

# Austragsverhalten und Wanderungsgeschwindigkeit von Sulfat in der ungesättigten Bodenzone - Lysimeter- und Freilandergebnisse

J. SEEGER, R. MEISSNER und G. RICHTER

## Abstract

Over the last 25 years there was a marked increase in the sulphate concentration in many water supply wells in Germany. To investigate causes and solutions of water quality problems by high sulphate concentrations in aquifers lysimeter and field investigations have been carried out. The method of "cumulative balance" was developed. It permits to estimate the effect of changing sulphur inputs on sulphate leaching, even the amount of seepage water varies significantly from year to year. Furthermore, based on tracer experiments in different scales, retardation factors for sulphate have been estimated. The degree of retardation increased with the clay content of the soil.

## Einleitung

Der Zeitraum zwischen einer Kontamination ausgelöst durch Bewirtschaftungsmaßnahmen oder durch Landnutzungsänderungen und dem daraus resultierenden messbaren Schadstoffeintrag in das Grundwasser kann Jahre oder Jahrzehnte dauern. Dabei ist die Frage nach der Höhe des Stoffaustrages aus der ungesättigten Bodenzone ebenso wich-

tig wie die nach der Verlagerungsgeschwindigkeit im Boden. Neben zahlreichen Versuchen auf der UFZ-Lysimeterstation in Falkenberg, in deren Mittelpunkt die umweltrelevanten Nährstoffe Stickstoff (N) und Phosphor (P) standen, wurden in den letzten Jahren zusätzlich Untersuchungen zum Verlagerungsverhalten von Schwefel (S) vorgenommen. Ausgangspunkt dazu war die Tatsache, dass in vielen Wasserfassungen Deutschlands ein deutlicher Anstieg der Sulfat(SO<sub>4</sub>)-Konzentration im Rohwasser (Europäischer Trinkwasserindikatorwert (IND) liegt bei 250 mg/l SO<sub>4</sub>, TrinkwV, 2001) zu verzeichnen war, trotz gleichzeitig seit 1990 sinkender SO<sub>4</sub>-Deposition mit dem Niederschlagswasser und zum Teil geringerer S-Anteile in den neuen mineralischen N-, P- und K-Düngemitteln. Auf der Basis von Lysimeterversuchsergebnissen ist es zum einen möglich, sowohl (i) die Auswirkungen von differenzierten Landbewirtschaftungsmaßnahmen als auch von veränderten S-Eintragsgrößen auf die Höhe von SO<sub>4</sub>-S-Austrägen zu untersuchen. Dabei erfolgt die Auswertung nach einer neuen Methode, die eine objektive Quantifizierung bei unterschiedlichen hydrologischen Bedingungen und diffe-

renzierten Bewirtschaftungsintensitäten sowie unter Berücksichtigung der sich verändernden S-Eintragspfade - atmosphärische Deposition, Düngung und Bewässerung - zulässt. Zum anderen erlaubt (ii) eine Gegenüberstellung von Resultaten aus zeitgleich angelegten Verlagerungsversuchen auf Lysimetern und Freilandparzellen neben Erkenntnissen über die Verlagerungsgeschwindigkeit von SO<sub>4</sub> im Boden auch Aussagen darüber, ob und in wie weit in Lysimetern die bodenhydrologischen Prozesse der Freilandparzellen widerspiegelt werden. Damit wird eine wichtige Voraussetzung zur Übertragung von Erkenntnissen aus Lysimeterversuchen auf Freilandbedingungen erfüllt.

## Material und Methoden

(i) Bei den an der Auswertung beteiligten Versuchsgefäßen handelt es sich um Kastenlysimeter, die eine Oberfläche von 1 m<sup>2</sup> und eine nutzbare Tiefe von 1,25 m besitzen (MEISSNER et al., 2001). Alle Gefäße wurden 1982 nicht monolithisch mit der Bodenart sL befüllt. Die berücksichtigten unterschiedlichen Landnutzungsregime sind Resultat einer 1991 erfolgten umfassenden Versuchsumstellung auf der Lysimeteranlage (Tabelle 1).

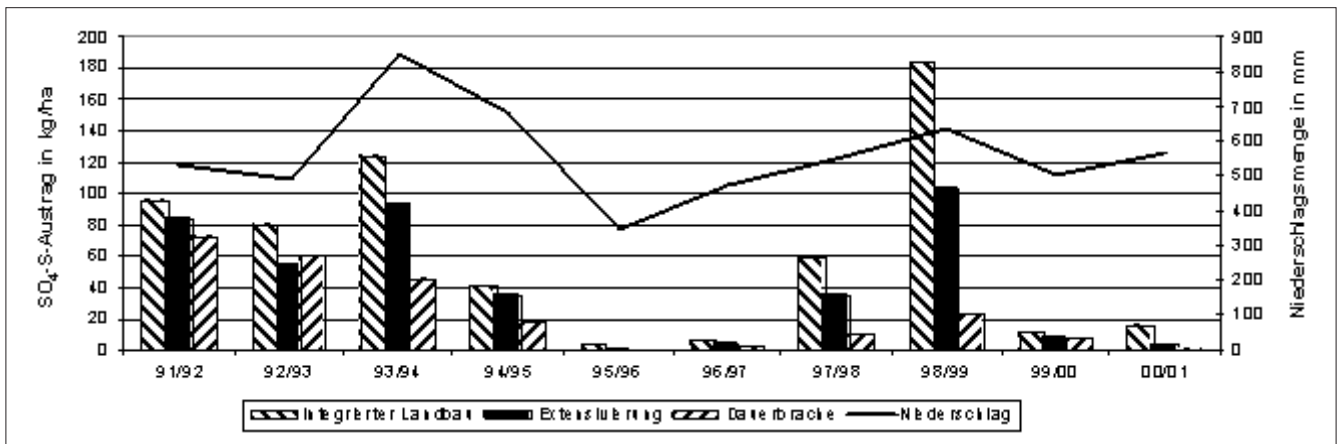
**Tabelle 1: Überblick über Bewirtschaftungsmaßnahmen der unterschiedlichen Landnutzungsregime im Zeitraum von 1991 bis 2001**

Landnutzungsregime (Anzahl Lysimeter)	Fruchtfolge	min. Düngung (kg/ha)			org. Düngung	Zusatzbe- wässerung
		N	P	K		
Integrierter Landbau (10)	ab 1991 Getreide-Hackfrucht (2:3)	142	20	150	ja	ja
Extensiver Landbau (10)	ab 1991 Getreide-Hackfrucht (2:3)	56	20	150	ja	nein
Dauerbrache (10; ab 1996 - 2 Lysimeter)	ab 1991 Dauerbrache ohne Abfuhr ab 1996 8 Lysimeter wieder in Intensivbewirtschaftung eingegliedert	-	-	-	nein	nein

**Autoren:** Dr. Juliane SEEGER, Univ.-Prof. Dr. Ralph MEISSNER und G. RICHTER, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Department Bodenforschung, Lysimeterstation Falkenberg, Dorfstraße 55, D-39615 FALKENBERG

Tabelle 2: Versuchsbedingungen der Verlagerungsversuche auf der Lysimeter- und Freilandebene

Versuchsebene (Anzahl)	Nutzung	Bodenart	Applikationstermin des Tracers	Tracermenge	Beprobung
Lysimeter (2)	Brache	sL - S13	06.04.2000	je 10 g Br/m <sup>2</sup> 100 g SO <sub>4</sub> /m <sup>2</sup>	wöchentlich
Freilandparzellen (5)	S1-Acker	S13	16.12.19991	je 13 g Br/m <sup>2</sup> 145 g SO <sub>4</sub> /m <sup>2</sup>	halbjährig
	S2-Weide	S13	16.12.1999		
	S3-Brache	fSmS	28.11.2000		
	S4-Acker	S13	28.11.2000		
	S5-Weide	S13/S12	28.11.2000		

Abbildung 1: Zeitlicher Vergleich von sickerwassergebundenen SO<sub>4</sub>-S-Austrägen bei differenzierter Landnutzung in Abhängigkeit vom natürlichen Niederschlagsaufkommen

Die in die Untersuchung integrierten Lysimeter wurden vor der Versuchsumstellung intensiv bewirtschaftet und mit einer Zusatzbewässerung beaufschlagt. Die Bestimmung von Quantität und Qualität des Sickerwassers erfolgt in einem monatlichen Intervall. Aus den resultierenden Monatsfrachten relevanter Kat- und Anionen werden Jahresfrachten (getrennt nach Lysimeterjahren von Mai bis April) berechnet. Die Beschreibung der Methode der Kumulativen Bilanzierung ist Bestandteil des Ergebnisteils.

(ii) Die in die Verlagerungsuntersuchungen involvierten Lysimeter haben ebenfalls eine Oberfläche von 1 m<sup>2</sup> (runde Form) und eine nutzbare Tiefe von 1,25 m. Im Februar 2000 wurde die obere Bodenschicht der zuvor mit Grünland extensiv genutzten Versuchsgefäße entfernt, um eine Aufnahme des Tracers durch die Pflanzen zu vermeiden und zur Verminderung der Evaporation mit 10 cm Grobsand beaufschlagt (MÖLLER, 2002). Die Freilandversuchsparzellen, die in dem Kleineinzugsgebiet "Schau-graben" in der Nähe der Lysimeterstation bei vergleichbaren hydrologischen und pedologischen Bedingungen ange-

siedelt waren, hatten eine Fläche von 2 x 2 m (RICHTER, 2003). Wichtige Versuchsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Bestimmung der Tracerverlagerung in den Lysimetern erfolgte in Anlehnung an bereits eigene erfolgreich abgeschlossene Experimente mit unterschiedlichen Einsatzstoffen (Deuterium, Cl, Br und <sup>15</sup>N) zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Nitrat (RUSSOW et al., 1995). Über die mittlere Verweilzeit (VWZ), als die Zeit, nach der 50 % des Tracers das Lysimeter verlassen haben und der damit korrespondierenden Sickerwassermenge, dem Verweilzeitvolumen (VWZV), wird die Verlagerung im Boden durch die nachfolgend aufgeführte Beziehung berechnet:

$$\text{Verlagerung (mm/l/m}^2\text{)} = \frac{\text{Bodenschicht (mm)} \times \text{Lys.Fläche (m}^2\text{)}}{\text{Verweilzeitvolumen (l)}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Zur Bestimmung der Tracerverlagerung auf den Freilandparzellen wurden in 10 cm Tiefenabschnitten die Tracer-Konzentrationsverläufe im Boden über einen längeren Zeitraum ermittelt und daraus der Verlauf der Wanderung durch den Bodenkörper nachempfunden.

Sowohl auf Lysimeteerebene als auch unter Freilandbedingungen wurde aus der Verlagerung von Br - konservativer Tracer, der als repräsentativ für den Wassertransport gilt - und der Verlagerung von SO<sub>4</sub> der Retardationsfaktor bestimmt:

$$\text{Retardationsfaktor für Sulfat} = \frac{\text{Verlagerungsstrecke des Bromids (dm)}}{\text{Verlagerungsstrecke des Sulfats (dm)}} \quad (\text{Gl. 2})$$

## Ergebnis und Diskussion

### S-Austrag bei unterschiedlicher Landbewirtschaftung

Bei einem Vergleich des Auswaschungsverhaltens relevanter Kat- und Anionen von integriert und extensiv genutzten sowie brachgelegten Lysimetern nach 10 Versuchsjahren (91/92 bis 00/01) konnte unter der Voraussetzung, dass die Versuchsgefäße des Integrierten Landbaus die 100%-Variante bilden, eine Verminderung des SO<sub>4</sub>-S-Austrages als Folge der Extensivierungsmaßnahmen um 32% und der Bewirtschaftung als Dauerbrache um 61% ermittelt werden (SEEGER und MEISSNER, 2003). Eine Gegenüberstellung dieser sickerwasserge-

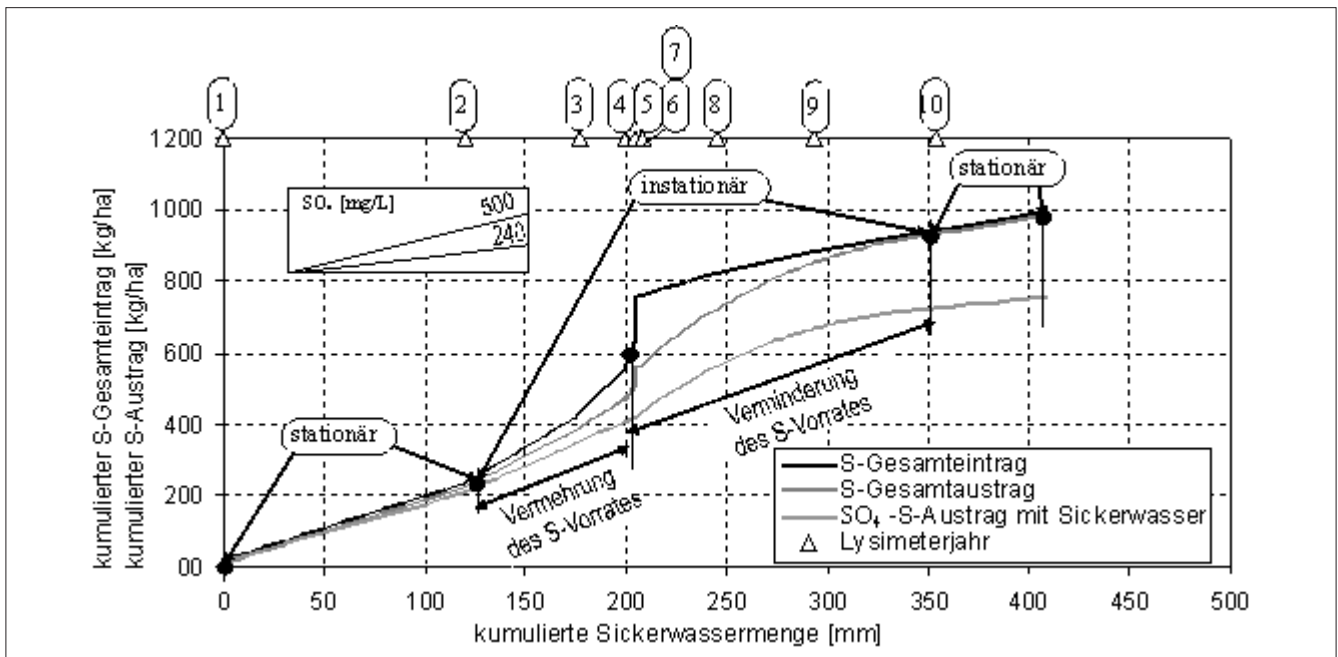


Abbildung 2: Beispielhafte Darstellung der Kumulativen Bilanzierung des S-Haushaltes auf der Grundlage von Lysimeterexperimenten (RICHTER, 2003)

bundenen SO<sub>4</sub>-S-Austräge bei differenzierter Landnutzung in Abhängigkeit vom natürlichen Niederschlagsdargebot in *Abbildung 1* macht deutlich, dass die Austräge stark von der Höhe des Niederschlagsaufkommens beeinflusst werden. Die Darstellung lässt zwar eine Abhängigkeit der Höhe der sickerwasser-gebundenen SO<sub>4</sub>-S-Austräge von der Intensität der Landbewirtschaftung erkennen, die Frage, ob und inwieweit sich vor allem die seit dem Beginn der 90er Jahre stark reduzierte atmosphärische S-Deposition als wichtige S-Eintragsgröße ebenfalls auf die Austräge auswirkt, kann so nicht beantwortet werden.

Zur Untersuchung des Einflusses eines sich verändernden S-Gesamteintrages auf den SO<sub>4</sub>-S-Austrag mit dem Sickerwasser - auch bei stark schwankendem Niederschlagsdargebot - wurde die Methode der Kumulativen Bilanzierung entwickelt (*Abbildung 2*, RICHTER, 2003). Hierbei werden die kumulierten S-Gesamteinträge, bestehend aus - Deposition, Bewässerungswasser, Düngemittel, Nettomineralisation - und die S-Gesamtausträge im Sickerwasser und Erntegut gemeinsam sowie die Summenkurven der sickerwasser-gebundenen SO<sub>4</sub>-S-Frachten separat über die kumulierte Sickerwassermenge aufgetragen. Bei Deckungsgleichheit der Summenlinien von S-Gesamteintrag und S-Ge-

samtaustrag, dem sog. "stationären Zustand", bei dem die SO<sub>4</sub>-S-Frachten direkt dem S-Eintrag zugeordnet werden können, kann aus der Steigung der SO<sub>4</sub>-S-Austragslinie die SO<sub>4</sub>-Konzentration unmittelbar abgelesen werden. In den Phasen der sog. "instationären Zustände" kommt es bei niedrigem Niederschlagsdargebot und somit geringer Sickerwassermengenbildung zu einer Anreicherung der S-Vorräte im Boden, die bei starkem Niederschlagsaufkommen und steigenden Sickerwassermengen zu erhöhten SO<sub>4</sub>-Konzentrationen (höher als die aus dem aktuellen S-Eintrag erwarteten) führen.

Der Vergleich der ermittelten SO<sub>4</sub>-Konzentrationen in aufeinander folgenden stationären Zuständen lässt Rückschlüsse über den Einfluss der veränderten S-Einträge auf die zeitliche Entwicklung der Qualität des Sickerwassers zu.

Bei der Kumulativen Bilanzierung im Rahmen dieser Auswertung war im Untersuchungszeitraum von 89/90 bis 99/00 bei der Summierung der S-Gesamteinträge zu berücksichtigen, dass sich der S-Eintrag durch die atmosphärische Deposition von 50 kg/ha im Jahr 1989 auf 6 kg/ha im Jahr 1995 verminderte. Des Weiteren musste beim Bewässerungswasser durch einen Anstieg der SO<sub>4</sub>-Konzentration von 60 mg/l im Jahr 1991 auf 120 mg/l im Jahr 2000 ebenfalls ein

erhöhter Eintrag bei den mit Zusatzwasser versorgten Versuchsgefäßen kalkuliert werden. Bei den Düngemitteln kam es durch den schrittweisen Ersatz von Superphosphat (P = 8%, S = 10%) durch Triple-Super (P = 20%, S = 0,5%) sowie von Korn-Kali K 40 (K = 33%, S = 2%) durch Korn-Kali K 60 (K = 50%, S = 0,5%) zu einer deutlichen Verminderung des S-Eintrages. Auf Grund einer Nettomineralisationsrate von 2,2% pro Jahr wurde für alle sL-Lysimeter von einer jährlichen Nettomineralisation von 10,5 kg/ha ausgegangen.

Als Ergebnis der Kumulativen Bilanzierung des S-Haushaltes waren im Versuchszeitraum jeweils 2 stationäre Zustände (*Tabelle 3*) mit jeweils abnehmendem SO<sub>4</sub>-Konzentrationsniveau zu verzeichnen. Die lediglich geringfügige Verringerung des Niveaus vom 1. zum 2. stationären Zustand beim Integrierten Landbau ist darauf zurück zu führen, dass gleichzeitig mit der Abnahme der atmosphärischen S-Deposition ein Ansteigen der SO<sub>4</sub>-S-Fracht im Beregnungswasser erfolgte und der geringere S-Eintrag nach dem Wechsel zu neuen P- und K-Düngemitteln durch eine erhöhte Einsatzmenge nach der Versuchsumstellung im Jahr 1991 kompensiert wurde. Im Gegensatz zum Integrierten Landbau resultierten bei der Extensivierung aus dem Verzicht auf Zusatzberegnung und

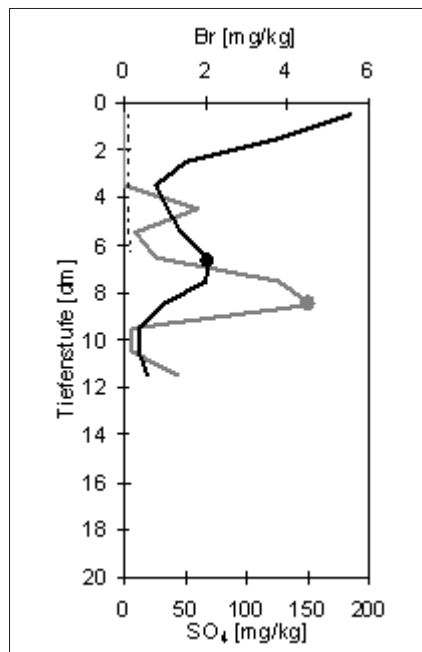
**Tabelle 3: Vergleich der zeitlichen SO<sub>4</sub>-Konzentrationsentwicklung bei differenzierter Landnutzung**

Landnutzungsregime	1. Stationärer Zustand		2. Stationärer Zustand		SO <sub>4</sub> -Konz.-Abnahme %	Instationärer Zustand (bei erhöhtem Niederschlagsdargebot)	
	Zeitraum	SO <sub>4</sub> -Konz.in mg/l	Zeitraum	SO <sub>4</sub> -Konz.in mg/l		Zeitraum	SO <sub>4</sub> -Konz.in mg/l
Integr. Landbau	94/95	71	98/99	64	10	97/98	1150
Extensivierung	94/95	68	99/00	44	35	97/98	478
Dauerbrache	94/95	52	98/99	32	38	97/98	88

dem geringeren Eintrag aus der mineralischen Düngung sowohl in der Phase des 1. besonders aber des 2. stationären Zustandes deutlich geringere SO<sub>4</sub>-Konzentrationen. Bei der unberechneten und ungedüngten Dauerbrache konnte eine weitere Verringerung des Konzentrationsniveaus ermittelt werden. Zum Zeitpunkt des 2. stationären Zustandes lagen die SO<sub>4</sub>-S-Frachten in der Höhe des Gesamteintrages aus S-Nettomineralisation und der atmosphärischen S-Deposition. Obgleich während der stationären Zustände in keinem Landnutzungsregime der Indikatorwert von SO<sub>4</sub> überschritten wurde, bestand in der Zeit des dazwischen liegenden instationären Zustandes sowohl im Integrierten Landbau als auch bei der Extensivierung durch S-Akkumulation in den Trockenjahren 95/96 und 96/97 eine erhebliche Gefährdung des Grundwassers durch SO<sub>4</sub>-Konzentrationen > 250 mg/l. Lediglich bei der Dauerbrache blieben die Werte weit unterhalb des Indikatorwertes.

**S-Verlagerungsgeschwindigkeit**

Bei der Auswertung des Verlagerungsversuches wurde für die Lysimeter nach einem Untersuchungszeitraum von 28 Monaten aus der mittl. VWZ des Br- und SO<sub>4</sub>-Tracers und dem damit korrespondierenden VWZV (nach Gl. 1) für Br eine Verlagerung von 4,3 mm und für SO<sub>4</sub> von 3,5 mm pro l Sickerwasser ermittelt. Dabei deckt sich die errechnete Verlagerung von Br sehr gut mit Werten, die in eigenen Experimenten bereits mehrfach bestätigt werden konnten (SEEGER et al., 1999). Aus dem Verhältnis der Verlagerungsstrecke bzw. der mittl. VWZ von Bromid/Sulfat (Gl. 2) resultiert ein Retardationsfaktor von 1,3. Als Ursache der Sulfatretardation wird dabei eine spezifische Sorption an der Tonfraktion in Betracht gezogen, da die



**Abbildung 3: Tiefenverteilung der Br- und SO<sub>4</sub>-Konzentrationen im Bodenwasser der Freilandparzelle S3 - Brache**

Möglichkeit der Sorption an organischer Substanz durch den Austausch des Oberbodens stark eingeschränkt und eine unspezifische Sorption an Tonminerale bei pH-Werten des Sickerwassers zwischen 7,5 und 8 ausgeschlossen werden kann. Die Böden der Tracerflächen im Kleineinzugsgebiet "Schaugraben" wurden jeweils nach Abschluss der winterlichen Sickerungsperiode (die Applikation des Tracers erfolgte bei Erreichen der Wassersättigung des Bodens zu Beginn der Sickerungsperiode) beprobt und eine Bodenansprache im Gelände über das gesamte Tiefenprofil nach AG BODEN (1994) durchgeführt (siehe Tabelle 2). In *Abbildung 3* ist die Tiefenverteilung der Br- und SO<sub>4</sub>-Konzentrationen im Boden beispielhaft für die als Dauerbrache genutzte Freilandparzelle S3 dargestellt. Auf dieser Fläche wurde wie in den Ly-

simetern ein Retardationsfaktor von 1,3 ermittelt. Der Lysimeterwert liegt somit an der unteren Grenze der auf den Freilandparzellen ermittelten Faktoren zwischen 1,3 und 2,2 (*Tabelle 4*). Bei einer mittl. Grundwasserneubildung von 100 mm pro Jahr im Einzugsgebiet des Schaugrabens würde die SO<sub>4</sub>-S-Fracht allein für die Durchquerung von 1,00 m ungesättigter Bodenzone zwischen 3 und 5 Jahre benötigen. Bei grundwassernahen Standorten (< 2 m) ist davon auszugehen, dass inzwischen eine weitere Verringerung der SO<sub>4</sub>-Konzentration in der ungesättigten Zone infolge der Verminderung der atmosphärischen S-Deposition seit 1991 nicht mehr erfolgt, sondern eine Beeinflussung vorrangig durch die Intensität der Landnutzung gegeben ist.

Die Verlagerungsversuche wurden im Rahmen des Forschungsverbundes bundesweit auf drei weiteren Standorten durchgeführt. Im Ergebnis aller Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass die Tongehalte sehr eng mit den gemessenen SO<sub>4</sub>-Retardationen korrelieren. Die aus dem Anstieg der jeweiligen Regressionsgeraden erhaltene Sorptionsstärke war - trotz vergleichbarer pedologischer Bedingungen im Kleineinzugsgebiet des Schaugrabens - 3,4mal größer als in den Lysimetern. Als Ursache werden die geologische Entstehung der Böden in den Gebieten und die damit verbundene unterschiedliche Zusam-

**Tabelle 4: Retardationsfaktoren der Freilandparzellen im Kleineinzugsgebiet "Schaugraben"**

Freilandparzellen	Retardationsfaktor
S1	2,0
S2	2,2
S3	1,3
S4	2,2
S5	1,9

mensetzung der Tonfraktionen in Betracht gezogen.

## Schlussfolgerungen

- Die Methode der Kumulierten Bilanzierung ermöglicht die Bewertung des Einflusses der S-Eintragsgrößen auf den  $\text{SO}_4$ -Austrag, auch bei stark schwankenden jährlichen Sickerwassermengen.
- Eine Steigerung der Landnutzungsintensität führt unter den vorliegenden Versuchsbedingungen (Zusatzbewässerung) zu höheren  $\text{SO}_4$ -S-Austrägen.
- Eine Abnahme der atmosphärischen S-

Deposition bewirkt im Gegensatz zu extensiv bewirtschafteten und brachgelegten Lysimetern im Integrierten Landbau durch einen Anstieg der  $\text{SO}_4$ -Konzentration im Beregnungswasser keine Verringerung der  $\text{SO}_4$ -S-Austräge.

- Eine auf den Lysimetern und den Freilandparzellen zu verzeichnende Retardation für die  $\text{SO}_4$ -Verlagerung ist vom Tongehalt des Bodens abhängig; die Sorptionsstärke wird nach den bisherigen Kenntnissen maßgeblich durch die Zusammensetzung der Tonfraktion bestimmt.
- Die im Freiland ermittelten Retardationsfaktoren zwischen 1,3 und 2,2

schließen für grundwassernahe Standorte des untersuchten Kleineinzugsgebietes eine in naher Zukunft zu erwartende weitere Verringerung der  $\text{SO}_4$ -S-Konzentrationen als Folge der Verminderung der atmosphärischen S-Deposition seit 1991 aus. Die Höhe der  $\text{SO}_4$ -S-Konzentrationen wird vor allem von der Intensität der Landnutzung auf den untersuchten Standorten beeinflusst.

## Literatur

Die Literatur kann bei den Verfassern angefordert werden.

