Zeien, H. und G. Brümmer (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellschaft.*, 59/1: 505-510

Räumliche und zeitliche Variabilität von Verschlammungsneigung auf einem Zuckerrübenschlag

von

FOHRER,N.; MÜHLHOFF,B.; FREDE,H.-G.

1. Charakterisierung der Verschlammungsneigung

Oberflächenverschlammung, als Teilprozeß der Flächenerosion, war in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Steuergrößen und physikalische Auswirkungen wurden in Feld- und Laborversuchen grundlegend untersucht (Roth, 1992; Fohrer, 1995; Rudolph, 1997). Dennoch bleibt die Frage offen, inwieweit der Prozeß der Oberflächenverschlammung in Raum und Zeit auf der Feldskala variiert. Auch ist wenig über die Prozeßreichweite und damit über die notwendige räumliche Auflösung der Untersuchungsskala bekannt.

2. Versuchskonzeption

Die räumliche Variabilität einfacher Bodeneigenschaften soll mit Hilfe geostatistischer Verfahren (Journel und Huijbregts, 1978) erfaßt und quantifiziert werden. An einer Teilmenge der Untersuchungspunkte sollen zusätzlich Indikatorgrößen für die Verschlammungsneigung gemessen werden.

2.1 Das Meßnetz

Zur Variogrammschätzung sollen die Meßpunkte optimaler Weise so verteilt sein, daß möglichst viele Probenabstandspaare auftreten. Alle Distanz und Winkelklassen sollen prinzipiell möglichst gleichmäßig besetzt sein. Zur Interpolation durch Kriging sollen allerdings die Stützpunkte zur Interpolation homogen über die Fläche verteilt werden. Arbeitstechnisch sind dem Probenahmeumfang allerdings Grenzen gesetzt, so daß bei der Konzeption des Probenahmerasters ein Kompromiß zwischen den oben genannten Anforderungen anzustreben ist.

¹Institut für Landeskultur, Justus-Liebig-Universität Gießen, Senckenbergstr. 3, 35 390 Gießen

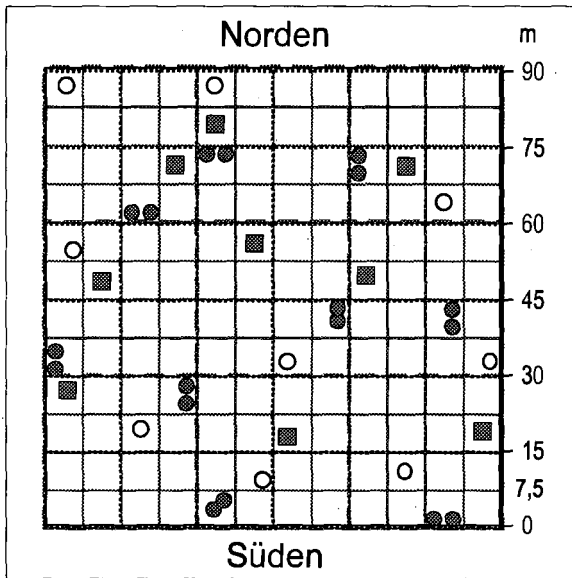


Abb. 1: unbalanciertes, vierstufiges, geschachteltes Meßnetz nach Garrett, 1983

Abb. 1 stellt einen Lösungsansatz für diesen Kompromiß dar. Drei verschiedene Rasterweiten (7,5 / 15 / 30 m) sind in einem Meßnetz verwirklicht. Der unbalancierte Ansatz reduziert dabei den Probenahmeumfang bei gleicher Aussageschärfe.

2.2 Standort, Meßprogramm und Methoden

Bei dem Versuchsstandort handelt es sich um eine schwach erodierte Parabraunerde aus L6ß mit der mittleren Bodenart (tU. Die Fläche (8100 m²) ist in ost-westlicher Richtung geneigt. Die Zuckerrübenaussaat fand am 3.4.1997 statt. Im Beobachtungszeitraum vom 3.4 bis 7.7.1997 betrug die kumulierte Niederschlagsenergie 1640 J/m². Zur Erfassung der zeitlichen Dynamik wurde die gesättigte Wasserleitfähigkeit von unverschlämmten und verschlämmten Stechzylinderproben an neun Meßpunkten zu drei Terminen nach der Methode Bohl und Roth (1990) ermittelt und ein Verschlämmungsindex aus dem Verhältnis von unverschlämmter/verschlämmter Probe errechnet. An den gleichen Meßpunkten und Terminen wurde die Rauheitsabnahme des Mikroreliefs nach Rudolph (1997) kartiert. Bodenfeuchte und Lagerungsdichte wurden an 36 Meßpunkten im wöchentlichen Abstand (13 Termine) untersucht. Zur Erfassung der räumlichen Variabilität einfacher Bodeneigenschaften wurden an diesen 36 Meßpunkten ebenfalls einmalig die gesättigte Wasserleitfähigkeit, Körnung, Kohlenstoffgehalt, Gesamtstickstoff, pH, Aggregatstabilität, Bodenfeuchte und Lagerungsdichte gemessen. Die Messung der gesättigten Wasserleitfähigkeit erfolgte nach Hartge (1966), während die Aggregatstabilität mit der Perkulationsmethode (Sekera und Brunner, 1943) gemessen wurde.

3. Zeitliche und räumliche Variabilität

Die zeitliche Variabilität der Verschlämmungsneigung spiegelt sich in der Zunahme des Verschlämmungs- (Abb. 2) und Mikroreliefindex (Abb. 3) wider. Hydraulische Leitfähigkeit

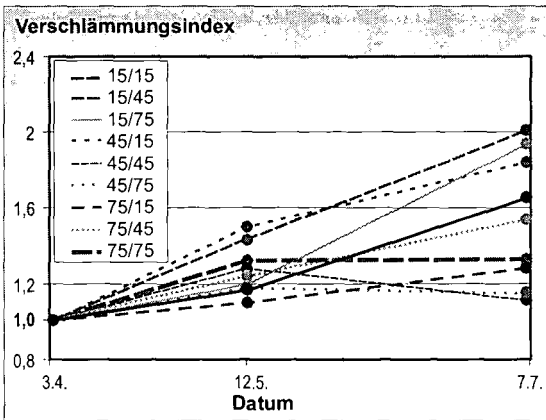


Abb. 2:
Zeitliche Variabilität des
Verschlammungsindex

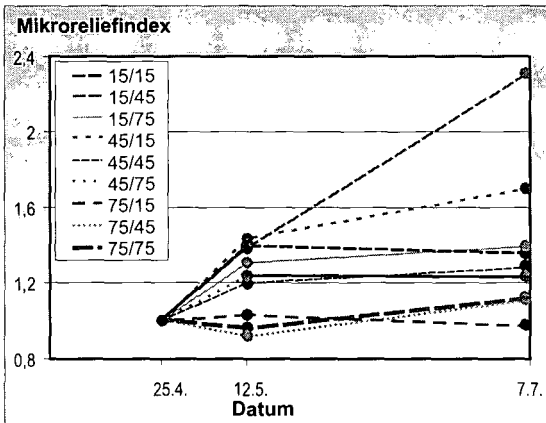


Abb. 3:
Zeitliche Variabilität des
Mikroreliefindex

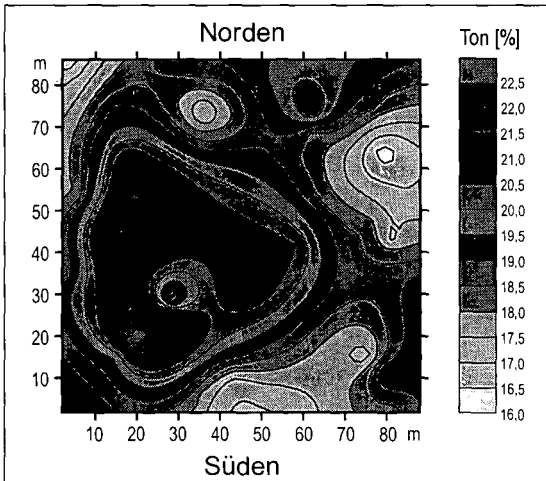


Abb. 4:
Räumliche Verteilung des
Tongehaltes

und Oberflächenrauigkeit nehmen im Zeitverlauf ab. Die neun Meßpunkte unterscheiden sich signifikant im Ausmaß der Verschlammungsneigung. Es muß also davon ausgegangen werden, daß Aussagen aus punktuellen Messungen nicht direkt auf die Feldskala übertragbar sind, sondern eine differenzierte räumliche Betrachtung notwendig ist. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Variogrammanalyse für einfache Bodeneigenschaften dargestellt.

Parameter	Richtung des Variogramms	Sill	Range m	Nugget	<u>Nugget</u> Sill % *)
Ton	ost/west	4,021	30,14	0,26	6
	nord/süd	3,049	47,54	1,5	43
Schluff	keine	2,96	31,64	0,56	19
Sand	keine	0,22	47,28	0,031	14
Organische Substanz	keine	0,0257	30,79	0,00256	10
Nt	keine	0,0002	25,66	0,000077	37
		1,0			
Kf, 3.4.97	keine	31521	18,37	13806	44
pH	keine	0,026	30,71	0,006	23
Lagerungsdichte, 03.4.97	keine	0,0052	16,17	0,0025	47
Lagerungsdichte, 26.6.97	keine	0,0022	26,41	0,0017	76

*) Maß für räumliche Abhängigkeit (CAMBARDELLA et al., 1994)

<25 %	starke Ausprägung
25-75 %	mäßige Ausprägung
>75 %	keine Ausprägung

Eine starke Ausprägung der räumlichen Abhängigkeit kann für die Körnung, den Gehalt an organischer Substanz und den pH-Wert beobachtet werden. Eine mäßige Abhängigkeit besteht für die gesättigte Wasserleitfähigkeit nach der Bodenbearbeitung und für die Lagerungsdichte. Bei der Lagerungsdichte verändert sich die räumliche Variabilität im Jahresverlauf. Aus dem jeweiligen Variogramm-Modell kann mittels *ordinary kriging* zwischen den Meßpunkten interpoliert werden. In Abb. 4 ist exemplarisch die räumliche Verteilung des Tongehalts dargestellt. Der Tongehalt am Hangtop (Osten) ist niedriger, während es am Hangfuß im Bereich zweier Senken (West) zu einer Akkumulierung von Ton kommt.

- Bohl, H. und C.H. Roth, 1993: A simple method to assess the susceptibility of soils from seals under field conditions. Catena, 20: 247-256.
- Cambardella, C.A., T.B. Moormann, and J.M. Novak, 1994: Field-scale variability of soil properties in Central Iowa. Soil Sci. Soc. Am. J., 58:1501-1510.
- N. Fohrer (1995): Auswirkungen von Bodenfeuchte, Bodenart und Oberflächenverschlammung auf Prozesse der Flächenerosion durch Wasser. Dissertation, TU Berlin, Bodenökologie und Bodengeneese, No 19, 183 p.
- Garrett, R.G., 1983: Sampling methodology. In: R.J. Howarth (ed.): Handbook of exploration geochemistry (Statistics and data analysis in geochemical prospecting. Elsevier-Verlag, 2: 83-110.
- Journal, A.G., and C.J. Huijbregts, 1978: Mining geostatistics. New York. Academic Press.
- Roth, C.H., 1992: Die Bedeutung der Oberflächenverschlammung für die Auslösung von Abfluß und Abtrag. Habilitationsschrift TU Berlin. Bodenökologie und Bodengeneese, Bd. 6, 179 p.
- Rudolph, A. 1997: Das Mikorelief im Initialprozeß der Oberflächenabflußbildung. Dissertation TU Berlin. Bodenökologie und Bodengeneese, Bd. 24, 177 p.
- Sekera, F., and A. Brunner, 1943: Beiträge zur Methodik der Gareforchung. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 29: 181-212.

Abschätzung der feldskaligen horizontalen Variabilität von Stofftransporteigenschaften anhand von Stechzylinderproben

von

LENNARTZ, B.

Problemstellung

Die Schwierigkeiten, die bei der experimentellen und theoretischen Quantifizierung des (vertikalen) Stofftransportes im Feldmaßstab vorliegen, rühren im wesentlichen von der räumlichen Variabilität der Prozesse her. Schon kleine horizontale Änderungen physikalischer und chemischer Bodeneigenschaften führen häufig zu uneinheitlichen Fließfeldern mit stark unterschiedlichen Stofftransportgeschwindigkeiten. Heterogene Fließfelder können mit dem Ansatz nicht-interaktiver Bodensäulen beschrieben werden (stochastic stream tube model). In diesem Konzept werden die Prozesse mit einem einheitlichen Transportmodell abgebildet; die verschiedenen Säulen können aber verschiedene Werte für die Modellparameter aufweisen (Dagan und Bresler, 1979). Die Stofftransporteigenschaften der individuellen (fiktiven) Bodensäulen, die lokalen Eigenschaften, werden in der Regel experimentell bestimmt. Die Abbildung des feldskaligen Prozesses erfolgt dann durch die Zusammenfassung, z.B. in Form der Mittelwertbildung, der Einzelergebnisse.

Experimentelle Befunde haben gezeigt, daß die Verteilungsfunktion der wichtigsten Transportparameter wie auch die aus Einzelergebnissen zusammengefügte Konzentrationskurve (Feldprozeß) häufig zwei-gipfelig ist (z.B. Sassner et al., 1994).

Die aus Punktmessungen gewonnenen 'Feld-Stoffaustragskurven' sind wertvoller als Einzelmessungen einzuschätzen, da sie zusätzliche Informationen zur Variabilität der Stofftransportprozesse beinhalten. Dennoch muß ungeklärt bleiben, ob die zusammengefügte Kurve wirklich die Feldsituation wiedergibt. Letztere kann nur durch eine Messung im Feldmaßstab bestimmt werden. Unter gewissen Umständen haben gedrännten Flächen die Eigenschaften eines integrativen Versuchsaufbaus der die Beprobung des Bodenwasserflusses im Feldmaßstab erlaubt (Richard und Steenhuis, 1988). Wenn die Dränstränge einer undurchlässigen Schicht aufliegen und wenn die Wasserschei-

den definiert sind, dann kann eine Dränfläche als Säulenversuch aufgefaßt werden, wobei die Bodensäule das gesamte Feld ist.

In der vorliegenden Studie sollte die Variabilität des Stofftransportes im Feldmaßstab analysiert werden. Anhand zweier Methoden wurden Feld-Konzentrationskurven gewonnen: (i) Säulenversuche mit 36 Stechzylinderproben unter stationären Fließbedingungen (Lennartz et al., 1997) und (ii) 3 Tracerversuche auf einer Dränfläche mit Quantifizierung von Dränabfluß und Tracerkonzentration (Wichtmann et al., 1998; Michaelsen, 1995). Schwerpunkt lag auf dem Vergleich beider Methoden. Es sollte überprüft werden, ob die Methode multipler lokaler Messungen und anschließender Mittelung ein adäquates Instrument für die Prognose des feldskaligen Stofftransportes ist.

Methoden

Die ausgewählte Dränfläche 'Bokhorst' ist ein Lehmstandort mit ausgeprägtem Polyeder- und Subpolyedergefüge. Für Versuchszwecke wurden von der 1986 systematisch gedränten Fläche 4 Sauger mit einem Einzugsgebiet von 0.5 ha abgekoppelt. Ein dreijähriger Feldversuchen mit jährlicher Bromidapplikation im Herbst lieferte drei saisonale (5 Monate) Bromidaustragskurven, die entsprechend zu den Säulenversuchen ebenfalls gemittelt wurden

Aus dem Bereich des Einzugsgebietes der Dräne wurden 36 Bodenproben (5.7 cm i.D. und 10 cm Länge) einem regelmäßigen Raster mit 15 m Kantenlänge folgend aus einer Tiefe von 5 bis 15 cm entnommen. In den Transportexperimenten unter stationären, wasserungesättigten Fließbedingungen wurde Bromid impulsförmig ausgebracht. Die resultierenden individuellen Durchbruchkurven dienten als Grundlage zur Parametrisierung einer bimodalen Wahrscheinlichkeitsdichte-Funktion (pdf; Jury und Scotter, 1994) mit deren Hilfe das Bromidtransportverhalten über eine Bodentiefe von 1m (Dräntiefe) prognostiziert werden sollte.

Die aus den Dränabflußuntersuchungen gewonnene Feld-Bromiddurchbruchskurve diente als 'Meßstandard' für den auf den Säulenversuchen basierende 'simulierte' Konzentrationsverlauf. Zu allen anderen methodischen Aspekten sei der Leser auf Lennartz et al. (1997) und Wichtmann et al. (1998) verwiesen.

Ergebnisse

In den Säulenversuchen konnten zwei generell unterschiedliche Bromid-Durchbruchformen unterschieden werden. Während in den meisten Proben das Konzentrationsmaximum bei etwa 0.6-0.7 Porenvolumen (PV) im Säulenablauf erschien, waren einige Bodensäulen durch einen sehr frühen Durchbruch bei etwa 0.1-0.2 PV gekennzeichnet. Die aus Mittelwertbildung gewonnene

'feldskalige' Durchbruchskurve ist entsprechend durch eine zwei-gipfelige Verteilung charakterisiert (Abb. 1). Offensichtlich sind mindestens zwei Fließdomänen am Stofftransport beteiligt. Der bei der Konstruktion der 'feldskaligen' Kurve leicht zu bestimmende Variationskoeffizient (CV) belegt die hohe Unsicherheit des ersten präferentiellen Peaks ($CV=160\%$), während der CV zur Zeit des zweiten Matrixpeaks auf einem niedrigen Niveau von $CV=60\%$ bleibt.

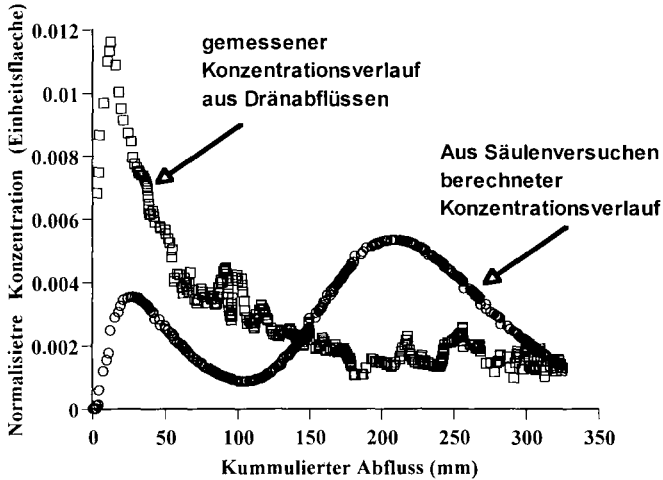


Abbildung 1: In Dränabflüssen gemessene mittlere (3 Jahre) Bromiddurchbruchskurve und auf Ergebnissen aus Säulenversuchen basierender prognostizierter Konzentrationsverlauf.

In allen drei Jahren des Feldversuchs war Bromid innerhalb der ersten 5 mm Dränabfluß nach Applikation im Dränwasser detektiert worden. Die Maximalkonzentration wurde stets innerhalb der ersten 20 mm Abfluß erreicht, was auf eine ausgeprägte präferentielle Fließsituation hinweist. Ein zweiter Konzentrationsanstieg konnte nur im dritten Jahr der Untersuchung beobachtet werden.

Entsprechend zu den Säulenversuchen wurden auch die Feld-Durchbruchskurven durch Mittelwertbildung zusammengefaßt. Dabei zeigte die Analyse des Variationskoeffizienten, daß zu Beginn der Durchbruchskurve, wenn die präferentielle Fließregion dominiert, niedrige Werte erreicht werden ($CV=40\%$). Danach steigt der CV kontinuierlich bis zum Ende hin auf einen Wert von $CV=140\%$ an. Anders als bei den Säulenversuchen, scheint die Funktion der präferentiellen Domäne damit sicherer als die der Matrixregion.

Mit Hilfe der bimodalen pdf wurde das Stoffverhalten auf Grundlage der Ergebnisse aus den Säulenversuchen für eine Bodentiefe von 1 m prognostiziert (Abb. 1). Diese Vorgehensweise setzt voraus, daß der Boden in vertikaler Richtung homogen ist. Ferner wird vereinfachend angenommen, daß der Transport eindimensional verläuft (auf Grund des radialen Zustroms zum Drän ist auf Dränflächen ein zweidimensionales Strömungsbild zu erwarten).

Der Zeitpunkt des Auftretens des ersten Konzentrationsmaximums stimmt in beiden Kurven gut überein, während ein Matrixpeak nur bei den auf den Säulenversuchen basierenden Kurve als separater Peak in Erscheinung tritt. Die Auswertung mit der bimodalen pdf ergab, daß in den Säulenversuchen ca. 24% der wiedergefundenen Stoffmenge durch die präferentielle Fließdomäne transportiert wurde. Bei den Felduntersuchungen hingegen wurden ca. 90% der am Dränablauf detektierten Bromidfracht durch bevorzugte Leitbahnen befördert.

Die hier verwendete Methode der multiplen Einzelmessung mit anschließender Mittelung scheint ein geeignetes Instrument für die Aufdeckung der involvierten Prozesse zu sein. Die Methode ist aber offensichtlich nur bedingt geeignet, den Beitrag, den die relevanten Prozesse für den Stofftransport leisten, zu quantifizieren. Die deutliche Differenz bezüglich der Relevanz einzelner Prozesse auf den Stofftransport, die zwischen beiden Methoden zu beobachten war, wirft die Frage auf inwieweit Vereinfachungen bei der modellmäßigen Abbildung der Prozesse sinnvoll sind. Im vorliegenden Fall scheint die Annahme der Homogenität des Bodenprofils in vertikaler Richtung ursächlich für die beobachtete Divergenz zu sein.

Literatur

- Dagan, G., und E. Bresler. 1979. Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale. I, Theory. Soil Sci. Soc. Am. J., 43:461-467.
- Jury, W.A., und D.R. Scotter. 1994. A unified approach to stochastic-convective transport problems. Soil Sci. Soc. Am. J. 58:1327-1336.
- Lennartz, B., S.K. Kamra, und S. Meyer-Windel. 1997. Field scale variability of solute transport parameters and related soil properties. Hydrol. Earth Syst. Sci. 4:801-811.
- Michaelsen, J. 1995. Monitoring preferential leaching of herbicides at a tile drained field plot. p. 197-207. In Proc. Winter Meet. Ground Water Contam., 'Vingstedcenteret'. 7-8 Mar. 1995. ATV-komiteen vedr. grundvandsforurening.
- Richard, T.L., und T.S. Steenhuis. 1988. Tile drain sampling of preferential flow on a field scale. J. Contam. Hydrol. 3:307-325.
- Sassner, M., Jensen, K.H. und Destouni, G., 1994. Chloride migration in heterogeneous soil. 1. Experimental methodology and results. Water Resour. Res. 30:735-745.
- Wichtmann, W., B. Lennartz, und P. Widmoser. 1998. Bromidverlagerung an zwei gedränten Standorten in Schleswig-Holstein. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 161:121-128.

Erfassung und GIS-basierte Simulation der Schneeschmelzdynamik im Periglazialbereich der Hohen Tauern

von

JAESCHE, Ph.; BIENERT, H., HUWE, B.

Einführung

Die räumliche und zeitliche Dynamik der winterlichen Schneedecke hat eine große Bedeutung für den Prozeß der Solifluktion (Gamper, 1987; Veit et al., 1995; Jaesche und Huwe, 1997). Während der Schneeschmelze beeinflussen besonders zwei Aspekte die Intensität der Solifluktion: Der genaue Zeitpunkt der Ausaperung, sowie der laterale Abfluß von Schmelzwasser.

Die Eigenschaften der Schneedecke sind im stark reliefierten Gelände der Alpen extrem variabel. Schon während der Akkumulationsphase spielt die Topographie bei der Umverteilung des Neuschnees durch den Wind eine wesentliche Rolle. Während der Schneeschmelze verstärkt der topographische Einfluß die räumliche Differenzierung der Schneedecke, da Abschattung, Exposition und Hangneigung die zur Schmelze verfügbare Strahlungsenergie kontrollieren. Bei der Modellierung der Schneeschmelze führte daher die Einbindung von digitalen Geländemodellen (DGM) im allgemeinen zu einer deutlichen Verbesserung der Ergebnisse bis hin zur realitätsnahen Wiedergabe von Ausaperungsmustern (Blöschl et al. 1991, Hock, 1997).

Um den Einfluß der Schneeschmelze auf die Solifluktion weiter abschätzen zu können, wurden in einem hochalpinen Teileinzugsgebiet detaillierte Kartierungen von Schneeschmelze und Oberflächenabfluß durchgeführt. Zielsetzung der darauf aufbauenden GIS-basierten Modellierung war insbesondere

- die räumliche Extrapolation von Strahlungsdaten,
- die Identifikation und Quantifizierung der wesentlichen Parameter, die die Schneeschmelze beschreiben und für die Entstehung von Ausaperungsmustern verantwortlich sind, sowie
- die Bereitstellung eines Werkzeugs, mit dessen Hilfe Ausaperungsmuster ohne die Durchführung zeitaufwendiger Kartierungen vorhergesagt werden können.

Arbeitsgebiet und Methoden

Das Einzugsgebiet des Glatzbachs liegt auf der Südabdachung der Hohen Tauern, südöstlich des Großglockners zwischen Kals und Heiligenblut. Die Untersuchungen wurden auf einem 0.02 km² großen, nord bis ostexponierten Meßfeld (2650 müNN) durchgeführt, das nach Süden von einem Felsriegel beschattet wird (Jaesche und Huwe, 1997).

Erfassung der Schneebedeckung

- Messung der Schneehöhe auf 5 Schneekursen
- Bestimmung des Wasseräquivalents an zwei Standorten
- Kartierung von Ausaperungsmustern und Schmelzwasserabfluß

27.07.1997 "Sonntag"

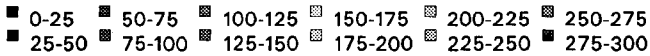
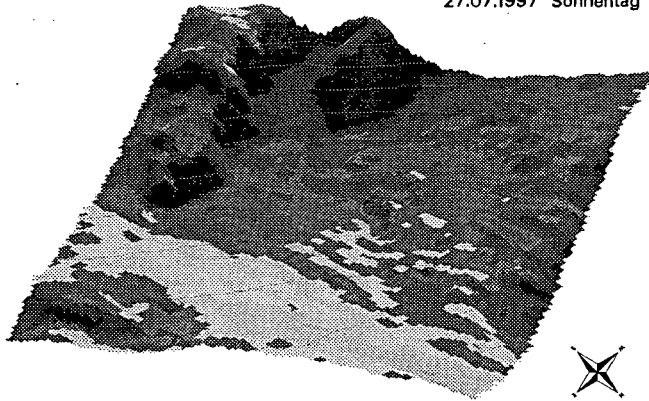


Abb. 1: Räumliche Verteilung der Globalstrahlung im Meßfeld am 27. Juli 97 (Tagesmittelwerte in W/m^2).

Datenverarbeitung mit ARC/INFO

- Entwurf eines DGM als Grundlage für die Schneeschmelz-Simulation: Verschneiden eines aus Vermessungsdaten berechneten DGM des Meßfeldes (1 m-Raster) mit einem aus Luftbildern erstellten DGM des gesamten Einzugsgebiets (10 m Raster, Abb. 1; Schild, 1997) zur Einbindung der beschattenden Umgebungstopographie.
- Ableitung von topographischen Eigenschaften, Schmelzwasser-Fließwegen (*single flow algorithm* nach Jenson und Dominigue, 1988) und Strahlungsverteilung (Abb. 5, Schild, 1997).
- Inter- bzw. Extrapolation der Schneehöhen und Wasseräquivalente auf die gesamte Meßfläche unter Annahme konstanter Schneedichten.

Schneeschmelz-Modellierung

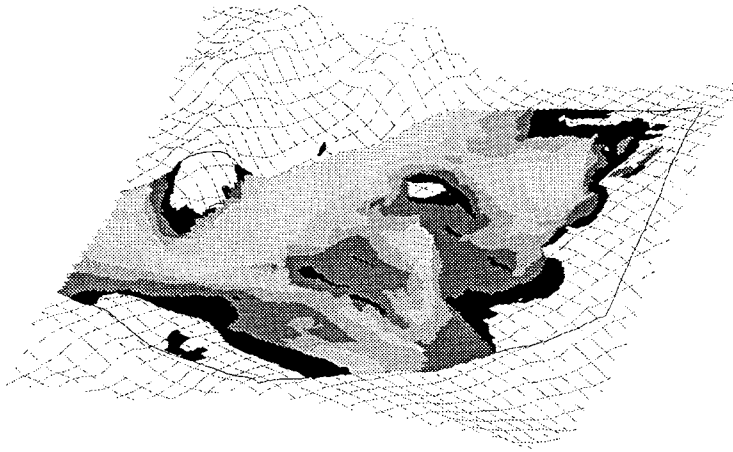
Zur Simulation der Schneeschmelze wurde ein Modell herangezogen, das den Einfluß komplexer Topographie berücksichtigt und Berechnungen mit verschiedenen Temperaturindex- und Energiebilanzverfahren ermöglicht (Hock, 1997). Hiervon wurden ein reines Taggradverfahren und ein Verfahren unter Berücksichtigung der potentiellen direkten Einstrahlung angewandt:

$$\text{Modell a} \quad M = 1/n * DDF * T$$

$$\text{Modell b} \quad M = (1/n * DDF + \alpha * DIRECT) * T$$

mit: M : Schmelzrate [$mm\ h^{-1}$], DDF : Gradtag-Faktor [$mm\ d^{-1}C^{-1}$], T : Lufttemperatur [$^{\circ}C$]
 α : Strahlungskoeffizient [$W^{-1}\ m^2$], $DIRECT$: pot. dir. Strahlung [$W\ m^{-2}$], $n = 24$.

Die Universität für Bodenkultur (Wien) stellte die notwendigen meteorologische Daten ihrer 200 m tiefer gelegenen Wetterstation zur Verfügung.



■ 29.06.1997 □ 21.07.1997 □ 31.07.1997
⊗ 12.07.1997 ⊗ 25.07.1997



Abb. 2: Differenzierung von Ausaperungsmustern während der Schneeschmelze 1997 (Kartierungen).

Ergebnisse und Diskussion

- Die mittlere Tageseinstrahlung ist in den flachsten Hangbereichen am höchsten, die Abschattung übt bei dem hohem Sonnenstand Ende Juli einen nur geringen Einfluß auf die Strahlungsverteilung aus (Abb. 1).
- Während der Schneeschmelze kommt es zu einer starken kleinräumigen Differenzierung der Schneebedeckung (Abb. 2), sowie zu intensivem Oberflächenabfluß, der überwiegend auf den solifluidalen Geländeformen stattfindet.
- Bei der Simulation der Schneeschmelze zeigt bereits der einfache Gradtag-Ansatz (Modell a) eine gute Nachbildung der Ausaperungsmuster (Abb. 3a). Unter Einbeziehung der potentiellen direkten Strahlung (Modell b) werden nur mehr geringe Verbesserungen der Simulation im stark beschatteten Bereich erzielt (Abb. 3b). Somit ist die räumliche Verteilung der Maximalschneehöhe zu Beginn der Schneeschmelze der zentrale Steuerungsfaktor für die Entstehung der kleinräumigen Ausaperungsmuster. Sie wird im wesentlichen durch die Meßfeld-Topographie bestimmt.
- Da der Schmelzwasserabfluß nicht in den durch die Topographie vorgegebenen Rinnen stattfand, sondern vorwiegend auf den Lobusoberflächen, können die beobachteten Fließmuster mit Hilfe des *single flow algorithm*s nicht simuliert werden.

Dank

Wir danken Dr. R. Hock (Kiruna), J. Schulla (Zürich), A. Schild (Wien) und Dr. B. John (Bayreuth) für die Bereitstellung von Programmen bzw. die Unterstützung bei Modellanwendungen, sowie Dr. H. Hübl und dem Institut für Wildbach- und Lawinenschutz (Wien) für die Wetterdaten.

Das Projekt wurde durch die DFG finanziert.

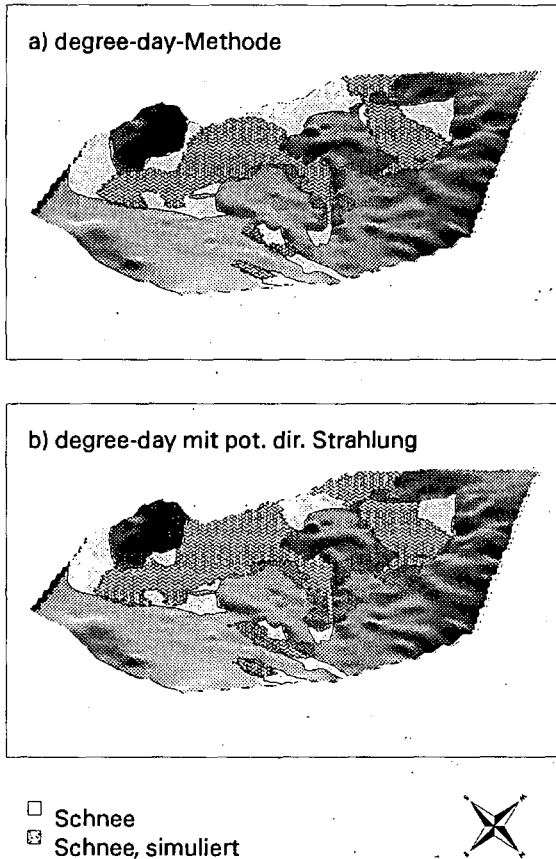


Abb. 3: Vergleich von simulierten (grau) mit gemessenen Ausaperungsmustern (weiß) am 24.7.97.

Literatur

Blöschl G., Kirnbauer R., Gutknecht D. (1991). Distributed snowmelt simulations in an Alpine catchment. 1. Model evaluation on the basis of snow cover patterns. *Water Res. Res.* 27, 3171-3179.

Gamper M. (1987). Mikroklima und Solifluktion: Resultate von Messungen im schweizerischen Nationalpark in den Jahren 1975-1985. *Gött. Geogr. Abh.* 84, 31-44.

Hock R. (1997). *Modelling of glacier melt and discharge*. Diss.12430, Geogr. Institut, ETH Zürich.

Jacsehe Ph., Huwe B. (1997). Bodenfrost und Solifluktion: Messungen im Periglazial der Ostalpen. *Mitt. Deutsch. Bodenk. Gesellschaft* 85-1, 115-118.

Jenson S.K., Domingue J.O. (1988). Extracting Topographic Structure from Digital Elevation Data for Geographic Information System Analysis. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing* 45, 1593-1600.

Schild A. (1997). *GIS-basierte Niederschlags-Abfluss Modellierung im Hochgebirge*. Diplomarbeit, Univ. Wien und Univ. f. Bodenkultur, Wien.

Veit H., Stingl H., Emmrich K.-H., John B. (1995). Zeitliche und räumliche Variabilität solifluidaler Prozesse und ihre Ursachen. Eine Zwischenbilanz nach acht Jahren Solifluktionsmessungen (1985-1993) an der Meßstation "Glorer Hütte", Hohe Tauern, Österreich. *Z. Geomorph. N. F.* 99, 107-122.

Variabilität ausgewählter bodenphysikalischer Parameter und ihre Bedeutung für die Modellierung von Stoffflüssen

von

BECHER, H.H.

Bei der Modellierung von Stoffflüssen im Boden wird allgemein davon ausgegangen, daß der zu modellierende Bodenausschnitt einheitlich aufgebaut, also homogen ist oder daß bei Substratunterschieden deren Schichten in sich homogen sind und keine Schwankungen der Mächtigkeit aufweisen. Selbst der Einfluß von Makroporen auf den Lösungstransport über den *preferential flow* kann berücksichtigt werden. Bei derartigen Modellierungen wird immer von Mittelwerten ausgegangen. Die natürliche Streuung der Einzelwerte und deren Einfluß auf das Ergebnis der Modellberechnung wird meist jedoch nicht berücksichtigt. Wie groß die natürliche Variabilität ist und welchen möglichen Einfluß sie haben muß, wird anhand von Daten aus früheren Untersuchungen dargelegt.

Der wichtigste Parameter für die Stoffverlagerung im Profil ist die Geschwindigkeit der Wasserbewegung, also die gesättigte und ungesättigte Wasserleitfähigkeit. Wegen der untypischen Verteilung von Wasserleitfähigkeitswerten kann meist nicht das arithmetrische Mittel, sondern muß das geometrische Mittel verwendet werden. Trotzdem sind selbst bei einem Sandboden (Abb. 1) (BECHER, 1970) beachtliche Unterschiede im Matrixpotential-Bereich zwischen $0hPa$ und $-50hPa$ festzustellen, die $\frac{1}{4}$ bis fast 1 Potenz betragen. Die geringste Variabilität scheint hier im Bereich der engen Grobporen vorzuliegen, während mit zunehmender Austrocknung, also für den Bereich der mittleren und engen Mittelporen, die Variabilität wieder zunimmt und stellenweise eine halbe Potenz beträgt.

Ein Horizont mit einem ausgeprägten Gefüge (Abb. 1) (BECHER, 1970) weist wesentlich größere Abweichungen vom jeweiligen Mittelwert auf. Für den k_r -Wert beträgt die Streubreite 3,5 Potenzen. Mit zunehmender Entwässerung bis etwa $-200hPa$ sinkt die Variabilität auf 0,5-1,0 Potenzen. Auch innerhalb des Mittelporenbereichs treten noch erhebliche Unterschiede auf. Beiden Datensätzen ist gemeinsam, daß die Zylinderproben auf einer Fläche von ca. $0,5m^2$ entnommen wurden und daß

große Variabilitäten oberhalb der FK, also im Grobporenbereich auftreten. Wenn schon innerhalb dieser Fläche die Variabilität so groß ist, wie sieht es dann auf einer größeren Fläche aus, die u.U. noch unterschiedlich bewirtschaftet werden soll?

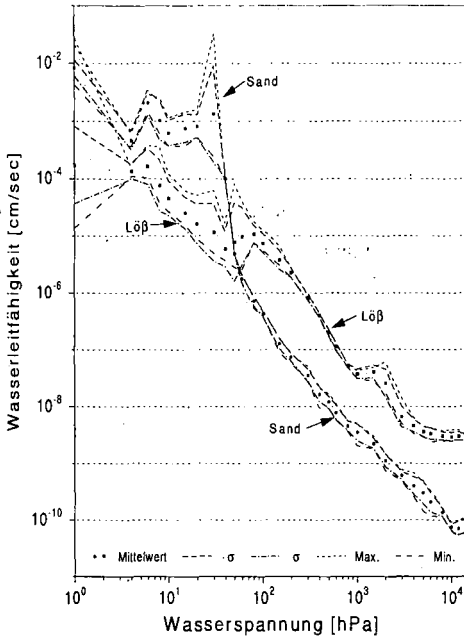


Abb. 1: Mittelwerte, Standardabweichungen und Streubreiten der Wasserleitfähigkeiten für den A_c -Hor. eines Podsoles und B_t -Hor. einer Löß-Parabraun-erde

Auf einer größeren Versuchsanlage auf entwässertem Anmoorgley unter langjähriger Acker- bzw. Feldfütter-nutzung wurde ein Ausschnitt von $54 \times 30m$, bestehend aus 30 Einzelpar-zellen, im Grenzbereich zwischen je 2 angrenzenden Parzellen beprobt (BECHER, 1995). Die mittlere gesät-tigte Wasserleitfähigkeit ist unein-heitlich verteilt und reicht von $0,005-0,040cm/sec$, unterscheidet sich also um den Faktor 8. Die Streubreite zwischen Maximal- und Minimal-Wert reicht auf der Gesamtfläche von $0,0001cm/sec$ bis zu $0,1380cm/sec$, beträgt also mehr als 3 Potenzen und verdeutlicht die Variabilität auf dieser $1620m^2$ großen Fläche, auf der der höchste Wert nicht im Bereich der höchsten mittleren Leitfähigkeiten gemessen wurde.

Die Variabilität der Wasserleitfähigkeit ist sicherlich auf Gefügeunterschiede zurückzuführen, an-gezeigt durch die Verteilung der Lagerungsdichte (BECHER, 1995). Deren Mittelwerte reichen von $1,15$ bis $1,40g/cm^3$. An den Meßstellen bestanden Unterschiede von $0,1g/cm^3$. Diese Dichte- und damit Gefügeunterschiede sind sicherlich auch auf die wechselnde natürliche Mischung von Kör-nung und org. Substanz zurückzuführen. Größere Dichteunterschiede geben aber immer auch Hin-weise auf Unterschiede in der Porengrößenverteilung und damit auf die Anordnung von Bodenag-gregaten, die die Porenkontinuität und damit die Fließigenschaften beeinflussen. Selbst die Dichte von Zylinderproben besagt wenig über die Homogenität der einzelnen Zylinderprobe. Ermittelt man

die Dichte von Einzelaggregaten, so muß man feststellen, daß diese wesentlich höher ist als die der Zylinderprobe und daß sie ebenfalls sehr variabel ist (BECHER, 1991). Für Grünland-Aggregate einer Löß-Parabraunerde, die im Mittel $1,51\text{g/cm}^3$ aufweisen, konnten 2 Gruppen mit einer Dichte von $1,27\text{g/cm}^3$ und $1,83\text{g/cm}^3$ ausgeschieden werden. Auch bei Aggregaten aus anderen Böden bzw. Horizonten können häufig 2 Gruppen festgestellt werden, die sich aber im Mittel nur um $0,1\text{g/cm}^3$ unterscheiden. Diese Dichteunterschiede machten sich auch bei Eindringwiderstandsmessungen an Einzelaggregaten bemerkbar (BECHER, 1998). Schon bei Aggregaten aus z.B. dem A_p einer kolluvialen Braunerde aus Sandlöß bei -200hPa Matrixpotential traten relativ große Unterschiede auf, die aber bei Matrixpotentialen $\leq -300\text{hPa}$ noch auffälliger waren. Die Widerstandswerte erreichten bei -300hPa fast 20MPa , können aber bei -600hPa durchaus 30MPa überschreiten. Würde man für Modellierungen nur die Mittelwerte oder mittleren Tiefenverläufe verwenden, erhielte man eine vereinfachte, aber unzureichende Vorstellung von dem Festigkeitsverhalten, auch dann noch, wenn die Standardabweichungen mit einfließen würden, weil die Streubreite häufig wesentlich größer ist.

Auf der FAM-Versuchsstation in Scheyern sind die eingangs erwähnten, für das sog. Tertiäre Hügelland in Südbayern zwischen Donau und Isar typischen Substratunterschiede und deren Einfluß auf die Lösungsbewegung besonders ausgeprägt. Hier wurden Ertragsunterschiede innerhalb des angelegten 50m -Rasters festgestellt. Die zur Überprüfung einer derartigen Teilfläche durchgeführten Eindringwiderstandsmessungen und begleitenden Wassergehaltsbestimmungen in 5m Abstand bis 80cm Tiefe entlang eines 50m Transektes über die sog. Niedrigertragsparzelle zeigten, daß die Werte nicht gleichmäßig verteilt sind und in einem Bereich der Meßbereich des Penetrographen von 5MPa überschritten wurde. Dies ist auf das Vorherrschen von Sand und Kies im Unterboden zurückzuführen. Diese sand- und kiesreiche, zum Zeitpunkt der Messungen wasserarme Zone kann je nach Situation einmal als Quelle infolge Zustroms von Hangzugwasser, zum anderen als Senke infolge natürlicher Dränung wirken. Dieses unterschiedlich wechselnde Verhalten müßte bei einer Modellberechnung berücksichtigt werden.

Hohe Eindringwiderstände bei annähernd gleicher Bodenfeuchte und fast gleichem Substrat sind sowohl beim gewachsenen Boden als auch bei einzelnen Aggregaten ein Hinweis für Gefüge- und damit für Wasserbewegungsunterschiede innerhalb einer äußerlich recht homogenen Bodenmatrix. Die resultierenden Wasserbewegungsunterschiede lassen sich nicht mit Modellen, die nur Mittelwerte aufnehmen, berücksichtigen. Bei allen Modellberechnungen sollte man deshalb immer den schlechtesten Fall annehmen, um vor Fehlinterpretationen sicher zu sein. Geht es um die unerwünschte Tiefenverlagerung von Substanzen, z.B. bis ins Grundwasser, darf nicht die mittlere Ge-

schwindigkeit bei der wahrscheinlich vorherrschenden Bodenfeuchte verwendet werden, sondern es muß die mögliche Maximalgeschwindigkeit in den feuchteren Bodenbereichen eingesetzt werden. Will man umgekehrt wissen, wie groß die Verweildauer eines Stoffes in einer Bodenzone ist, muß man die kleinste Fließgeschwindigkeit in den relativ trockenen Bereichen einsetzen. Muß zusätzlich der Stoffaustausch einbezogen werden, sollte unbedingt bedacht werden, daß dichte Aggregate oder dichte Bodenregionen von relativ schnell fließendem Wasser umflossen werden, weil sie zu wenige Poren aufweisen, die das Wasser schnell genug durchleiten könnten, und daß bei relativ langsam fließendem Wasser ein Austausch stattfinden kann, der zu einer Sorption des Stoffes führt. Dieser wird u.U. zu einem späteren Zeitpunkt unter ähnlichen Fließbedingungen, aber anderen Lösungskonzentrationen wieder desorbiert und führt zu nicht mehr erwarteten Gehalten im Sickerwasser. Daß die selbst für einen homogenen Sand relativ große, räumliche Variabilität der Wasserleitfähigkeit zu zunächst nicht erwarteten Wirkungen führt, zeigen die Wassergehaltsverteilungen von RITSEMA & DEKKER (u.a. 1996). Sie stellten immer wieder fest, daß selbst in Dünensand *preferential flow* und damit Fingerbildung auftritt. GÖTTLEIN (1995) konnte mit seinen Untersuchungen z.B. der Nitratverteilung in einem Podsol zeigen, daß diese Fingerbildung weder mit Horizontgrenzen noch mit dem Verlauf dieser Grenzen in Verbindung gebracht werden kann. Die Nitratverteilung ist deshalb mit der räumlichen Variabilität der gesättigten und ungesättigten Wasserleitfähigkeit zu erklären.

Die Verwendung nur von Mittelwerten von Gefügeparameter bei Modellberechnungen birgt die Gefahr sowohl der Überschätzung als auch besonders der Unterschätzung von Stoffflüssen in sich.

An dieser Stelle ist Frau ZAPF und Herrn BRANDHUBER von der BLBP für die Feldmessungen des Eindringwiderstandes zu danken.

Literatur:

- Becher, H.H. (1970): Eine Methode zur Messung der Wasserleitfähigkeit von Böden.- Diss. TU Hannover, Hannover.
- Becher, H.H. (1991): Über die Aggregatdichte und deren mögliche Auswirkung auf den Bodenlösungstransport.- Z.Pfl.-Ern. u.Bökd. **154**,3-8.
- Becher, H.H. (1995): On the importance of soil heterogeneity when evaluating field trials.- J. Agron. Crop Sci. **74**,33-40.
- Becher, H.H. (1998): Resistances to penetration of aggregates from loess-derived topsoils at different soil water tensions.- Soil Till. Res. (im Druck).
- Göttlein, A. (1995): Mikroskalige Variabilität von Bodenlösungskonzentrationen und Saugspannungen in einem sauren Waldboden.- Mitt. DBG **76**,25-28.
- Ritsema, C.J. & Dekker, L.W. (1996): Water repellency and its role in forming preferred flow paths in soils.- Austral. J. Soil Res. **34**,475-487.

Wärmeleitung in porösen Medien. Auswirkungen der Bodenstruktur auf Wärmeleitung und Temperaturverteilung

von

IPPISCH, O., COUSIN, I.; ROTH, K.

EINLEITUNG

Der Transport von Wärme in einem porösen Medium kann prinzipiell durch Wärmeleitung, Strahlung, konvektiven Wärmetransport in der Gas- und Flüssigphase und latenten Wärmetransport erfolgen. In den Böden der gemäßigten Breiten sind, außer bei Starkregenereignissen, nur Wärmeleitung und der Transport latenter Wärme von Bedeutung. Da sich letzterer nach Philip and de Vries [1957] als eine Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit darstellen läßt, beschränken wir uns im Folgenden auf die Betrachtung der Wärmeleitung.

Die Wärmeleitung läßt sich mathematisch mit der Gleichung

$$\frac{\partial C(\theta)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda(\theta) \cdot \nabla T) \quad (1)$$

beschreiben. Die volumetrische Wärmekapazität $C(\theta)$ ist nur von der Zusammensetzung des Bodens abhängig und damit leicht berechenbar, während die effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda(\theta)$ auch von der Geometrie und Verteilung der Bodenbestandteile abhängt. Da diese meist nicht bekannt ist, läßt sich $\lambda(\theta)$ nur schwer abschätzen.

Ein häufig verwendetes Schätzverfahren stammt von de Vries (*de Vries* [1952] und *de Vries* [1963]). Dabei wird der Boden als Suspension von verschiedenen Partikeln in einem kontinuierlichen umgebenden Medium betrachtet. Die effektive Wärmeleitfähigkeit läßt sich dann nach der Formel

$$\lambda = \frac{\sum_{i=0}^N k_i X_i \lambda_i}{\sum_{i=0}^N k_i X_i} \quad (2)$$

berechnen, wobei X_i der volumetrische Anteil und λ_i die Wärmeleitfähigkeit von Partikeln vom Typ i sind und k_i das Verhältnis zwischen dem mittleren Temperaturgradienten in Partikeln vom Typ i zum mittleren Temperaturgradienten im umgebenden Medium darstellt. k_i ist berechenbar unter der Annahme, daß die Partikel Ellipsoide sind und soweit voneinander entfernt, daß sie sich gegenseitig nicht beeinflussen:

$$k_i = \frac{1}{3} \sum_{j=a,b,c} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} - 1 \right) g_j \right]^{-1} \quad (3)$$

Die dimensionslosen Formfaktoren g_a, g_b, g_c sind vom Verhältnis der Halbachsen des Ellipsoids abhängig, wobei $g_a + g_b + g_c = 1$.

¹Institut für Bodenkunde und Standortlehre, Universität Hohenheim, 70593 Stuttgart

email: ippisch@uni-hohenheim.de

²INRA, Centre de recherche d'Orléans, Unité de Science du Sol, Domaine de Limère, 45160 Ardon, FRANCE

email: Isabelle.Cousin@orleans.inra.fr

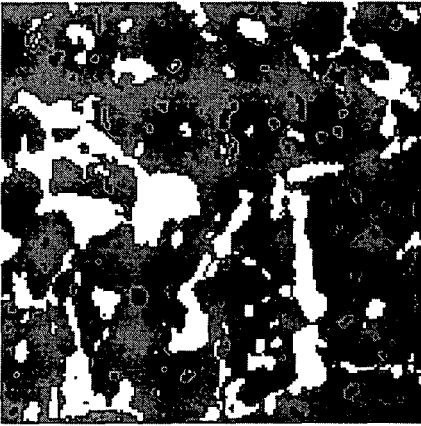


Abbildung 1: Horizontaler Schnitt durch die Struktur bei einer Saugspannung von -10 cm: weiß = Luft, schwarz = Wasser, grau = Matrix.

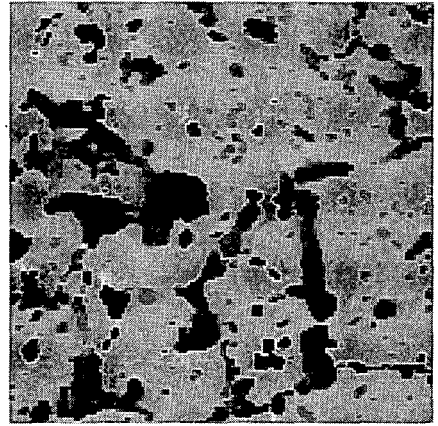


Abbildung 2: Verteilung des Wärmeflusses. Die Helligkeit ist proportional zum Logarithmus des Flusses, der Wärmetransport erfolgt von links nach rechts.

Für kugelförmige Partikel ist $g_a = g_b = g_c = 1/3$. Plättchenförmige Partikel quer zur Gradientenrichtung entsprechen $g_a = 1, g_b = g_c = 0$. Der latente Wärmetransport wird durch eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Gasphase um einen temperaturabhängigen Faktor $\lambda_v(T)$ berücksichtigt.

Vorteile der Methode nach de Vries sind eine akzeptable Übereinstimmung mit Meßwerten (Döll [1996]), die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von $\lambda(\theta)$ sowie die Möglichkeit, Angaben über das Verhältnis des mittleren Temperaturgradienten in der Gasphase zum mittleren Temperaturgradienten zu machen, was für die Berechnung des nichtisothermen Wasserdampftransports wichtig ist. Außerdem sind bei Einzelkorngefüge die Formfaktoren aus der Mikromorphologie abschätzbar.

Problematisch ist jedoch die Abschätzung der Formfaktoren für die Bodenluft. Diese wird ebenfalls als Ansammlung von in der Bodenlösung suspendierten Teilchen behandelt. Bei strukturierten Böden ist überhaupt nicht klar, welche Formfaktoren einzusetzen sind.

Da heute sowohl hochaufgelöste Strukturinformationen aus Dünnschliffen und Computertomographie, als auch schnelle Rechner verfügbar sind, läßt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit jedoch auch durch direkte 3D-Simulation berechnen, was eine Überprüfung des Schätzansatzes ermöglicht.

MATERIAL UND METHODEN

Aus einem Ackerboden (Cambisol, mittel schluffiger Ton) wurde eine ungestörte zylindrische Bodenprobe (7 cm Durchmesser, 2,4 cm Höhe) entnommen und mit Polyesterharz imprägniert. Es wurden Serienschritte mit einem Schnittabstand von 100 μm angefertigt und mit einer horizontalen Auflösung von 120 μm digitalisiert, um die Verteilung der Makroporen zu erhalten (Cousin *et al.* [1996]). Für die Simulation wurde nur ein Teilgebiet mit einer Kantenlänge von 4,8 x 4,8 x 0,7 cm verwendet.

Um Berechnungen bei verschiedenen Wassergehalten durchführen zu können, mußte die Wasserverteilung bei unterschiedlichen Entwässerungsstufen ermittelt werden. Dazu wurde zunächst die Makroporenporosität (größer 120 μm) der Gesamtprobe bestimmt. Die Differenz zwischen

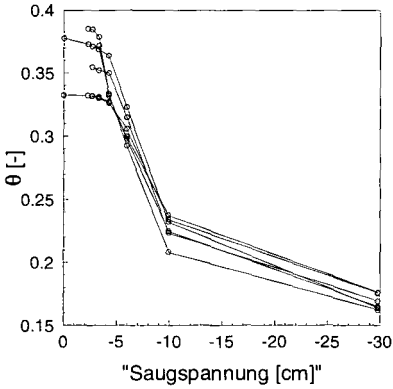


Abbildung 3: Berechnete Entwässerungskurven in 6 verschiedenen Teilvolumina.

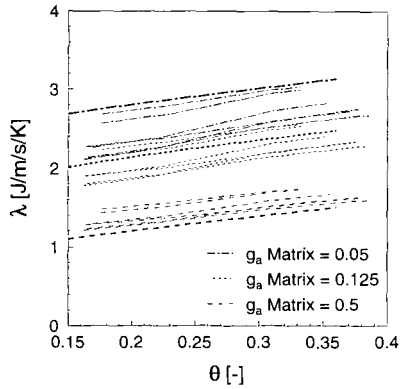


Abbildung 4: Wärmeleitfähigkeit im Abhängigkeit vom Wassergehalt (Simulationen dünn, de Vries fett).

der Gesamtporosität und der Makroporenporosität wurde der Matrix zugeordnet und als konstant betrachtet. Um die luftgefüllten Poren zu ermitteln wurden durch Erosion und Dilatation mit kugelförmigen Strukturelementen die Poren mit einem bestimmten Mindestradius ermittelt (Vogel [1997]) und auf Kontinuität zur Oberseite geprüft. Es wurde angenommen, daß kleinere Poren und die Matrix vollständig wassergefüllt sind. Dieses Verfahren führte zu plausiblen Entwässerungskurven und Verteilungen (Abbildung 1 und 3).

Die Wärmeleitungsgleichung wurde für den stationären Fall mit dem finite Differenzen Verfahren diskretisiert und mit einem auf geringen Speicherverbrauch optimierten SOR-Verfahren gelöst. Die räumliche Auflösung der Simulationen entsprach der Auflösung der verfügbaren Strukturdaten. Damit konnte jedem Punkt eindeutig die Wärmeleitfähigkeit von Luft + Wasserdampf, von Wasser oder die effektive Leitfähigkeit der Matrix zugeordnet werden. Die effektive Leitfähigkeit der Matrix wurde nach de Vries geschätzt. Alle Simulationen erfolgten mit einer Temperaturdifferenz von 1 Grad in x-Richtung und Nullfluß-Randbedingungen für die anderen Ränder.

Für die Berechnung eines 150 x 150 x 70 Voxel (= 1.5 · 10⁶ Punkte) großen Gebietes benötigte ein mit einem Pentium Pro 200 MHz und 64MB RAM ausgestatteter PC ca. 30 Minuten.

ERGEBNISSE

Da die Formfaktoren für die Matrix nicht bekannt sind, wurden die Berechnungen für drei verschiedene Werte durchgeführt. Der Wärmetransport wurde für 6 quaderförmige Teilvolumina des Gesamtgebietes mit einer Kantenlänge von je 150 x 150 x 52 Punkten bei verschiedenen Wassergehalten berechnet. Abbildung 1 zeigt die Verteilung von Wasser, Luft und Festphase bei einer Saugspannung von -10 cm, Abbildung 2 gibt eine Vorstellung von der daraus resultierenden Verteilung des Wärmeflusses. Es ist klar zu erkennen, daß fast der gesamte Wärmetransport über die Matrix abläuft, wobei es am Porenrand zu erhöhten und an Engstellen zu sehr hohen Flüssen kommen kann.

Die Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit vom Wassergehalt ist in Abbildung 4 dargestellt, zusammen mit den Ergebnissen der Abschätzung nach de Vries. Der Einfluß der Formfaktoren für die Matrix wird durch die Struktur gedämpft. Während die Abhängigkeit

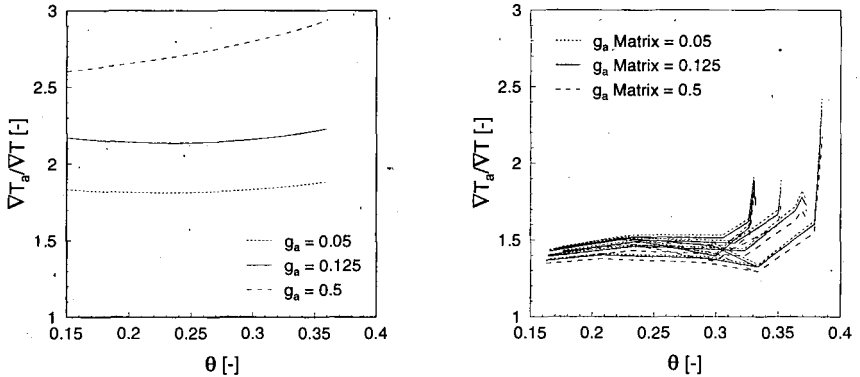


Abbildung 5: Mittlerer relativer Temperaturgradient in der Gasphase in Abhängigkeit vom Wassergehalt: geschätzt nach de Vries (links) und für 6 Teilvolumina berechnet (rechts).

vom Wassergehalt gut durch die Abschätzung von de Vries beschrieben wird, ist die absolute Höhe der effektiven Wärmekapazität von der lokalen Geometrie abhängig.

Abbildung 5 zeigt das Verhältnis zwischen dem mittleren Temperaturgradienten in der Gasphase und dem außen angelegten Temperaturgradienten. Dieses Verhältnis ist für die Beschreibung des nichtisothermen Wasserdampftransportes wichtig, da die transportierte Wassermenge direkt proportional zum Temperaturgradienten in der Gasphase ist. Offensichtlich hängt dieses Verhältnis stark von der lokalen Geometrie der Gasphase ab und damit auch vom Wassergehalt. Die Abhängigkeit vom Formfaktor für die Matrix ist im Gegensatz zum Ansatz von de Vries gering. Eine Übereinstimmung mit der de Vries Abschätzung ergibt sich weder für die Höhe noch für den Verlauf. Die Kurven sind nicht monoton und weisen starke Sprungstellen auf. Dies entspricht den Angaben in der Literatur, wonach das Verhältnis Werte zwischen 1 und 5 annimmt und keine einfache Abhängigkeit vom Wassergehalt aufweist.

Die Abbildungen und weitere Bilder sind im World Wide Web unter der Adresse <http://www.uni-hohenheim.de/~ippisch/home.html> verfügbar.

Literatur

Cousin, I., P. Levitz and A. Bruand, 1996: Three-dimensional analysis of a loamy-clay soil using pore and solid chord distributions, *Europ. J. Soil Sci.*, **47**, 439-452.

de Vries, D. A., 1952: The thermal conductivity of granular materials, *Annexe Bul. Inst. Intern. du Froid*, **1992**, 115-131.

de Vries, D. A., 1963: Thermal properties of soils, in *Physics of Plant Environment*, edited by W. R. van Wijk, 210-235, North Holland, Amsterdam.

Döll, P., 1996, Modeling of moisture movement under the influence of temperature gradients: Desiccation of mineral liners below landfills, *Bodenökologie und Bodengenesse*, Heft 20, Fachgebiet Bodenkunde, TU Berlin.

Philip, J. R. and D. A. de Vries, 1957: Moisture movement in porous materials under temperature gradients, *Trans. Am. Geophys. Un.*, **38**, 222-232.

Vogel, H. J., 1997: Morphological determination of pore connectivity as a function of pore size using serial sections, *Europ. J. Soil Sci.*, **48**, 365-377.

Räumliche Variabilität der Verlagerung nichtreaktiver Stoffe in Sandböden auf der Feldskala: Wieviel Saugsonden sind zur bestimmung der Auswaschungsmenge erforderlich?

Von

DUIJNISVELD, W.H.M., BÖTTCHER, J., SCHNEIDER, W.

Zusammenfassung

Zur Analyse und Quantifizierung der räumlichen Variabilität der Verlagerung von nicht-reaktiven Stoffen auf der Feldskala wurden auf zwei Sandstandorten in Norddeutschland Bromid-Tracer-versuche durchgeführt. Die Verlagerungsversuche fanden auf Ackerflächen unter Brache im Zeitraum Spätherbst bis Frühjahr (Hauptauswaschungsperiode in Norddeutschland) unter den jeweils natürlichen Niederschlagsbedingungen auf einem grundwassernahen Gley-Podsol und einer grundwasserfernen Braunerde statt. Entlang von Transekten wurden in verschiedenen Tiefen Saugsonden zur Entnahme von Bodenlösung und zur Bestimmung von Durchbruchkurven installiert. Außerdem wurden durch Entnahme von Bodenproben (10 cm vertikale Auflösung) zu verschiedenen Zeitpunkten innerhalb der Versuchszeiträume Bromid-Konzentrationsprofile entlang der Transekte bestimmt. Die Ergebnisse der beiden Versuche zeigen eine hohe räumliche Variabilität der gemessenen Durchbruchkurven und Konzentrationsprofile. Die aus den Probenahmen abgeleiteten mittleren Durchbruchkurven und mittleren Konzentrationsprofile haben jedoch Wiederfindungsraten in Höhe der ausgebrachten Tracermengen und geben auf beiden Standorten keine Hinweise auf quantitativ bedeutende Stoffflüsse entlang präferentieller Fließwege. Es wird deshalb angenommen, daß die Auswaschung von nicht-reaktiven Stoffen mit Hilfe von Saugsonden unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Sandböden unter Ackernutzung, natürliche Niederschlagsbedingungen) quantifiziert werden kann. Die Auswertungen der Durchbruchkurven geben Aufschluß darüber, wieviele Saugsonden eingesetzt werden müssen, um die ausgewaschenen Stoffmengen mit einer vorgegebenen Genauigkeit zu quantifizieren. Die Ergebnisse zeigen für beide Standorte erstaunliche Ähnlichkeiten.

Standorte und Untersuchungsmethoden

Ackerfläche Fuhrberg S2: Dieser Versuchsstandort liegt im Fuhrberger Feld, einem Wassereinzugsgebiet ca. 30 km nördlich von Hannover. Der Boden ist ein Gley-Podsol aus Fein- bis Mittelsand unter Ackernutzung. Der Grundwasserflurabstand schwankt zwischen 60 und 200 cm,

¹ Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 30655 Hannover

² Institut für Bodenkunde, Universität Hannover, Herrenhäuser Straße 2, 30419 Hannover

³ AB Wasserwirtschaft und Wasserversorgung, TU Hamburg-Harburg, Dampfschiffsweg 11, 21078 Hamburg

die langjährigen mittleren Niederschlagsmengen betragen 658 mm/a. Der Verlagerungsversuch wurde im Winterhalbjahr 1989/1990, im Zeitraum 22.09.1989 bis 16.03.1990 durchgeführt. Neben der Bromid-Verlagerung wurde auch die Auswaschung von Nitrat quantifiziert. Über Versuchsdurchführung, Messungen und Ergebnisse wird hier auf bereits vorliegenden Ausführungen in Böttcher et al. (1991), Duynisveld et al. (1993), Strebel et al. (1993) und Böttcher und Duijnsveld (1996) verwiesen.

Ackerfläche Hamburg-Oejendorf: Dieser grundwasserferne Versuchsstandort liegt im Osten von Hamburg. Die langjährigen mittleren Niederschlagsmengen betragen 750 mm/a, der Boden ist eine Braunerde aus Geschiebedecksand. Der humose, etwa 30 cm mächtige A_p -Horizont aus schwach schluffigem Sand liegt über einen zum Teil sehr skelettreichen (bis zu 20 %) etwa 60 - 80 cm mächtigen B_v -Horizont aus Mittelsand, über einen C_{br} -Horizont aus feinsandigen bis grobsandigen Mittelsanden mit Tonbändern. Der Verlagerungsversuch wurde im Winterhalbjahr 1992/1993 durchgeführt und die für die Berechnung von Netto-Infiltration und mittleren Wasserflüssen im Bodenprofil notwendigen wichtigen klimatologischen Daten wurden vor Ort gemessen. Auf der 35 x 4 m großen Versuchsfläche waren in 50, 100 und 150 cm Tiefe über eine Transektlänge von 30 m jeweils 20 Saugsonden (mit P80 keramischen Kerzen) zur Entnahme von Bodenlösung eingebaut. Am 27.10.1992 wurde auf der Versuchsfläche bei windstillen Bedingungen mit einer Pflanzenschutzmittelspritze 7.5 mg Br⁻/m² auf die Bodenoberfläche aufgebracht. Die Saugsonden wurden jeweils nach 20-30 mm Brutto-Niederschlag beprobt und die gewonnenen Bodenlösungen mit einem Fließ-Injektions-Analysator (Firma Tecator) auf Bromidkonzentrationen untersucht. Am 25. 11. 1992 und 13.01.1993 wurden entlang der 30 m langen Transekte 30 bzw. 20 Probenahmebohrungen bis 150 cm bzw. 250 cm Tiefe zur Bestimmung von Bromid-Konzentrationsprofilen mit einer vertikalen Auflösung von 10 cm durchgeführt.

Ergebnisse

Die einzelnen Durchbruchkurven in den 3 Meßtiefen der Versuchsfläche Oejendorf zeigen eine erhebliche räumliche Variabilität. Die Netto-Infiltrationsmenge, die notwendig ist, um das Bromid-Maximum zu erreichen variiert zwischen den 20 Saugsonden der jeweiligen Meßtiefe um einen Faktor 2-3. Diese Variationen führen zu Unsicherheiten bei der Quantifizierung der Auswaschungsmengen auf der Basis von Saugsondenmessungen. Zwa können die Konzentrationen für jeden einzelnen Saugsonde bestimmt werden, die dazugehörigen Wasserflüsse sind jedoch unbekannt, weil man nur für die gesamte Versuchsfläche gemittelte Wasserflüsse in den jeweiligen Tiefen berechnen kann. Trotz dieser Unsicherheit und den damit verbundenen Auswertungsproblemen wurden aus den jeweils 20 Durchbruchkurven die mittleren Durchbruchkurven in 50, 100 und 150 cm Tiefe bestimmt (Abb. 1). Die mittleren Durchbruchkurven zeigen ein Verhalten, wie man es für homogenen Medien mit einer Verlagerung nach dem Konvektions-Dispersions-Prinzip erwarten würde. Eine Analyse der mittleren Durchbruchkurven (aufgetragen gegen Netto-Infiltration an der Bodenoberfläche bzw. mittleren Wasserfluß in den Meßtiefen) mit der Momenten-Methode

(Jury et al, 1991) ergab Wiederfindungsraten zwischen 95 und 103 % für die Tiefe 50 und 100 cm (die Tiefe 150 cm wird hier weggelassen, da der Durchbruch hier noch nicht vollständig erfolgt war). Das Eintreffen des Schwerpunktes des Tracerinputs wurde für 50 cm nach 100 mm bzw.

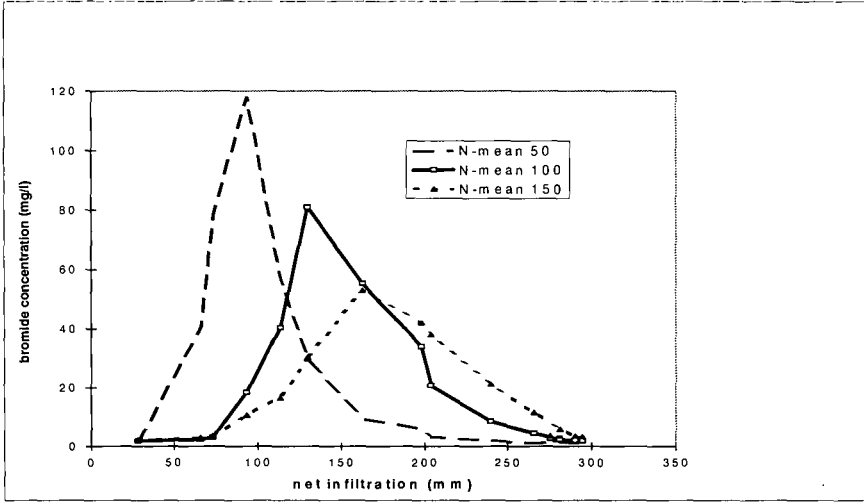


Abb. 1: Die mittleren Durchbruchkurven in 50, 100 und 150 cm Tiefe der Versuchsfläche Oejendorf aufgetragen gegen Netto-Infiltration an der Bodenoberfläche

für 100 cm nach 154 mm Netto-Infiltration erreicht (Abb.1). Diese Werte sind nahezu identisch mit den aufsummierten mittleren Wassermengen bis zu den jeweiligen Meßtiefen (99 bzw. 149 mm), so daß immobiles Wasser bei der Verlagerung keine wichtige Rolle spielt. Die mit der Momenten-Methode ermittelten Dispersivitäten nehmen jedoch mit der Tiefe zu (stochastisch-konvektives Verlagerungsverhalten). Das Ergebnis der Analyse zeigt, daß trotz der bereits erwähnten Unsicherheit der einzelnen Durchbruchkurven eine Quantifizierung der Auswaschung mit Saugsonden auf diesem Standort aus mittleren Durchbruchkurven zuverlässig durchgeführt werden kann (kaum präferentielle Fließwege, gute Wiederfindungsrate). Die statistische Analyse der aus den einzelnen Durchbruchkurven ermittelten ausgewaschenen Bromidmengen über die gesamte winterliche Verlagerungsperiode ergibt Variationskoeffizienten von 25 % in 50 cm bzw. 19.5 % in 100 cm Tiefe. Auf der Versuchsfläche Fuhrberg S2 wurden ähnliche hohe Variationskoeffizienten für die Bromid- bzw. Nitrat auswaschung von 21.6 bzw. 19.5 % bestimmt. Diese Variationskoeffizienten gelten nicht nur für die im Winterhalbjahr aus Saugsondenmessungen ermittelten ausgewaschenen Mengen, sondern auch für die daraus berechneten mittleren Konzentrationen (ausgewaschene Menge dividiert durch kumulativen Wasserfluß in der Sickerwasserperiode (Böttcher et al. 1991). Mit den Variationskoeffizienten können in Abhängigkeit der eingesetzten Sondenzahl Mutungsbereiche oder Konfidenzintervalle berechnet werden (Schönwiese, 1992). In Abb. 2 sind für die Tiefen unterhalb des Wurzelraums (100 cm Oejendorf bzw. 120 cm Fuhrberg) die 95%-Konfidenzintervalle in %

vom Mittelwert für die ausgewaschenen Nitrat- und Bromidmengen für beide Standorte in Abhängigkeit der Anzahl der Saugsonden dargestellt. Aus Abb. 2 kann man ableiten, daß zur Ermittlung der ausgewaschenen Menge oder der mittleren Konzentration einer Auswaschungsperiode 6-8 Saugsonden erforderlich sind, um eine Genauigkeit von $\pm 15\%$ des wahren Mittelwertes (95%-Konfidenz-Intervall) zu erreichen. Weitere Auswertungen sind notwendig, um zu untersuchen, ob das Ergebnis auch auf anderen Ackerflächen auf Sandböden übertragbar ist.

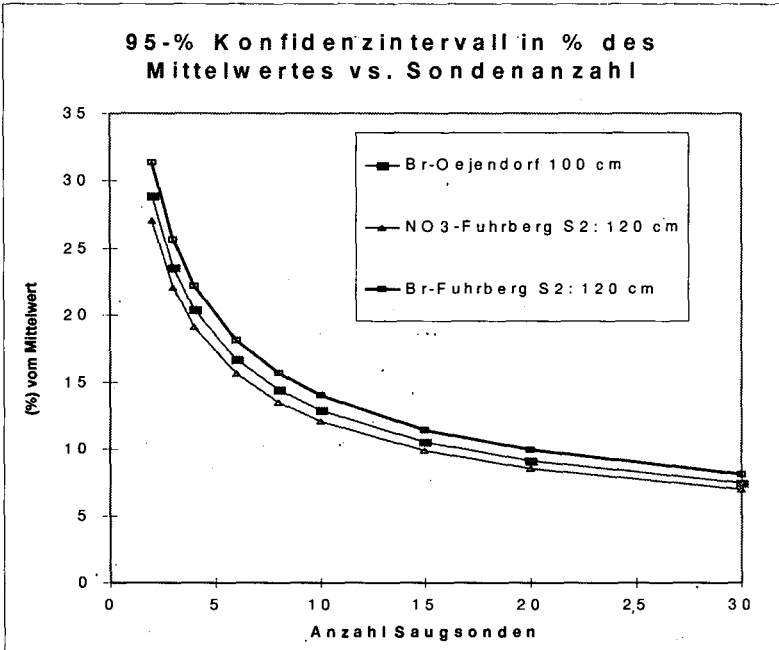


Abb. 2 : 95 % Konfidenzintervall (in % des Mittelwertes) der ausgewaschenen Nitrat- bzw. Bromidmenge für die Tiefen 100 cm (Oejendorf) und 120 cm (Fuhrberg) in Abhängigkeit der Saugsondenzahl

Böttcher, J., O. Strebel und W.H.M. Duynisveld (1991): Variabilität der Nitratverlagerung und deren Erfassung mittels Saugsonden in einem Sandboden unter Feldbedingungen. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges., 66(II): 915-918

Böttcher, J. und W.H.M. Duijnsveld (1996): Variabilität von Bromid- und Nitratkonzentrationen bei der Stoffverlagerung in einem Sandboden unter Standortbedingungen. Z. f. Kulturtechnik und Landesentwicklung 37, 207-213

Duynisveld, W.H.M., O. Strebel und J. Böttcher (1993): Prognose der Grundwasserqualität in einem Wassereinzugsgebiet mit Stofftransportmodellen (Stoffanlieferung an das Grundwasser, Stofftransport und Stoffumsetzungen im Grundwasser). Texte 5/93, Umweltbundesamt, Berlin, 123 S.

Jury, W.A., W.R. Gardner and W.H. Gardner (1991): Soil Physics. John Wiley & Sons Inc., New York.

Schönwiese, Chr.-D. (1992): Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. Gebrüder Borntraeger, Berlin.

Strebel, O., J. Böttcher und W.H.M. Duynisveld (1993): Ermittlung von Stoffeinträgen und deren Verbleib im Grundwasserleiter eines norddeutschen Wassergewinnungsgebietes - Stoffeinträge (Nitrat, Spurenelemente, Pestizide) in das Grundwasser und deren Verbleib in einem Sand-Aquifer am Beispiel des Modellgebietes Fuhrberger Feld - Texte 46/93, Umweltbundesamt, Berlin, 86 S.

Direkte Bestimmung effektiver hydraulischer Materialfunktionen

von
VOGEL, H.-J., ROTH, K.

Für den Ap Horizont einer Löss-Parabraunerde wird die Porengrößenverteilung und die Konnektivität des Porenraumes quantitativ beschrieben. Es werden Netzmodelle aus zylindrischen Poren mit identischen Eigenschaften generiert, wobei alle nicht direkt gemessenen geometrischen Aspekte wie Tortuosität und Oberflächeneigenschaften ignoriert werden. Unter Annahme eines einfachen Fließgesetzes (Hagen-Poiseuille) werden die hydraulischen Funktionen $\theta(\psi)$ und $K(\psi)$ für die Netzmodelle simuliert und die Ergebnisse mit unabhängigen Experimenten verglichen. Dieser Vergleich zeigt, dass das hydraulische Verhalten des untersuchten Bodens durch vereinfachte Beschreibungen der wesentlichen Komponenten — Porengrößenverteilung, Porenkonnektivität und Dynamik des Wasserflusses — gut charakterisiert werden kann.

EINLEITUNG

Die Kapillardruck-Sättigungsbeziehung $\Theta(\psi)$ und die Wasserleitfähigkeitsfunktion $K(\psi)$ werden als effektive Beschreibungen der hydraulischen Eigenschaften poröser Medien aufgefasst. Ihre Form ist abhängig von der subskaligen Porenstruktur des Materials.

Wir wollen untersuchen, ob effektive hydraulische Funktionen aus der Geometrie der Porenstruktur ableitbar sind. Der Ansatz dazu beinhaltet: (i) Messung der Porenstruktur, (ii) Generierung eines Porenmodells mit entsprechenden Eigenschaften und (iii) Simulation der hydraulischen Eigenschaften am Porenmodell. Eigentliches Ziel ist ein operationelles Modell der transportrelevanten Struktur zu bekommen, welches den Weg für eine quantitative Untersuchung der Phänomenologie des Stofftransportes öffnet. Das Kriterium für die Qualität des Porenmodells ist dabei die Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell bestimmten hydraulischen Funktionen.

In einem ersten Schritt wurde die Porengrößenverteilung direkt morphometrisch gemessen und die Ergebnisse in einem Netzmodell realisiert [Vogel und Roth, 1997]. Die Topologie der Poren — die räumliche Vernetzung der verschiedenen Porengrößen — wurde dabei willkürlich gewählt: vollständig kontinuierliches Kapillarbündelmodell, vorgegebene Korrelationsstruktur und zufällige Topologie. Dadurch konnte die Sensitivität der hydraulischen Funktionen für die Topologie des zugrundeliegenden Porensystems demonstriert werden.

Im nächsten Schritt, der hier vorgestellt wird, wird zusätzlich die Topologie des Porenraumes direkt morphometrisch gemessen und das Netzmodell entsprechend konditioniert. Zur experimentellen Bestimmung der hydraulischen Funktionen sowie der morphologischen Größen wurde dasselbe Probenmaterial verwendet wie bei Vogel und Roth [1997] (1 Bodensäule 2000 cm³, 6 imprägnierte Proben je 3 cm³). Die Parametrisierung der hydraulischen Funktionen aus dem Multistep-Outflow Experiment wurde nach Durner et al. [1998] modifiziert.

¹Institut für Bodenkunde und Standortlehre, Universität Hohenheim, 70593 Stuttgart
email: hjvogel@uni-hohenheim.de

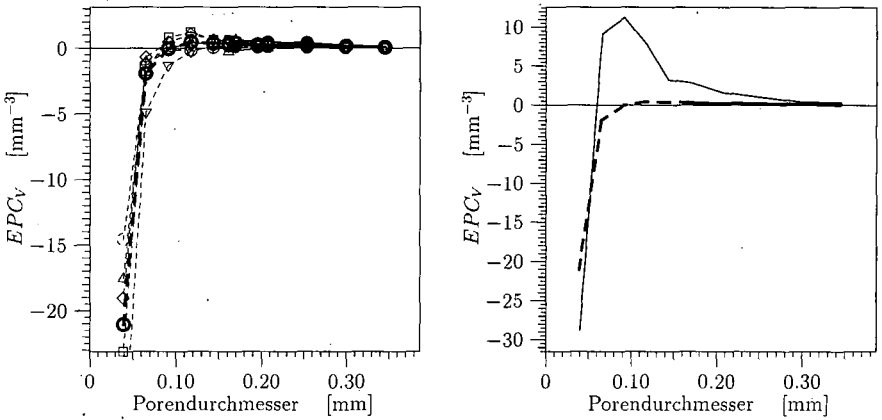


Abbildung 1: Links: Konnektivitätsfunktion in den verschiedenen Schnittserien (dünn gestrichelte Linien) und ihr Mittelwert (fette Linie). Rechts: Mittlere gemessene Konnektivitätsfunktion (gestrichelte Linie) im Vergleich zu der des zufälligen Porenmodells (durchgezogene Linie).

PORENKONNEKTIVITÄT (TOPOLOGIE)

Als Mass für die Konnektivität des Porenraumes wird die Euler-Poincaré Charakteristik (*EPC*) verwendet. Die *EPC* ist die Differenz zwischen der Anzahl isolierter Poren, N_V , und der Anzahl redundanter Verbindungen innerhalb des Porenraumes, C_V : $EPC = N_V - C_V$. Mit zunehmender Konnektivität nimmt die *EPC* ab. Sie wurde an Serienschritten durch die imprägnierten Proben gemessen und zwar für verschiedene minimale Porengrössen [Vogel, 1997]. Daraus ergibt sich eine Konnektivitätsfunktion des Porenraumes.

In Abbildung 1 sind die Ergebnisse für den Ap Horizont dargestellt. Die *EPC* für Poren > 0.12 mm ist schwach positiv, was nur mässige Vernetzung bedeutet. Werden kleinere Poren berücksichtigt nimmt die *EPC* stark ab, die Konnektivität also stark zu. Im Vergleich zu dem Porenmodell mit gleicher Porengrössenverteilung jedoch zufälliger Anordnung der verschiedenen Porengrössenklassen ist die gemessene Konnektivität deutlich höher. Dies gilt vor allem auch für die grösseren Poren.

PORENMODELL UND SIMULATION

Das Porenmodell wird so generiert, dass sowohl seine Porengrössenverteilung und Porosität als auch seine Konnektivitätsfunktion mit den morphometrischen Messungen identisch ist. Grundlage des Porenmodells ist ein flächenzentriertes Würfelgitter mit 64^3 Knoten; wobei die Verbindungen im Gitter als zylindrische Poren aufgefasst werden. Aus dem morphometrisch gemessenen Porenvolumen in verschiedenen Porengrössenklassen (0.04 - 0.066 - 0.092 - 0.118 - 0.162 - 0.208 - 0.254 - 0.300 - 0.346 mm) wird die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Porendurchmesser für das Porenmodell berechnet. Zur Realisierung der vorgegebenen Konnektivitätsfunktion werden zunächst die grössten Porendurchmesser, dann die zunehmend kleineren auf das Gittermodell verteilt. Während dieses Prozesses wird die aktuelle *EPC* ständig mitgeführt. Wird die *EPC* kleiner als der aus der Messung vorgegebene Sollwert wird eine isolierte Pore generiert, ist sie grösser wird die zu generierende Pore an ein bereits vorhandenes Cluster von Poren angehängt. Damit wird die gemessene Konnektivitätsfunktion

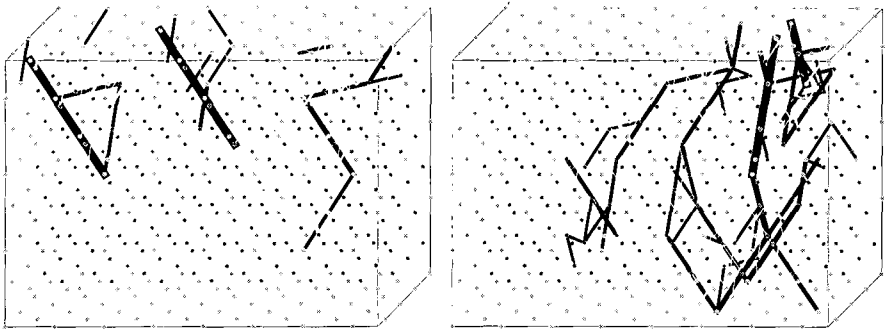


Abbildung 2: Porenmodelle zur Simulation der hydraulischen Funktionen mit zufälliger Verteilung der Porengrößen (links) und angepasster Konnektivitätsfunktion (rechts). Dargestellt ist die Verteilung der Wasserphase (schwarz) und der Gasphase (grau) bei $\psi = -15$ hPa.

im Porenmodell reproduziert [Vogel and Roth, 1998]. In Abb. 2 sind Ausschnitte aus Porenmodellen mit zufälliger und topologisch angepasster Verteilung der Porengrößen dargestellt. Die entsprechenden Konnektivitätsfunktionen zeigt Abb. 1 (rechts).

Zur Simulation der Druck-Sättigungsbeziehung $\theta(\psi)$ wird das initial wassergesättigte Porenmodell bei abnehmenden Matrixpotentialen ψ , stufenweise entwässert. Kriterium für die Entwässerung ist dabei ausser der Porengrösse ($r > 2\sigma_w[\rho_w g \psi_i]^{-1}$) auch die Kontinuität der Gasphase.

Zur Bestimmung von $K(\psi)$ wird auf jeder Entwässerungsstufe ein Potentialgradient simuliert und die Druckverteilung auf die einzelnen Gitterknoten berechnet. Als Fließgesetz wird dabei das Hagen Poiseuille'sche Gesetz angenommen. Aus der Druckverteilung kann der Fluss in jeder Verbindung des Gitters und damit die hydraulische Leitfähigkeit berechnet werden.

ERGEBNISSE

Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 3 im Vergleich zu den experimentell bestimmten Funktionen dargestellt. Der Wassergehalt bei Sättigung wurde für die verschiedenen Desorptionskurven aus der Lagerungs- und der Festsubstanzdichte bestimmt. Die Berücksichtigung der Topologie des Porenraumes führt zu einer deutlich besseren Schätzung der hydraulischen Funktionen. Die Form der simulierten $\theta(\psi)$ und $K(\psi)$ Beziehungen entsprechen gut den experimentellen Ergebnissen. Der deutliche Luft Eintrittspunkt, wie er bei zufälliger Verteilung der Porengrößen gefunden wurde, ist bei den topologisch angepassten Modellen nicht ausgeprägt. Die Konnektivitätsfunktion liefert alledings keine eindeutige Beschreibung der räumlichen Vernetzung des Porenraumes. Sie enthält keine Information über die Größenverteilung verschiedener Porencluster. Diese Eigenschaft wurde daher in verschiedenen Realisierungen des Porenmodells variiert. Dabei hat sich gezeigt, dass die hydraulischen Funktionen im untersuchten Bodenmaterial keine Sensitivität für diesen geometrischen Aspekt zeigen.

Die absolute Höhe der hydraulischen Leitfähigkeit wird durch das Porenmodell um etwa eine Größenordnung überschätzt. Eine naheliegende Ursache dafür ist, dass der Porenraum durch glattwandige, gradlinige Segmente modelliert wird. Die Form der hydraulischen Funktionen wird dadurch offensichtlich wenig beeinflusst.

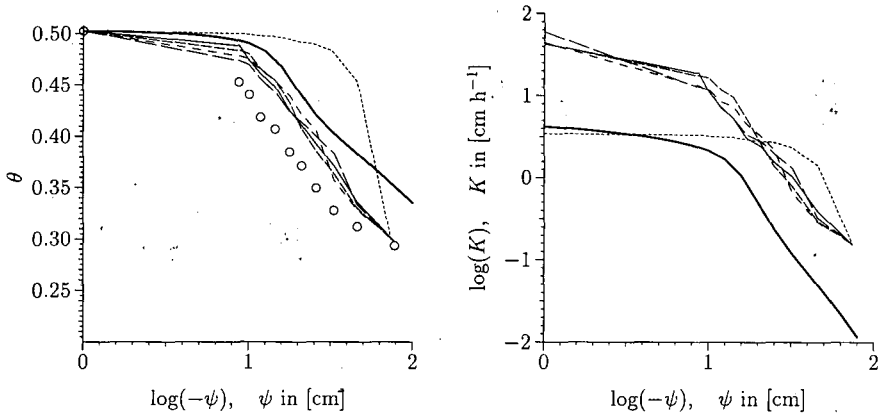


Abbildung 3: Links: Experimentell bestimmte Desorptionskurve (fette Linie) und Simulationsergebnisse in einem zufälligen (kurz gestrichelt) und in verschiedenen Realisierungen von topologisch angepassten Porenmodellen (lang gestrichelt); die Symbole bezeichnen ein Kapillarbündelmodell unter Annahme der gemessenen morphologischen Porengrößenverteilung. Rechts: Experimentell bestimmte und simulierte Leitfähigkeitsfunktionen der verschiedenen Varianten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Das hydraulische Verhalten des untersuchten Bodenhorizontes konnte durch eine vereinfachte Beschreibung der drei Komponenten — Porengrößenverteilung, Porenkonnektivität und Dynamik des Wasserflusses — gut charakterisiert werden. Diese Komponenten sind essentiell, da das Fehlen einer einzelnen nicht durch eine genauere Bestimmung einer anderen ausgeglichen werden kann.

Für weitere Untersuchungen nehmen wir an, dass durch die Porenmodelle die hydraulische Struktur des Materials gut beschrieben werden kann. Dadurch wird eine quantitative Beschreibung der Phänomenologie des Stofftransportes möglich: der nächste Schritt.

Literatur

- Durner, W., E. Priesack, H. J. Vogel and T. Zurmühl, 1998: Determination of parameters for flexible hydraulic functions by inverse modelling, in *Proceedings of the International Workshop on Characterization and Measurement of the Hydraulic Properties of Unsaturated Porous Media, Riverside, CA, USA, October 1997*, in press.
- Vogel, H. J., 1997: Morphological determination of pore connectivity as a function of pore size using serial sections, *Europ. J. Soil Sci.*, **48**, 365–377.
- Vogel, H. J. und K. Roth, 1997: Modellierung der Porenstruktur aus morphologischen Daten zur Schätzung effektiver Materialfunktionen, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **85**, 179–182.
- Vogel, H. J. and K. Roth, 1998: A new approach for determining effective soil hydraulic functions, *Europ. J. Soil Sci.*, submitted.

Effektive Transportparameter in einer ungesättigten Sandsäule bei unterschiedlichen Wasserflüssen

von

VOGEL, M., ROTH, K.

EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der Transport nichtsorbierender Stoffe durch poröse Medien wird häufig mit dem Mobil-Immobil-Modell beschrieben, bei dem nur ein Teil des gesamten Wassers als mobil angenommen wird. Für zeitlich konstanten Wasserfluß und Wassergehalt ist dann

$$\frac{\partial C_m^r}{\partial t} + \left[\frac{1}{\Phi} - 1 \right] \frac{\partial C_{im}^r}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m^r}{\partial z^2} - V_m \frac{\partial C_m^r}{\partial z} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{im}^r}{\partial t} = \omega [C_m^r - C_{im}^r]. \quad (2)$$

Die entsprechenden Transportparameter werden im allgemeinen durch Anpassung an experimentell erfaßte Durchbruchkurven (BTC) geschätzt. Die hydrodynamische Dispersivität $\lambda_m = D_m/V_m$ wird dabei oft als konstante Materialeigenschaft des porösen Mediums betrachtet. Der relative Anteil des mobilen Wassergehaltes am gesamten Wassergehalt wird durch $\Phi = \theta_m/\theta$ beschrieben. Der Ratenparameter ω ist ein Maß für die Austauschgeschwindigkeit des Tracers zwischen mobiler und immobilter Region.

Ziel der Studie ist die Beschreibung des Verhaltens dieser Transportparameter unter ungesättigten Bedingungen bei unterschiedlichen Wasserflüssen. Es soll untersucht werden, ob diese Parameter eine physikalische Bedeutung besitzen oder nur den Verlauf der BTC beschreiben. Außerdem soll ein Ansatz zur Vorhersage von λ_m und ω gezeigt werden.

MATERIAL UND METHODEN

In eine PVC-Säule mit der Länge 200 mm und dem Durchmesser 160 mm wurde Sand (Tab. 1) eingeschlämmt. Mit diesem Sand wurden fünf Transportexperimente mit den Wasseflußraten 1.92, 1.26, 0.564, 0.321 und 0.162 mm min⁻¹ durchgeführt. Vor jedem Experiment wurde die Säule mit mehreren Porenvolumen einer 0.5 mmol/l Cl⁻-Lösung gespült. Zu Beginn eines jeden Experimentes wurde die Cl⁻-Lösung jeweils durch eine 0.5 mmol/l Br⁻-Lösung ersetzt. Am unteren Säulenrand wurden der Ausfluß aufgefangen und die Konzentrationen ionenchromatographisch bestimmt. An diese flußgemittelten Konzentrationen wurde nach der Methode von Levenberg-Marquard das MIM-Modell (1) und (2) angepaßt. Hier sei darauf hingewiesen, daß in (1) und (2) volumengemittelte Konzentrationen darstellt werden. In dieser Arbeit werden jedoch flußgemittelte Konzentrationen C^f benötigt. Zur

¹Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim, 70593 Stuttgart
email: mathias@uni-hohenheim.de
email: kurt@uni-hohenheim.de

Tabelle 1: Korngrößenverteilung des verwendeten Sandes.

Korndurchmesser [mm]	rel. Anteil
< 0.2	0.21
0.2 - 0.5	0.70
0.5 - 1.0	0.05
1.0 - 2.0	0.04

Lösung dieses Problems sei auf *Roth and Jury [1993]* verwiesen. Zur Abschätzung der Variabilität der angepaßten Parameter wurde jede Konzentration der gemessenen BTC 50 mal durch eine Realisierung einer normalverteilten Zufallsvariablen ersetzt, deren Mittelwert der gemessene Konzentration und der Variationskoeffizient, $CV = 0.02$, der Unsicherheit des Ionenchromatographen entsprachen.

ERGEBNISSE

Die angepaßten Parameter sind in Abb.1 dargestellt. Der relative Anteil des mobilen Wassergehaltes $\Phi = \theta_m/\theta$ ist ungefähr konstant. Nahe Sättigung ist die hydrodynamische Dispersivität λ_m minimal. Für homogene, gesättigte Medien zeigte *Pfannkuch [1963]*, daß λ_m nur von der lokalen Struktur (Korndurchmesser) abhängt, sofern die molekulare Diffusion gegenüber der hydrodynamischen Dispersion vernachlässigbar ist: $\lambda_m = \beta d$ (gestrichelte Linie in Abb.1) mit $\beta = 1.8 \pm 0.4$ und $d = 0.35$ mm (mittlerer Korndurchmesser). Mit abnehmendem Fluß nimmt λ_m zu. Mit abnehmender Sättigung werden Strukturen, die in den konvektiven Transport involviert sind, durch tortuose Fließwege größer. Das bedeutet, daß λ_m als Maß für die Länge der typischen Struktur der mobilen Wasserphase betrachtet werden kann. Da ω/V_m ungefähr konstant ist, sind Durchbruchzeit und Zeit für Stoffaustausch proportional.

Interessant ist nun die Frage, ob diese Ergebnisse eine unabhängige Vorhersage der Parameter zulassen. Im folgenden soll ein Weg für die Vorhersage der hydrodynamischen Dispersivität λ_m und des Ratenparameters ω versucht werden. *Rao et al. [1980]* zeigten einen Weg, ω aus der Länge des

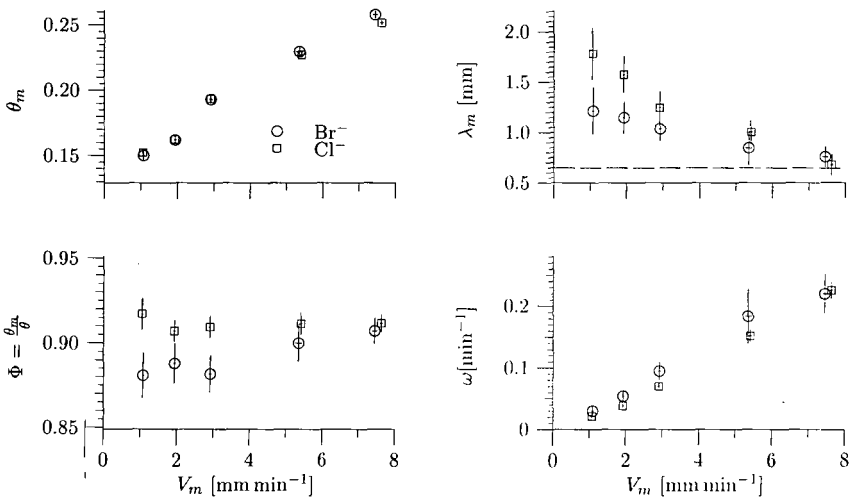


Abbildung 1: Angepaßte Transportparameter. Linien zeigen \pm eine Standardabweichung.

Tabelle 2: Vergleich angepaßter (ω_{fit}) und vorhergesagter (ω_λ) Ratenparameter

Exp.	ω_λ^{Br}	ω_{fit}^{Br}	ω_λ^{Cl}	ω_{fit}^{Cl}
1	0.15	0.23	0.16	0.23
2	0.10	0.17	0.07	0.15
3	0.07	0.09	0.04	0.07
4	0.04	0.05	0.02	0.04
5	0.04	0.03	0.01	0.02

Diffusionsweges vorherzusagen. Modifiziert nach Rao et al. [1980] gilt:

$$\omega = \Phi q_1^2 \left[\frac{D_e}{a^2} + \frac{0.1b}{[1-b]t_b} \right] \quad (3)$$

mit

$$b = 0.14472 \ln \left(\frac{167}{\Phi q_1^2} \right), \quad (4)$$

q_1 der ersten positiven Lösung von

$$\tan(q) = \frac{3q}{3 + [\Phi(1-\Phi)]^{-1} 3q^2} \quad (5)$$

a einem Maß für die Länge des Diffusionsweges und t_b der Durchbruchzeit. D_e , der effektive Diffusionskoeffizient in der immobilen Region, wird hier mit Millington-Quirk's erstem Modell [Jin and Jury, 1996] berechnet,

$$D_e = \frac{\theta_{im}}{\phi^{\frac{2}{3}}} D_0 \quad (6)$$

mit ϕ der Porosität und D_0 dem Diffusionskoeffizienten in Wasser. Unter der Annahme, daß in einem Sand die Länge des Diffusionsweges und die Länge der typischen Struktur der mobilen Wasserphase in der gleichen Größenordnung liegen, kann a in (3) durch λ_m ersetzt werden und ω aus (3)-(6) vorhergesagt werden. Die daraus resultierenden Ergebnisse (Tab. 2) zeigen, daß diese Annahme zulässig ist. Zur Vorhersage von λ_m und ω wurde daher folgendes Vorgehen gewählt:

- Φ und ω/V_m werden aus Experiment 1 genommen und für Experiment 2-5 konstant gehalten.
- (3) wird nach a gelöst und a als Schätzer für λ_m verwendet.
- Die angepaßten Wassergehalte werden als Schätzungen der Wassergehalte von Experiment 2-5 betrachtet.

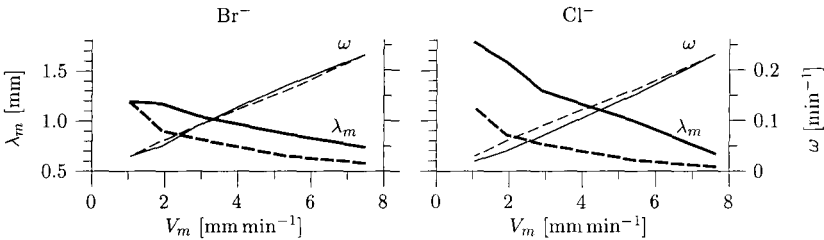


Abbildung 2: Vergleich angepaßter und vorhergesagter Parameter. dicke Linien: λ_m ; dünne Linien: ω ; durchgezogene Linien: angepaßte Parameter; unterbrochene Linien: vorhergesagte Parameter.

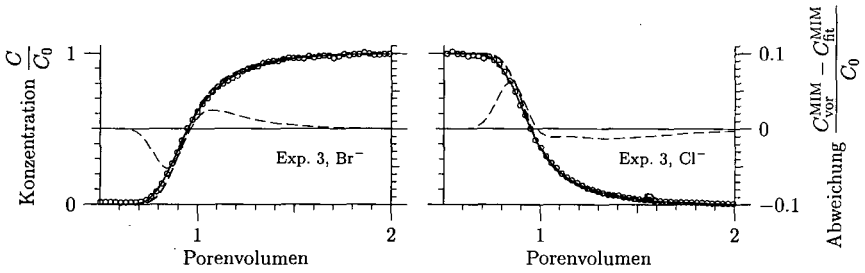


Abbildung 3: Vergleich der Modelle mit angepaßten und vorhergesagten Parametern bei Experiment 3. *Symbole*: gemessene Konzentrationen; *durchgezogene Linie*: MIM, Parameter angepaßt; *gestrichelte Linie*: MIM, Parameter vorhergesagt.

Der Vergleich der angepaßten und vorhergesagten Parameter (Abb. 2) zeigt, daß die absoluten Werte für λ_m zwar etwas voneinander abweichen, der allgemeine Trend jedoch wiedergegeben wird. Näher beieinander liegen die Werte für ω . Den Einfluß auf die BTC zeigt Abb. 3. Stellvertretend für alle Experimente ist hier nur das Ergebnis für Experiment 3 dargestellt. Die Unterschiede zwischen den Modellen mit vorhergesagten und angepaßten Parametern sind größer zu Anfang der BTC, wo die hydrodynamische Dispersion der bestimmende Prozeß ist und sind geringer im Endteil, wo Austauschprozesse zwischen mobiler und immobil Region überwiegen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Tracereexperimente mit fünf verschiedenen Flußraten zeigten, daß das Verhältnis zwischen mobilem und immobilem Wassergehalt für das betrachtete Medium ungefähr konstant ist. Durchbruchzeit und Austauschzeit zwischen mobiler und immobil Region sind proportional. Nahe Sättigung ist die hydrodynamische Dispersivität direkt von der Korngröße ableitbar. Mit abnehmender Wassersättigung nahm die hydrodynamische Dispersivität zu, was auf die Entwicklung größerer Strukturen schließen läßt. Die hydrodynamische Dispersivität ist dann keine konstante Materialeigenschaft des porösen Mediums mehr, sondern vom Wassergehalt abhängig. Das Maß für Länge des Diffusionsweges und das Maß für die Länge der typischen Struktur der mobilen Wasserphase sind ähnlich.

DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- Jin, Y. and W. A. Jury; 1996: Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 66-71.
- Pfannkuch, H. O., 1963: Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscible dans un milieu poreux, *Rev. Inst. Fr. Petrol.*, **18**, 215-270.
- Rao, P. S. C., D. E. Rolston, R. E. Jessup and J. M. Davidson, 1980: Solute transport in aggregated porous media: Theoretical and experimental evaluation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 1139-1146.
- Roth, K. and W. A. Jury, 1993: Linear transport models for adsorbing solutes, *Water Resour. Res.*, **29**, 1195-1203.

Bewertung von Parameterunschärfen im Hinblick auf den Wassertransport horizontierter Böden auf der Grundlage der Fuzzy-Set-Theorie

von

HUWE, B., SCHULZ, K.

Einleitung

Der Einsatz von Simulationsmodellen unter „praxisnahen“ Bedingungen ist in der Regel limitiert durch ungenaue Kenntnis der als Eingabegrößen erforderlichen Parameter, Anfangs- und Randbedingungen sowie Quell-/Senkentermen. Die Ursachen dieser Unschärfen haben hierbei unterschiedliche Ursachen und Charakteristiken und sind oft von qualitativer bzw. semi-quantitativer Natur. Zu nennen sind hier zum Beispiel die räumliche Variabilität vieler Meßgrößen im Gelände, das Vorhandensein von Datenlücken, der Rückgriff auf Expertenschätzungen, Literaturdaten, Befragungen und Schätztabellen, der Einsatz von Pedotransferfunktionen oder die Verwendung von Statistiken. Die Folgen dieser Unschärfen auf Modellergebnisse bleiben in der Regel unbekannt, da es bisher nicht möglich war, Unsicherheiten unterschiedlicher Qualität in die Modellberechnungen zu integrieren.

Soweit es sich bei den Ursachen der Unschärfen um stochastische Prozesse handelt, sind geeignete stochastische Methoden als adäquates Mittel anzusehen, erfordern jedoch die Kenntnis der stochastischen Struktur des Prozesses (Momente, Autocovarianz, Kreuzkorrelation). Bei unbekannter stochastischer Struktur oder bei Unschärfen mit nicht stochastischen Ursachen bietet die Fuzzy-Set-Theorie eine Methodik zur Integration von Unschärfen unterschiedlicher Qualität, die Bewertung der Zuverlässigkeit von Modellergebnissen bei gegebener Unschärfestruktur erlaubt.

Methodik

Das Verfahren basiert auf der Quantifizierung der Parameterunschärfen als unscharfe Zahlen, sog. Fuzzy-Zahlen, die durch eine Abbildung der reellen Zahlen auf das Intervall $[0,1]$, die sog. „membership function“ dargestellt werden (Abb.1). Aus dem ursprünglich „scharfen“ Modell wird auf diese Weise ein „Fuzzy“-Modell.

¹ Abteilung Bodenphysik, Universität Bayreuth
University of Bayreuth, Germany

² Institute of Environmental and Natural Sciences
Hydrology and Fluid Dynamics Group
Lancaster University

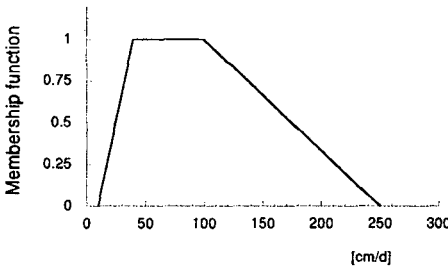


Abb. 1: Gesättigte Wasserleitfähigkeit eines "sandigen Lehms": die Eckpunkte der Fuzzy-Zahl können aus Tabellen, Verteilungen oder Expertenschätzungen abgeleitet werden.

Das hieraus resultierende Problem kann zwar prinzipiell mit Methoden der Intervallarithmetik gelöst werden kann, was jedoch im Einzelfall zu Komplikationen führen kann. Der hier beschrittene Lösungsweg basiert hingegen auf der Anwendung des flexibleren Extensionsprinzips, bei dem die Fuzzy-Parameter in sog. α -level cuts zerlegt werden und für die so definierten Intervalle die zugehörigen Minima und Maxima der Objektfunktionen gesucht werden (Abb. 2).

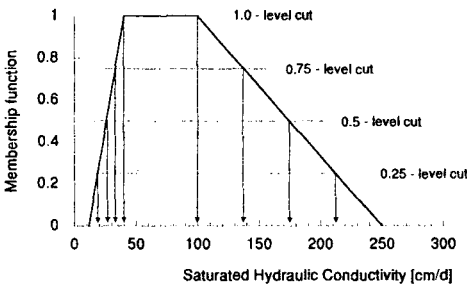


Abb. 2: Anwendung des Extensionsprinzips: Methode der α -level cuts; die unscharfe Zahl wird hierbei in eine Serie von Schnitten zerlegt, die jeweils einen bestimmten Zugehörigkeitsgrad definieren.

Anwendung auf horizontalte Böden

Die Anwendung des Verfahrens auf ein einfaches Fließproblem in homogenen Böden ist in Schulz und Huwe (1997) beschrieben. Die hier vorgestellte Erweiterung auf horizontalte Böden dient gleichzeitig der Prüfung des methodischen Instrumentariums als Voraussetzung für die Anwendung auf komplexe Modelle: die Verwendung eines numerischen Modells anstelle analytischer Lösungen, sowie die Einbindung des numerischen Codes in eine Optimierungsroutine (Schittkowski, 1986). Beschrieben wird die eindimensionale, stationäre Infiltration in einen Boden mit drei Horizonten: Lehm - Ton - Lehm (Abb. 3). Die hydraulische Leitfähigkeit eines jeden Horizonts wird durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben: $K(h) = K_s \cdot \exp(c \cdot h)$.

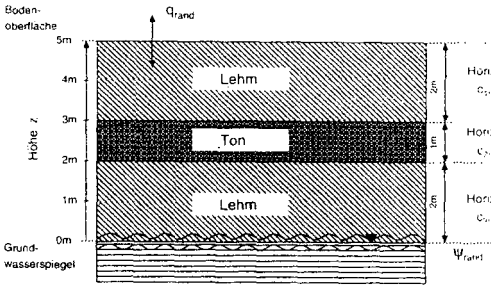


Abb. 3: Charakterisierung des Fließproblems für einen horizontalen Boden; die Parameter des scharfen Problems sind gegeben durch:

- $q_{\text{Rand}}: -0.2 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$
- $\psi_{\text{Rand}}: 0. \text{ cm}$
- $c_{\text{Lehm}}: 0.015 \text{ cm}^{-1}$
- $K_{S_{\text{Lehm}}}: 70 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$
- $c_{\text{Ton}}: 0.008 \text{ cm}^{-1}$
- $K_{S_{\text{Ton}}}: 0.5 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$

Die unscharfen bodenhydraulischen Parameter sind in Abb. 4 dargestellt. Des weiteren wurden auch die Randbedingungen als unscharfe Größen behandelt, können jedoch aus Platzgründen an dieser Stelle nicht gezeigt werden.

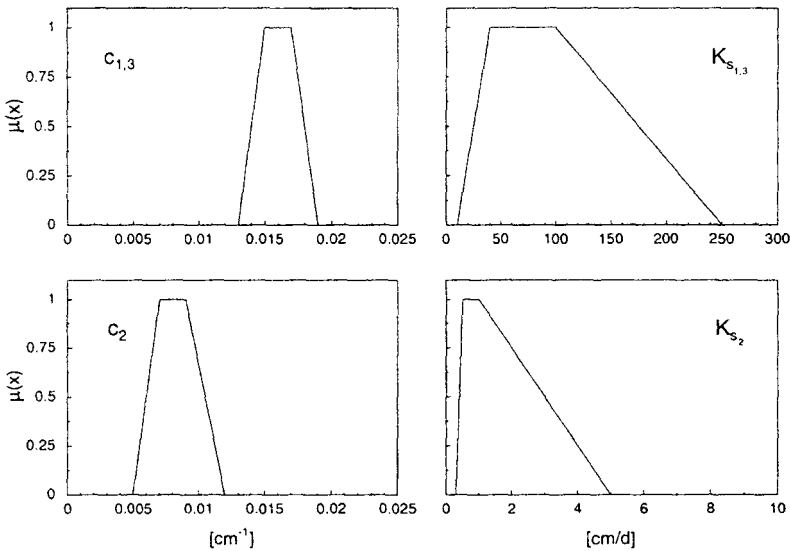


Abb. 4: Unscharfe hydraulische Eigenschaften der Horizonte 1 - 3.

Die errechneten unscharfen Tiefenfunktionen der Matrixpotentiale für den Fall, daß alle Eingangsparameter als unscharfe Größen behandelt werden, sind in Abb. 5 dargestellt. Jeder Einzel-

kurve der Kurvenschar ist ein Zugehörigkeitsgrad α zugeordnet, der die Zugehörigkeit der Tiefenfunktion zur Menge der Lösungen des gestellten Problems kennzeichnet. Darüberhinaus enthält die Abbildung einen direkten Vergleich zwischen numerischer und geschlossener Lösung.

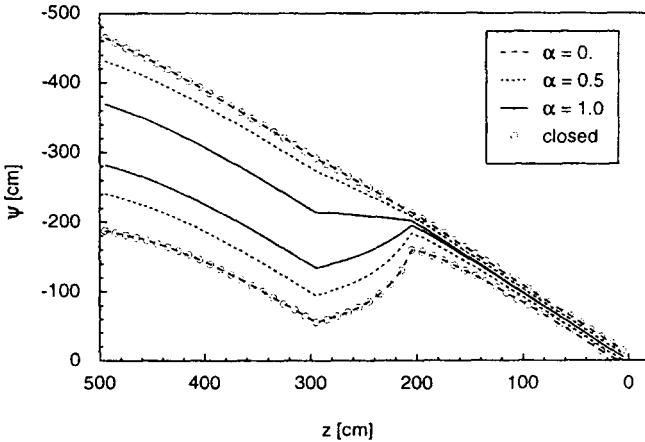


Abb. 5: Lösungen des unscharfen stationären Fließproblems, wenn alle Eingangsgrößen als unscharf angesehen werden. Für den Zugehörigkeitsgrad $\alpha=0$ ist außerdem sowohl die numerische als auch die analytische Lösung eingezeichnet.

Schlußfolgerungen

Die Darstellung von Unschärfen in Form von Fuzzy-Zahlen und deren Auswertung über das Extensionsprinzip erlaubt die Integration von Parameterunschärfen unterschiedlicher Herkunft und Qualität sowie die Bewertung der Zuverlässigkeit von Modellergebnissen und Prognosen. Das Verfahren ist charakterisiert durch einen hohen Grad an Flexibilität und Übertragbarkeit. Nach entsprechender methodischer Anpassung ist daher in einem weiteren Schritt auch die Anwendung für komplexere SVAT-Modelle geplant. Es sollte allerdings betont werden, daß Unschärfen in der Modellstruktur mit dem beschriebenen Verfahren nicht berücksichtigt werden können.

Literatur

- Schulz, K. and B. Huwe (1997): Water flow modeling in the unsaturated zone with imprecise parameters using a fuzzy approach. *Journal of Hydrology* 201, 211-229.
- Schittkowskí, K. (1986): NLPQL - A FORTRAN subroutine solving constrained nonlinear programming problems. *Ann. Operat. Res.* 5: 485-500.

Gütekriterien bei räumlichen Schätzungen

von

SCHILLINGER, M.P., TOTSCHKE, K.U., HUWE, B.

Zusammenfassung

Räumliche Schätzungen gewinnen im Rahmen Geographischer Informationssysteme zunehmend an Bedeutung. Ausgehend von Schätzverfahren, die auf einem kausalen Zusammenhang zwischen der zu schätzenden Variablen (z.B. Bodenart) und flächig verfügbaren Informationen (z.B. geologische Karten, Bodenschätzung etc.) aufbauen, werden verschiedene Gütekriterien vorgestellt, die eine anwendungsorientierte Auswahl und Beurteilung von Schätzverfahren ermöglichen und somit zur Qualitätssicherung bei der Anwendung geowissenschaftlicher Daten beitragen können.

Problemstellung und Motivation

Geographische Informationssysteme ermöglichen in steigendem Maße die Einbeziehung von flächenhaft vorgehaltenen Informationen bei räumlichen Schätzungen. Besteht ein kausaler Zusammenhang zwischen Punktmessungen und Zusatzinformationen an den Messpunkten, bietet sich die Aussicht, den Fehler der Schätzung, der bei rein zwischen Messpunkten interpolierenden Verfahren als stochastisch betrachtet wird, zu vermindern und damit die Schätzungen zu verbessern. Methoden der qualitativen Beschreibung der Schätzungen sind bislang jedoch nur wenig entwickelt (Loague, 1992) und werden in der wissenschaftlichen Literatur nur selten angewendet. Es besteht in mehrerer Hinsicht eine Notwendigkeit, Schätzungen quantitativ zu beurteilen:

- Durchführung eines Vergleichs verschiedener Schätzverfahren
- Optimierung der Schätzverfahren mit anwendungsspezifischen Funktionalen
- Qualitätsprüfung und -sicherung durch Minimumbedingungen

Das Hauptanliegen dieses Beitrages ist es, in das Instrumentarium von quantitativen Gütekriterien einzuführen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf räumliche Schätzungen, bei denen die Zielvariable in kausalem Zusammenhang mit flächig verfügbaren Zusatzinformationen stehen.

Methoden

Mit Hilfe von Jackknifing (Huber, 1981) wird die Zielvariable an allen Messpunkten unabhängig geschätzt und ermöglicht den Vergleich zwischen gemessenen (σ_i) und geschätzten (ρ_i) Werten.

Dieser Vergleich wird mit verschiedenen Methoden hinsichtlich der Verteilungsparameter der Schätz- und Messwerte und Distanznormen der Residuen von Mess- und Schätzwerten unter Anwendung von robusten Lage- und Streuungsparametern (Huber, 1981; Hampel et al., 1986) dieser Distanznormen durchgeführt. Diese Methoden lassen sich auch auf eine Konstante als Schätzer, z.B. den Mittelwert oder andere - auch robuste - Lokationsmaße, anwenden und können dann als oberen Wert der Distanznorm betrachtet werden, der von dem zu bewertenden Schätzverfahren nicht überschritten werden sollte, um als sinnvolles Verfahren gelten zu können. Durch diesen Vergleich der Distanznormen kann ein Mindeststand der Güte räumlicher Schätzverfahren festgesetzt werden.

1. Analyse der Verteilungen von Messung und Schätzung

Die Verteilungen der Messwerte o_i und der Schätzwerte p_i sollten sich möglichst entsprechen. Als Gütemaße können hierzu Unterschiede von Mittelwert, Varianz, Schiefe und Wölbung verwendet werden. Hierbei sollte aber Tukey's Fünferregel beachtet werden (Sachs, 1997). Abb. 1 verdeutlicht die Unterschiede der Verteilungen.

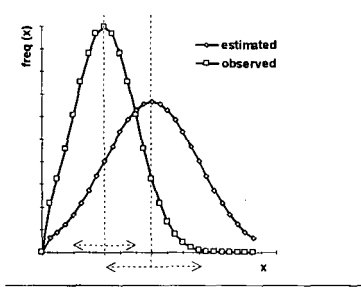


Abb. 1: Unterschiede der Verteilung der Messwerten und Schätzung

Gestrichelte Linien zeigen die Lage des Mittelwertes, gestrichelte Doppelpfeile die Standardabweichung der Verteilung

Der 'Coefficient of Residual Mass' (*CRM*) ist ein Maß, um die relative Abweichung des Mittelwertes der Schätzung von der Messung zu charakterisieren (Optimalwert von *CRM* = 0):

$$CRM = 1 - \frac{\sum_i p_i}{\sum_i o_i}$$

Die 'Distributional difference variance' (*DDV*) bestimmt die relative Abweichung der Streuung der Messung und der Schätzung. Voraussetzung ist eine symmetrische Verteilung. Der Optimalwert beträgt auch hier 0.

$$DDV = \frac{\sum_i \sum_j (p_i - \bar{p}_i) \sum_j (o_j - \bar{o}_j)}{\sum_i (o_i - \bar{o}_i) \sum_j (p_j - \bar{p}_j)}$$

2. Residuenanalyse

Von einem Schätzer wird erwartet, dass die Residuen $o_i - p_i$ möglichst klein sind (Abb. 2). Die Abweichung von der Optimalbeziehung kann durch verschiedene Größen charakterisiert werden. Bei-

spielhaft dargestellt ist der mittlere Schätzfehler RMSE (Root Mean Square error of Estimation):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (o_i - p_i)^2}$$

Das Bestimmtheitsmaß einer Schätzung kann durch den 'Coefficient of Determination of the Regression line' (CDR) beschrieben werden:

$$CDR = \frac{\left(\sum_i (o_i - \bar{o}_i)(p_i - \bar{p}_i) \right)^2}{\sum_i (p_i - \bar{p}_i)^2} \text{ mit } 0 \leq CDR \leq 1$$

Werte nahe 1 sind jedoch nicht hinreichend für eine gute Schätzung. Hinreichende Aussagen sind nur durch eine Analyse der Regressionskoeffizienten möglich.

Außer den von Standardstatistiken abgeleiteten Größen sollten die Residuen auch auf nichtlineare Trends untersucht werden. Derartige Trends in den Residuen geben Hinweise auf einen nicht ausreichend beschriebenen Zusammenhang zwischen Zielvariablen und Zusatzinformation.

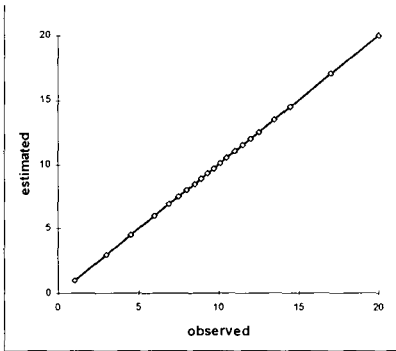


Abb. 2: Darstellung der optimalen Beziehung zwischen Schätzung und Messung

Alle Schätzwerte sind identisch gleich den Messwerten; der Graph ist eine Gerade mit Steigung 1 und Achsenabschnitt 0

3. Residuenvergleich mit einem Referenzschätzer

Referenzschätzer ermöglichen den Vergleich der Güte eines Schätzverfahrens mit einer Konstanten als trivialen Schätzer. Der zu beurteilende Schätzer sollte mindestens gleich gut wie der triviale Schätzer abschneiden. Allgemein lässt sich eine Familie der Vergleichskriterien ('Coefficient Of Residual Error'; CORE), die auf den Vergleich mit Referenzschätzern aufbauen, wie folgt beschreiben (Schillinger et al., 1998):

$$CORE = 1 - \frac{\|o_i - p_i\|}{\|o_i - a\|} \text{ mit der Nebenbedingung: } \max\{\|o_i - a\|\} = \min$$

Die obere Schranke für CORE ist 1, negative Werte weisen darauf hin, dass der untersuchte Schätzer schlechter ist als die Konstante a als Schätzer. Eine optimale Schätzung wird erreicht, wenn CORE gleich 1. Je nach verwendeter Norm lassen sich verschiedene Kriterien entwickeln:

Der 'Coefficient Of Mean Square Residual Error' (COMSRE; Nash and Sutcliffe, 1970) ergibt

sich durch Verwendung des nicht robusten kleinste Quadrate Schätzers:

$$COMSRE = 1 - \frac{\sum_i (o_i - p_i)^2}{\sum_i (o_i - \bar{o}_i)^2}$$

Soll insbesondere auf Schätzausreißer abgehoben werden, d.h. wird ein Gütemaß benötigt, das sehr sensibel auf Ausreißer reagiert, kann der 'Coefficient Of MAXimum Residual Error' (*COMARE*) herangezogen werden:

$$COMARE = 1 - \frac{\max |o_i - p_i|}{0.5 \left| \min \{o_i\} - \max \{o_i\} \right|}$$

Der 'Coefficient Of Robust estimation Of Residual Error' (*CORORE*) ist im Gegensatz zu *COMARE* sehr robust gegenüber Ausreißern:

$$CORORE = 1 - \frac{T_n \left\{ |o_i - p_i| \right\}}{T_n \left\{ |o_i - T_n \{o_i\}| \right\}}$$

wobei T_n einen robusten Lageschätzer (z.B. M-, L-, R- Schätzer) darstellt (Huber, 1981).

Diskussion

Die dargestellten Kriterien ermöglichen nur in Kombination eine hinreichend genaue Charakterisierung der zu betrachteten Schätzung. Das Schätzverfahren kann damit anwendungsspezifisch und zielorientiert mit gewichteten Kriterien ausgewählt werden, so dass ein jeweils optimales Verfahren gefunden und seine Güte bestimmt werden kann.

Die vorgestellten qualitativen Kriterien lassen sich bei Schätzern, die auf der räumlichen Korrelation der zu schätzenden Variable beruhen (z.B. Kriging-Verfahren) nur bei gepaarten Messrastern sinnvoll anwenden, da eine vom Messwert vollständig unabhängige Schätzung am Messpunkt nicht ohne erheblichen Informationsverlust möglich ist. Dies erklärt sich daraus, dass die vom Messwert unabhängig gewonnene Schätzung an den Messpunkten schlechter (i. Sinne größerer Schätzvarianz) ist, als dies durch Ausnutzung der Kovarianzstruktur bei dem *gegebenen* Messnetz möglich wäre. Daraus folgt, dass auch die Kriterien, die auf Distanznormen zwischen Schätz- und Messwerten aufbauen, eine schlechtere Güte vorgeben, als in Wirklichkeit vorliegt.

Literatur

- LOAGUE K. (1992) Using Soil Texture to Estimate saturated hydraulic conductivity and the impact on rainfall-runoff simulations. *Water Resources Bulletin* 28(4), 687-693.
- HUBER, P.J. (1981) *Robust statistics*, Wiley series in probability and mathematical statistics, J. Wiley & Sons, Inc. New York
- HAMPEL, F.R., E.M. RONCHETTI, P.J. ROUSSEUW, W.A. STAHEL (1986) *Robust Statistics The Approach Based on Influence Functions*; J. Wiley & Sons, Inc. New York
- NASH J. E., J. V. SUTCLIFFE (1970) River flow forecasting through conceptual models 1: A discussion of principles. *J. Hydrol.* 10, 282-290.
- SACHS, L. (1997) *Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden*; 8. Auflage; Berlin, Heidelberg; Springer-Verlag
- SCHILLINGER, M.P., K.U. TOTSCHE, B. HUWE (1998) Estimators for model evaluation and process discrimination (in prep.)

Anwendung Markov'scher Ketten zur Abbildung der räumlichen Variabilität von PAK-Quellen und -Senken an einem ehemaligen Gaswerksstandort

von

WEIGAND, H., TOTSCHKE, K. U., HUWE, B., KÖGEL-KNABNER, I.

Einleitung

Die Verlagerung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) aus der ungesättigten Zone belasteter Standorte ist ein wichtiger Eintragspfad für die Belastung des Grundwassers (Eiceman et al., 1986). Kennzeichen ehemals industriell genutzter PAK-Problemstandorte ist eine starke anthropogene Überprägung der Böden (Burghardt, 1994). Die Folge hieraus ist eine heterogene Verteilung von PAK-Quellen und Sorbenten (Smettan und Mekiffer, 1996) und damit hohe Schwankungsbreiten der PAK-Sickerwasserkonzentration. Für eine realistische Abschätzung der PAK Austräge aus belasteten Standorten spielt daher die Berücksichtigung der räumlichen Variabilität eine wesentliche Rolle. Gegenstand dieser Arbeit ist die Kennzeichnung und Klassifikation von PAK-Belastung und Bodeneigenschaften auf dem Gelände eines ehemaligen Gaswerks und die Ableitung typischer Bodenprofile auf Grundlage der Theorie Markov'scher Ketten. Ziel ist es, anhand der Wahrscheinlichkeit der Profilausprägungen, eine Gewichtung lokal berechneter PAK-Austräge hinsichtlich ihres Beitrags zum flächigen Austrag vorzunehmen.

Material und Methoden

Standort: Das Testfeld Süd ist ein ehemaliger Gaswerksstandort. Bis 1969 erfolgte die Produktion von Stadtgas aus Steinkohle und Schweröl. Die ungesättigte Zone besteht aus einer künstlichen Auffüllung (Auelehm, Gipskeuper, wechselnde technogene Komponenten).

Datenerhebung: Die Probenahme erfolgte durch Rammkernsondierung. Den Sondierungen lag ein flächenrepräsentativer Beprobungsplan zugrunde. Die PAK-Gehalte der Festphase wurden nach Hartmann (1995) bestimmt. Die Sorptionsmatrix wurde anhand chemischer und physikalischer Kennwerte charakterisiert. Technogene Komponenten wurden nach Meuser (1996) angesprochen. Es erfolgte eine Zuordnung der Proben zu 4 unterschiedlichen Material- und Belastungsklassen. Um Unterschiede in der erschlossenen Tiefe berücksichtigen wurde die Material- und Belastungsklasse „unbekannt“ eingeführt.

Theorie Markov'scher Ketten: Der Profilaufbau wird von unten nach oben als Zufallssequenz X von n Realisationen der Zufallsvariablen (Material, PAK-Belastung; „M“) beschrieben (Doveton, 1994):

¹Lehrstuhl für Bodenkunde, Technische Universität München, 85350 Freising-Weihenstephan

²Abteilung Bodenphysik, Universität Bayreuth, 95448 Bayreuth

$$X = (X_n, n = 0, 1, 2, \dots)$$

Für M sind entsprechend der Klassenanzahl k verschiedene Zustände $\{m_1, m_2, \dots, m_k\}$ möglich. X ist eine Markov-Kette, wenn für jedes $n > 0$ die Wahrscheinlichkeit, daß X_{n+1} einen Wert m_1, m_2, \dots, m_k annimmt, nur von dem Wert von X_n abhängt. Die Übergangswahrscheinlichkeit p_{ij} der Zustände ist:

$$p_{ij} = P \{ X_{n+1} = m_j | X_n = m_i \}; i, j = 1..k$$

Die Übergänge und ihre Wahrscheinlichkeiten (aus den empirischen Übergangshäufigkeiten, Schrittweite 20 cm) wurden in der Übergangsmatrix zusammengefaßt.

Die Wahrscheinlichkeit Pr_{tot} eines Profil (in Form einer Sequenz X), ergibt sich aus dem Produkt der 1-Schritt-Übergangswahrscheinlichkeiten von X:

$$Pr_{tot} = \prod_{k=1}^{n-1} pr_{k,j_{k+1}} \quad n = \text{Schicht}; i, j = 1..k$$

Stochastische Simulation: Grundlage war die schrittweise Erzeugung von gleichverteilten Zufallszahlen im [0, 1] Intervall. Ausgehend von M = „unbekannt“ wurden den Zufallszahlen Material- und Belastungsklassen zugewiesen:

1. Aufsuchen des entsprechenden Zeilenvektors der Übergangsmatrix
2. Projektion der Zufallszahlen auf die kumulative Häufigkeitsverteilung
3. Zuordnung der nächsten Realisation von M
4. Ermittlung des Flächenanteils der generierten Profile (Pr_{tot})

Ergebnisse und Diskussion

Bodeneigenschaften und PAK-Belastung: Abb. 1 zeigt die Variabilität ausgewählter Bodeneigenschaften und der PAK-Belastung. Infolge der starken räumlichen Differenzierung im Zusammenspiel von PAK-Lösung, -Sorpton und -Desorption kann eine hohe Schwankungsbreite der Sickerwasserausträge erwartet werden.

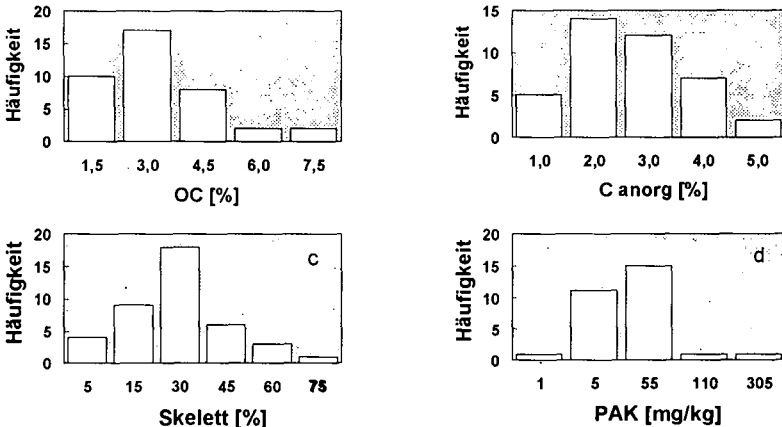


Abb. 1: Variabilität der Bodeneigenschaften: Häufigkeitsverteilungen für OC (a), anorganischen Kohlenstoff (b), Skelettgehalt (c); PAK-Gehalt (d)

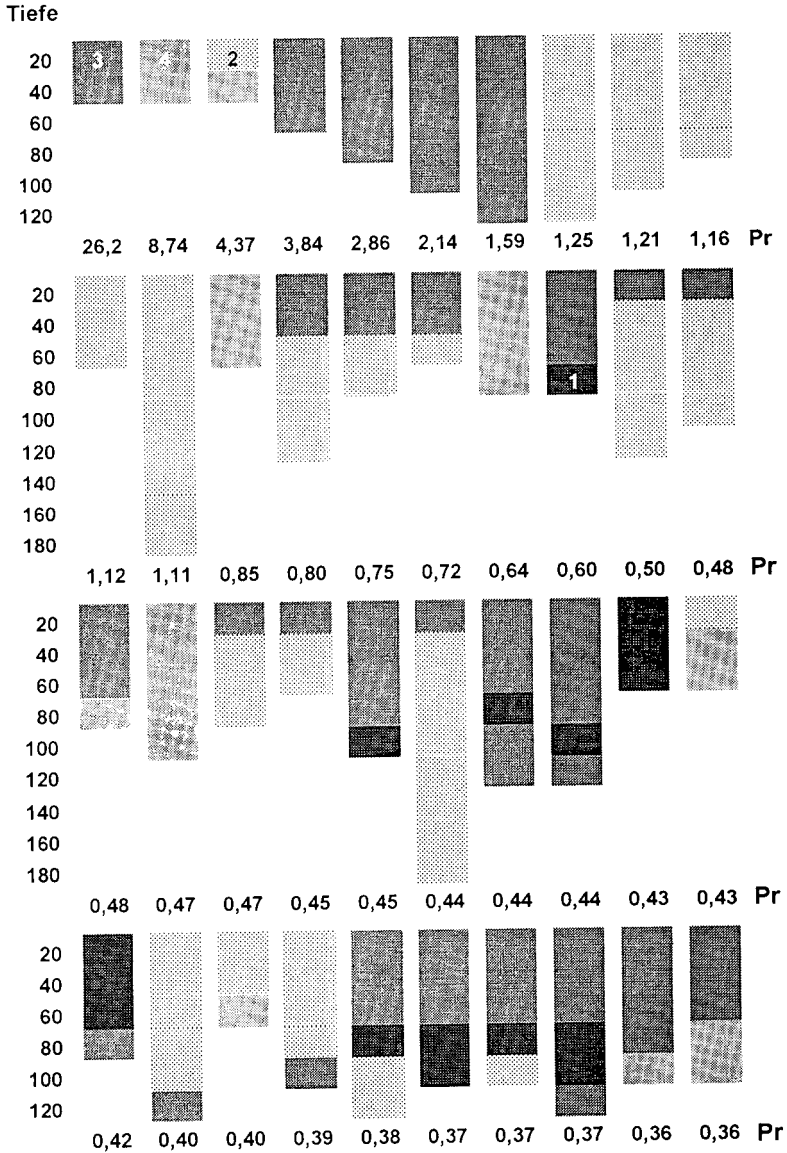


Abb. 2: Stochastisch generierte Tiefenprofile von Materialklassen. 1: OC-reiche Horizonte; 2: Technologene, skelettreiche Substrate; 3: Gipskeuper; 4: Auelehm; Pr: Wahrscheinlichkeit der Profilausprägung

Stochastische Simulation: Die Ergebnisse der stochastischen Simulation sind am Beispiel der Tiefenprofile von Materialklassen in Abb. 2 wiedergeben. Dargestellt sind die 40 wahrscheinlichsten Realisationen. Sie decken ca. 70 % der Gesamtvariabilität ab. Die Einführung der Material- bzw. Belastungsklasse „unbekannt“ führt zu plausiblen Profilmächtigkeiten. OC-reiche Substrate liegen als Oberboden- und Unterbodenhorizonte vor. Ihre Position und Mächtigkeit stimmt mit den Feldbeobachtungen überein. Der Auelehm überwiegt in tieferen Profilschnitten, während der Gipskeuper (jüngere Auffüllungen) häufiger oberflächennah vorliegt. Die Tiefenprofile der PAK-Belastung zeigen – in Übereinstimmung mit den Messungen – daß die Belastung der Böden unabhängig von der Profiltiefe ist. Eine Ausnahme ist die Belastungsklasse 4 (Überschreitung der Prüfwerte für Fluoranthen gemäß VROM NL, 1983). Sie wird ausschließlich in Unterbodenhorizonten angetroffen.

Schlußfolgerungen

Markov'sche Ketten sind geeignet, die Variabilität von Böden industriell geprägter Standorte abzubilden. Durch die Verknüpfung der funktionalen Eigenschaften der Böden mit der Wahrscheinlichkeit ihrer Ausprägung kann im Rahmen von Risikoabschätzungen eine Gewichtung berechneter Sickerwasserausträge vorgenommen werden. Für das PAK-belastete „Testfeld Süd“ soll der methodische Ansatz weiterverfolgt und im Rahmen einer Nachbeobachtung validiert werden.

Literatur

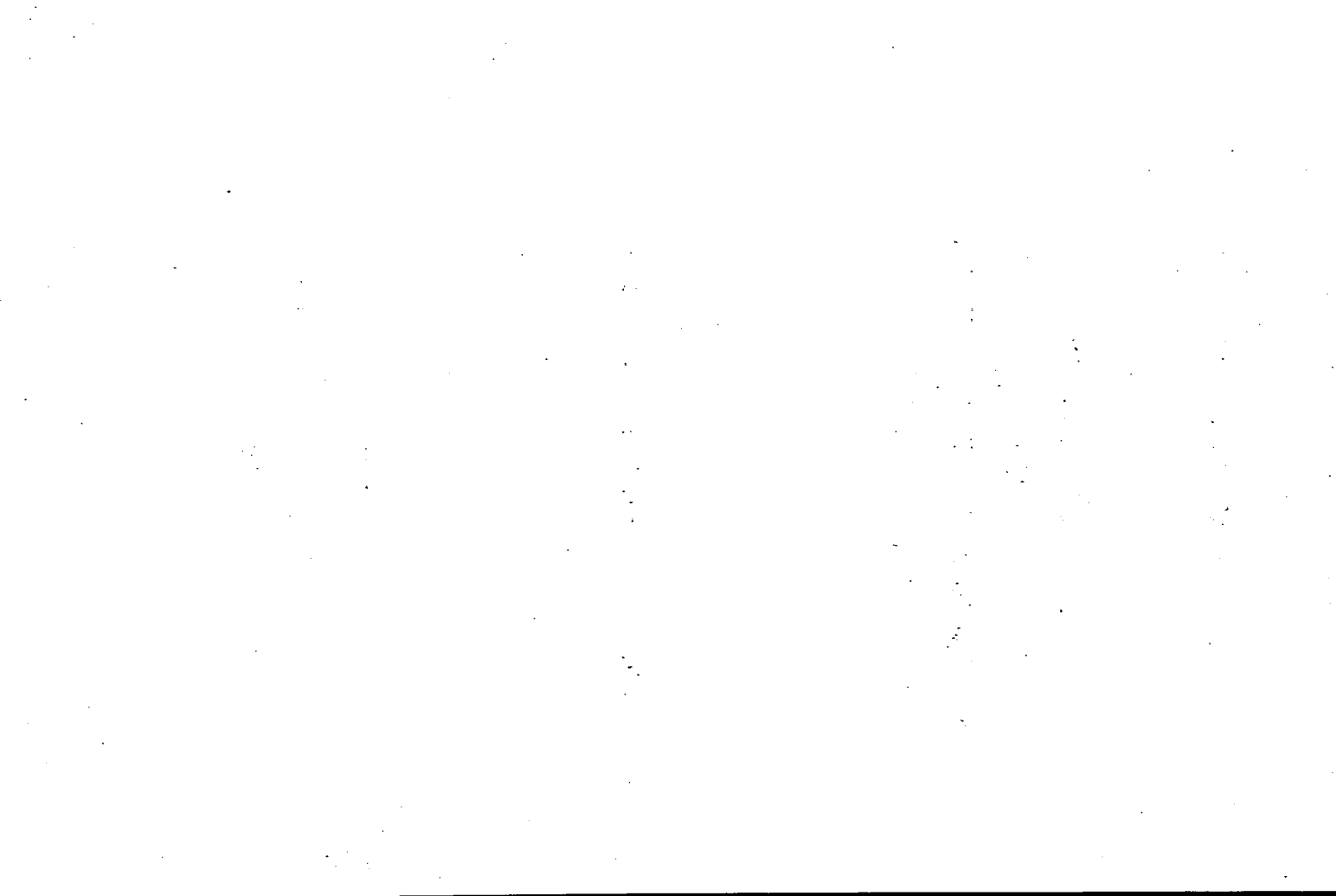
- BURGHARDT, W. (1994): Soils in urban and industrial environments. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157: 205-214
- DOVETON, J.H. (1994): Theory and applications of vertical variability measures from Markov Chain analysis. In: Yarus, J. & Chambers, R. (Hrsg.) *Stochastic modelling and geostatistics*, AAPG Comput. Appl. Geol. 3: 55-63
- EICEMAN, G.A., DAVANI, B. UND INGRAM, J. (1986): Depth profiles for hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil beneath waste disposal pits from natural gas production. - *Environ. Sci. Technol.*, 20 508-514
- HARTMANN, R. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in forest soils: Critical evaluation of a new analytical procedure. - *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 62: 161-173
- MEUSER, H. (1997): Ein Bestimmungsschlüssel für natürliche und technogene Substrate in Böden städtisch-industrieller Verdichtungsräume. – *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 159: 305-312
- SMETTAN, U. UND MEKIFFER, B. (1996): Kontamination von Trümmerschuttböden mit PAK. - *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 159: 169-175.
- VROM NL, (MINISTERIE VAN VOLKSHUISVESTING, RUIMTELJIKE ORDENING EN MILIEUBEHEER, NIEDERLANDE). (1988): LEITRAAD BODEMSANERING, DEEL II, TECHNISCH-INHOUDELIJK DEEL – AFL. 4 - SDU. UITGEVERIJ, 'S-GRAVENHAGE
- HARALD WEIGAND, K.U. TOTSCHKE, I. KÖGEL-KNABNER UND B. HUWE (1998): HETEROGENITÄT DER BODENEIGENSCHAFTEN UND DER SCHADSTOFFBELASTUNG EINES EHEMALIGEN GASWERKSSTANDORTS, GRUNDWASSER, EINGEREICHT.

MITTEILUNGEN
DER
DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN
GESELLSCHAFT

Nachtrag zur Jahrestagung der DBG 1997

Band 87

1998



Volkswirtschaftliche Bedeutung und Bewertung einer ordnungsgemäßen Bodenbewirtschaftung in Österreich

von

NESTROY, O.

Neben der Hauptfunktion der Landwirtschaft, Nahrungsmittel in ausreichender Menge und einwandfreier Qualität zu erzeugen, gewinnt gerade in Österreich die Erhaltung der Landschaft im Rahmen einer ordnungsgemäßen Landwirtschaft zunehmend an Bedeutung.

Die statistischen Angaben auf Tabelle 1 sollen die Eckdaten der österreichischen

Tabelle 1: Zahlen aus der österreichischen Landwirtschaft (1995)

Katasterfläche Österreichs	8,385.813 ha	
davon land- und forstwirtschaftlich genutzt	rd. 7,500.000 ha, d.s.	rd 90%
davon bewaldet		46%
landwirtschaftlich genutzt		54%
Landwirtschaftliche Nutzfläche	rd. 2,000.000 ha Grünland	
	rd. 1,400.000 ha Ackerland	
	ferner Obst- und Gemüsebau und Sonderkulturen	
Zahl der Betriebe natürlicher Personen	258.405	
Zahl der Betriebe juristischer Personen	9.039	
Durchschnittliche Betriebsgröße	28 ha incl. Wald	
	13 ha landw. Nutzfläche	
2/3 der landwirtschaftlichen Betriebe sind Neben- und Zuerwerbsbetriebe		
4,6% aller Erwerbstätigen sind in der Land- und Forstwirtschaft tätig;		
Wertschöpfung der Land- und Forstwirtschaft: 61,5 Mrd. öS, d.s.		
	2,2 % vom Volkseinkommen oder	
	1,6% vom Bruttoinlandprodukt.	

Land- und Forstwirtschaft vermitteln und auf das Thema einstimmen. Es mag

* Institut für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie an der Technischen Universität Graz, Rechbauerstraße 12, A-8010 Graz

überraschen, daß rd. 90% der Katasterfläche Kulturläche ist, die rd. zur Hälfte forstwirtschaftlich und landwirtschaftlich genutzt wird, wobei diese wiederum rd. zur Hälfte als Grünland, zum anderen Teil als Ackerland sowie für Obst- und Gemüsebau sowie für Sonderkulturen genutzt wird. Diese Flächen bewirtschaften gegenwärtig rd. 258.000 land- und forstwirtschaftliche Betriebe, doch ist diese Zahl abnehmend, da rd. 10 Betriebe pro Tag zu existieren aufhören. Auf die hohe Zahl von Neben- und Zuerwerbsbetrieben (2/3) sei noch besonders hingewiesen.

Vergleicht man diese Eckdaten mit der Bedeutung der Land- und Forstwirtschaft für den Tourismus in Österreich, so müssen zunächst die 21.000 Höfe (vergl. Tabelle 2) genannt werden, auf denen "Urlaub am (richtig: auf dem) Bauernhof" mit

Tabelle 2: Land- und Forstwirtschaft und Tourismus in Österreich (1995)

Urlaub am Bauernhof	21.000 Höfe
Bettenabot	200.000
Zahl der Übernachtungen	117,114.000, davon 89% im ländlichen Raum
Devisensaldo	29.543,000.000 öS
Zahl der direkt dem Tourismus zuzuordnenden österreichischen Arbeitsplätze	40.000
Beschäftigungsbeitrag des Tourismus in Österreich nach Arbeitsplätzen	400.000
Konsumation der rd. 19 Mio. ausländischen Gäste pro Jahr	23.000 t Fleisch, 35.000 t Milch, 1.900 t Käse, 3.000 t Butter, 15.000 t Brotgetreide, 350.000 hl Wein

200.000 Betten angeboten wird; diese Zahl beträgt rd. 1/6 des österreichischen Bettenabots. Erwähnenswert ist auch die hohe Zahl der Übernachtungen im ländlichen Raum: 89%.

Kernpunkt der hier zu Papier gebrachten Überlegungen sind jedoch Angaben über die außerlandwirtschaftlichen sozio-ökonomischen Leistungen der bäuerlichen Betriebe. Die Tabelle 3 sowie die Darstellungen 1 und 2 sollen den Einstieg in diese schwer evaluierbare Materie erleichtern. Aus Tabelle 3 kann man aus Addition der Positionen Wirtschaftskraft, gewonnene Jahre (= höhere Lebenserwartung bei besserer Gesundheit), Naherholung, Wasserqualität, Fremdenverkehr,

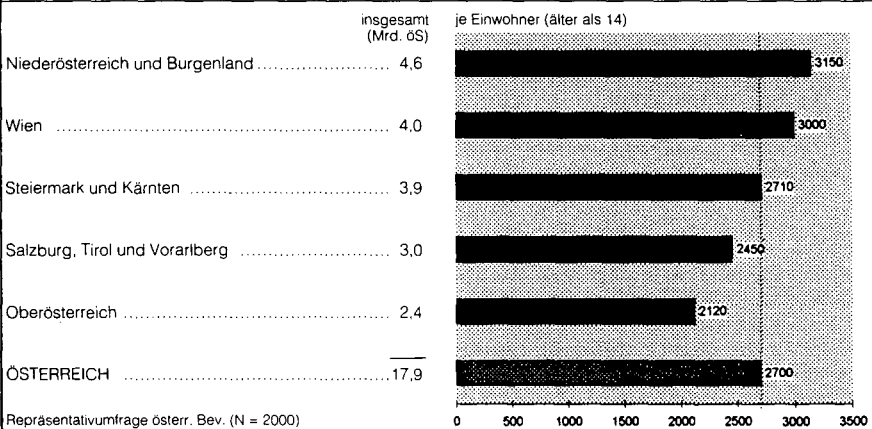
Tabelle 3: Ausgewählte sozio-ökonomische Leistungen der bäuerlichen Landwirtschaft und ihre Bewertung in Mrd. öS

Wirtschaftskraft	20 bis 30
gewonnene Jahre	10 bis 20
Naherholung	3 bis 5
Wasserqualität	1 bis 4
Fremdenverkehr	2 bis 3
Sozialhilfe-Einsparung	1 bis 2
Diebstahl-Vermeidung	0,2

Sozialhilfe-Einsparung (= Familienbetreuung), Diebstahl-Vermeidung (= geringere Kriminalität in ländlichen Bereichen) eine Summe von 37 bis 64 Mrd. öS veranschlagen. Diese Zahlenspanne liegt auch im Bereich der land- und forstwirtschaftlichen Endproduktion im Jahr 1995 mit 61,579 Mrd. öS. Somit kommen wir zu ersten wichtigen Aussage, daß die externen sozio-ökonomischen Leistungen der österreichischen Land- und Forstwirtschaft etwa in gleicher Höhe liegen wie deren klassische Leistungen.

Aber noch ein weiterer Ansatz soll diese Querbeziehung Landwirtschaft und Landschaft erhellen. Nach einer repräsentativen Umfrage ("Wieviel wären Sie persönlich bereit, für die Landwirtschaft in Ihrer Umgebung jährlich zu zahlen?") konnte ein Betrag von 17,9 Mrd. öS rechenmäßig erfaßt werden (vergl. Darstellung 1), der auch deshalb von großen Interesse ist, da er in der selben

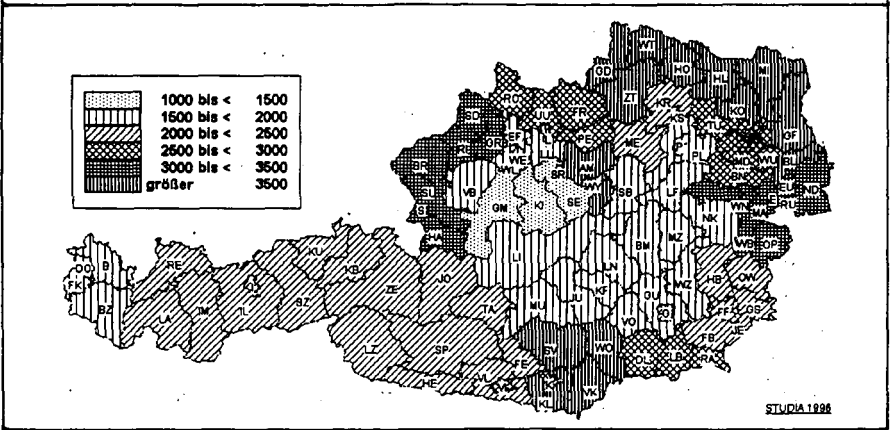
Darstellung 1: Repräsentativumfrage bei 2000 Personen



Höhe liegt wie der jährliche Förderungsbetrag von rd. 16 Mrd. öS.

Regional breit gestreut ist die durchschnittliche Zahlungsbereitschaft der befragten Personen, wie der Darstellung 2 zu entnehmen ist. Sie liegt im nördlichen und östlichen Bereich Niederösterreichs sowie in den östlichen

Darstellung 2: Durchschnittliche Zahlungsbereitschaft in öS



Teilen Kärntens am höchsten, in Tirol, in den südlichen Teilen Salzburgs sowie den westlichen Teilen Kärntens in einem mittleren Bereich, schließlich in den Politischen Bezirken Gmunden, Kirchdorf an der Krems und Steyr-Land am tiefsten. Verdichtende Untersuchungen wären hier noch angebracht.

Die volkswirtschaftliche Bedeutung und Bewertung der Bodenbewirtschaftung in Österreich steht zweifelsohne erst am Beginn, doch ein Optimismus ist begründet. Deshalb soll als Ausklang dieser Überlegungen eine Aussage des Agrarkommissars Dr. Franz Fischler zitiert werden. In dieser kann man lesen: "Die moderne Wohlstandsgesellschaft stellt zunehmend steigende Ansprüche an den Freizeit- und Erholungswert der Kulturlandschaft, die von der Land- und Forstwirtschaft gestaltet wird. Diese Ansprüche sind nicht individualisierbar und rechtfertigen damit die finanzielle Abgeltung durch die öffentliche Hand. Es ist deshalb unsere Aufgabe, Anreize zu deren Verbesserung zu schaffen, denn die Landwirte können diese Leistungen nicht zum Nulltarif erbringen."