

Auswirkungen von organischen Bodenzusätzen auf biodiversitätsgefährdende Stoffströme in der Landwirtschaft

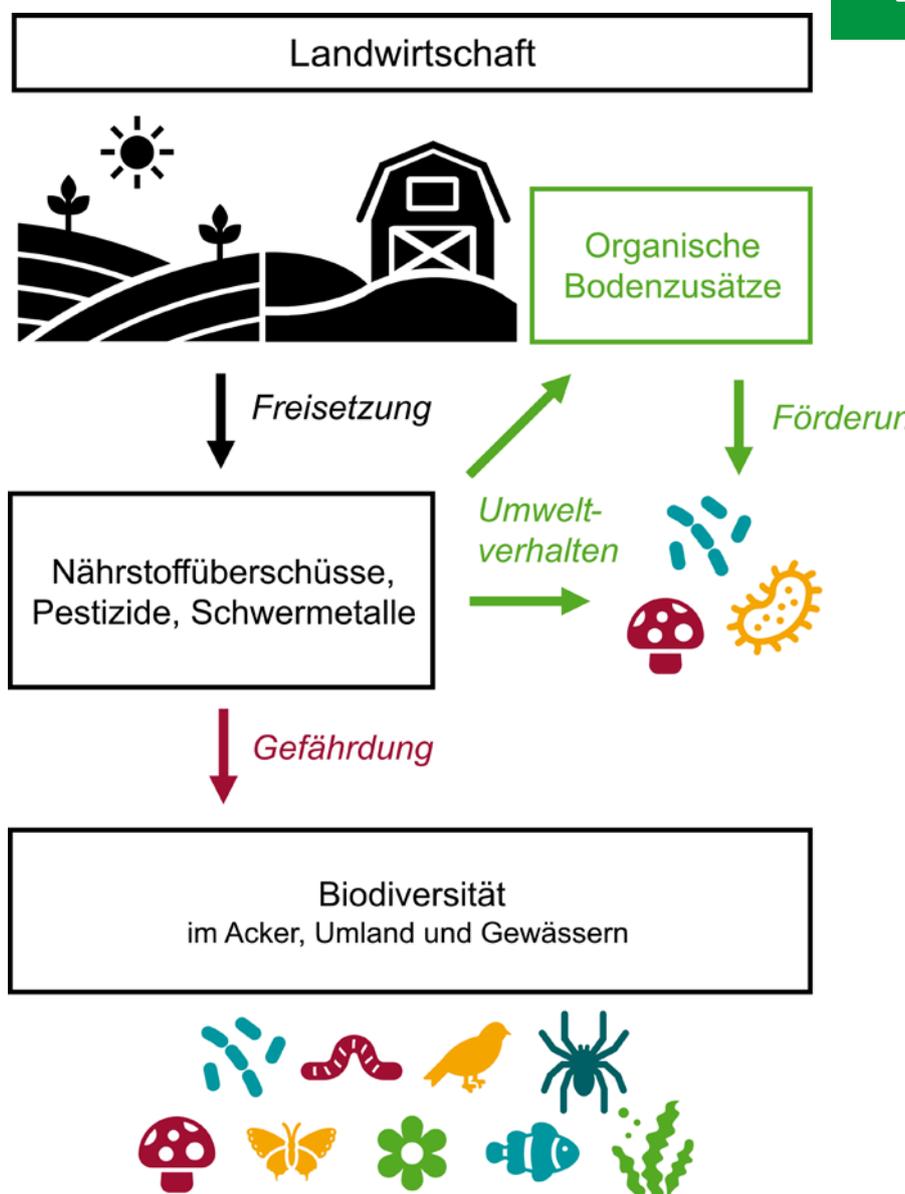
Einflüsse auf die mikrobielle Diversität, die Nährstoffe,
den Abbau von Pestiziden und die Mobilität von
Schwermetallen in Ackerböden

Martin Siedt, Moritz Nabel, Martina Roß-Nickoll,
Andreas Schäffer, Kilian E. C. Smith
und Joost T. van Dongen

BfN-Schriften

660

2023





Bundesamt für
Naturschutz

Auswirkungen von organischen Bodenzusätzen auf biodiversitätsgefährdende Stoffströme in der Landwirtschaft

**Einflüsse auf die mikrobielle Diversität, die Nährstoffe,
den Abbau von Pestiziden und die Mobilität von
Schwermetallen in Ackerböden**

Martin Siedt

Moritz Nabel

Martina Roß-Nickoll

Andreas Schäffer

Kilian E. C. Smith

Joost T. van Dongen

Impressum

Titelbild: Organische Bodenzusätze im Wirkungsgefüge von Landwirtschaft und Biodiversität (M. Siedt)

Adressen der Autorin und der Autoren:

Martin Siedt Molekulare Ökologie der Rhizosphäre, RWTH Aachen University
Prof. Dr. Joost T. van Dongen Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen University
Worringerweg 1, 52074 Aachen
E-Mail: martin.siedt@rwth-aachen.de
dongen@bio1.rwth-aachen.de

Dr. Moritz Nabel Bundesamt für Naturschutz
Fachgebiet I 2.4 „Naturschutz in der Landwirtschaft“,
Konstantinstr. 10, 53179 Bonn
E-Mail: moritz.nabel@bfm.de

Prof. Dr. Martina Roß-Nickoll Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen University
Prof. Dr. Andreas Schäffer Worringerweg 1, 52074 Aachen
Prof. Dr. Kilian E. C. Smith E-Mail: andreas.schaeffer@bio5.rwth-aachen.de

Fachbetreuung im BfN:

Dr. Moritz Nabel Fachgebiet I 2.4 „Naturschutz in der Landwirtschaft“

Förderhinweis:

Gefördert durch das Bundesamt für Naturschutz (BfN) mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV) (FKZ: 3518 84 0800).

Diese Veröffentlichung wird aufgenommen in die Literaturdatenbank „DNL-online“ (www.dnl-online.de).

BfN-Skripten sind nicht im Buchhandel erhältlich. Eine pdf-Version dieser Ausgabe kann unter www.bfn.de/publikationen heruntergeladen werden.

Institutioneller Herausgeber: Bundesamt für Naturschutz
Konstantinstr. 110
53179 Bonn
URL: www.bfn.de

Der institutionelle Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die in den Beiträgen geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des institutionellen Herausgebers übereinstimmen.



Diese Schriftenreihe wird unter den Bedingungen der Creative Commons Lizenz Namensnennung – keine Bearbeitung 4.0 International (CC BY - ND 4.0) zur Verfügung gestellt (creativecommons.org/licenses).

Druck: Druckerei des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV)

Gedruckt auf 100% Altpapier

ISBN 978-3-89624-421-5

DOI 10.19217/skr660

Bonn 2023

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	8
Abkürzungsverzeichnis	9
Zusammenfassung	13
Abstract	14
1 Einleitung	15
1.1 Hintergrund	15
1.2 Projektziele	18
2 Methoden	19
2.1 Literaturstudie	19
2.2 Auswahl des Bodens und der organischen Zusätze	19
2.3 Aufwandmenge der organischen Zusätze	20
2.4 Auswahl der Düngemittel und Aufwandmengen	21
2.5 Auswahl der Pestizidwirkstoffe und Aufwandmengen	21
2.6 Experimentelle Arbeiten	23
2.6.1 Charakterisierung von Boden und organischen Zusätzen	23
2.6.2 Mikrobielle Aktivität des Bodens und der angereicherten Böden	24
2.6.3 Analyse der mikrobiellen Gemeinschaften mittels DNA-Sequenzierung	24
2.6.4 Ammonium, Nitrat und Phosphat in Boden und angereicherten Böden	25
2.6.5 Versickerung von Nährstoffen und Schwermetallen in Bodensäulen	25
2.6.6 Versickerung von Pestiziden in Bodensäulen	27
2.6.7 Pestizidabbau	28
2.6.8 Effekte der Pestizide auf die mikrobielle Gemeinschaft (DNA-Sequenzierung)	29
2.6.9 Semi-Feldexperiment	29
3 Ergebnisse	32
3.1 Literaturstudie	32
3.2 Charakterisierung von Boden und organischen Zusätzen	35
3.2.1 Elementaranalyse	35
3.2.2 Metallanalyse	36
3.2.3 Ammonium, Nitrat und Phosphat in Boden und organischen Zusätzen	37
3.3 Mikrobielle Aktivität des Bodens und der angereicherten Böden	38
3.4 Analyse der mikrobiellen Gemeinschaften mittels DNA-Sequenzierung	39
3.5 Ammonium, Nitrat und Phosphat in Boden und angereicherten Böden	44
3.6 Versickerung von Nährstoffen und Schwermetallen in Bodensäulen	44
3.6.1 Ammonium, Nitrat und Phosphat im Sickerwasser	44
3.6.2 Sauerstoff im Boden	46
3.6.3 Organische Fracht im Sickerwasser	49
3.6.4 Metalle im Sickerwasser	49
3.7 Versickerung von Pestiziden in Bodensäulen	51
3.8 Pestizidabbau	54
3.8.1 Detailuntersuchungen zur Wirkung von Biokohle und Stroh auf MCPA	58

3.9	Effekte der Pestizide auf die mikrobielle Gemeinschaft (DNA-Sequenzierung).....	61
3.10	Semi-Feldexperiment	62
4	Gesamtdiskussion	65
5	Handlungsempfehlungen	70
6	Danksagung	72
7	Literaturverzeichnis	73

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Konzeptionelle Idee des Projekts, wie organische Bodenzusätze die biodiversitätsgefährdenden Stoffströme der Landwirtschaft reduzieren können.....	17
Abb. 2:	Verwendeter Boden (50 g) und organische Zusätze (je 0,5 g).	20
Abb. 3:	Übersicht über die in diesem Projekt durchgeführten Experimente und verwendeten Testsysteme.	23
Abb. 4:	Inkubation von Boden und Bodenmischungen in offenen Systemen (links) sowie Braunglasflaschen und GC-MS für den DMSO Reduktionstest zur Messung der mikrobiellen Aktivität (rechts).	24
Abb. 5:	Aufbau zur Beregnung der Bodensäulen im Labor.....	26
Abb. 6:	Aufbau im Experiment zum Sauerstoff-Tiefenprofil des Bodens. Die Sauerstoffsensoren wurden seitlich in die Säulen eingebaut und luftdicht versiegelt.	27
Abb. 7:	Aufbau zur Beregnung der Bodensäulen nach Applikation der Pestizide und LC-MS/MS.	28
Abb. 8:	Aufbau der Testsysteme zum Pestizidabbau, Extraktion des Bodens am Tag der Aufarbeitung, Vermessung der Proben am Flüssigszintillationszähler.....	29
Abb. 9:	Einbringen der Bodensäulen in den Wiesenboden für das Semi-Feldexperiment.	30
Abb. 10:	Oben links: Ausgraben der Referenzbodensäulen zur Bestimmung des Wasserverlusts durch Wiegen. Unten links: Wachstum von Algen und Moos auf der Bodenoberfläche von Bodensäulen im Semi-Feldexperiment. Rechts: Aufbau zur Bewässerung der Bodensäulen im Semi-Feldexperiment.	31
Abb. 11:	Gehalte schnell auswaschbarer Nährstoffe Ammonium-N, Nitrat-N und Phosphat-P in den Eluaten des Bodens und der organischen Zusätze (bezogen auf das Feuchtgewicht, n=1).	38
Abb. 12:	Mikrobielle Aktivität (DMSO Reduktase Aktivität) in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz während der Inkubation (50% WHK _{max} , 18°C, dunkel). Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von n=3.	39
Abb. 13:	Venn-Diagramm (links) und Alphadiversitätsindices (rechts) der Bakterien (ASVs von V3-V4 rDNA Sequenzierung) in Boden und Bodenmischungen mit 1% organischen Zusätzen 6 Monate nach Einarbeitung der organischen Zusätze.	40
Abb. 14:	NMDS (Non-metric Multidimensional Scaling) der Bakterien (ASVs von V3-V4 rDNA Sequenzierung) in Boden und Bodenmischungen mit 1% organischen Zusätzen 7 Wochen sowie 6 Monate nach Einarbeitung der organischen Zusätze.....	41
Abb. 15:	Venn-Diagramm (link) und Alphadiversitätsindices (rechts) der Pilze (ASVs von ITS1 DNA-Sequenzierung) in Boden und Bodenmischungen mit 1% organischen Zusätzen 6 Monate nach Einarbeitung der organischen Zusätze.	42

Abb. 16:	NMDS (Non-metric Multidimensional Scaling) der Pilze (ASVs von ITS1 DNA-Sequenzierung) in Boden und Bodenmischungen mit 1% organischen Zusätzen 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze und PCA (Principal Component Analysis) der Pilze nach 6 Monaten.....	43
Abb. 17:	Gehalte an schnell auswaschbarem Ammonium-N, Nitrat-N und Phosphat-P von Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz nach 4 Wochen und 7 Wochen Inkubation, (50% WHK _{max} , 18°C, dunkel).....	44
Abb. 18:	Mengen von Ammonium-N, Nitrat-N und Phosphat-P im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, ohne oder nach Applikation von mineralischen Düngemitteln (+ D).	46
Abb. 19:	Sauerstoff in 7 cm Tiefe während der Beregnung der Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, ohne oder nach Applikation von mineralischen Düngemitteln.....	47
Abb. 20:	Sauerstoff-Tiefenprofile während der Beregnung von Bodensäulen mit Boden, mit 1% Stroh angereichertem Boden und mineralisch gedüngtem, mit 1% Stroh angereichertem Boden.....	48
Abb. 21:	Gelöster organischer Kohlenstoff im Sickerwasser der Bodensäulen nach der zweiten Beregnung. "+ D" kennzeichnet die Applikation von mineralischen Düngemitteln 24 Stunden vor Start der ersten Beregnung.....	49
Abb. 22:	Konzentrationen verschiedener Metalle im Sickerwasser der Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, ohne oder nach Applikation von mineralischen Düngemitteln (+ D).....	50
Abb. 23:	Metalaxyl-M und dessen primärer Metabolit Metalaxylsäure im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz.	52
Abb. 24:	Metalaxyl-M und dessen primärer Metabolit Metalaxylsäure im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz.	52
Abb. 25:	MCPA im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz.....	53
Abb. 26:	Verteilung der als ¹⁴ C-MCPA applizierten Radioaktivität in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz 7 Tage und 28 Tage nach der Applikation.	55
Abb. 27:	Mineralisierung von ¹⁴ C-MCPA in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz über 28 Tage.....	56
Abb. 28:	Verteilung der als ¹⁴ C-Metalaxyl-M applizierten Radioaktivität in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz 7 Tage und 28 Tage nach der Applikation.	57
Abb. 29:	Radioaktivität in wässriger Phase während der Sorptionsexperimente gemäß OECD Guideline 106 mit ¹⁴ C-MCPA in Boden:Wasser-Systemen.....	58
Abb. 30:	Freundlich Adsorptionsisothermen für ¹⁴ C-MCPA an Boden und Bodengemische mit 1% Stroh oder Biokohle im Konzentrationsbereich von 0,52 bis 106,48 µg ¹⁴ C-MCPA pro 50 g feste Phase.....	59
Abb. 31:	Verteilung der als ¹⁴ C-MCPA applizierten Radioaktivität in Boden und Bodengemischen mit 0,2% und 1% organischem Zusatz von Biokohle oder Stroh 1 Tag und 7 Tage nach der Applikation.	60

Abb. 32:	NMDS (Non-metric multidimensional scaling) der mikrobiellen Gemeinschaft der Bakterien (V3-V4 16S rRNA DNA-Sequenzierung) und Pilze (ITS1 DNA-Sequenzierung) in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz nach Applikation von MCPA und Metalaxyl-M in Feldaufwandmenge, zehnfachem Feldaufwand oder ohne Applikation.	61
Abb. 33:	Wassergehalt der vier Referenz-Bodensäulen (n=1) im Semi-Feldexperiment und Wetterdaten nach dem Beginn am 14. April 2021.	62
Abb. 34:	Mengen von Ammonium-N und Nitrat-N im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, ohne oder nach Applikation von mineralischen Düngemitteln (+ D), im Semi-Feldexperiment.	63
Abb. 35:	Metalaxyl-M und dessen primärer Metabolit Metalaxylsäure im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, im Semi-Feldexperiment.	64
Abb. 36:	Überblick über untersuchte Endpunkte und deren Interaktion und Transport im Boden im Zusammenhang mit der Einarbeitung organischer Zusätze.	65

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Substanzeigenschaften der untersuchten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe MCPA, dessen Metabolit MCP, Metalaxyl-M und dessen Metabolit Metalaxylsäure.	21
Tab. 2:	Kenndaten zu den Wirkstoffen MCPA und Metalaxyl-M im Kontext der Anwendung als Pflanzenschutzmittel.	22
Tab. 3:	Zusammenfassung der Charakterisierung von Biokohle, Kompost und Stroh anhand der Eignungskriterien für die Verwendung als Bodenzusatz. Details und weitere Referenzen sind der zugehörigen Veröffentlichung (Siedt et al. 2021) zu entnehmen.	33
Tab. 4:	Analysedaten des verwendeten Bodens (Quelle: Fraunhofer Institut). Angegeben sind die Minimalwerte und Maximalwerte der verschiedenen Lieferungen innerhalb des Projekts.	35
Tab. 5:	Elementaranalyse C, N und H der organischen Zusätze und des Bodens (Mittelwerte von n=4) sowie den daraus berechneten C/N Massenverhältnis, H/C molares Verhältnis und Werte für die Bodenmischungen.	36
Tab. 6:	Gehalte der Metalle (Königswasser-löslich) in Boden, organischen Zusätzen und verwendeten Düngemitteln (n=1).	37
Tab. 7:	Kennzahlen der Freundlich Adsorptionsisothermen für ¹⁴ C-MCPA an Boden und Bodengemische mit 1% Stroh oder Biokohle im Konzentrationsbereich von 0,52 bis 106,48 µg ¹⁴ C-MCPA pro 50 g feste Phase.	59
Tab. 8:	Übersichtstabelle zum Vergleich der untersuchten organischen Bodenzusätze im Hinblick auf die untersuchten Endpunkte.	68
Tab. 9:	Interpretation der Zeichenskala für die verschiedenen Kategorien der Übersichtstabelle (Tab. 8).	69

Abkürzungsverzeichnis

01A	RefeSol-01A Boden
Al	Aluminium
appl.	appliziert
As	Arsen
ASVs	Amplicon Sequencing Variants
B-	Ohne manuelle Bewässerung
B+	Mit manueller Bewässerung
BIO	Boden angereichert mit 1% Biokohle
BioAbfV	Bioabfallverordnung
bioNER	Biogene nicht-extrahierbare Rückstände
BRP	Boden angereichert mit 1% Gärresten
C	Kohlenstoff ausgenommen Kapitel 3.8, hier: ohne Pestizidapplikation
¹⁴ C	Radioaktives Kohlenstoffisotop
CaCl ₂	Calciumchlorid
C _{ads}	Konzentration adsorbiert an feste Phase
C _{aq}	Konzentration in wässriger Phase
Cd	Cadmium
Cr	Chrom
Co	Cobalt
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COM	Boden angereichert mit 1% Kompost
C _{org}	Organischer Kohlenstoff
+ D	Mit mineralischer Düngung
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMS	Dimethylsulfid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DNRA	Dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
DT ₅₀	Halbwertszeit
F	Feldaufwandmenge
Fe	Eisen
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
h	Stunde

H	Wasserstoff
Hg	Quecksilber
ITS1	Internal Transcribed Spacer 1
K_D	Verteilungskoeffizient
K_F	Freundlich Konstante
LC-MS/MS	Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
log	logarithmisch
K_{OW}	Verteilungskoeffizient von Substanzen zwischen Octanol und Wasser
MCPA	2-Methyl-4-chlorphenoxy-essigsäure
Mn	Mangan
n	Anzahl biologischer Replikate ausgenommen Tab. 7, dort: Regressionskonstante
N	Stickstoff
NER	Nicht-extrahierbare Rückstände
NH_4^+	Ammonium
Ni	Nickel
NMDS	Non-metric Multidimensional Scaling
NO_3^-	Nitrat
O	Sauerstoff
O_2	Sauerstoff
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
P	Phosphor
Pb	Blei
PCA	Principal Component Analysis
PVC	Polyvinylchlorid
pK_A	Säurekonstante
PO_4^{3-}	Phosphat
R^2	Bestimmtheitsmaß
RNA	Ribonukleinsäure
rDNA	Ribosomale DNA
rRNA	Ribosomale RNA
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient gemessen bei 254 nm
SAK 254	Spektraler Absorptionskoeffizient gemessen bei 254 nm

STR	Boden angereichert mit 1% Stroh
T	Zehnfacher Feldaufwand
TM	Trockenmasse
U	Uran
V3-V4	DNA-Abschnitt der variablen Regionen V3 und V4
WHK _{max}	Maximale Wasserhaltekapazität
Zn	Zink

Zusammenfassung

In diesem Projekt wurde untersucht, ob die Zugabe organischer Materialien zum Ackerboden einen Beitrag leisten, Landwirtschaft umweltverträglicher zu gestalten, welche Bodenprozesse dabei im Detail beeinflusst werden und wie sich verschiedene Materialien dabei unterscheiden. Ziel war zu verstehen, wie organische Materialien biodiversitätsgefährdende Stoffströme von Pestiziden, Schwermetallen und Nährstoffüberschüssen beeinflussen, um einen aktiven Beitrag zum Naturschutz und nachhaltiger Landwirtschaft zu leisten.

Dazu wurden Biokohle, Gärreste, Kompost und Stroh in einem sandigen Lehm in Labor- und Semi-Feldexperimenten verglichen. Der unterschiedliche Grad der Verarbeitung dieser pflanzenbasierten, kohlenstoffreichen Bodenzusätze war maßgeblich für die Reaktion der Bodenmikroorganismen in Aktivität, Struktur und Funktion. Trotz des geringsten N-Gehalts erhöhte nur das Stroh die mikrobielle Aktivität deutlich und führte zu einer über 6 Monate hinaus andauernden Veränderung der Artgemeinschaften von Bakterien und Pilzen. Nitrat wurde für die Zersetzung des Strohs dem Boden entzogen und der erhöhte Sauerstoffbedarf führte in Kombination mit Beregnung zu anaeroben Verhältnissen im Boden. In Folge wurden Metalle mobilisiert und zugefügtes Nitrat in Ammonium umgewandelt. Kompost und Stroh setzten gelösten organischen Kohlenstoff frei, welcher die Adsorption des Pestizidwirkstoffs MCPA an den Boden reduzierte und dessen Versickerung erleichterte. Ohne zusätzliche Beregnung des Bodens hingegen verstärkte Stroh den mikrobiellen Abbau des Pestizidwirkstoffs MCPA und reduzierte so die Pestizidbelastung. Biokohle konnte durch Adsorption der Pestizidwirkstoffe MCPA und Metalaxyl-M die Pestizidbelastung ebenso wie deren Versickerung deutlich verringern. Die Persistenz der Wirkstoffe im Boden wurde dadurch jedoch erhöht, da der mikrobielle Abbau verzögert wurde. Eine strukturelle Veränderung der Artgemeinschaft der Bakterien und Pilze durch die Pestizidwirkstoffe konnte nicht nachgewiesen werden. Die Gärreste zeigten insgesamt den geringsten Einfluss auf die untersuchten Parameter und Prozesse des Bodens.

Zusammenfassend bieten organische Bodenzusätze die Chance, Ackerwirtschaft nachhaltiger und biodiversitätsschonender zu gestalten, indem unerwünschte Stoffströme von Nährstoffen, anorganischen und organischen Schadstoffen reduziert werden. In der Folge würden Tiere und Pflanzen in und auf dem Acker sowie in angrenzenden Lebensräumen weniger belastet, was einen Beitrag zum Schutz der Biodiversität darstellt. Vorsicht ist jedoch geboten, da unterschiedliche organische Materialien zu entgegengesetzten Effekten führen können. Die mikrobielle Abbaubarkeit des enthaltenen Kohlenstoffs, welcher durch den Verarbeitungsgrad bestimmt wird, auf der einen Seite und die Adsorptionskapazitäten für organische Schadstoffe auf der anderen Seite waren in diesem Projekt die beiden entscheidenden Faktoren. Daher weisen wir darauf hin, bei der Ausbringung von organischem Material, welches die Bodenmikroorganismen stark fördert, den erhöhten Sauerstoffbedarf des Bodens zu berücksichtigen, um negative ökonomische und ökologische Folgen, wie Stickstoffemissionen und Schwermetallmobilisierung zu vermeiden. Bei der Verwendung von Materialien wie Biokohle ist die Erhöhung der Persistenz von organischen Schadstoffen im Boden zu bedenken, welche zum Schutz der Biodiversität vermieden werden sollte. Verschiedene organische Materialien bringen also unterschiedliche Vor- und Nachteile, sodass die individuelle Situation, abhängig von Bodeneigenschaften, Bewirtschaftungsweise, Wetterlage und weiteren Faktoren, in der Praxis zu berücksichtigen ist. Trotz der hier aufgezeigten Möglichkeiten, durch Zugabe organischer Zusätze schädliche Stoffströme der Landwirtschaft zu reduzieren, sollte im Hinblick auf den Naturschutz grundsätzlich auch der Einsatz von mineralischen Düngemitteln und synthetischen Pestiziden reduziert werden.

Abstract

This project investigated whether the addition of organic materials to arable soil can contribute to making agriculture more environmentally friendly, which soil processes are influenced in detail, and how different materials differ in this regard. The aim was to understand how organic materials influence biodiversity-threatening emissions of pesticides, heavy metals, and nutrient surpluses in order to make an active contribution to nature conservation and sustainable agriculture.

For this purpose, biochar, biogas residues, compost, and straw were compared in laboratory and semi-field experiments. The different degree of processing of these carbon-rich soil amendments was determining the response of the soil microorganisms in activity, structure, and function. Despite the lowest N content, only the straw significantly increased microbial activity and resulted in changes in the communities of bacteria and fungi that lasted at least for 6 months. Nitrate was removed from the soil for the decomposition of the straw and the increased oxygen demand combined with irrigation led to anaerobic conditions in the soil. As a result, metals were mobilized and added nitrate was converted to ammonium. Compost and straw released dissolved organic carbon, which reduced the adsorption of the pesticide active ingredient MCPA to the soil and enhanced its leaching. In contrast, without additional irrigation of the soil, straw enhanced microbial degradation of MCPA and thus reduced pesticide contamination. Biochar significantly reduced the leaching of the pesticide active ingredients MCPA and metalaxyl-M by adsorption. However, this increased the persistence of the active ingredients in the soil since microbial degradation was delayed. A structural change of the community of bacteria and fungi due to the pesticide active substances could not be detected. The biogas residues showed the least overall impact on the investigated parameters and processes of the soil.

In summary, organic soil amendments offer the opportunity to make arable farming more sustainable and biodiversity-friendly by reducing undesirable emissions of nutrients, inorganic and organic pollutants. As a result, animals and plants in and on the field as well as in adjacent habitats would be less exposed, thus contributing to the protection of biodiversity. However, caution is needed as different organic materials can lead to opposite effects. The microbial degradability of the contained carbon, which is determined by the degree of processing, on the one hand, and the adsorption capacities for organic pollutants on the other hand, were the two decisive factors in this project. Therefore, we point out to consider the increased oxygen demand of the soil when applying organic material that strongly promotes soil microorganisms, in order to avoid negative economic and ecological consequences, such as nitrogen emissions and heavy metal mobilization. When using materials such as biochar, the increase of persistence of organic pollutants in the soil should be considered, which should be avoided to protect biodiversity. Therefore, different organic materials have different advantages and disadvantages, so that the individual situation must be taken into account in practice, depending on soil properties, cultivation methods, weather conditions and other factors. Despite the possibilities shown here to reduce harmful emissions in agriculture by adding organic additives, the use of mineral fertilizers and synthetic pesticides should also be reduced in general with regard to nature conservation.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

In den vergangenen Jahrzehnten wurde zunehmend deutlich, dass die Gestaltung seiner Umwelt durch den Menschen mit zahlreichen negativen Auswirkungen für die Natur einhergeht. Im Zuge der aktuellen Krisen des Klimawandels und des Verlusts an Biodiversität wird deutlich, dass deren Ausmaß unsere eigene Lebensgrundlage und die Ökosystemdienstleistungen zu gefährden droht (IPBES 2019). Die konventionelle Ackerwirtschaft stellt eine besonders intensive Nutzung des Lebensraum Boden dar. In Deutschland wird mehr als die Hälfte der Landesfläche landwirtschaftlich genutzt (Statistisches Bundesamt 2021a). Im Umkehrschluss muss also gewährleistet sein, dass auch unter intensiver Nutzung die natürlichen Funktionen des Ackerbodens und der darin lebenden Organismen erhalten bleiben. Ziel sollte es also sein, den landwirtschaftlich genutzten Boden durch Maßnahmen der Nachhaltigkeit in seiner Funktion langfristig zu schützen und aufzuwerten.

Die strukturelle und funktionale Integrität der Ökosysteme ist als Voraussetzung für die Erfüllung der Ökosystemdienstleistungen auch im Interesse des Menschen zu schützen. Die Biodiversität ist als strukturelle Komponente dabei wichtig, um ökologische Funktionen auch bei sich verändernden Umweltbedingungen aufrechterhalten zu können (Balvanera et al. 2006; Cardinale et al. 2011; Konopka 2009). Dazu gehört neben der wohlbekannten Diversität größerer Tiere und Pflanzen, wie Bestäubern und Blütenpflanzen, auch die Biodiversität der Mikroorganismen. Zahlreiche fundamentale Prozesse, wie die Umwandlungen von Nährstoffen oder die Zersetzung von Organik und Beseitigung von Abfällen und Schadstoffen, beruhen auf funktionalen Gruppen von Mikroorganismen (Saccá et al. 2017). Die mikrobielle Biodiversität ist also ebenso wichtig und schützenswert, wenn auch weniger sichtbar.

Eine Förderung der mikrobiellen Gemeinschaft wirkt sich über diesen Selbstzweck hinaus auch positiv auf höhere Organismen aus, da höhere Organismen direkt mit den Mikroorganismen interagieren, sie als Nahrungsquelle, Symbiont oder die durch sie zur Verfügung gestellten Ressourcen nutzen. Darüber hinaus tragen Mikroorganismen auch zum Schutz der Biodiversität höherer Organismen bei, indem sie chemische Belastungen reduzieren.

Biodiversitätsgefährdende Stoffströme ergeben sich in der konventionellen Ackerwirtschaft vor allem aus dem intensiven Einsatz von Dünge- und Spritzmitteln (Balzer und Schulz 2015). Durch die Verwendung von synthetischen Düngern und Pflanzenschutzmitteln werden Erträge gesichert und maximiert. Jedoch sind die genutzten Substanzen biologisch wirksam und gefährden die Biodiversität in und auf dem Acker, sowie in angrenzenden Lebensräumen, da ausgebrachte Dünger und Pestizide auch Lebensräume außerhalb des Ackers erreichen.

Da die Kulturpflanzen nicht die gesamten aufgewandten Düngemittel aufnehmen, verbleibt ein Teil der Nährstoffe im Boden zurück. Besonders überschüssiger Stickstoff, welcher als Nitrat vorliegt, bindet nicht an die negativ geladenen Oberflächen der Bodenteilchen und wird ins Grundwasser ausgewaschen (Arle et al. 2013). Dort ist Nitrat kein Nährstoff, sondern ein Schadstoff, da viele Städte und Kommunen ihr Trinkwasser aus dem Grundwasser beziehen und es von dort in Gewässer und andere Biotope gelangt. Auch Phosphor wird in Form von Phosphat durch Erosion und Wind den Äckern wieder entzogen. So entsteht ein Nährstoffeintrag in angrenzende Lebensräume, welche dadurch stark beeinflusst werden. Vor allem bei naturnahen Ökosystemen, in welchen diese Nährstoffe üblicherweise der limitierende Wachstumsfaktor sind, führt dies zur Eutrophierung mit weitreichenden Folgen. Besonders nährstoffarme Lebensräume haben oft eine hohe Biodiversität mit vielen Spezialisten und seltenen Arten, die an die besonderen Bedingungen angepasst sind. Der unnatürliche Nähr-

stoffeintrag ist ein starker Systemfaktor und überlagert andere Faktoren, welche natürlicherweise zur Ausprägung diverser Lebensräume führen. So werden verschiedenste Ökosysteme einander angeglichen, und zahlreiche spezialisierte Arten werden von reproduktionsstarken Generalisten verdrängt (Staude et al. 2020). Der Verlust an Biodiversität erfolgt also auf Biotop- und Artenebene.

Auch die ausgebrachten Pflanzenschutzmittel gelangen in den Boden. Dort können sie, je nach Wirkmechanismus, schädliche Wirkungen auf Bodenlebewesen haben. Dabei sind Insektizide häufig besonders problematisch für die Invertebraten des Edaphons, während Fungizide die Bodenpilze schädigen können. Dadurch würden zentrale Funktionen des Bodens eingeschränkt. Ihr Verbleib ist dabei maßgeblich von den chemischen Eigenschaften der Pestizide selbst abhängig. Ein Anteil ist als gelöste Fraktion im Bodenwasser verfügbar und kann daher mit diesem in das Grundwasser ausgewaschen oder auch oberflächlich ausgespült werden und birgt daher das größte Gefährdungspotential für angrenzende Ökosysteme. Die Ausbringung erfolgt oft als Tankmischungen mehrerer Wirkstoffe und mehrmals während der Saison sowie über Jahrzehnte hinweg, abhängig von der Bewirtschaftung, Jahr für Jahr. So entsteht eine fortwährende Kontamination des Ackers mit einer Mischung an Pestiziden und Pestizidrückständen (Silva et al. 2019). Die Auswaschung dieser Mischungen von verschiedensten hochwirksamen Chemikalien kann daher eine langfristige Exposition von Nicht-Zielorganismen im Acker und angrenzenden Ökosystemen darstellen und somit chronische Schäden hervorrufen. Daraus können sich im ökologischen Wirkungsgefüge weitreichendere indirekte Folgen ergeben. Daher tragen auch Pestizide zur Belastung der Natur und zum Verlust an Artenvielfalt bei (Sachverständigenrat für Umweltfragen 2016).

Nährstoffüberschüsse sowie eine Anreicherung von Pestizidwirkstoffen oder deren Abbauprodukten müssen folglich über den Zeitraum ihrer benötigten Wirkung und Menge hinaus verhindert werden. Dies kann durch das Zusammenspiel der organischen Substanz und der mikrobiellen Gemeinschaft im Boden beeinflusst werden. Organische Substanz ist ein ebenso funktional wie strukturell wichtiger Bestandteil von intakten Böden. Sie ist in der Lage, Nährstoffüberschüsse aufzunehmen und anorganische Schadstoffe, wie Schwermetalle, sowie organische Schadstoffe, wie Pestizidwirkstoffe, zu binden und vor dem Auswaschen und dem Eintrag in umliegende Ökosystemen zu bewahren (Abb. 1).

Die Mikroorganismen des Bodens sind hauptverantwortlich für die Nährstoffkreisläufe des Bodens und den biotischen Abbau von Pestiziden, benötigen zum co-metabolischen Abbau jedoch zusätzliche Energiequellen. Daher kann eine Erhöhung der organischen Substanz in Ackerböden durch organische Zusätze die mikrobielle Aktivität steigern und den Abbau von Pestizidrückständen verstärken. Durch die Förderung der Mikroorganismen würden auch weitere Funktionen verstärkt, etwa die zentralen Prozesse der Primärzersetzung frischen organischen Materials zu Humus. Eine übermäßig gesteigerte mikrobielle Aktivität, wie etwa nach der Ausbringung von Gülle, kann jedoch zu anoxischen Bereichen im Boden führen (Zhu et al. 2015), mit negativen Konsequenzen für Pflanzenwurzeln, Mobilität von Schwermetallen (Schachtschabel et al. 1998) und Emissionen von Treibhausgasen (Song et al. 2019), und sollte vermieden werden. Grundsätzlich profitiert aber auch die Feldfrucht von einer gesteigerten mikrobiellen Biomasse und Diversität, da sie über die Rhizosphäre im Zusammenspiel mit Bakterien und Pilzen ihren Nährstoffhaushalt steuert. Ebenso profitieren höhere Bodenorganismen, die sich von den Mikroorganismen direkt oder den von ihnen freigesetzten Nährstoffen ernähren, welche ihrerseits wiederum wichtige Bodenfunktionen erfüllen und weiteren Tieren als Nahrung dienen.

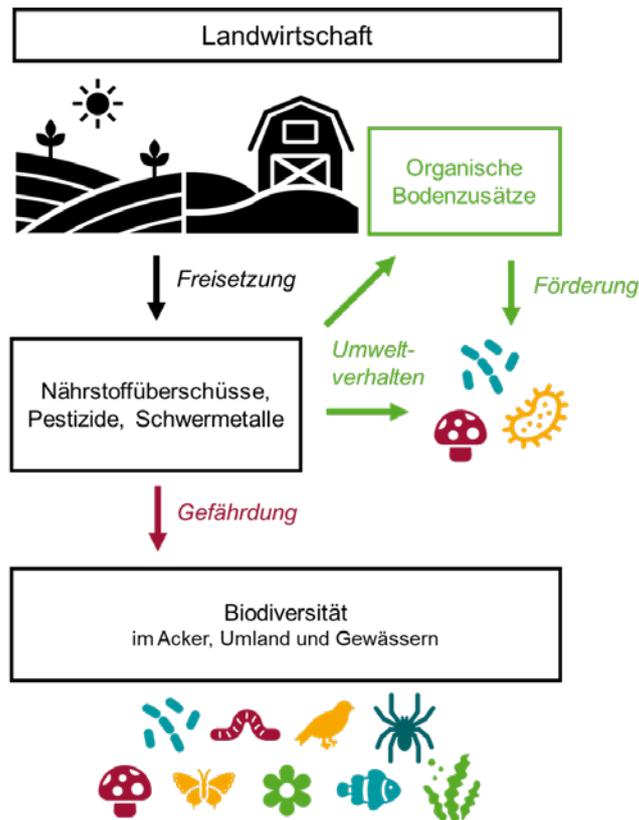


Abb. 1: Konzeptionelle Idee des Projekts, wie organische Bodenzusätze die biodiversitätsgefährdenden Stoffströme der Landwirtschaft reduzieren können.

Der Einsatz von organischen Materialien als Bodenverbesserungsmittel zur Steigerung der organischen Bodensubstanz ist gleichermaßen vorteilhaft wie notwendig. Die Notwendigkeit ergibt sich aus dem derzeitigen signifikanten Verlust organischer Substanz in über 10% von Deutschlands Ackerböden (Jacobs et al. 2018). Die Vorteile gehen über die bereits genannte Steigerung der Bodenfruchtbarkeit und Reduktion von biodiversitätsgefährdenden Stoffströmen hinaus und umfassen beispielsweise auch die Speicherung von Wasser und Kohlenstoff im Boden, um dem Klimawandel und dessen Auswirkungen entgegenzuwirken (Don et al. 2018).

Diverse Materialien kommen zur Anwendung als organische Bodenverbesserungsmittel in Frage. Im Unterschied zu Düngemitteln sollen dabei keine großen Mengen Pflanzennährstoffe in kurzer Zeit freigesetzt werden, sondern die Bodeneigenschaften langfristig verbessert werden. Daher haben diese Materialien typischerweise einen hohen Kohlenstoffgehalt und wenig schnell verfügbare Nährstoffe. Materialien, die in großen Mengen kostengünstig anfallen und geringe Schadstoffbelastungen aufweisen, sind geeignet. Kompost, ein altbewährtes Material (Amlinger et al. 2006), bietet sich an, kann aufgrund zu geringer Produktionsmengen und der bekannten Belastung mit Schwermetallen und Kunststoffen jedoch den Bedarf in Deutschland nicht decken. Größere Mengen an Stroh wären für den Einsatz in der Landwirtschaft verfügbar (Weiser et al. 2014), werden aufgrund des unausgeglichene Nährstoffverhältnisses jedoch seltener eingesetzt. Zusätzlich gibt es Abfallstoffe wie Gärreste aus Biogasanlagen, die in dem vergangenen Jahrzehnt in Deutschland vermehrt gebaut wurden, und deren Biogasgülle bereits als Wirtschaftsdünger vielfach auf Ackerflächen ausgebracht wird. Die separierten festen Gärreste stellen ebenfalls wertvolle Bodenverbesserungsmittel dar (Möller et al. 2017). Darüber hinaus gibt es Versuche, Biokohlen, die durch Pyrolyse von organischem Material (oft Holz oder Schalen) produziert werden, und in tropischen Böden

seit langer Zeit vielfach Anwendung finden, in Böden der gemäßigten Breiten einzusetzen (Möller und Höper 2015). Dazu wurde in den vergangenen Jahren viel geforscht, mit unterschiedlichen Ergebnissen. Die Anwendung von Biokohle in der Praxis ist jedoch noch sehr zurückhaltend.

1.2 Projektziele

Ziel dieses Projekts war es, die Auswirkungen der Zugabe von unterschiedlichen organischen Zusätzen zum Ackerboden zu untersuchen im Hinblick auf

- die funktionale mikrobielle Biodiversität
- die Verfügbarkeit und Versickerung von Nährstoffen und Pestiziden
- den mikrobiellen Abbau von Pestiziden

im Boden. Dadurch sollte ein detaillierteres Prozessverständnis erreicht werden, um zu verstehen, wie biodiversitätsgefährdende Stoffströme im Ackerboden durch verschiedene organische Zusätze verändert werden. Die Erkenntnisse dieses Projekts sollten dazu beitragen, Hinweise und Handlungsempfehlung für eine nachhaltigere Landwirtschaft zu formulieren.

Im Verlauf des Projekts wurde die Zielsetzung um die in diesem Zusammenhang relevanten Aspekte des Sauerstoffs im Boden und der Schwermetalle erweitert.

2 Methoden

2.1 Literaturstudie

Eine umfassende, vergleichende Literaturrecherche über die Eigenschaften von Biokohle, Kompost und Stroh, ihre Eignung als organische Bodenzusätze und deren Auswirkungen auf den Ackerboden wurde im Zeitraum 2019 – 2020 durchgeführt und als Beitrag in einer Fachzeitschrift frei verfügbar veröffentlicht.

2.2 Auswahl des Bodens und der organischen Zusätze

Böden sind dynamische Lebensräume und daher veränderlich in ihren Eigenschaften. In experimentellen Bodenstudien ist die Reproduzierbarkeit jedoch wichtig. Daher kam ein **Referenzboden**, RefeSol-01A, in den Studien dieses Projekts zum Einsatz (Abb. 2). Dabei handelte es sich um einen Ackerboden, der vom Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Schmallenberg, bezogen wurde. Er wurde feldfrisch und auf 2 mm gesiebt geliefert. Bis zum Einsatz in den Experimenten wurde der Boden bei +4°C gelagert (üblicherweise nicht länger als 3 Monate). Dieser Boden wurde ausgewählt, da er eine sandige Textur (sandiger Lehm) und einen geringen Gehalt an organischem Kohlenstoff aufweist. Er fällt in die Humusklasse h2, der etwa 30% der Ackerböden in Deutschland angehören (Düwel et al. 2007b). Solche leichten Böden sind besonders verbesserungswürdig durch die Aufwendung von organischen Bodenzusätzen, um mit der zugeführten Organik die Bodeneigenschaften zu verbessern und das Bodenleben zu fördern.

Es wurden vier verschiedene **organische Bodenzusätze** zur näheren Untersuchung im Rahmen dieses Projekts ausgewählt:

- **Biokohle:** ein Produkt aus aufbereiteter Pflanzenkohle (Palaterra® Initial)
Das Biokohlenprodukt besteht zu etwa 80% aus Pflanzenkohle, gewonnen durch die Carbonisierung von Holz. Durch die Zugabe von Mikroorganismen sowie organischen und mineralischen Substraten wurde diese Pflanzenkohle mit einem Fermentierungsschritt weiterverarbeitet. Es ist wichtig, dass Pflanzenkohle nicht unverarbeitet zum Einsatz in der Landwirtschaft kommt, da sie mit ihrer hohen Aufnahmekapazität Nährstoffe im Boden immobilisiert. Daher wird eine vorherige Anreicherung mit Nährstoffen empfohlen (Kammann et al. 2015).
- **Gärreste:** ein Produkt aus aufbereiteten Gärresten aus Biogasanlagen (Palaterra® Bodenaktivator)
Die Gärreste aus Biogasanlagen entstanden durch anaeroben mikrobiellen Abbau von vorrangig Maispflanzen. Nach der Abtrennung der flüssigen Bestandteile wurden die festen, aufbereiteten Gärreste zu etwa 20% mit dem Biokohlenprodukt Palaterra® Initial angereichert.
- **Kompost:** ein gereifter Grünschnitt-Kompost
Komposte entstehen durch den Prozess der Kompostierung, die mehrphasige aerobe mikrobielle Zersetzung von organischem Material unter Entwicklung erhöhter Temperaturen.
- **Stroh:** gehäckseltes Weizen-Stroh
Das Weizenstroh wurde getrocknet, gehäckselte und manuell mit einer Schere zerkleinert (kürzer 6 cm für Experimente mit Bodensäulen, sonst kürzer 4 cm, Feinmaterial für Elementaranalyse).

Es ist zu beachten, dass zur besseren Lesbarkeit das Biokohlenprodukt und das Gärrestprodukt hier vereinfacht als "Biokohle" und "Gärreste" bezeichnet werden, obwohl es sich um weiterverarbeitete Produkte mit weiteren Bestandteilen (wie oben erläutert) handelt.

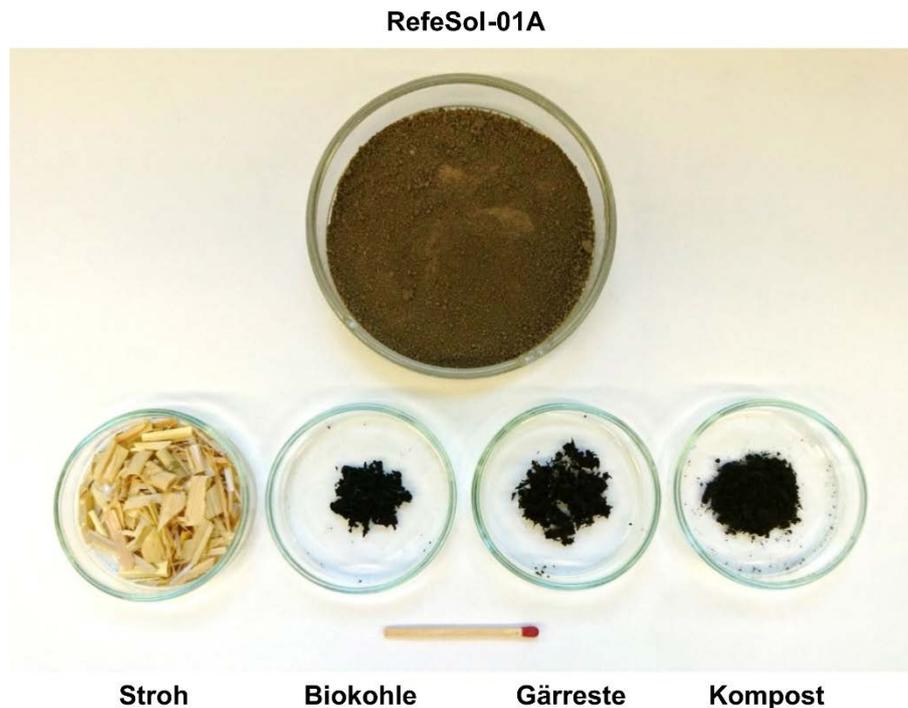


Abb. 2: Verwendeter Boden (50 g) und organische Zusätze (je 0,5 g).

Damit wurden Materialien ausgewählt, die alle auf pflanzlichen (Abfall)Stoffen basieren, aber die sehr unterschiedlich verarbeitet wurden. Aufgrund dieser unterschiedlichen Verarbeitung waren Unterschiede in der Verfügbarkeit des enthaltenen Kohlenstoffs und weiteren Nährstoffen, wie Stickstoff, für Bodenmikroorganismen zu erwarten.

2.3 Aufwandmenge der organischen Zusätze

Im Rahmen des Projekts wurden der Boden (RefeSol-01A) sowie vier Gemische aus Boden und organischem Zusatz untersucht (genannt "Bodengemische"). Dazu wurde jeweils ein organischer Zusatz zu 1 Gewichtsprozent (Frischgewicht organischer Zusatz/Trockengewicht Boden) mit dem Boden gründlich gemischt, der auf 50% seiner maximalen Wasserhaltekapazität (WHK_{max}) eingestellt war.

Dieser Wert von 1% für die organischen Zusätze wurde gewählt in der Absicht, mit realistischen Mengen messbare Effekte auf die zu untersuchenden Parameter im Boden zu erzielen, um die dabei beteiligten Prozesse untersuchen zu können. In anderen Studien zur Anreicherung von Ackerboden mit Biokohlen waren Mengen im Bereich von 1% effektiv in Bezug auf die Nährstoffe (Borchard et al. 2019; Nguyen et al. 2017) und Pestizide im Boden (Liu et al. 2018). Gleichzeitig handelt es sich bei 1% um eine realistische Gabe für Kompost, die bezogen auf eine Bodentiefe von 25 cm (Pflughorizont) und einer Bodendichte von $1,5 \text{ g/cm}^3$, etwa 25 t Trockenmasse/ha entspricht. Dies ist laut Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. eine übliche Aufwandmenge für Kompost (Rogasik und Reinhold 2006) und ist nahe der nach BioAbfV zulässigen Aufbringungsmenge von 30 t/ha innerhalb von 3 Jahren (Bioabfallverordnung 1998). Für Stroh sind Mengen von 6 t TM/ha jährlich üblich, während für Gärreste jährliche Gaben von 7,5 t TM/ha üblich sind (Rogasik und Reinhold 2006). Biokohle

wird bisher nur selten eingesetzt, einmalige Gaben von 5 - 50 t/ha sind üblich (International Biochar Initiative 2014).

Die in diesem Projekt eingesetzten Mengen der organischen Zusätze liegen also etwas oberhalb der zurzeit üblichen Mengen in der Landwirtschaft. Daher kamen in einzelnen Experimenten dieses Projekts Biokohle und Stroh auch in einer Aufwandmenge von 0,2 Gewichtsprozent zum Einsatz. Im Rahmen der Wiederherstellung von verarmten Böden oder im Zuge von Klimaschutz-Maßnahmen zur Anreicherung der Kohlenstoffgehalte in Ackerböden könnten in Zukunft allerdings erhöhte Mengen von organischen Düngemitteln relevant werden.

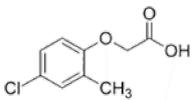
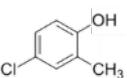
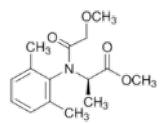
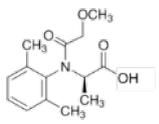
2.4 Auswahl der Düngemittel und Aufwandmengen

Als mineralischer Stickstoffdünger wurde Ammoniumnitrat gewählt, da es eine häufig verwendete Stickstoffform ist, die, im Gegensatz zu dem häufiger verwendeten Harnstoff, keinen Kohlenstoff enthält. Als mineralischer Phosphatdünger kam Superphosphat zum Einsatz, der am häufigsten verwendete Einnährstoffdünger für Phosphat (Statistisches Bundesamt 2021b). Die eingesetzten Mengen an Stickstoff- und Phosphatdünger orientierten sich nicht an den maximal zulässigen Gaben, da in den Testsystemen keine Pflanzen als "Verbraucher" dieser Düngemittel enthalten waren. Stattdessen wurden die zum Zeitpunkt der Planung zulässigen Bilanzüberschüsse von 50 kg N/ha und 10 kg P₂O₅/ha (4,4 kg P/ha) als Maß für die Düngerzugabe in den Experimenten gewählt.

2.5 Auswahl der Pestizidwirkstoffe und Aufwandmengen

In diesem Projekt wurden zwei Pestizid-Wirkstoffe untersucht: das Herbizid MCPA (2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure) sowie das Fungizid Metalaxyl-M ((R)-2-[(2,6-dimethylphenyl)-methoxyacetyl-amino]propionsäuremethylester).

Tab. 1: Substanzeigenschaften der untersuchten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe MCPA, dessen Metabolit MCP, Metalaxyl-M und dessen Metabolit Metalaxylsäure.

	MCPA	MCP	Metalaxyl-M	Metalaxylsäure
Struktur				
Name	2-Methyl-4-chlorphenoxy-essigsäure	2-Methyl-4-chlorphenol	(R)-2-[(2,6-dimethylphenyl)-methoxyacetyl-amino]propionsäuremethylester	(R)-2-[(2,6-dimethylphenyl)-methoxyacetyl-amino]propionsäure, CGA 62826
CAS Nr.	94-74-6	1570-64-5	70630-17-0	467430-42-8
Löslichkeit in Wasser	293,9 g/L [pH=7, 25°C]	2,3 g/L [20°C]	26 g/L [25°C]	Unbekannt
logK_{ow}	-0.71 [pH=7, 0,001 Mol/L]	2,78	1.71 [pH=7.6, 25°C]	Unbekannt
Anmerkung	pK _a = 3.73 [20°C]	Primärer Metabolit von MCPA	Biologisch aktive R-Form des Racemats	Primärer Metabolit von Metalaxyl-M. Löslichkeit vermutlich größer als von Metalaxyl-M
Referenz	European Commission 2008	PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14855 , aufgerufen am 16.03.2022	European Commission 2002	PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13073467 , aufgerufen am 16.03.2022

Beide Substanzen haben eine hohe Wasserlöslichkeit und treten daher auch als Kontamination im Grundwassermonitoring, beispielsweise in Nordrhein-Westfalen, auf (N. Cremer, Erftverband, persönliche Kommunikation, 30.09.2021). Dies ist beim MCPA auf die bei üblichen pH-Werten deprotoniert vorliegende Carboxylgruppe zurückzuführen, die eine Sorption an negativ geladene Bodenpartikel reduziert. Gleichzeitig ist MCPA dadurch bioverfügbar und erfährt einen umfassenden mikrobiellen Abbau unter aeroben Bedingungen im Boden. Das erste Transformationsprodukt, 2-Methyl-4-chlorphenol, ist nicht wasserlöslich und wird weiter mikrobiell abgebaut (Gaunt und Evans 1971). Etwa 50-70% des MCPA wird im aeroben Boden mineralisiert, der verbleibende Anteil wird größtenteils in biogene Rückstände umgewandelt. Allerdings ist MCPA unter anaeroben Bedingungen im Boden stabil (European Commission 2008).

Tab. 2: Kenndaten zu den Wirkstoffen MCPA und Metalaxyl-M im Kontext der Anwendung als Pflanzenschutzmittel.

	MCPA	Metalaxyl-M
Wirkung	Herbizid, Auxin-Analogen	Fungizid, Inhibition der RNA-Synthese
Zulassung	In EU und Deutschland zugelassen	Zulassung in Deutschland ruhend
Zielorganismen	Zweikeimblättrige Unkräuter	Oomyceten, wie Phytophthora und Pythium
Maximaler Feldaufwand	500 g/ha (Hopfen) bis 1000 g/ha (u.a. Obst, Weiden, Ziergehölze) als MCPA 500 (Nufarm)	77,6 g/ha (u.a. Kartoffel, Kohl, Tomate, Weinrebe, Zwiebelgemüse) als Ridomil Gold MZ (Syngenta)
Abbau im Boden	Mikrobiell, ausschließlich aerob	Mikrobiell, aerob, anaerob langsamer
DT₅₀ im Boden	7 – 41 Tage [aerob, 20°C, Labor]	7 – 58,4 Tage [aerob, 20°C, Labor] 19,5 – 86,9 Tage [Feldstudien, Deutschland]
Bemerkung	In diesem Projekt wurde ein Feldaufwand von 400 g/ha verwendet.	Wird auch als Beizmittel verwendet
Referenz	European Commission 2008, Raiffeisen, https://www.raiffeisen.com/pflanzenschutzmittel/detail/060939-68 , aufgerufen am 16.03.2022	European Commission 2002, Raiffeisen, https://www.raiffeisen.com/pflanzenschutzmittel/detail/024412-00 , aufgerufen am 16.03.2022

Auch Metalaxyl-M wird biologisch im Boden abgebaut, allerdings etwas langsamer als MCPA. Das erste Transformationsprodukt, Metalaxylsäure, ist relevant, da es genauso stabil und aufgrund seiner Carboxylgruppe mobiler als die Ausgangssubstanz ist. In mit Metalaxyl-M belastetem Grundwasser kann daher in der Regel auch dieser Metabolit nachgewiesen werden. Er ist jedoch als toxikologisch nicht relevant eingestuft. Insgesamt ist die Mineralisierung bei Metalaxyl-M mit 22-33% nach 84 Tagen (European Commission 2002) wesentlich geringer als bei MCPA mit 54% nach 91 Tagen (European Commission 2008).

Beide Substanzen waren für die Experimente dieses Projekts geeignet aufgrund ihrer allgemeinen Tendenz zur Versickerung sowie aufgrund des unterschiedlich schnellen biologischen Abbaus. Folglich waren unterschiedliche Effekte der verwendeten organischen Zusätze auf den Abbau und das Versickern der Pestizide zu erwarten. Zu Beginn der Studie waren beide Wirkstoffe für Pflanzenschutzmittel in Deutschland zugelassen, allerdings lässt das BVL die Zulassung für Metalaxyl seit 2021 ruhen (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 2021).

Die Aufwandmengen orientierten sich an einer dokumentierten Anwendung von einer Tankmischung der Produkte MCPA 500 (enthält MCPA) und Ridomil Gold MZ (enthält Metalaxyl-

M und Mancozeb) in einer Kartoffelkultur im Juni 2012 in Sachsen-Anhalt (B. Daniels, RWTH Aachen University, persönliche Kommunikation, 03.05.2019). Dabei wurden, umgerechnet auf den aktiven Wirkstoff, 400 g MCPA/ha und 77,6 g Metalaxyl-M/ha aufgewendet. Daher wurde eine entsprechende Mischung der Wirkstoffe in dieser Menge als "Feldaufwand" für die Experimente dieses Projekts definiert.

2.6 Experimentelle Arbeiten

Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Experimente im Labor sowie im Freiland durchgeführt. Einen Überblick verschafft Abb. 3.

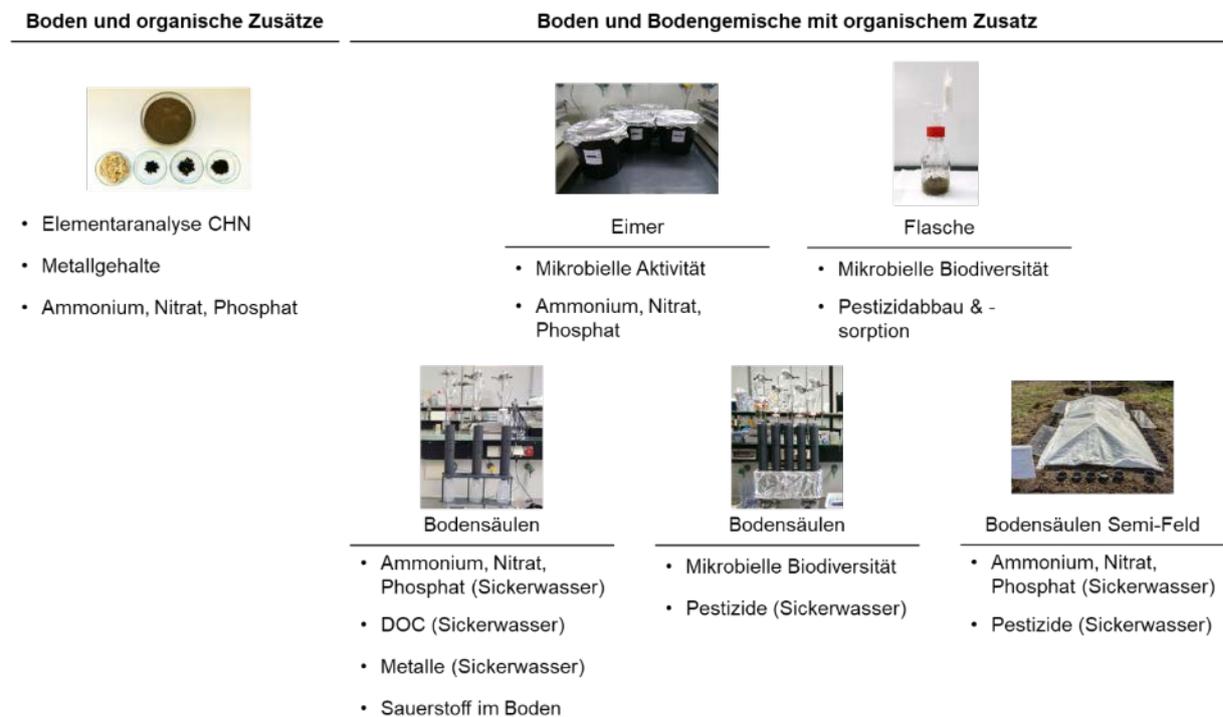


Abb. 3: Übersicht über die in diesem Projekt durchgeführten Experimente und verwendeten Testsysteme.

Das methodische Vorgehen wird im Folgenden kurz genauer beschrieben. Die Angaben der durchgeführten biologischen Replikate erfolgen in Klammern als $n = x$.

2.6.1 Charakterisierung von Boden und organischen Zusätzen

Die relative **Trockenmasse** des Bodens und der organischen Zusätze wurde durch Trocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt ($n = 3$).

Die **Gesamtgehalte an Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Wasserstoff (H)** im getrockneten Probenmaterial des Bodens und der organischen Zusätze wurden mittels Elementaranalyse bestimmt ($n = 6$).

Zur Bestimmung der Gehalte an **Metallen und Schwermetallen** von Boden, organischen Zusätzen und mineralischen Düngemitteln wurde ein Aufschluss mit Königswasser in einer Mikrowelle nach ISO 54321:2020, Methode B (International Organization for Standardization 2020), durchgeführt. Die Vermessung erfolgte mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma durch das Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen University.

Zur Bestimmung der Gehalte an schnell-auswaschbarem **Ammonium, Nitrat und ortho-Phosphat** in Boden und organischen Zusätzen wurden Eluate mittels 0,01 molarer Calciumchlorid-Lösung im Verhältnis 1:5 für Boden bzw. 1:50 für organische Zusätze erstellt und filtriert (n = 2). Die Vermessung erfolgte kolorimetrisch gemäß hausinternen Protokollen basierend auf Schinner et al. (1993). Dabei wurde Ammonium-N in ein Indophenol überführt und photometrisch bei 660 nm vermessen. Nitrat-N wurde bei 210 nm photometrisch gegen eine mittels verkupferten Zinkgranalien reduzierte Leerprobe vermessen. Gelöstes ortho-Phosphat wurde nach Filtration (0,45 µm) der Probe als Phosphat-Molybdän Komplex bei 700 nm vermessen.

2.6.2 Mikrobielle Aktivität des Bodens und der angereicherten Böden

Die Messung der mikrobiellen Aktivität erfolgte nach Einarbeitung der 1% organischen Zusätze in den Boden mehrmals während 7 Wochen Inkubation in offenen Systemen bei 50% WHK_{max} und 18°C im Dunkeln (Abb. 4, links. Kunststoffeimer wurden lose mit Aluminiumfolie abgedeckt) mittels des Dimethylsulfoxid (DMSO) Reduktionstests (Alef und Kleiner 1989). Die Reduktion von DMSO zu Dimethylsulfid (DMS) ist ein grundlegender Schritt im Schwefelkreislauf, den fast alle Mikroorganismen durchführen können. Der Test unterscheidet dadurch nicht zwischen bakterieller und pilzlicher Aktivität, aber ist ein gutes Maß für die Gesamtaktivität der Probe. Dazu wurde DMSO zur Bodenprobe in einem gasdichten Gefäß hinzugegeben, das Gefäß bei 30°C für 24 Stunden inkubiert und das entstandene DMS in der Gasphase mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) quantifiziert (n = 3).

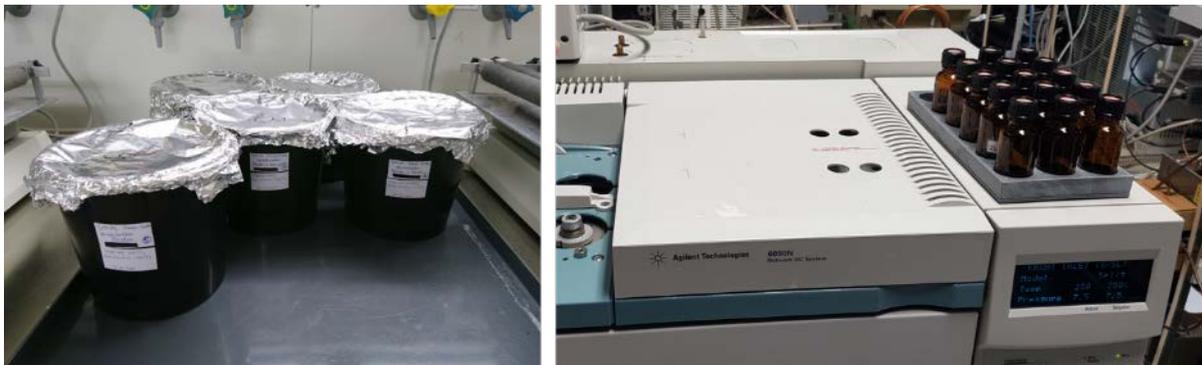


Abb. 4: Inkubation von Boden und Bodenmischungen in offenen Systemen (links) sowie Braunglasflaschen und GC-MS für den DMSO Reduktionstest zur Messung der mikrobiellen Aktivität (rechts).

2.6.3 Analyse der mikrobiellen Gemeinschaften mittels DNA-Sequenzierung

Zur Untersuchung der Zusammensetzung und Diversität der bakteriellen und pilzlichen Gemeinschaften in Boden und angereicherten Böden wurden DNA-Sequenzierungen eingesetzt (n = 3). Dazu wurde die gesamte DNA einer Bodenprobe extrahiert und anschließend gezielte Genabschnitte, die sich zur Identifikation der Bakterien oder Pilze eignen, mittels Polymerase-Kettenreaktion vervielfältigt. Für diesen Schritt wurden das Gen der 16S ribosomalen RNA der Bakterien bzw. der Internal Transcribed Spacer 1 (ITS1) der Pilze verwendet. Die Basenfolge dieser DNA-Sequenzen wurden auf einer Illumina® MiSeq Plattform (300 bp, paired-end) ausgelesen. Die Extraktion der DNA und die Sequenzierung wurden von einem externen Labor durchgeführt und die Daten wurden uns zur Auswertung übermittelt.

Die bioinformatische Analyse dieser Daten erfolgte in R (Version 4.1.0, 2021-05-18, R Core Team 2021). Dabei wurde vorrangig das R-Paket DADA2 (Callahan et al. 2016) eingesetzt,

um die Daten zu verarbeiten, nach Qualitätskriterien zu filtern und Amplicon Sequencing Variants (ASVs) zu ermitteln (Callahan et al. 2017). Die taxonomische Zuordnung zu diesen Sequenzen erfolgte für den Datensatz der Bakterien mittels der SILVA-Datenbank (Version 132, 12.06.2021, Quast et al. (2013), Yilmaz et al. (2014)) auf Gattungsniveau und für den Datensatz der Pilze mittels der UNITE-Datenbank (SH General Release, 10-05-2021, Abarenkov et al. (2021)) auf Artniveau. Die resultierenden Tabellen mit der Häufigkeit des Auftretens jeder ASV in den verschiedenen Proben sowie der taxonomischen Zuordnung wurden anschließend vorrangig mittels der R-Pakete phyloseq (McMurdie und Holmes 2013), MicEco (Russel 2021), vegan (Oksanen et al. 2020) und ggplot2 (Wickham 2016) statistisch ausgewertet und visualisiert.

Es wurde untersucht, ob die organischen Zusätze einen längerfristigen Effekt auf die Struktur der bakteriellen und pilzlichen Gemeinschaft im Boden haben. Dazu wurde eine DNA-Sequenzierung von Bodenproben durchgeführt, welche 7 Wochen zuvor mit 1% der organischen Zusätze angereichert und seitdem bei 50% WHK_{max}, 18°C, im Dunkeln gelagert worden waren. Vergleichend dazu wurden Bodenproben sequenziert, die erst 6 Monate nach Einarbeitung der 1% organischen Zusätze entnommen wurden (jedoch war der Wassergehalt nicht über den gesamten Zeitraum konstant gehalten worden).

2.6.4 Ammonium, Nitrat und Phosphat in Boden und angereicherten Böden

Die Änderung der schnell verfügbaren Nährstoffe Ammonium, Nitrat und Phosphat nach Einarbeitung der 1% organischen Zusätze in den Boden innerhalb von 7 Wochen wurde untersucht. Dazu wurden nach 4 Wochen und nach 7 Wochen Proben von Boden und Bodenmischungen (bei 50% WHK_{max}, 18°C, im Dunkeln) mit 0,01 M Calciumchlorid Lösung ausgeschüttelt (Verhältnis 1:4, n = 1). Das Filtrat wurde mit kolorimetrischen Methoden vermessen, wie unter 2.5.1 beschrieben.

2.6.5 Versickerung von Nährstoffen und Schwermetallen in Bodensäulen

Um die Versickerung von Nährstoffen, mineralischen Düngemitteln, Organik und Schwermetallen unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen, wurden Experimente mit Bodensäulen durchgeführt. Dazu wurden Boden und Bodenmischungen auf 50% WHK_{max} eingestellt und portionsweise in PVC-Röhren gefüllt (6cm Durchmesser, 33 cm lang, siehe Abb. 5) und mit einem Stempel auf eine Dichte von etwa 1,5 g/cm³ und eine Höhe von etwa 30 cm verdichtet. Anschließend wurden sie bei 18°C im Dunkeln für 7 Wochen inkubiert.

Nach 7 Wochen wurden jeweils drei Säulen jeder Boden bzw. Bodenmischung mit mineralischen Düngemitteln behandelt ("+ D", n = 3). Dazu wurden Ammoniumnitrat (50 kg N/ha = 6,83 mg NH₄⁺-N und 6,83 mg NO₃⁻-N pro Säule) und Superphosphat (10 kg P₂O₅/ha = 4,4 kg P/ha = 2,07 mg PO₄³⁺-P pro Säule) in Wasser gelöst und tropfenweise auf der Oberfläche verteilt. Die verbleibenden drei Säulen dienten jeweils als Kontrollen (n = 3).

Die Beregnung mit künstlichem Regenwasser (0,01 M Calciumchlorid Lösung) startete 24 Stunden nach der Applikation der Düngemittel. Dabei wurden, aufgeteilt in 4 Portionen, insgesamt 200 mm im Zeitraum von 3 Tagen tropfenweise auf die Bodenoberfläche jeder Säule aufgebracht.

Nach jeder Beregnungsphase (ca. 4 Stunden) wurde das Sickerwasser entnommen und zunächst bei -20°C gelagert. Insgesamt wurden folglich vier Proben Sickerwasser von jeder Bodensäule gewonnen.



Abb. 5: Aufbau zur Beregnung der Bodensäulen im Labor.

A: Schütteltrichter als Reservoir für künstliches Regenwasser; B: Optischer Sauerstoffsensor; C: Filterpapier; D: Boden; E: Glaswolle; F: Filterpapier; G: Siebplatte; H: Trichter; I: Auffanggefäß für Sickerwasser; J: Sauerstoffmessgerät. Wir danken Felix Schweizer für die Zurverfügungstellung des 3D-Modells.

2.6.5.1 Ammonium, Nitrat und Phosphat im Sickerwasser

Die Bestimmung der Gehalte an Ammonium, Nitrat und Phosphat im Sickerwasser der Bodensäulen ($n = 3$) erfolgte kolorimetrisch, wie unter 2.5.1 beschrieben.

2.6.5.2 Sauerstoff im Boden

Vor, während und nach der Beregnung der Bodensäulen ($n = 3$) wurde der Sauerstoffgehalt im Boden in 7 cm Tiefe mittels optischer Sensoren gemessen. Diese waren dazu von oben senkrecht in die Bodensäulen eingelassen (Abb. 5).

Sauerstoff-Tiefenprofil des Bodens

Zur genaueren Untersuchung der Ergebnisse der Sauerstoffmessungen, wurde ein zusätzliches Experiment durchgeführt, in dem vier Bodensäulen in jeweils vier verschiedenen Tiefen (2 cm, 7 cm, 15 cm und 28 cm) mit Sauerstoffsensoren ausgestattet waren (Abb. 6). Diese wurden während des Stopfens des Bodens in die Säulen in den entsprechenden Tiefen durch eine Öffnung von der Seite eingeführt. Die Öffnung wurde anschließend luftdicht versiegelt. Auf diese Weise wurden zwei Säulen mit Boden gefüllt und zwei Säulen mit Stroh angereichertem Boden. Jeweils eine Säule in jeder Gruppe ($n = 1$) wurde mineralisch gedüngt (ebenefalls 6,83 mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 6,83 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ und 2,07 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pro Säule). Die Beregnung erfolgte, wie unter 2.5.5 beschrieben.



Abb. 6: Aufbau im Experiment zum Sauerstoff-Tiefenprofil des Bodens. Die Sauerstoffsensoren wurden seitlich in die Säulen eingebaut und luftdicht versiegelt.

2.6.5.3 Organische Fracht im Sickerwasser

Die Messung des Spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm (SAK 254) der zuvor auf 0,45 µm filtrierten Sickerwasserproben erfolgte als Maß für die enthaltene gelöste Organik (Brandstetter et al. 1996). Ohne vorherige Filtration der Proben tragen sowohl gelöste wie auch partikuläre Organik zu diesem Parameter bei. Es wurde die zweite Sickerwasserfraktion der Bodensäulen (n = 3) untersucht.

2.6.5.4 Metalle im Sickerwasser

Zur Messung der Metalle und Schwermetalle im Sickerwasser der Bodensäulen wurde pro Bodensäule eine Mischprobe aus den vier Sickerwasserfraktionen erstellt. Dazu wurden gleiche Teile jeder Sickerwasserfraktion gemischt und mit Salzsäure und Salpetersäure stabilisiert. Die Vermessung erfolgte mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma mit freundlicher Unterstützung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen University.

2.6.6 Versickerung von Pestiziden in Bodensäulen

Zur Untersuchung der Versickerung der Pestizide MCPA und Metalaxyl-M wurden Bodensäulen mit Boden und Bodengemischen vorbereitet und inkubiert, wie unter 2.5.5 beschrieben. Die Applikation der Pestizidwirkstoffe erfolgte 7 Wochen später in zwei Behandlungsgruppen: Eine Gruppe (n = 3) erhielt die dokumentierten Feldaufwandmengen (Kapitel 2.4), eine zweite Gruppe (n = 3) erhielt die zehnfache Dosis. Dazu wurden die Wirkstoffe in Wasser gelöst und tropfenweise über die Oberfläche der Bodensäulen verteilt. Eine weitere Gruppe (n = 3) diente als Kontrolle.

Diese Ansätze wurden zeitgleich genutzt, um Proben zur Untersuchung des Einflusses der Pestizide auf die mikrobielle Gemeinschaft mittels DNA-Sequenzierung zu gewinnen. Dazu wurde 24 Stunden nach der Applikation der Pestizide eine geringe Menge Boden von der Oberfläche jeder Bodensäule entnommen. Trotz dieser Entnahme verblieben über 95% der applizierten Pestizidmenge im Testsystem erhalten.

Die Beregnung aller Säulen erfolgte 24 Stunden nach der Applikation der Pestizide mit künstlichem Regenwasser (0,01 M Calciumchlorid Lösung, Abb. 7). Insgesamt wurden 200 mm in

vier Portionen im Zeitraum von 2 Tagen auf die Säulen aufgebracht. Nach jeder Beregnungsphase wurde das Sickerwasser entnommen, ein Aliquot auf 0,45 µm filtriert und zunächst bei -20°C gelagert. Insgesamt wurden folglich vier Proben Sickerwasser von jeder Bodensäule gewonnen. Die Analytik der Ausgangssubstanzen MCPA und Metalaxyl-M sowie dessen primäres Transformationsprodukt Metalaxylsäure erfolgte quantitativ und qualitativ mittels Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS/MS).



Abb. 7: Aufbau zur Beregnung der Bodensäulen nach Applikation der Pestizide und LC-MS/MS.

2.6.7 Pestizidabbau

Der Abbau der untersuchten Wirkstoffe MCPA und Metalaxyl-M im Boden und den angereicherten Böden wurde mit Methoden der Radioanalytik untersucht. Dazu kamen Ring-¹⁴C-markierte Substanzen zum Einsatz, um den Abbau bis hin zur Mineralisierung der aromatischen Ringstruktur oder der Umwandlung zu biogenen Rückständen verfolgen zu können.

Nach Ansetzen von Boden und angereicherten Böden (je 1% organischer Zusatz) wurden diese auf 50% der maximalen Wasserhaltekapazität eingestellt und in offenen Behältern über 7 Wochen bei 18°C in der Dunkelheit inkubiert. Der Wassergehalt wurde während dieser Zeit regelmäßig eingestellt. Anschließend wurden Boden und angereicherte Böden auf Glasflaschen verteilt und eine Mischung aus ¹⁴C-MCPA und Metalaxyl-M (um den Abbau von MCPA zu untersuchen, n = 4), bzw. MCPA und ¹⁴C-Metalaxyl-M (um den Abbau von Metalaxyl-M zu untersuchen, n = 4) appliziert, die den dokumentierten Feldaufwandmengen entspricht (Kapitel 2.4). Nach der Applikation und dem Verschließen der Glasflaschen mit CO₂-Fallen (Abb. 8) wurden die Ansätze bis zur Aufarbeitung für 7 Tage oder 28 Tage weiter inkubiert.

Zum Zeitpunkt der Aufarbeitung wurde die Radioaktivitätsmenge in der CO₂-Falle quantifiziert (mineralisierte Anteile). Der Boden wurde zunächst drei Mal wässrig mit 0,01 M Calciumchlorid Lösung extrahiert (Schüttelextraktion, Filtration). Es folgten eine Schüttelextraktion mit Methanol und anschließend eine erschöpfende Soxhlet-Extraktion mit Methanol. Die Menge der Radioaktivität in den Extrakten wurde quantifiziert und für die wässrigen Extraktionen sowie die Extraktionen mit Methanol aufsummiert. Die Bestimmung der nicht-extrahierbaren Anteile, die im Boden verblieben waren, erfolgte durch Verbrennung. Alle Anteile (mineralisiert, wässrig extrahierbar, organisch extrahierbar, nicht-extrahierbar) wurden umgerechnet in Prozente der applizierten Menge Radioaktivität. In einem Vorversuch konnte das Ausdampfen von volatilen organischen Transformationsprodukten während des Abbaus von MCPA und Metalaxyl-M im Boden ausgeschlossen werden.

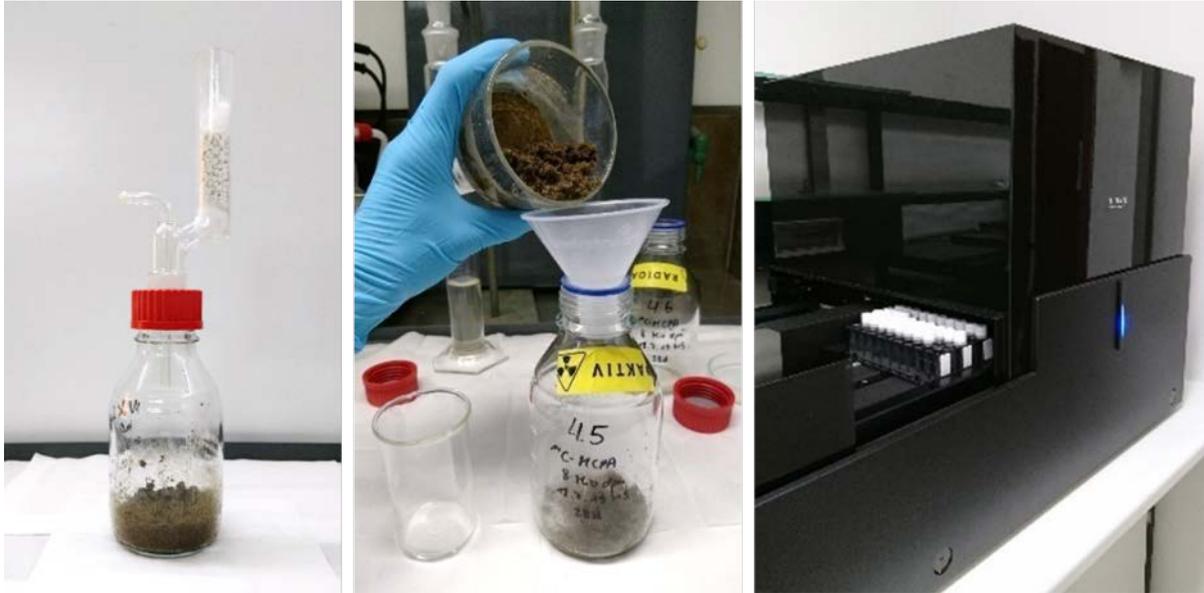


Abb. 8: Aufbau der Testsysteme zum Pestizidabbau, Extraktion des Bodens am Tag der Aufarbeitung, Vermessung der Proben am Flüssigszintillationszähler.

Die wässrigen Extrakte der Ansätze mit ^{14}C -Metalaxyl-M wurden zusätzlich mittels Dünnschichtchromatographie und Hochdruckflüssigkeitschromatographie aufgearbeitet, um sie mittels Riodetektoren auf gebildete Transformationsprodukte zu untersuchen.

2.6.7.1 Detailuntersuchungen zur Wirkung von Biokohle und Stroh auf MCPA

Um die Wirkweise von Biokohle und Stroh auf die Sorption und den Abbau von MCPA im Boden genauer zu untersuchen, wurde zwei zusätzliche Experimente durchgeführt. Zunächst wurde die Sorption von ^{14}C -MCPA an Boden und Bodengemische mit 1% Biokohle bzw. Stroh gemäß OECD Guideline 106 untersucht (serielle Methode, ohne vorherige 7-wöchige Inkubation des Bodens mit den organischen Zusätzen). Anschließend wurde eine radioanalytische Abbaustudie mit ^{14}C -MCPA durchgeführt. Dazu wurden die Ansätze wie unter 2.5.7 beschrieben inkubiert und aufgearbeitet, jedoch bereits 1 Tag und 7 Tage nach der Applikation der Pestizide. Außerdem wurden zusätzlich zu den 1%-Mischungen auch Mischungen mit 0,2% Biokohle und 0,2% Stroh untersucht, um zu prüfen, ob bereits geringere Zugaben der organischen Zusätze für den gewünschten Effekt ausreichend sind. Diese geringere Zugabe entspricht umgerechnet einer Aufwandmenge von etwa 8 t/ha und damit der üblichen Aufwandmenge für Stroh (Rogasik und Reinhold 2006).

2.6.8 Effekte der Pestizide auf die mikrobielle Gemeinschaft (DNA-Sequenzierung)

Zur Untersuchung, wie die Struktur der bakteriellen und pilzlichen Gemeinschaften in Boden und angereicherten Böden durch die Anwendung der Pestizide MCPA und Metalaxyl-M verändert werden, wurden Bodenproben aus den Bodensäulen, die zur Untersuchung der Versickerung der Pestizide vorbereitet worden waren, entnommen (Kapitel 2.5.6, Probenahme vor der Beregnung). Die DNA-Sequenzierung wurde durchgeführt, wie unter 2.5.3 beschrieben.

2.6.9 Semi-Feldexperiment

Ein Teil der im Labor durchgeführten Experimente wurde unter freiem Himmel wiederholt, um eine realitätsnähere Einschätzung der Ergebnisse vornehmen zu können. Dazu wurde ein Semi-Feldexperiment durchgeführt, bei dem die Testsysteme identisch wie im Labor-

experiment vorbereitet wurden, jedoch die Durchführung im Feld unter den natürlichen Schwankungen von Temperatur, Sonneneinstrahlung und Niederschlag stattfanden. Dabei waren die Testsysteme in einen Wiesenboden eingelassen, um auch das Temperatur-Tiefenprofil des umgebenden Bodens zu übernehmen (Abb. 9).



Abb. 9: Einbringen der Bodensäulen in den Wiesenboden für das Semi-Feldexperiment.

Weil nicht alle organischen Zusätze im Semi-Feldexperiment erneut getestet werden konnten, wurden ausschließlich Boden und mit 1% Stroh angereicherter Boden untersucht. Alle Bodensäulen waren zu Beginn (14. April 2021) auf 50% der maximalen Wasserhaltekapazität eingestellt und waren anschließend für 7 Wochen entweder dem Niederschlag ausgesetzt oder waren mit einem Plexiglas-Dach vor Niederschlag geschützt und wurden durch manuelle Zugabe von Wasser regelmäßig wieder auf 50% - 55% der maximalen Wasserhaltekapazität eingestellt. Dazu wurde der Wasserverlust in den Bodensäulen in separaten Stellvertretersystemen bestimmt ($n = 1$), die regelmäßig ausgegraben und gewogen wurden (Abb. 10, oben links).

Nach 7 Wochen (31. Mai 2021) wurde ein Drittel der Bodensäulen mit mineralischen Düngemitteln appliziert, wie unter 2.5.5 beschrieben. Ein weiteres Drittel wurde mit den Pestizidwirkstoffen MCPA und Metalaxyl-M appliziert, wie unter 2.5.6 beschrieben. Das verbleibende Drittel diente als Kontrollgruppe und wurde mit einer entsprechenden Menge Wasser appliziert.

Nach weiteren 24 Stunden (01. Juni 2021) startete die Beregnung wie beschrieben unter 2.5.5 für die Kontrollen und die mit Düngemitteln applizierten Säulen, sowie für die mit Pestiziden applizierten Säulen wie beschrieben unter 2.5.6 (Abb. 10, rechts). Das Sickerwasser wurde, wie beschrieben unter 2.5.1 und 2.5.6, auf Nährstoffe und Pestizide untersucht.



Abb. 10: Oben links: Ausgraben der Referenzbodensäulen zur Bestimmung des Wasserverlusts durch Wiegen. Unten links: Wachstum von Algen und Moos auf der Bodenoberfläche von Bodensäulen im Semi-Feldexperiment. Rechts: Aufbau zur Bewässerung der Bodensäulen im Semi-Feldexperiment.

3 Ergebnisse

3.1 Literaturstudie

Die Effekte der Anwendung von Stroh, Kompost und Biokohle in der Landwirtschaft auf die Bodeneigenschaften, die Bodenmikroorganismen, die Nährstoffe und den Abbau von Schadstoffen im Boden, wurden im Rahmen dieses Projekts in einer Literaturstudie aggregiert und in einer internationalen Fachzeitschrift veröffentlicht (Siedt, M., Schäffer, A., Smith, K., Nabel, M., Roß-Nickoll, M., van Dongen, J. (2021): Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Science of the Total Environment* 751: 141607). Als Zusammenfassung und Überblick dient an dieser Stelle Tab. 3. Für weitere Details und Referenzen sei auf die genannte Veröffentlichung verwiesen.

Tab. 3: Zusammenfassung der Charakterisierung von Biokohle, Kompost und Stroh anhand der Eignungskriterien für die Verwendung als Bodenzusatz. Details und weitere Referenzen sind der zugehörigen Veröffentlichung (Siedt et al. 2021) zu entnehmen.

Kriterium	Biokohle	Kompost	Stroh	Referenzen
Humus Reproduktion	Bedarf weiteren Untersuchungen	Hoch	Hoch	Kompost: Rogasik und Reinhold (2006) Stroh: Rogasik und Reinhold (2006)
Bodenzustand	Erhöht Wasserhaltekapazität, erhöht pH	Erhöht Porenvolumen, Aggregatstabilität, reduziert Erosion	Erhöht Wasserhaltekapazität, verringert Bodendichte.	Biokohle: Lehmann und Joseph (2009), Mukherjee und Lal (2013), Liu et al. (2016) Kompost: Amlinger et al. (2006) Stroh: Cheshire et al. (1999), Eusufzai und Fujii (2012), Ampofo (2018)
Nährstoffe	Langsame Freisetzung über längere Zeit. Reduziert Nitratversickerung.	Langsame Freisetzung über längere Zeit	Sind immobilisiert. Verringert Nitratversickerung	Biokohle: Libutti et al. (2016), Hagemann et al. (2017), Borchard et al. (2019) Kompost: Amlinger et al. (2006) Stroh: Nicholson et al. (1997), Demiraj et al. (2018)
Mikroben Gemeinschaft	Veränderungen der Gemeinschaft von Bakterien und Pilzen. Mikroben leben in und um Kohlepartikeln	Enthält eine aktive, kompostierende Gemeinschaft. Suppression von Pathogenen in manchen Fällen	Erhöht Anzahl an Bakterien- und Pilztaxa und deren Aktivität.	Biokohle: Lehmann et al. (2011), Han et al. (2017), Palansoriya et al. (2019) Kompost: Houot et al. (2003), Amlinger et al. (2006), Knapp et al. (2010), Diacono und Montemurro (2010), Tian et al. (2015) Stroh: Cheshire et al. (1999), Marschner (2003), Whitman et al. (2016), Chen et al. (2017), Leite et al. (2017)
Schicksal von Pestiziden	Erhöht Sorption, reduziert Abbau und Versickerung	Erhöht Sorption, reduziert Versickerung	Erhöht Abbau, reduziert Versickerung	Biokohle: Kookana (2010), Khorram et al. (2016) Liu et al. (2018) Kompost: Barriuso et al. (1997), Cox et al. (2001) Tejada et al. (2011) Stroh: Duah-Yentumi und Kuwatsuka (1980), Berns et al. (2007), Poll et al. (2010), Joshi et al. (2015)
Ernteertrag	Erhöht in sauren, tropischen Böden. In Böden der gemäßigten Breiten nur erhöht, wenn in Kombination mit nährstoffreichem Dünger	In mehreren Fällen, aber nicht immer, erhöht	In mehreren Fällen, aber nicht immer, erhöht	Biokohle: Karer et al. (2013), Biederman und Harpole (2013), Glaser et al. (2015), Kammann et al. (2015), Shareef und Zhao (2017), Haider et al. (2017), Jeffery et al. (2017) Kompost: Amlinger et al. (2006), Diacono und Montemurro (2010), Duong et al. (2012), Vanden Nest et al. (2014), Hijbeek et al. (2017) Stroh: Moody et al. (1963), Nicholson et al. (2014), Guo et al. (2017), Ampofo (2018), Dahri et al. (2018)

Kriterium	Biokohle	Kompost	Stroh	Referenzen
Verfügbarkeit und Kosten	Geringe Verfügbarkeit. Kosten vergleichsweise hoch. Ausbeute des Herstellungsprozesses ist oft gering.	Geringere Mengen verfügbar. Mittlere Kosten. Kompostierung ist in der Abfallwirtschaft etabliert.	Fällt saisonal an, aber einfach zu lagern. Gute Verfügbarkeit, geringe Kosten	Biokohle: Lehmann und Joseph (2009) Libra et al. (2011) Kompost: Höper und Schäfer (2012) Stroh: Weiser et al. (2014)
Anwendbarkeit in der Praxis	Weniger langjährige Erfahrung. Partikelemissionen während der Ausbringung müssen vermieden werden.	Etabliert.	Etabliert. Mulchen oder Einarbeiten möglich. Ausgleichende Düngung ggf. erforderlich.	Biokohle: International Biochar Initiative (2014), Shareef und Zhao (2017) Stroh: Maltas et al. (2018)
Nachhaltigkeit	C Speicherung im Boden langfristig. Herstellung benötigt Energie und verursacht Emissionen. Ausgangsmaterial und Nebenprodukte sind wichtige Faktoren.	Nutzung von organischen Siedlungsabfällen und Grünschnitt.	Meist ein regionales oder betriebsinternes Produkt.	Biokohle: Möller und Höper (2015), Haubold-Rosar et al. (2016)
Qualität, Schadstoffbelastung	Qualität sehr unterschiedlich, aber in einem standardisierten Prozess reproduzierbar.	Kunststoffe, Mikroplastik und erhöhte Schwermetallgehalte oft enthalten.	In der Regel unbelastet	Biokohle: International Biochar Initiative (2014) Haubold-Rosar et al. (2016) Kompost: Amlinger et al. (2006), Schneider et al. (2021)

3.2 Charakterisierung von Boden und organischen Zusätzen

Die vom Fraunhofer Institut mit der Lieferung des Bodens übermittelten Analysedaten sind in Tab. 4 zu finden. Da im Laufe des Projekts mehrere Lieferungen des gleichen Bodens vorgenommen wurden, sind die jeweiligen Maximal- und Minimalwerte der Lieferungen angegeben. Es handelt sich um einen leichten Boden - der hohe Sand- und niedrige organische Kohlenstoffanteil zeigen einen gut durchlüfteten Boden mit geringer mikrobieller Aktivität an. Der ins Saure verschobene pH-Wert deutete auf einen geringen Kalkgehalt und eine geringe Pufferleistung hin.

Tab. 4: Analysedaten des verwendeten Bodens (Quelle: Fraunhofer Institut). Angegeben sind die Minimalwerte und Maximalwerte der verschiedenen Lieferungen innerhalb des Projekts.

Bezeichnung	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]	Bodenart	pH _{CaCl2}	C _{org} [%]
RefeSol-01A	70 - 73	20 - 24	6 - 7	Sandiger Lehm	5,4 – 5,7	0,93 – 0,96

Sandige Lehme sind mit einem Flächenanteil von knapp 14% häufige Böden in Deutschland (Düwel et al. 2007a) und waren aufgrund des hohen Sandanteils für die Versickerungsexperimente geeignet. Der organische Kohlenstoffanteil von unter 1% entspricht einem Humusanteil von < 2%, womit der Boden in die Humusklasse 2 fiel, die mit 30% zweithäufigste Humusklasse deutscher Ackerböden. Zusammenfassend war der gewählte Boden wohl feinkörniger, weniger humusreich und weniger stark pH-gepuffert als der Durchschnitt der Ackerböden in Deutschland. Da die Endpunkte des Projekts besonders von diesen Bodeneigenschaften abhängig sind, wurde der RefeSol-01A ausgewählt, um eine relevante Situation abzubilden und gleichzeitig auch Veränderungen der mikrobiellen Gemeinschaft, der Nährstoffe im Boden und der Versickerung von Nährstoffen und Pestiziden durch die Zugabe organischer Zusätze erwarten zu können.

Zusammenfassung

Der verwendete Ackerboden war ein sandiger Lehm mit niedrigem organischem Kohlenstoffanteil.

3.2.1 Elementaranalyse

Mit den organischen Zusätzen werden dem Boden Nährstoffe zugeführt, welche die Bodenmikroorganismen verarbeiten. Dabei sind die Mengen und die Verfügbarkeit von Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) besonders wichtig. Die Massenprozentage der Elemente C, N und H der organischen Zusätze und des Bodens sind in Tab. 5 gelistet. Besonders viel C enthielt die Biokohle, da bei der Pyrolyse unter Ausschluss von Sauerstoff der C des Ausgangsmaterials erhalten bleibt, im Gegensatz zum Kompost, da C durch die Oxidation zu CO₂ verloren geht. Damit Mikroorganismen den zugeführten C schnell verarbeiten können, sollte der Anteil energetisch besonders stabiler C=C Bindungen gering sein. Als Indiz dafür wurde hier das H/C Verhältnis herangezogen, das im Fachbereich der Biokohlen genutzt wird, um deren Aromatizität und biologische Stabilität abzuschätzen (Xiao et al. 2016). Ist das H/C Verhältnis besonders niedrig, liegen wenige C-H Bindungen vor und der C ist für Mikroorganismen schwerer zugänglich, wie es bei der Biokohle im Vergleich zum Stroh besonders auffällig war. Dies lässt sich jedoch nur für Materialien mit hohem C-Gehalt ableiten, so war aufgrund des niedrigen C% des Komposts, sein H/C Verhältnis durch besonders viele O-H und N-H Bindungen erhöht, obwohl der schnell verfügbare C durch den Kompostierungsprozess bereits verbraucht worden war.

Damit die Mikroorganismen aus dem gelieferten C Biomasse aufbauen können, ist jedoch auch N nötig, weshalb das C/N Massenverhältnis anzeigt, ob für die Zersetzung des organischen Materials N aus dem Boden benötigt oder N dem Boden zugeführt wird. Der Kompost hatte das niedrigste und damit günstigste C/N Verhältnis, während Stroh ein besonders hohes C/N Verhältnis aufwies. Zusammenfassend enthielt die Biokohle viel C, der aber kaum bioverfügbar war, während das Stroh viel schnell verfügbaren C, jedoch nicht ausreichend N enthielt. Der Kompost bot viel N, aber der C war wenig verfügbar, und die Gärreste enthielten zwar am meisten N, aber ebenfalls wenig bioverfügbaren C.

Tab. 5: Elementaranalyse C, N und H der organischen Zusätze und des Bodens (Mittelwerte von n=4) sowie den daraus berechneten C/N Massenverhältnis, H/C molares Verhältnis und Werte für die Bodenmischungen.

Die Werte für die Bodengemische mit 1% organischem Zusatz wurden berechnet unter Berücksichtigung der relativen Trockenmasse der organischen Zusätze.

Parameter	Bio-kohle	Gär- reste	Kom- post	Stroh	Boden	1% Bio- kohle	1% Gär- reste	1% Kom- post	1% Stroh
C [%]	66,7	50,6	19,1	42,2	1,02	1,31	1,16	1,13	1,39
N [%]	0,74	1,62	1,09	0,39	0,081	0,083	0,085	0,087	0,083
H [%]	2,52	3,48	2,36	6,03	0,22	0,23	0,23	0,23	0,27
C/N (Masse)	91	31	17,5	109	12,6	15,8	13,7	13,0	16,7
H/C (Molar)	0,5	0,8	1,5	1,7	2,6	2,07	2,33	2,44	2,33

Diese Parameter wurden für die angesetzten Mischungen aus Boden und 1% organischem Zusatz berechnet, wobei die relative Trockenmasse der organischen Zusätze berücksichtigt wurde. Die relative Trockenmasse betrug 46% für die Biokohle, 31% für die Gärreste, 67% für den Kompost und 92% für das Stroh. Folglich wurden der C Gehalt des Bodens besonders durch das Stroh (+36%) und der N Gehalt besonders durch den Kompost (+7,4%) erhöht.

Zusammenfassung

Das Stroh enthielt viel schnell verfügbaren Kohlenstoff, aber zu wenig Stickstoff.

Das Stroh erhöhte durch Zugabe von 1% den Kohlenstoffanteil und das C/N Verhältnis im Boden am stärksten.

Der Kohlenstoff der Biokohle war am wenigsten bioverfügbar.

Im Gärrest und Kompost waren die C/N Gehalte am günstigsten.

3.2.2 Metallanalyse

Die in dem Boden, den organischen Zusätzen und den verwendeten Düngemitteln enthaltenen Königswasser-löslichen Metalle sind, bezogen auf die Trockenmasse, in Tab. 6 gelistet.

Unter den organischen Zusätzen enthielt der Kompost zumeist die höchsten Metallgehalte, mit Ausnahme nur von Mn, Zn, und Cd, während die Gehalte im Stroh stets am niedrigsten waren. Da Metalle nicht abbaubar sind, akkumulieren sie während der Prozesse der Kompostierung, Vergärung oder Pyrolyse von organischem Material. Niedrige Gehalte im unverarbeiteten Stroh sind daher plausibel und erhöhte Gehalte in Kompost bekannt (Amlinger et al. 2006). Die tatsächlichen Elemente und Werte sind folglich stark abhängig vom Ausgangsmaterial. Auch bei der Herstellung von mineralischen Düngemitteln sind Schwermetalle bekannte Belastungen, besonders Cd und U sind in Phosphatdüngern oft erhöht, was die Untersuchungen bestätigen.

Tab. 6: Gehalte der Metalle (Königswasser-löslich) in Boden, organischen Zusätzen und verwendeten Düngemitteln (n=1).

*verwendetes Ammoniumnitrat war kein Düngemittelprodukt, sondern chemisch rein.

Element	Boden	Biokohle	Gärreste	Kompost	Stroh	Ammoniumnitrat*	Superphosphat
Al [mg/kg]	5176	4447	3746	6061	63,1	61,8	1888
Mn [mg/kg]	374	601	200	182	18,4	0	74,6
Fe [mg/kg]	4816	3531	4334	6040	93,5	19,7	3232
Cr [mg/kg]	14,3	7,47	10,0	18,1	0,27	0	57,0
Co [mg/kg]	1,25	1,37	1,38	1,94	0,01	0	0,66
Ni [mg/kg]	2,11	4,25	5,18	7,65	0	0,17	20,4
Zn [mg/kg]	20,8	80,4	99,1	97,6	6,18	0	235
As [mg/kg]	2,10	0,76	0,80	3,36	0,08	0	6,48
Cd [mg/kg]	0,10	0,79	0,22	0,20	0,12	0	11,6
Hg [mg/kg]	0,02	0,02	0,03	0,06	0,02	0	0,02
Pb [mg/kg]	12,1	7,96	5,04	15,1	0,37	0,05	2,04
U [mg/kg]	0,52	0,24	0,13	0,29	0	0	41,3

Folglich stellten der Kompost und der Phosphatdünger die wesentlichen Eintragsquellen von zusätzlichen Schwermetallen beim Ansetzen der Bodengemische bzw. bei der Applikation der Düngemittel in den untersuchten Boden dar. Aufgrund der geringen Aufbringungsmengen von organischem Zusatz bzw. Düngemittel werden die Gesamtgehalte aller untersuchten Metalle in den Bodengemischen im Vergleich zum unbehandelten Boden jedoch nur geringfügig verändert.

Zusammenfassung

Die höchsten Gehalte an Metallen waren meistens im Kompost zu finden.

Das Stroh enthielt nur sehr geringe Gehalte an Metallen.

Das Superphosphat enthielt erhöhte Werte für einzelne Elemente, vor allem Cd und U.

3.2.3 Ammonium, Nitrat und Phosphat in Boden und organischen Zusätzen

Der Gehalt schnell auswaschbarer Nährstoffe (Ammonium-N, Nitrat-N und Phosphat-P) war für das unverarbeitete Material, Stroh, vergleichsweise hoch (Abb. 11). Ammonium, Nitrat und Phosphat werden von Mikroorganismen bei Prozessen wie der Kompostierung schnell verbraucht, oder gehen während der Pyrolyse der Biokohle verloren. Auffällig waren erhöhte Mengen lösliches Phosphat und Nitrat in dem Produkt aus aufbereiteten Gärresten, welches als "Bodenverbesserer" vermarktet wird und damit eine leichte Düngewirkung beabsichtigt.

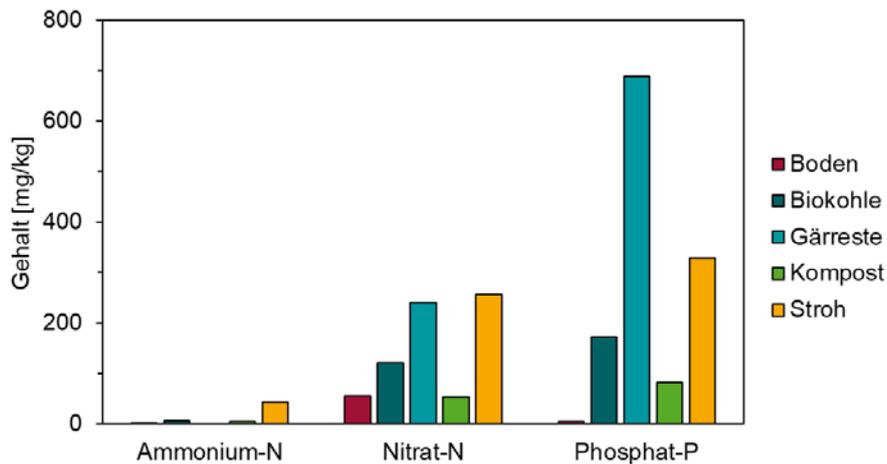


Abb. 11: Gehalte schnell auswaschbarer Nährstoffe Ammonium-N, Nitrat-N und Phosphat-P in den Eluaten des Bodens und der organischen Zusätze (bezogen auf das Feuchtgewicht, n=1).

Zusammenfassung

Schnell lösliche Nährstoffe waren vor allem im Stroh und Gärrestprodukt enthalten.

3.3 Mikrobielle Aktivität des Bodens und der angereicherten Böden

Während der Inkubation der angesetzten Bodengemische, wie unter 2.5.4 beschrieben, wurden wöchentlich Proben entnommen zur Messung der mikrobiellen Aktivität. Diese war, gemessen als DMSO Reduktase Aktivität, in der Mischung mit 1% Stroh stark erhöht (Abb. 12). Unmittelbar nach Einarbeitung der Zusätze führten auch die Beimengung von Biokohle, Gärresten oder Kompost zu einer sehr geringfügig erhöhten mikrobiellen Aktivität, die jedoch nur im Fall von Kompost auch über zwei Wochen hinaus noch messbar erhöht blieb. Deutlich war jedoch die über viele Wochen andauernde Förderung der mikrobiellen Aktivität durch das unverarbeitete organische Material Stroh. Die Reaktion der Bodenmikroorganismen bestätigte die aus der Elementaranalyse abgeleitete Vermutung, dass dieses Material am meisten bioverfügbaren Kohlenstoff lieferte, was auf den niedrigen Verarbeitungsgrad zurückzuführen ist. Offenbar konnten die Mikroorganismen trotz des hohen C/N Verhältnisses des Strohs, den bereitgestellten Kohlenstoff über viele Wochen stetig verstoffwechseln. In Kapitel 3.4 ist gezeigt, wie sich das auf die Verfügbarkeit von N im Boden auswirkte.

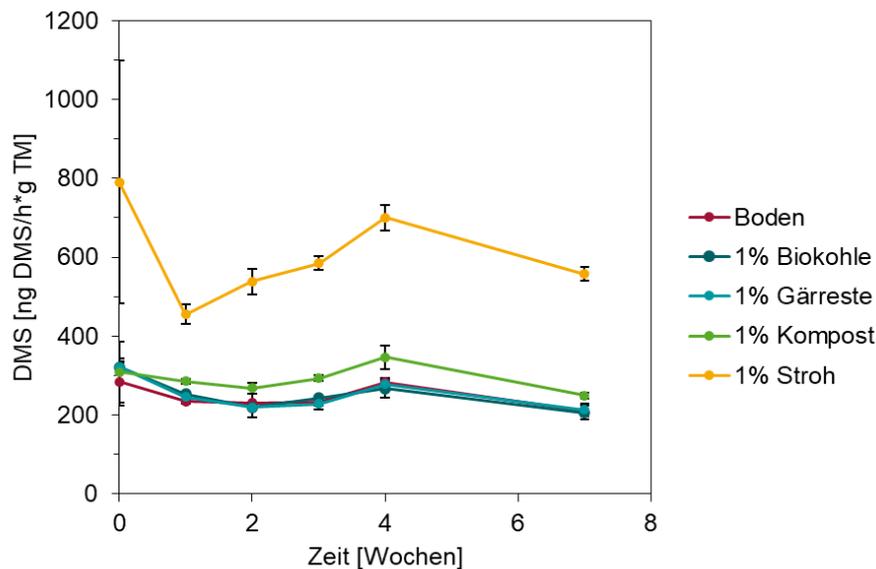


Abb. 12: Mikrobielle Aktivität (DMSO Reduktase Aktivität) in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz während der Inkubation (50% WHK_{max}, 18°C, dunkel). Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von n=3.

Zusammenfassung

Nur Stroh erhöhte die mikrobielle Aktivität deutlich für mindestens 7 Wochen.

3.4 Analyse der mikrobiellen Gemeinschaften mittels DNA-Sequenzierung

Die statistische Auswertung der DNA-Sequenzierungsdaten beruht auf ASVs (Amplicon Sequencing Variants), Einheiten deren Häufigkeit in der analysierten Probe ermittelt wird und deren Gesamtheit die Gemeinschaft widerspiegelt. ASVs sind im statistischen Sinne also wie Arten zu verstehen, jedoch entsprechen sie im biologischen Sinne nicht den tatsächlichen Spezies der Gemeinschaft. Richtigerweise wird daher im Folgenden von ASVs gesprochen, die der Einfachheit halber als verschiedene "Arten" von Bakterien oder Pilzen verstanden werden können.

Bakterien

Die Zugabe der organischen Zusätze brachte neue Bakterien in den Boden ein. Wie den Venn Diagramm in Abb. 13 links zu entnehmen, gab es beispielsweise 8 ASVs, die nur in mit Kompost angereichertem Boden vorkamen, während mit 42 ASVs am meisten Bakterien exklusiv in den Gärresten vorkamen. Da die Probenahme 6 Monate nach Einarbeitung der organischen Zusätze in den Boden vorgenommen wurden, ist zu bedenken, dass auf den organischen Materialien selbst deutlich mehr unterschiedliche Bakterienarten vorkommen könnten, und hier nur jede abgebildet sind, die auch nach 6 Monaten noch im Boden zu finden waren. Insgesamt waren mit 383 ASVs (63%) natürlich ein Großteil in allen Gruppen anwesend (eine Gruppe besteht aus 3 Probenahmen von Boden oder Boden mit einem organischen Zusatz mit 1%). Interessanterweise waren jedoch verhältnismäßig viele ASVs in allen Gruppen außer Stroh angetroffen (23 ASVs). Dies ließe sich dadurch erklären, dass es Bodenbakterien vor der Zugabe der organischen Zusätze gab, die 6 Monate nach der Zugabe von Stroh nicht mehr anwesend waren, wohl aber nach Zugabe der anderen organischen Zusätze. Die Zusammenstellung an Arten wurde also vor allem durch das Stroh verändert.

Alphadiversitätsindices berücksichtigen auch die Verteilung der Häufigkeit verschiedener Arten in einer Gemeinschaft einer Probe. Der Shannon Index gibt an, wie schwierig es ist, die Identität eines zufällig ausgewählten Individuums einer Gemeinschaft vorherzusagen und wird daher maximal, wenn alle Spezies mit gleicher Häufigkeit vorkommen. Der Simpson Index gibt an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass zwei zufällig ausgewählte Individuen einer Gemeinschaft derselben Art angehören. Damit ein hoher Wert einer hohen Diversität entspricht, wurden die Werte des Simpson Index für die Darstellung mit $1 - \text{Simpson Index}$ umgerechnet.

Passend zu den Vermutungen abgeleitet aus dem Venn-Diagramm fielen auch die Diversitätsindices Shannon und Simpson der Bakterien für das Stroh reduziert aus (Abb. 13, rechts). Die niedrigere Diversität des mit Stroh angereicherten Bodens deutet an, dass einzelne Arten stark gefördert sind und andere Arten zurückgingen. Dieser Effekt war durch das Stroh offenbar auch 6 Monate nach Einarbeitung in den Boden noch deutlich. Einzelne Proben der anderen Gruppen hatten sogar niedrigere Indexwerte als 1% Stroh, jedoch zeigten die jeweiligen anderen beiden Replikate der Gruppen, dass diese Proben eher als Ausreißer anzusehen waren.

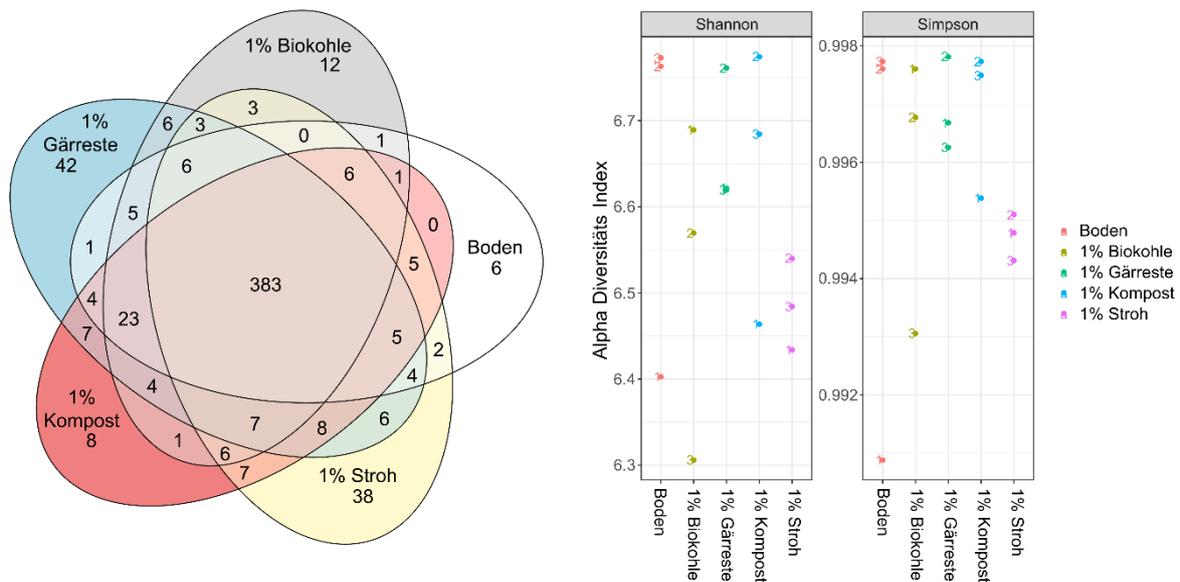


Abb. 13: Venn-Diagramm (links) und Alphadiversitätsindices (rechts) der Bakterien (ASVs von V3-V4 rDNA Sequenzierung) in Boden und Bodenmischungen mit 1% organischen Zusätzen 6 Monate nach Einarbeitung der organischen Zusätze.

Die Zahlen des Venn-Diagramms geben die Anzahl der ASVs an, die in den verschiedenen Bodenmischungen exklusiv oder gemeinsam vorkamen. Je höher der Shannon bzw. Simpson Index, desto diverser ist die Gemeinschaft (Werte dargestellt als $1 - \text{Simpson Index}$). Der Punkt wurde als Dezimalzeichen verwendet.

Diese Interpretationen werden durch eine multivariate Analyse unterstützt (Abb. 14, rechts), die zeigte, dass besonders zwischen dem unbehandelten Boden, 1% Biokohle, 1% Gärresten und 1% Kompost oft eine höhere Variabilität innerhalb der Replikate bestand als zwischen diesen Gruppen und daher nur wenig Veränderung der bakteriellen Gemeinschaft zu erkennen war. Einzig das 1% Stroh bildete in der NMDS eine klar separiert liegende Gruppe und zeigte damit eine bakterielle Gemeinschaft an, die den anderen unähnlich war.

Nach nur 7 Wochen hingegen wiesen alle Gruppen eine wesentlich geringere innere Variabilität auf und größere Distanzen zwischen den Gruppen (Ausnahme Replikate 2 von 1% Kompost, Abb. 14, links). Dies zeigte, dass alle organischen Zusätze eine gewisse Zeit nach der

Einarbeitung die bakterielle Gemeinschaft des Bodens veränderten, diese Veränderungen aber nur für 1% Stroh auch 6 Monate später noch deutlich zu erkennen waren.

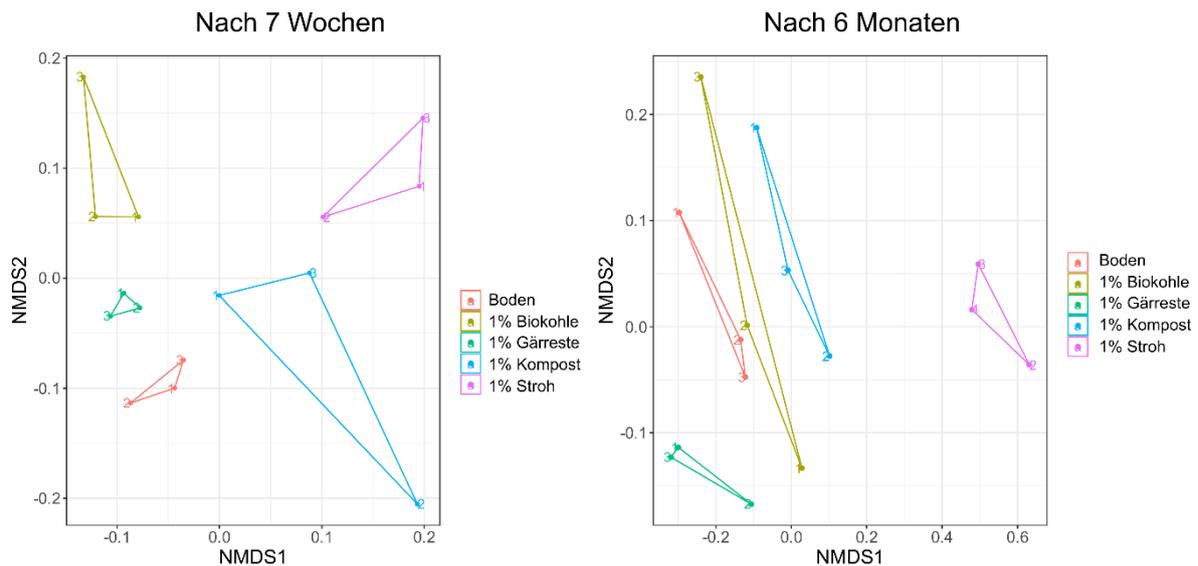


Abb. 14: NMDS (Non-metric Multidimensional Scaling) der Bakterien (ASVs von V3-V4 rDNA Sequenzierung) in Boden und Bodenmischungen mit 1% organischen Zusätzen 7 Wochen sowie 6 Monate nach Einarbeitung der organischen Zusätze.

Der Punkt wurde als Dezimalzeichen verwendet.

Zusammenfassung

Einige Wochen nach der Zugabe war die Artzusammensetzung der Bakterien durch alle organischen Zusätze deutlich verändert worden.

Dieser Effekt war nach einem halben Jahr allerdings nur noch bei Zugabe von Stroh deutlich.

Pilze

Ähnlich wie die Bakterien, aber deutlich stärker reagierte die Gemeinschaft der Bodenpilze auf die organischen Zusätze. Insgesamt war ein Anteil von 46% der ASVs (229 ASVs) in allen Gruppen anwesend (Abb. 15, links), also ein geringerer Anteil als bei den Bakterien. Auch bei den Pilzen hatten 1% Stroh und 1% Gärreste die höchste Anzahl exklusiver ASVs. Ebenfalls gab es eine höhere Anzahl ASVs, die in allen Gruppen, nur nicht in 1% Stroh anwesend waren (15 ASVs). Darüber hinaus gab es aber auch 11 ASVs, die exklusiv nicht im 1% Kompost anwesend waren, 11 ASVs, die exklusiv in den Proben mit von Palaterra® hergestellten Zusätzen (1% Biokohle und 1% Gärreste) angereicherten Böden vorkamen und 16 ASVs, die zwar im Boden, aber in keinem der Bodengemische vorkamen. Die Zusammensetzung der Pilze war also viel charakteristischer für die Gruppen des Bodens und der Bodengemische und stärker durch die organischen Zusätze verändert als die Zusammensetzung der Bakterien.

Entsprechend deutlich fielen auch die Alphadiversitätsindices aus (Abb. 15, rechts), welche in unbehandeltem Boden und 1% Biokohle am höchsten waren, durch die Gärreste, den Kompost und das Stroh jedoch (in dieser Reihenfolge) zunehmend reduziert waren. Hier waren also selbst 6 Monate nach Einarbeiten der organischen Zusätze in den Boden, einzelne Pilzarten durch die organischen Zusätze stärker gefördert, die andere Arten verdrängt hatten und so die Häufigkeiten der Arten innerhalb der Gemeinschaft ungleichmäßiger verteilt waren. Im Vergleich zu den Bakterien waren die Indices auch deutlich stärker reduziert und die

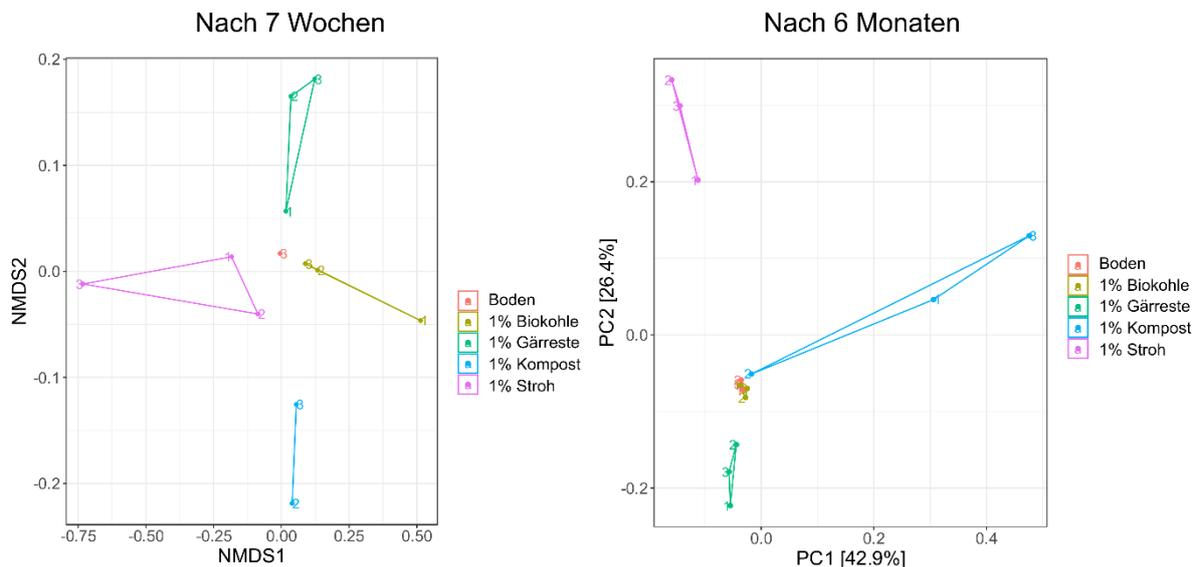


Abb. 16: NMDS (Non-metric Multidimensional Scaling) der Pilze (ASVs von ITS1 DNA-Sequenzierung) in Boden und Bodenmischungen mit 1% organischen Zusätzen 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze und PCA (Principal Component Analysis) der Pilze nach 6 Monaten.

Der Punkt wurde als Dezimalzeichen verwendet.

In Abb. 16 werden zwei Datensätze anhand zweier verschiedener multivariate Ordinationsmethoden miteinander verglichen. Die statistischen Hintergründe der jeweiligen Methodik wurden bei der Interpretation berücksichtigt. Die NMDS des Datensatzes nach 6 Monaten sowie die PCA des Datensatzes nach 7 Wochen waren jedoch aufgrund der überragenden Varianz einzelner Proben nicht geeignet, um die Effekte der organischen Zusätze darzustellen.

DNA-Sequenzierungen von Regionen der rRNA Gene haben das Ziel die Gesamtheit der Bakterien oder Pilze in einer Probe zu erfassen. Dieses Ziel wird jedoch aus verschiedenen experimentellen, biologischen und statistischen Gründen bei komplexen Umweltproben nicht vollständig erreicht. Die Ergebnisse einer Sequenzierung sind folglich als umfassender, aber nicht vollständiger Einblick in die mikrobielle Gemeinschaft anzusehen. Der Grundgedanke, dass eine Variation in dem sequenzierten DNA-Abschnitt einer phylogenetischen Variation entspricht, trifft nicht in allen Fällen zu. Verschiedene Sequenzen können dennoch von derselben Art stammen und verschiedene Arten identische Sequenzen aufweisen. Indem nicht nur Regionen, sondern die gesamte Gensequenz sequenziert wird (*full-length reads*), kann eine höhere Auflösung erreicht werden. Dieses Verfahren wäre für das Projektziel jedoch nicht wirtschaftlich gewesen. Die hier verwendete Methodik ist das Standardverfahren auf dem aktuellen Forschungsstand, welches detaillierte Einblicke in die mikrobiellen Gemeinschaften erlaubte und war die geeignete Wahl, das Projektziel zu erreichen.

Zusammenfassung

Einige Wochen nach der Zugabe war die Artzusammensetzung der Pilze durch alle organischen Zusätze deutlich verändert worden.

Dieser Effekt war nach einem halben Jahr noch deutlich, außer nach Zugabe der Biokohle.

Gärrest, Kompost und Stroh verringerten die Diversität der Pilze, da Destruenten profitierten.

Die Gemeinschaft der Pilze reagierte stärker und länger auf mehr der organischen Zusätze als die Bakterien.

3.5 Ammonium, Nitrat und Phosphat in Boden und angereicherten Böden

Aus den gleichen Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, die auf die mikrobielle Aktivität untersucht wurden, wurden nach 4 Wochen und 7 Wochen Eluate erstellt, um die schnell auswaschbaren Gehalte an Ammonium-N, Nitrat-N und Phosphat-P zu untersuchen. Wie aufgrund der unterschiedlichen Ladung der Ammonium- und Nitrat-Ionen zu erwarten, war die Menge gelöstes Nitrat-N wesentlich höher als Ammonium-N (die unterschiedliche Skalierung der y-Achsen in Abb. 17 ist zu beachten). Besonders auffällig waren die sehr geringen Mengen Nitrat-N in mit Stroh angereichertem Boden. Hier wird deutlich, dass für die Zersetzung des Strohs aufgrund seines hohen C/N-Verhältnisses, N aus dem Boden durch die Mikroorganismen benötigt wurde, um neue Biomasse aufzubauen. Damit wurde mineralisches N organisch gebunden. Dabei war Nitrat offenbar gegenüber Ammonium die bevorzugte N-Quelle oder Ammonium wurde durch N-Fixierung während der Inkubation nachgeliefert. Für den Boden und die anderen Bodengemische zeigten die mit der Zeit ansteigenden Nitrat-N Gehalte, dass Nitrifikation stattfand, da die offenen Systeme ausreichende Sauerstoffversorgung erlaubten. Phosphat war besonders durch die Gärreste erhöht, welche durch ihren erhöhten auswaschbaren Phosphatgehalt (vergleiche Abb. 11) die Bodenlösung offenbar über mehrere Wochen hinweg anreicherten.

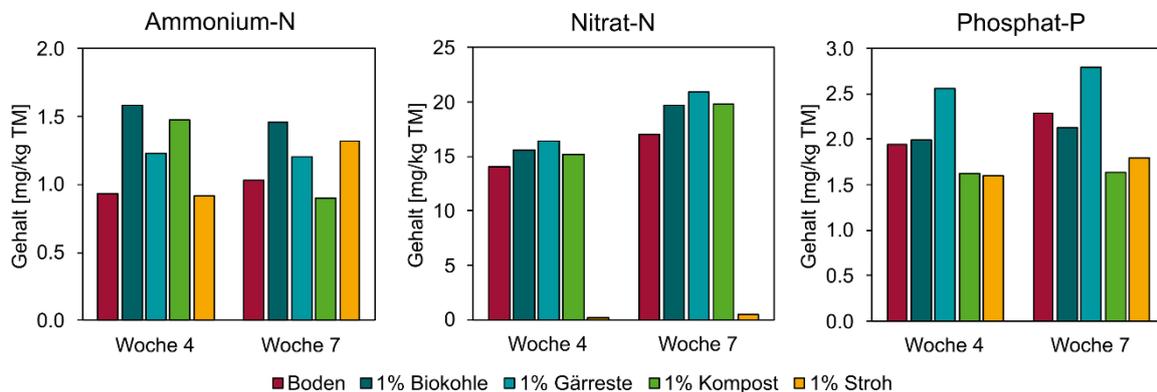


Abb. 17: Gehalte an schnell auswaschbarem Ammonium-N, Nitrat-N und Phosphat-P von Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz nach 4 Wochen und 7 Wochen Inkubation, (50% WHK_{max}, 18°C, dunkel).

TM = Trockenmasse. Gezeigt sind Werte von n=1.

Zusammenfassung

Durch die Zugabe des Strohs wurde das Nitrat des Bodens verbraucht und dabei wahrscheinlich mit dem Aufbau mikrobieller Biomasse organisch gebunden.

Der Gärrest setzte erhöhte Mengen Phosphat frei.

3.6 Versickerung von Nährstoffen und Schwermetallen in Bodensäulen

3.6.1 Ammonium, Nitrat und Phosphat im Sickerwasser

Das zuvor gezeigte Muster der Phosphatgehalte der Eluate von Boden und Bodengemische (vgl. Abb. 17) traf in sehr ähnlicher Weise auch auf die Sickerwässer der Bodensäulen zu. Selbst die Applikation des mineralischen Phosphatdüngers Superphosphat veränderte die Phosphatmenge im Sickerwasser kaum, was auf die recht geringe Aufwandmenge von umgerechnet 4,4 kg P/ha zurückzuführen ist.

Auch bezüglich des Nitratgehalts des Sickerwassers bestätigte sich das zuvor gezeigte Muster der Eluate. Da also schon vor der Beregnung kaum Nitrat aus mit Stroh angereichertem

Boden eluiert wurde, fanden sich ebenso geringe Mengen im Sickerwasser der Bodensäulen wieder. Selbst die mit dem mineralischen Dünger 24 Stunden vor Start der Beregnung aufgebrauchten 50 kg N/ha wurden von den mit Stroh angereicherten Bodensäulen zurückgehalten. Im Gegensatz dazu stehen der Boden und die anderen organischen Zusätze, bei welchen die Applikation des Ammoniumnitrats die Nitratgehalte im Sickerwasser deutlich erhöhte. Insgesamt versickerte aus mit Biokohle und Gärresten angereichertem Boden leicht höhere Mengen Nitrat. Dieser Unterschied wurde jedoch erst durch hohe Beregnungsmengen ersichtlich und war nach 50 mm nicht erkennbar. Auch den Effekt der Düngemittelapplikation war nach 50 mm noch nicht ersichtlich, da es auf die Oberfläche appliziert wurde und dementsprechend viel Niederschlag bedurfte, um ins Sickerwasser zu gelangen. Insgesamt wurde der Großteil des gut wasserlöslichen Nitrats bereits mit der ersten und zweiten Beregnung ausgeschwemmt.

Die in der Literatur berichtete hohe Effektivität von Biokohlen, Nitratversickerung zu mindern (Haider et al. 2017; Laird et al. 2010), konnte hier also nicht bestätigt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dort eingesetzten rohen Biokohlen, die vor der Einbringung in den Boden nicht mit Nährstoffen "aufgeladen" wurden, dem Boden Nitrat entziehen. Da dies die N-Versorgung der Feldfrucht beeinträchtigen würde, ist empfohlen, Biokohlen zuvor mit N-reicher Organik zu versetzen, wie es mit dem in diesem Projekt verwendeten Biokohlenprodukt der Fall war. Anscheinend verliert die Biokohle dadurch einen Großteil ihres Nitratretentionspotenzials, da Bindungsstellen bereits besetzt sind.

Die Gehalte von Ammonium im Sickerwasser waren durch Biokohle, Gärreste und Kompost kaum beeinflusst. Das Stroh hingegen erhöhte den Ammoniumgehalt im Sickerwasser der dritten und vierten Beregnung jedoch beträchtlich, vor allem in Kombination mit der Applikation des Ammoniumnitrats. Dies ist auf die Pause in der Beregnung zurückzuführen, während der die bereits von den ersten zwei Beregnungen wassergesättigten Bodensäulen einen Wasserstau erfuhren. In Wasser ist die Diffusion von Sauerstoff etwa um den Faktor 10000 reduziert (Schachtschabel et al. 1998) und daher entsteht Sauerstoffmangel, wenn diese reduzierte Nachlieferung den Bedarf nicht deckt. Besonders in dem mit Stroh behandelten Boden war die mikrobielle Aktivität sehr hoch (vgl. Abb. 12), sodass die Mikroorganismen hier von aerobem zu anaerobem Metabolismus wechselten. Unter anaeroben Bedingungen wird Ammonium nicht länger zu Nitrat oxidiert, sondern Nitrat zu N_2 oder Ammonium reduziert. Als N_2 verlässt der Stickstoff den Boden gasförmig, was im Kontext der Landwirtschaft einen wirtschaftlichen Verlust oder eine Reduktion in N-belasteten Böden darstellen kann. Als Ammonium-N wird der Nitrat-N stärker im Boden zurückgehalten, was positiv zu bewerten ist (solange Ammoniak-Emissionen dadurch nicht verstärkt werden). Es liegt nahe, dass im Boden mit Stroh eine teilweise Umwandlung des im Dünger enthaltenen Nitrats in Ammonium stattfand. Die Dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium (DNRA) tritt bekanntlich unter reduzierten O_2 Konzentrationen auf und wird durch ein hohes C/N Verhältnis gefördert (Pandey et al. 2020), was diese These unterstützt.

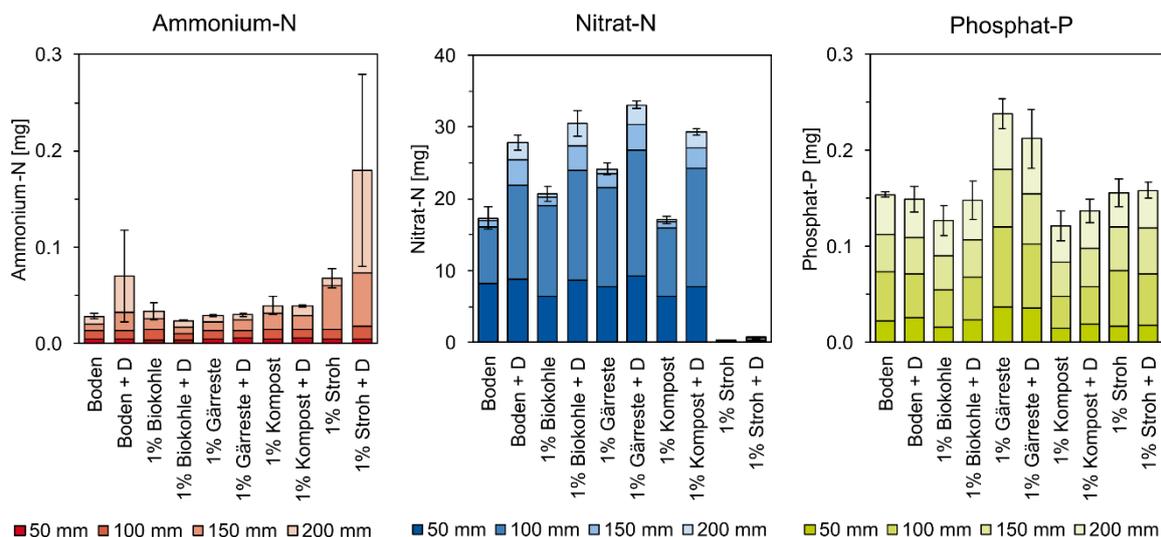


Abb. 18: Mengen von Ammonium-N, Nitrat-N und Phosphat-P im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, ohne oder nach Applikation von mineralischen Düngemitteln (+ D).

Die Berechnungen erfolgten 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze sowie 24 Stunden nach Applikation der Düngemittel. Gezeigt sind Mittelwerte von n=3, gestapelt für jede der vier Berechnungen von jeweils 50 mm. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Summen innerhalb der Replikate (n=3) kumulativ nach 200 mm Beregnung.

Die gewählte Beregnungsmenge (200 mm in 3 Tagen) repräsentiert ein ungewöhnlich heftiges Starkregenereignis und entspricht beispielsweise in etwa einem Viertel des Jahresniederschlags in Aachen. Vergleichbare Niederschläge von 164 mm in nur 24 Stunden, gemessen im Raum Köln (Deutscher Wetterdienst), führten im Juli 2021 zur Hochwasserkatastrophe in Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz. Relevanter wäre daher die Betrachtung der Datenpunkte nach der ersten Beregnung (50 mm), die jedoch, mit Ausnahme der niedrigen Nitrat-Werte, kaum Unterschiede zwischen den Mischungen und Behandlungen erkennen ließen.

Zusammenfassung

In mit Stroh angereichertem Boden war sogar kurz vor der Beregnung hinzugegebenes Nitrat vor der Versickerung bewahrt.

Dabei wurde Nitrat in Ammonium umgewandelt, welches im Boden weniger mobil ist.

3.6.2 Sauerstoff im Boden

Die Messung der Sauerstoffkonzentration in den Bodensäulen während der Beregnung bestätigte die bereits formulierte Vermutung, dass die Sauerstoffkonzentrationen in mit Stroh behandeltem Boden während der Beregnung sanken. Dieser Effekt trat im Boden und den anderen Bodengemischen nicht deutlich auf, ebenso wie die über den DMSO-Reduktionstest ermittelte mikrobielle Aktivität in diesen Ansätzen nicht maßgeblich erhöht war. Verstärkt wurde der Effekt durch die Zugabe der mineralischen Düngemittel, sodass in zwei von drei Replikaten der mit Stroh und Düngemittel behandelten Bodensäulen sogar Sauerstoffwerte nahe 0% in 7 cm Tiefe gemessen wurden. Durch die Kombination aus erhöhtem mikrobiellen Sauerstoffbedarf und wasserbedingter reduzierter Sauerstoffdiffusion resultierten hypoxische, teils sogar anoxische Bedingungen.

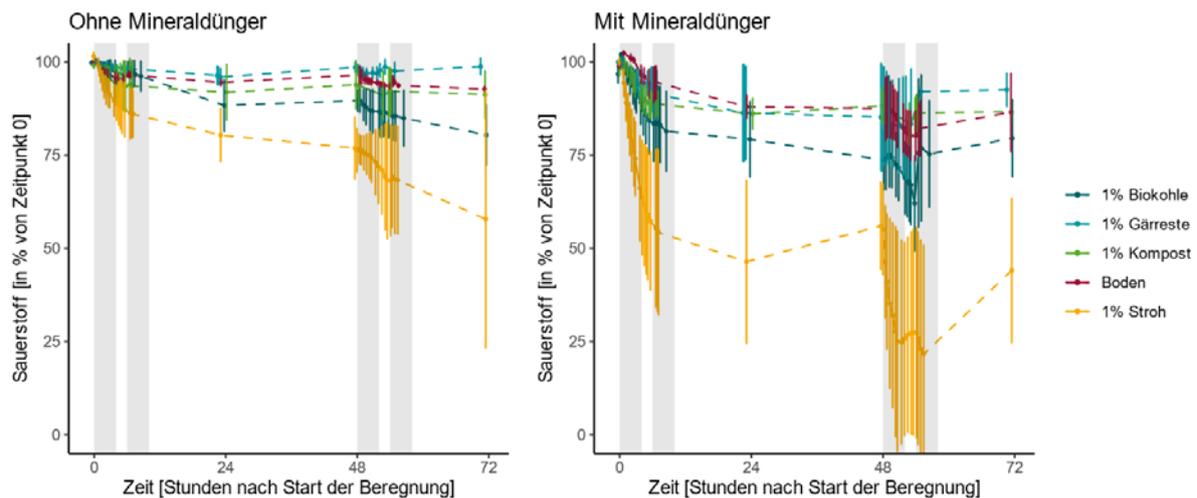


Abb. 19: Sauerstoff in 7 cm Tiefe während der Beregnung der Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, ohne oder nach Applikation von mineralischen Düngemitteln.

Zum Zeitpunkt 0 waren alle Messpunkte im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft (18%-21% O₂ v/v, gesetzt auf 100%). Die Beregnungen erfolgten 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze sowie 24 Stunden nach Applikation der Düngemittel. Start der vier Beregnungen von je 50 mm war zu den Zeitpunkten 0h, 6h, 48h, und 54h und die Dauer betrug je etwa 3 bis 4 Stunden (graue Zeitfenster). Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von n = 3. Gestrichelte Linien kennzeichnen längere Zeiträume ohne Messungen.

Diese Prozesse laufen auch bei der Ausbringung von Gülle im Boden ab. Da auch Gülle viel schnell verfügbare Nährstoffe enthält, wird die mikrobielle Aktivität stark gefördert und gleichzeitig durch den hohen Wasseranteil die Sauerstoffdiffusion im Boden reduziert. Die Ausbildung anoxischer Bereiche um ausgebrachte Schweinegülle wurde bereits untersucht und festgestellt (Zhu et al. 2015). Unsere Untersuchungen zeigen nun, dass diese Prozesse auch bei der Ausbringung von Stroh, einem Material, welches aufgrund seines geringen N-Gehalts nicht als starker Förderer der mikrobiellen Aktivität wahrgenommen wird, in hohem Maße ablaufen, wenn zusätzlich Wasser in den Boden gelangt. Da Ackerböden oft ausreichend mit N versorgt sind, stellt das hohe C/N Verhältnis des Strohs anfänglich keine Hürde für die Bodenmikroorganismen dar.

Eine kürzlich veröffentlichte Studie (Wang et al. 2021) kam zu ähnlichen Ergebnissen bei der Verwendung von gemahlenem Stroh (<2 mm) im Zusammenhang mit biologischer Boden-desinfektion. Bei dieser Methode wird, nach Einarbeitung des organischen Materials, der Boden wassergesättigt und mit einer Folie abgedeckt, um durch Anoxie Pilze, die Pflanzenkrankheiten verursachen, abzutöten. Unsere Untersuchungen zeigen, dass sich ähnliche Zustände auch mit nicht-gemahlenem Stroh unter Einfluss von Niederschlägen, also unbeabsichtigt, im Acker entwickeln können.

Es ist zu erwarten, dass weniger starke Niederschläge, wie sie häufiger vorkommen, die Sauerstoffversorgung des Bodens weniger stark reduzieren als in diesem Experiment. Andererseits wurde hier ein sandiger Boden verwendet. Für feinkörnigere Böden oder etwa durch Landmaschinen verdichtete, schlecht drainierte Böden oder auch Böden, die von Natur aus von Grund- oder Stauwasser beeinflusst sind, sind derartige Effekte jedoch auch schon bei niedrigeren Niederschlagsmengen zu erwarten.

Eine gute Sauerstoffversorgung des Bodens ist nicht nur für im Ackerboden lebende Tiere relevant, sondern ebenso wichtig für die Feldfrucht, deren Wurzel Sauerstoff bedarf. Sauerstoffmangel führt zu Stressreaktionen in Pflanzen und könnte Wachstum und Ertrag mindern. Jedoch sind viele Pflanzen in der Lage eigenständig ihren Wurzelraum mit Sauerstoff aus

den oberirdischen Pflanzenteilen zu versorgen. Wie stark die Einarbeitung von Stroh die Sauerstoffkonzentration in einem Acker in der Praxis beeinflusst, ist also von vielen lokalen Begebenheiten abhängig und lässt sich nicht allgemein vorhersagen. Darüber hinaus sollte Sauerstoffmangel im Boden vermieden werden, da es die Freisetzung von Treibhausgasen erhöht (Song et al. 2019).

Sauerstoff-Tiefenprofil des Bodens

Ein detaillierteres Bild der Sauerstoffkonzentration im Boden lieferte ein zusätzliches Experiment. In dem vorher gezeigten Aufbau wurden die Sensoren von oben in den Boden eingeführt, was keine Abdichtung erlaubte und Wegsamkeiten für Sauerstoff eröffnete. Im Gegensatz dazu wurden für dieses Experiment die Sensoren seitlich eingebaut, abgedichtet und in unterschiedlichen Tiefen in der Bodensäule platziert, was zuverlässigere Messungen und ein umfangreicheres Bild ermöglichte (Abb. 20).

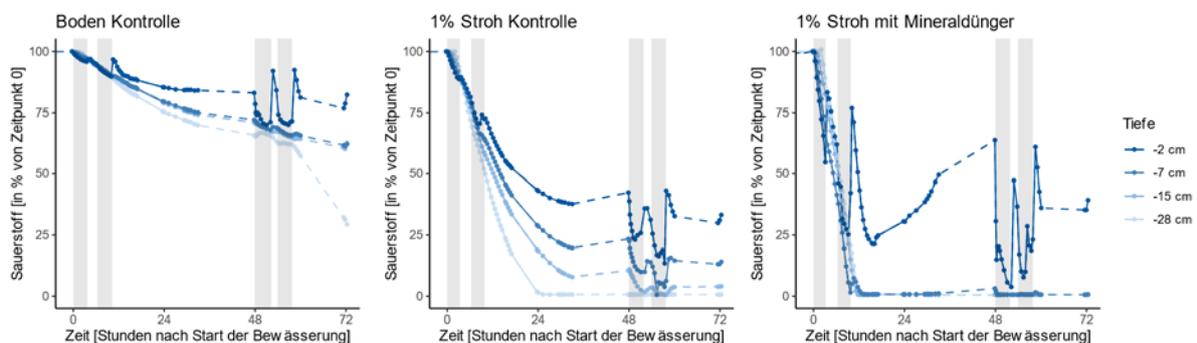


Abb. 20: Sauerstoff-Tiefenprofile während der Beregnung von Bodensäulen mit Boden, mit 1% Stroh angereichertem Boden und mineralisch gedüngtem, mit 1% Stroh angereichertem Boden.

Zum Zeitpunkt 0 waren alle Messpunkte im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft (19%-21% O₂ v/v, gesetzt auf 100%). Die Beregnungen erfolgten 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze sowie 24 Stunden nach Applikation der Düngemittel. Start der vier Beregnungen von je 50 mm war zu den Zeitpunkten 0, 6, 48, und 54 Stunden und die Dauer betrug je etwa 3 bis 4 Stunden (graue Zeitfenster). Messungen erfolgten in 2 cm, 7 cm, 15 cm und 28 cm Tiefe (n=1). Gestrichelte Linien kennzeichnen Zeiträume von mehr als 8 Stunden ohne Messung.

Bei identischem Aufbau wie im Experiment zuvor, wurden hier jedoch auch für den unbehandelten Boden verringerte Sauerstoffwerte gemessen, was folglich vermutlich auch für die Mischungen mit Biokohle, Gärresten und Kompost zuträfe, die hier nicht gemessen wurden. Sehr deutlich zu erkennen ist der Sauerstoffgradient, der sich im Tiefenprofil ausbildet, und wie zwischen den einzelnen Beregnungen wieder Sauerstoff von der Oberfläche her in die Bodensäule eindringt. In der Kombination aus Stroh und Düngemittelapplikation sinken die Sauerstoffwerte jedoch auch bereits nach der ersten Beregnung (50 mm) deutlich ab. Damit wird deutlich, dass ein hohes Angebot an schnell verfügbarem Kohlenstoff und Nährstoffen in Kombination mit Niederschlag zu schneller und starker Verringerung von Sauerstoff im Oberboden führen kann, was bei der Aufbringung von Düngemitteln jeglicher Art beachtet werden sollte.

Zusammenfassung

Die durch Stroh geförderten Mikroorganismen zehrten den Sauerstoff des Bodens auf, sodass bei Beregnung der Sauerstoffgehalt auf 0% abfiel.

Bei Zugabe von mineralischem Dünger war die Sauerstoffzehrung verstärkt.

Es bildete sich ein starkes Profil aus, bei dem die Sauerstoffkonzentrationen direkt unterhalb der Oberfläche stark schwankten.

3.6.3 Organische Fracht im Sickerwasser

Der annäherungsweise bestimmte Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) im Sickerwasser war durch alle organischen Zusätze mit Ausnahme der Biokohle erhöht in der Reihenfolge Gärreste < Kompost < Stroh. Damit spiegelte sich der Grad der Verarbeitung der Materialien, ähnlich wie bei der Verfügbarkeit des Kohlenstoffs, auch in der Abgabe von DOC an die Bodenlösung wider. Partikuläre Anteile beliefen sich stets auf weniger als 10% (Messung ohne Filtration der Proben auf 0,45 µm). Die Applikation der mineralischen Düngemittel hat die Menge an DOC im Sickerwasser nicht wesentlich verändert. Gelöster organischer Kohlenstoff spielt eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit der Mobilität von anorganischen und organischen Schadstoffen im Boden. Es sei erwähnt, dass die Umrechnung des SAK 254 in DOC für geringere Konzentrationsbereiche entwickelt wurde (Brandstetter et al. 1996). So basieren die hier gezeigten Daten auf der Annahme, dass die lineare Beziehung zwischen SAK 254 und DOC Konzentration auch für höhere Konzentrationsbereiche zutrifft.

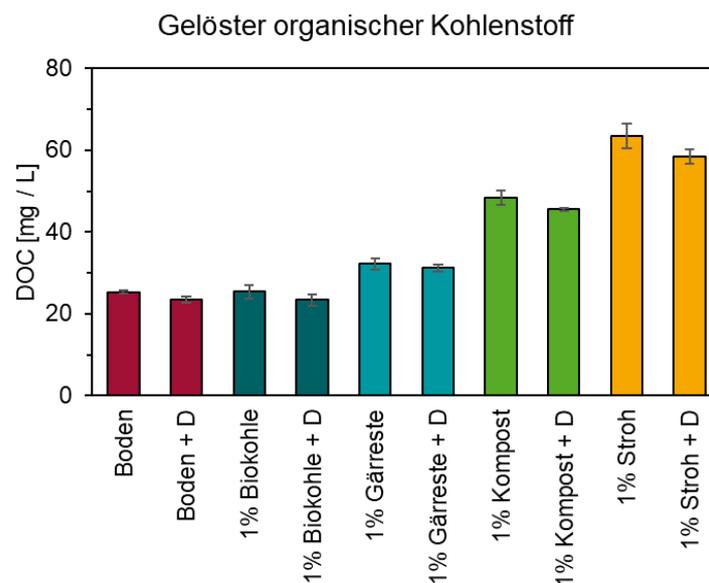


Abb. 21: Gelöster organischer Kohlenstoff im Sickerwasser der Bodensäulen nach der zweiten Beregnung. "+ D" kennzeichnet die Applikation von mineralischen Düngemitteln 24 Stunden vor Start der ersten Beregnung.

Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von n = 3.

Zusammenfassung

Je höher der Verarbeitungsgrad der organischen Zusätze, desto weniger gelöster organischer Kohlenstoff versickerte: Stroh > Kompost > Gärreste > Biokohle.

3.6.4 Metalle im Sickerwasser

Neun der 13 untersuchten Metalle wurden in allen Sickerwasserproben nachgewiesen (Abb. 22). Die Metalle Cr, Hg und U wurden nicht, Pb nur vereinzelt im Sickerwasser gefunden und sind daher nicht dargestellt. In den meisten Fällen waren die Konzentrationen der Metalle im Sickerwasser aus den mit organischen Zusätzen angereicherten Bodensäulen erhöht. Jedoch korrelierten die im Sickerwasser gemessenen Konzentrationen nicht mit den in den organischen Materialien gemessenen Gehalten der Metalle. Während im Kompost recht hohe und im Stroh nur sehr niedrige Mengen Metalle gemessen wurden (vgl. Tab. 6), waren die Konzentrationen im Sickerwasser von mit Kompost angereicherten Bodensäulen stets

deutlich niedriger als von mit Stroh angereicherten Bodensäulen. Außerdem wiesen Gärreste und Kompost ähnliche Gehalte an Zn und Cd auf, jedoch waren diese beiden Metalle im Sickerwasser von mit Gärrest angereichertem Boden stark erhöht und im Sickerwasser von mit Kompost angereichertem Boden stark verringert gegenüber dem unbehandelten Boden. Die Zugabe der organischen Zusätze war also oft nicht die Quelle für erhöhte Konzentrationen im Sickerwasser. Stattdessen müssen bereits im Boden vorhandene Metalle mobilisiert worden sein.

Besonders auffällig waren die erhöhten Konzentrationen der Sesquioxid-bildenden Elemente Al, Mn, und Fe im Sickerwasser von mit Stroh angereichertem Boden. Unter reduzierenden Bedingungen, wenn etwa durch Sauerstoffmangel das Redoxpotential des Bodens sinkt, werden Mn(IV, III) und anschließend Fe(III) reduziert zu Mn(II) und Fe(II), was zur Auflösung von Mn- und Fe-oxiden führt. Damit werden in deren Gitter eingelagerte andere Metalle ebenfalls freigesetzt (Schachtschabel et al. 1998). Zusätzlich spielt der vor allem von Stroh freigesetzte gelöste organische Kohlenstoff eine Rolle in der Komplexbildung von Metallen. Organo-Metallkomplexe können die Mobilität des Metalls im Boden sowohl erhöhen als auch erniedrigen. Im Fall von Co und As korrelieren deren Konzentrationen im Sickerwasser jedoch deutlich mit den Konzentrationen von DOC im Sickerwasser (vgl. Abb. 21), was auf diesen Zusammenhang hindeutet.

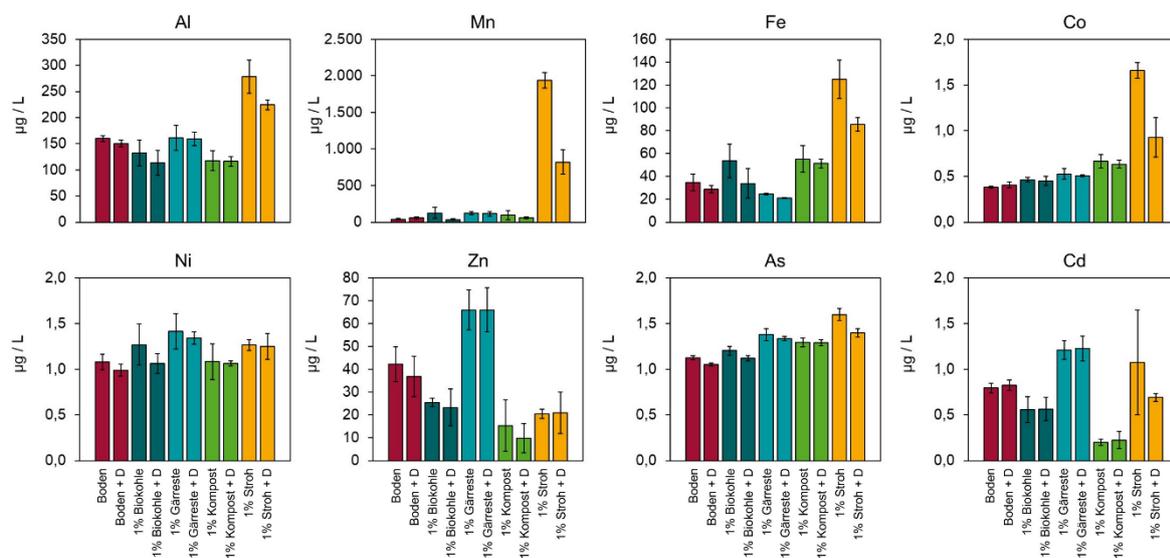


Abb. 22: Konzentrationen verschiedener Metalle im Sickerwasser der Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, ohne oder nach Applikation von mineralischen Düngemitteln (+ D).

Die Berechnungen erfolgten 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze sowie 24 Stunden nach Applikation der Düngemittel. Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von n=3. Von den vier Sickerwasserproben nach vier Berechnungen mit je 50 mm wurde eine Mischprobe untersucht.

Phosphate sind in der Lage, Metalle im Boden zu binden. Folglich waren die Konzentrationen der Metalle in einigen Fällen im Sickerwasser von mit Dünger behandelten Säulen geringer als in der ungedüngten Variante. Diese Wirkung wurde vermutlich jedoch abgeschwächt durch die gleichzeitig verstärkte Sauerstoffzehrung im Boden durch die Zugabe der mineralischen Dünger. Die Messungen von Phosphat im Sickerwasser zeigen aber, dass dessen Gehalt durch die Gärreste stärker erhöht war als durch die Düngung (vgl. Abb. 17). Daher wäre eine Verringerung der Metallkonzentrationen im Sickerwasser durch das in den Gärresten enthaltene Phosphat zu erwarten gewesen. Die Gärreste verringerten jedoch außer für Fe für keines der gemessenen Metalle die Konzentrationen im Sickerwasser.

Der pH-Wert ist ein sehr entscheidender Parameter für die Mobilität von Metallen im Boden. Messungen des Sickerwassers in einem Vorversuch zeigten jedoch, dass die Zugabe der organischen Zusätze den pH-Wert nicht wesentlich veränderte. So lagen die pH-Werte aller Sickerwasser von Boden, 1% Biokohle und 1% Gärreste bei $7,1 \pm 0,1$, während die Werte für 1% Kompost und 1% Stroh mit $7,4 \pm 0,2$ nur leicht erhöht waren. Es ist daher nicht anzunehmen, dass unterschiedliche pH-Werte hier einen starken Einfluss auf die Mobilität der Metalle hatten.

Die Analyse der Metalle umfasste folglich nicht nur die einschlägigen toxischen Schwermetalle, wie Cr, As, Cd, Hg und Pb. Auch die Sesquioxid-bildenden, im Boden häufigen Elemente Al, Mn, und Fe, und weitere als Mikronährstoffe für Pflanzen wichtige Metalle wie Co, Ni, Zn, wurden untersucht. Während für letztere eine erhöhte Verfügbarkeit zur Versorgung der Pflanzen wünschenswert sein kann, ist die Mobilität von toxischen Schwermetallen grundsätzlich negativ zu bewerten, da Bodenorganismen geschädigt werden können. Allerdings ist die Versickerung und damit Mobilität eines Metalls nicht mit dessen Bioverfügbarkeit oder der Exposition von Organismen gleichzusetzen, da komplexierte Metalle mobil sein können, ohne dabei bioverfügbar zu sein. Eine ökonomische oder ökotoxikologische Bewertung der gezeigten Daten bedürfte daher weiterer Untersuchungen. Deutlich wurde jedoch der starke Einfluss, den die reduzierenden Bedingungen, verursacht durch die Kombination aus Strohabbau und Beregnung, für verschiedene Metalle im Boden haben.

Zusammenfassung

Die durch das Stroh verursachten niedrigen Sauerstoffgehalte des Bodens während der Beregnung führten zur starken Mobilisierung von im Boden enthaltenen Metallen.

Das im Minereraldünger enthaltene Phosphat verringerte in einigen Fällen die Versickerung von Metallen.

3.7 Versickerung von Pestiziden in Bodensäulen

Alle organischen Zusätze reduzierten die Versickerung des Fungizids Metalaxyl-M in den untersuchten Bodensäulen (Abb. 23). Im unbehandelten Boden versickerten insgesamt 62% der 24 Stunden vor Start der Beregnung applizierten Substanzmenge. Am effektivsten war die Zugabe der Biokohle, die diesen prozentualen Anteil auf 18% reduzierte. Dies ist wahrscheinlich auf eine Sorption des Metalaxyl-M an die Biokohle zurückzuführen, welche die Substanz immobilisierte.

Folglich waren auch die Mengen des Metalaxyl-M Metabolits im Sickerwasser von mit Biokohle angereichertem Boden reduziert, da die Sorption der Substanz zusätzlich ihre mikrobielle Umwandlung zum Metaboliten verhinderte. Im Gegensatz dazu wurde mehr Metalaxylsäure im Sickerwasser von mit Stroh angereichertem Boden gemessen, da hier die erhöhte mikrobielle Aktivität vermutlich die Umwandlung zum Metaboliten hin beschleunigte. Da jedoch auch im mit Kompost angereichertem Boden offenbar mehr Metabolit mobil war, könnte die erhöhten Gehalte gelösten organischen Kohlenstoffs auch hier die Versickerung des Metaboliten befördert haben. DOC kann, ähnlich wie ein Tensid, die Löslichkeit von organischen Stoffen in wässriger Phase erhöhen (Li et al. 2005; Wan et al. 2015). Insgesamt waren die Mengen an Metabolit im Sickerwasser jedoch sehr viel geringer als die Mengen der Ausgangssubstanz, da bereits 24 Stunden nach der Applikation die Beregnung startete und damit nicht ausreichend Zeit für einen substantiellen Stoffumsatz gegeben war.

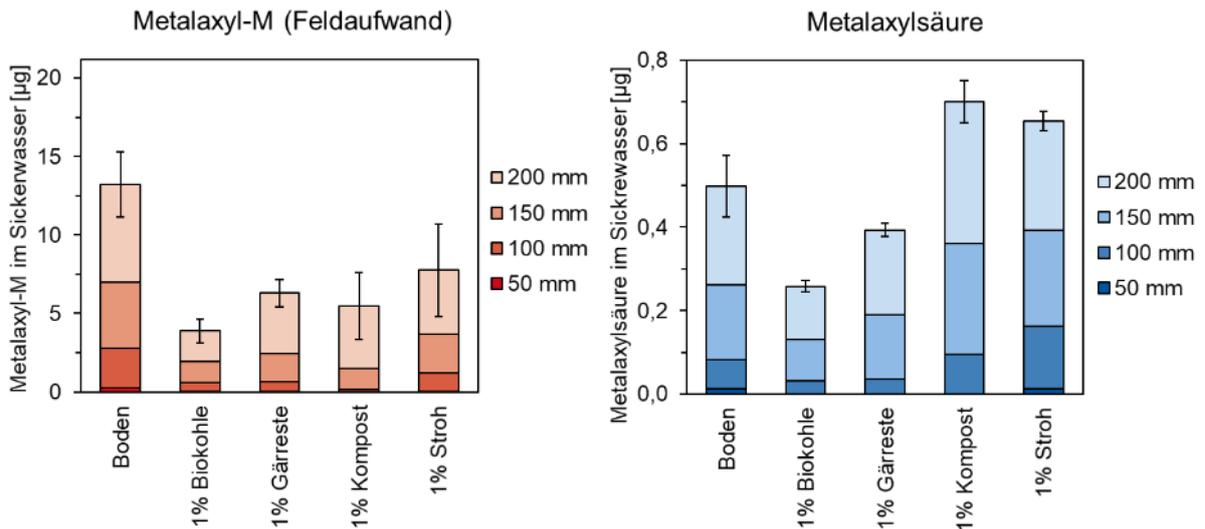


Abb. 23: Metalaxyl-M und dessen primärer Metabolit Metalaxylsäure im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz.

Die Berechnungen erfolgten 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze sowie 24 Stunden nach Applikation von Metalaxyl-M in Feldaufwandmenge. Gezeigt sind Mittelwerte von n=3, gestapelt für jede der vier Berechnungen von jeweils 50 mm. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Summen innerhalb der Replikate (n=3) kumulativ nach 200 mm Beregnung. Die Höhe der y-Achse für Metalaxyl-M von 21,2 µg entspricht der pro Säule applizierten Substanzmenge.

Die Mengen Metalaxyl-M und Metalaxylsäure, die in Sickerwasser von den mit zehnfachem Feldaufwand applizierten Bodensäulen gemessen wurden (Abb. 24), waren im Muster sehr ähnlich zu den Ergebnissen mit einfachem Feldaufwand. Auch noch bei zehnfachem Feldaufwand konnte die Biokohle die Versickerung stark reduzieren. Insgesamt ist ein höherer Anteil der applizierten Menge versickert und anteilig wurde weniger Metabolit gebildet, da die höhere Applikation die Retentions- und Abbaukapazität des Bodens offenbar überstieg.

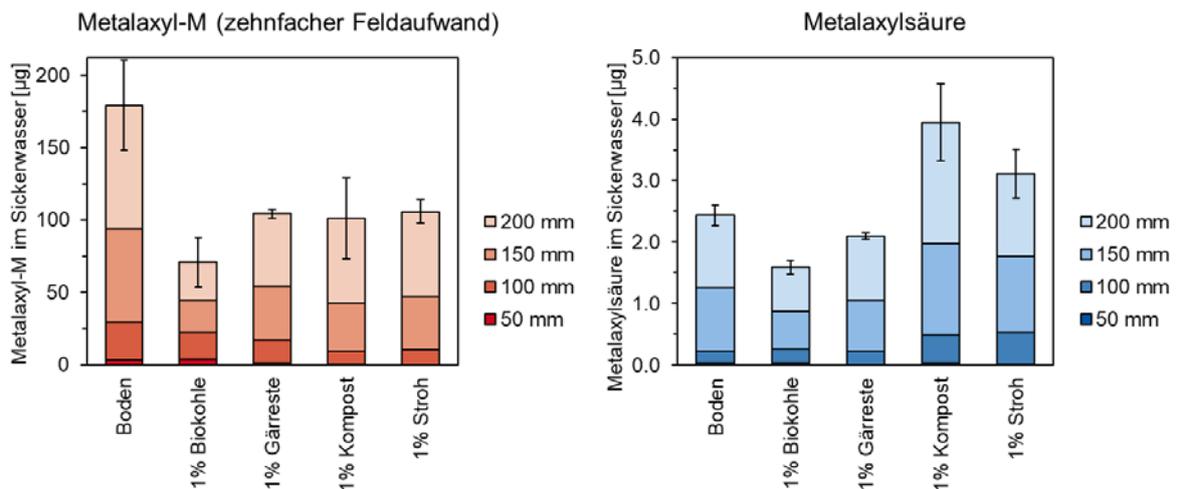


Abb. 24: Metalaxyl-M und dessen primärer Metabolit Metalaxylsäure im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz.

Die Berechnungen erfolgten 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze sowie 24 Stunden nach Applikation von Metalaxyl-M in zehnfacher Feldaufwandmenge. Gezeigt sind Mittelwerte von n=3, gestapelt für jede der vier Berechnungen von jeweils 50 mm. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Summen der Replikate (n=3) kumulativ nach 200 mm Beregnung. Die Höhe der y-Achse für Metalaxyl-M von 212 µg entspricht der pro Säule applizierten Substanzmenge.

Auch bezüglich des Herbizids MCPA konnte Biokohle die Versickerung effektiv um 41% gegenüber dem unbehandelten Boden reduzieren (Abb. 25). Hingegen war auch hier die Versickerung verstärkt in Böden, die mit Kompost oder Stroh angereichert worden waren. Der Effekt wird auch hier auf chemisch-physikalische Einflüsse, wie erhöhte Löslichkeit durch DOC zurückzuführen sein. Der Zeitraum von 24 Stunden zwischen Applikation und Beregnung reichte offenbar nicht aus, um MCPA substanziell in seinen nicht-wasserlöslichen primären Metaboliten 4-Chlor-2-methylphenol mikrobiell umzuwandeln. Wir vermuten, dass dieser Prozess bei längerer Wartezeit zwischen Applikation und Beregnung, die Mengen von MCPA im Sickerwasser von mit Stroh angereichertem Boden reduziert.

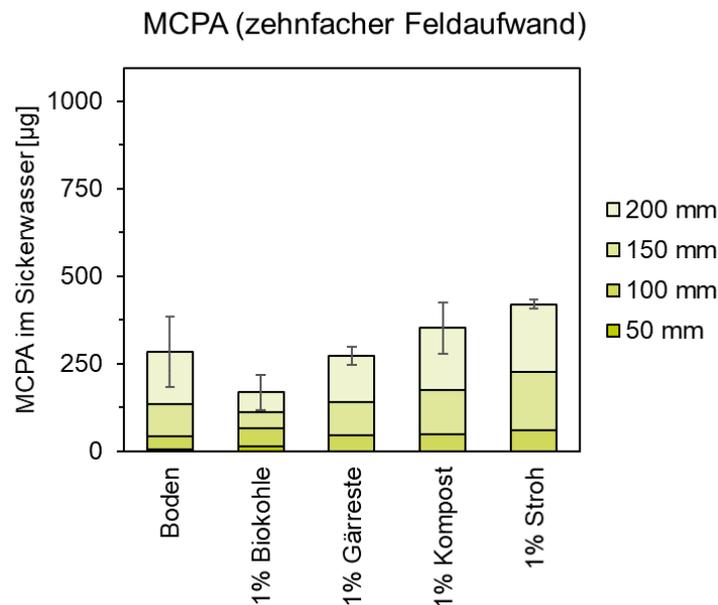


Abb. 25: MCPA im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz.

Die Berechnungen erfolgten 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze sowie 24 Stunden nach Applikation von MCPA in zehnfacher Feldaufwandmenge. Gezeigt sind Mittelwerte von $n=3$, gestapelt für jede der vier Berechnungen von jeweils 50 mm. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Summen innerhalb der Replikate ($n=3$) kumulativ nach 200 mm Beregnung. Die Höhe der y-Achse von 1094 µg entspricht der pro Säule applizierten Substanzmenge.

Die Sensitivität der entwickelten analytischen Methode für die LC-MS/MS war nicht ausreichend, um MCPA im Sickerwasser der mit Feldaufwandmenge applizierten Bodensäulen zu quantifizieren. Daher wurden hier nur die Ergebnisse aus den Bodensäulen mit zehnfachem Feldaufwand diskutiert und gezeigt.

Zusammenfassend wurde deutlich, dass die Biokohle, trotz ihrer Weiterverarbeitung nach der Pyrolyse und "Beladung" mit Nährstoffen, offenbar noch genug Sorptionskapazität verfügbar hatte, um organische Schadstoffe zu binden und effektiv vor der Verlagerung ins Grundwasser zu bewahren. Die anderen getesteten organischen Zusätze verstärkten oder verringerten die Versickerung der Pestizide und ihrer Metaboliten. Unter den getesteten Bedingungen war die Biokohle also hinsichtlich der Retention von organischen Schadstoffen der einzig zuverlässig wirkende organische Zusatz. Da der Prozess der Sorption jedoch stark von den Eigenschaften von Adsorbens und potenziellem Adsorbat abhängt, kann hieraus nicht auf andere Biokohlen, andere Pestizidwirkstoffe oder andere Böden geschlossen werden.

Fraglich bleibt dabei, ob es positiv zu bewerten ist, wenn Biokohlenpartikel organische Schadstoffe im Boden anreichern und somit deren Persistenz und lokale Konzentration stark

erhöht wird. Grundsätzlich ist ein Abbau von Schadstoffen der Immobilisierung vorzuziehen, jedoch schützt auch eine Immobilisierung vor Exposition und Verlagerung. Im Vergleich zum Abbau geschieht eine Immobilisierung, etwa durch Sorption, oft schneller und kann damit ein erster Schritt sein, die Belastung des Bodenporenwassers zu verringern. Nachfolgend könnte eine spätere Desorption den Abbau der Schadstoffe verzögert ermöglichen. Im besten Fall jedoch wird der Eintrag der Schadstoffe in das System im Vorfeld verringert.

Zusammenfassung

Biokohle konnte als einziger der getesteten Zusätze die Versickerung der Pestizide und ihrer Transformationsprodukte deutlich reduzieren.

Durch Kompost und Stroh war die Versickerung der Pestizide und ihrer Transformationsprodukte mal erhöht, mal verringert.

3.8 Pestizidabbau

Die Zugabe der organischen Zusätze veränderte das Verhalten und den Abbau der untersuchten Pestizidwirkstoffe deutlich und auf unterschiedliche Art und Weise (Abb. 26).

MCPA

Die mit wässriger Lösung aus dem Boden extrahierbaren Anteile der als ^{14}C -MCPA applizierten Radioaktivität stellen den Anteil dar, der im Bodenporenwasser gelöst ist, oder bei starken Regenfällen schnell in dieses freigesetzt werden kann. Damit erfasst die wässrige Extraktion eine besonders kritische Fraktion, da die darin enthaltenen Stoffe mobil sind und in das Grundwasser oder angrenzende Habitate ausgeschwemmt werden könnten, und Bodenorganismen über das Porenwasser diesen Schadstoffen exponiert sind. Im Vergleich zum Boden, konnten die Mengen an MCPA in der wässrigen Extraktion 7 Tage nach der Applikation durch Biokohle und Stroh um die Hälfte und mehr verringert werden. Dies war jedoch auf zwei unterschiedliche Prozesse zurückzuführen: Während die Adsorption von MCPA an die Biokohle eine Auswaschung verhinderte, führte die erhöhte mikrobielle Aktivität durch das Stroh zu einem verstärkten Abbau des MCPA. Da die Metaboliten des MCPA nicht wasserlöslich sind, bestand die wässrig extrahierte Fraktion fast ausschließlich aus der Ausgangssubstanz, was chromatographisch (Radio-Dünnschichtchromatographie) bestätigt wurde. Der Kompost jedoch erhöhte den wässrig extrahierbaren Anteil, vermutlich aufgrund von DOC (vgl. Abb. 21), welcher die Wasserlöslichkeit von MCPA und dessen Metaboliten erhöhte.

Durch die erschöpfenden Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln wurden die Anteile der applizierten Radioaktivität aus dem Boden gelöst, die an Bodenbestandteile adsorbiert waren. Hier wurden große Mengen von den Biokohlenpartikeln extrahiert. Auch von dem mit Gärresten angereichertem Boden waren die organisch-extrahierbaren Anteile erhöht, was jedoch ebenfalls auf die in dem Gärresteprodukt enthaltene Biokohle zurückzuführen war (Kapitel 2.1).

Nicht extrahierbare Rückstände setzen sich aus unterschiedlichen Typen zusammen, die hier nicht weiter unterschieden wurden: sequestrierte (physikalisch eingeschlossene), kovalent gebundene, sowie biogene Rückstände (Kästner et al. 2018; Schäffer et al. 2018). Es ist bekannt, dass durch den mikrobiellen Abbau in großem Umfang biogene Rückstände von Phenoxyessigsäure-Pestiziden, wie MCPA, im Boden gebildet werden (European Commission 2008; Nowak et al. 2011). Diese entstehen, wenn die in dem radioaktiv markierten Molekül befindlichen Kohlenstoffisotope von Mikroorganismen in neue Biomoleküle eingebaut werden (Zucker, Zellbestandteile, etc.). Nachdem die Mikroorganismen sterben, können

diese Isotope in die organische Bodensubstanz eingehen, welche gegenüber weiterem Abbau sehr resistent ist. Durch die erhöhte mikrobielle Aktivität, sind nach 7 Tagen in den mit Stroh angereichertem Boden bereits größere Mengen nicht extrahierbare Rückstände, und davon wohl vor allem biogene Rückstände, entstanden.

Die Mineralisierung, der vollständige Abbau der organischen Ausgangssubstanz in mineralische Komponenten, wurde über die Entwicklung von $^{14}\text{C-CO}_2$ erfasst. Durch die bereits erwähnte Sorption des $^{14}\text{C-MCPA}$ an Biokohle und die Biokohlenanteile in den Gärresten, war die Verfügbarkeit des $^{14}\text{C-MCPA}$ und damit auch sein mikrobieller Abbau reduziert, was sich in der verringerten Mineralisierung zeigte. Durch die Bindung an DOC aus dem Kompost, war $^{14}\text{C-MCPA}$ zwar stärker auswaschbar, jedoch offenbar nicht stärker verfügbar zur Mineralisierung. Die durch das Stroh insgesamt erhöhte mikrobielle Aktivität führte in diesen Ansätzen nach 7 Tagen auch zu einer deutlich erhöhten Mineralisierung.

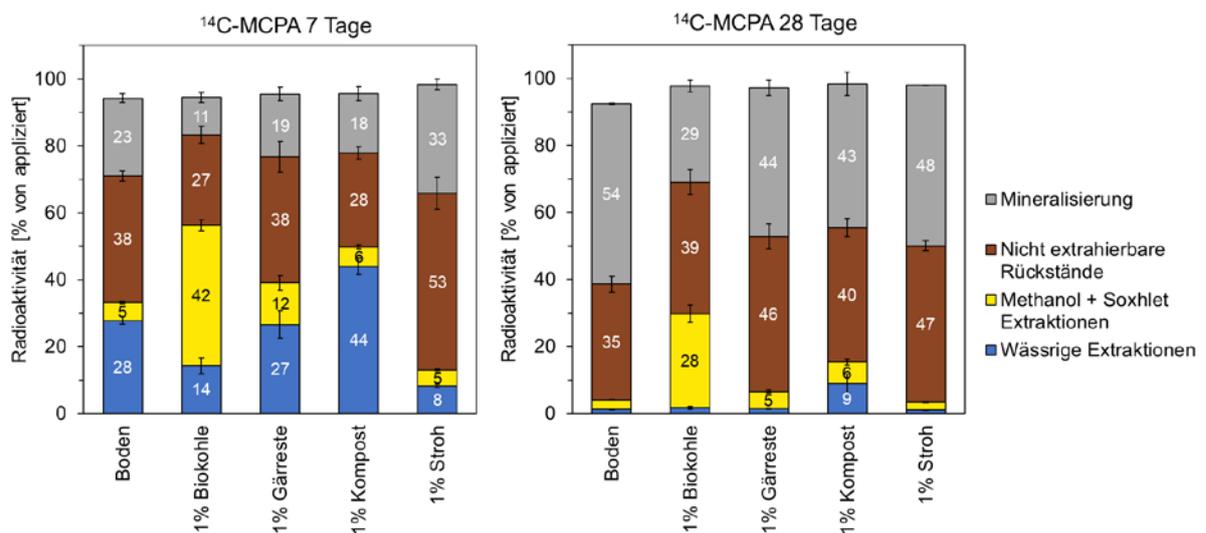


Abb. 26: Verteilung der als $^{14}\text{C-MCPA}$ applizierten Radioaktivität in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz 7 Tage und 28 Tage nach der Applikation.

Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von $n=4$. Werte der einzelnen Fraktionen sind als Zahlen innerhalb der Balken dargestellt, wenn sie mindestens 5% betragen.

Da die CO_2 -Fällen für die 28 Tage inkubierten Ansätze regelmäßig ausgewechselt wurden, konnte hier auch ein zeitlicher Verlauf abgebildet werden (Abb. 27).

Es ist deutlich zu sehen, wie die Sorption des $^{14}\text{C-MCPA}$ an die Biokohle und, in geringerem Ausmaß, die Biokohlenanteile im Gärrest die Mineralisierung der Substanz reduzieren. Der Kompost hingegen scheint durch die Bindung an DOC die Mineralisierung nur zeitlich zu verzögern. Denn während sich alle anderen Systeme nach drei Wochen einem Plateau annähern, stiegen die mineralisierten Anteile in dem mit Kompost angereichertem Boden weiterhin an. Dies lässt vermuten, dass die Bindung an DOC weniger stark oder schneller reversibel war als die Adsorption an die Biokohle. Interessanterweise blieb die kurzfristig erhöhte Mineralisierung im mit Stroh behandeltem Boden längerfristig doch hinter dem unbehandeltem Boden zurück. Dies ist auf die verstärkte Bildung mikrobieller Biomasse aufgrund der Zersetzung des Strohs zurückzuführen. Damit wurde mehr ^{14}C in lebendiger oder toter organischer Bodensubstanz gebunden (biogene nicht extrahierbare Rückstände), sodass der vollständige Abbau zu $^{14}\text{C-CO}_2$ nach 28 Tagen geringer war.

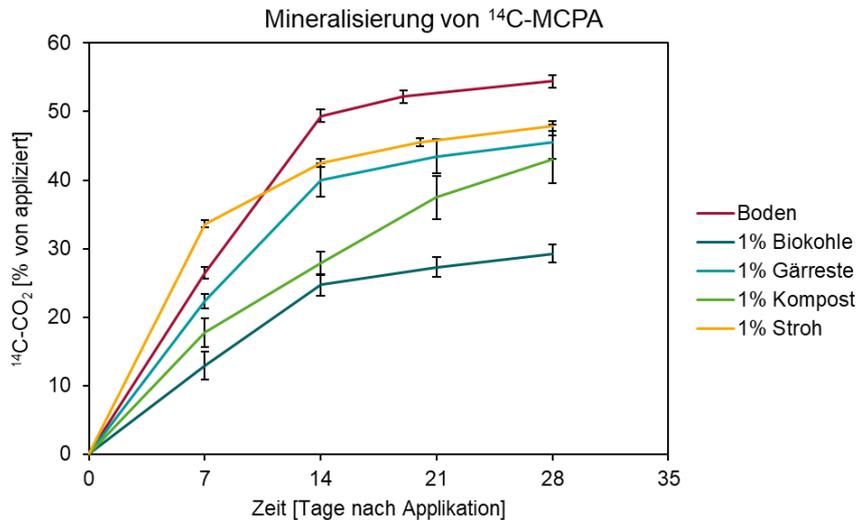


Abb. 27: Mineralisierung von ¹⁴C-MCPA in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz über 28 Tage.

Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von n=4.

Die Unterschiede zur Verteilung des ¹⁴C-MCPA im Boden durch die organischen Zusätze waren 28 Tage nach der Applikation insgesamt weniger stark ausgeprägt als nach 7 Tagen (Abb. 26). Weiterhin waren erhöhte Mengen mit organischen Lösungsmitteln von der Biokohle zu extrahieren, jedoch weniger als nach 7 Tagen (28% anstatt 42% d. appl. ¹⁴C). Dies zeigt, dass mit der Zeit zunächst adsorbierte Anteile wieder desorbiert waren und somit dem Abbau zur Verfügung standen. Der Abbau (Mineralisierung) des ¹⁴C-MCPA war jedoch weiterhin um fast die Hälfte reduziert im Vergleich zum unbehandelten Boden. Auch die erhöhte Wasserlöslichkeit durch die Interaktion mit DOC aus dem Kompost war nach 28 Tagen noch deutlich zu erkennen, was ebenfalls die Mineralisierung reduzierte.

Zusammenfassend beschleunigte Stroh durch die Förderung der mikrobiellen Aktivität den Abbau von ¹⁴C-MCPA im Boden, während die mehrere Wochen anhaltende Sorption des ¹⁴C-MCPA an die Biokohle und die Biokohlenanteile der Gärreste den Abbau reduzierten. Kompost erhöhte die Wasserlöslichkeit und des ¹⁴C-MCPA im Boden über Wochen hinweg, ohne dabei den Abbau zu fördern.

Trotz der hohen wässrigen Extrahierbarkeit in den Experimenten zum Pestizidabbau, war die Versickerung des MCPA in den Experimenten mit Bodensäulen durch Kompost weniger stark erhöht. Dies war auf das unterschiedliche Verfahren zur Auswaschung zurückzuführen. Wiederholende Schüttelextraktionen haben eine höhere Extraktionskraft als eine Beregnung von auf die Bodenoberfläche applizierten Substanzen, die bei der Versickerung durch eine Säule unbelasteten Bodens hindurch eine deutliche Retention erfahren.

Zusammenfassung

Biokohle verringerte die Pestizidbelastung des Porenwassers deutlich über mehrere Wochen.

Stroh erreichte diesen Effekt durch Beschleunigung des mikrobiellen Abbaus.

Kompost erhöhte durch gelösten organischen Kohlenstoff die Löslichkeit des MCPA im Boden.

Metalaxyl-M

Auch Metalaxyl-M, ein Fungizid, wurde nach gleichem Schema untersucht und zeigte deutlich weniger Veränderung bezüglich seiner Verteilung und Abbau im Boden mit organischen Zusätzen (Abb. 28) als MCPA (Abb. 26).

Etwa drei Viertel der applizierten Radioaktivität waren nach 7 Tagen wässrig extrahierbar, mit Ausnahme des mit Biokohle angereicherten Bodens, wo dieser Wert halbiert war. Im Gegensatz zum MCPA, ist beim Metalaxyl-M der primäre Metabolit, Metalaxylsäure, besonders gut wasserlöslich. Chromatographische Untersuchungen des wässrigen Extrakts nach 28 Tagen zeigten, dass die enthaltene Radioaktivität in allen Behandlungen zu etwa gleichen Teilen der Ausgangssubstanz und dem primären Metaboliten zuzuordnen war.

Insgesamt zeigten sich im Vergleich der Zeitpunkte nach 7 und nach 28 Tagen nur wenige Unterschiede. In allen Behandlungen waren gleichermaßen die Anteile der wässrigen Extraktion reduziert, während Anteile in organischen Extrakten, nicht-extrahierbaren Rückstände (NER) und Mineralisierung zunahmen. Um die 60% der applizierten Radioaktivität waren nach 7 und 28 Tagen an die Biokohle adsorbiert, jedoch hatten auch der unbehandelte Boden und die anderen organischen Zusätze maßgebliche Anteile zwischen 21% und 33% adsorbiert. Eine leicht erhöhte Adsorption mit 33% organisch extrahierbaren Anteilen (gegenüber 25% in dem unbehandelten Boden) zeigte sich dabei auch in den Ansätzen mit dem Gärrestprodukt, was auf die geringen Anteile an Biokohle in dem Gemisch zurückzuführen war. Die besonders geringe Bildung von NER und Mineralisierung ist maßgeblich auf den langsameren mikrobiellen Abbau des Metalaxyl-M im Vergleich zum MCPA zurückzuführen. Dabei ist zu beachten, dass der erste Abbauschritt, der für die Halbwertszeit relevant ist, bei Metalaxyl-M ähnlich schnell abläuft. Jedoch sind die Metabolite des Metalaxyl-M stabiler, sodass innerhalb des untersuchten Zeitraums nur weniger als 1% des als ^{14}C -Metalaxyl-M applizierten ^{14}C mineralisiert wurde.

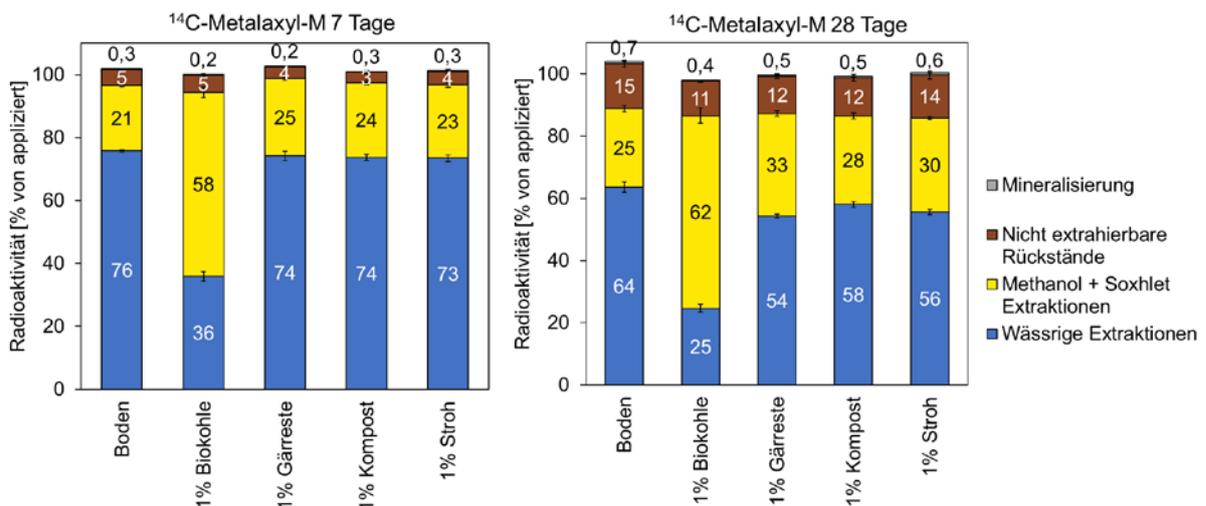


Abb. 28: Verteilung der als ^{14}C -Metalaxyl-M applizierten Radioaktivität in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz 7 Tage und 28 Tage nach der Applikation.

Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von $n=4$. Werte der einzelnen Fraktionen sind als Zahlen innerhalb der Balken, im Fall der Mineralisierung oberhalb der Säulen, dargestellt.

Hier wurde deutlich, dass trotz der auch hier durch Stroh deutlich erhöhten mikrobiellen Aktivität, der Abbau des Fungizids nicht wesentlich schneller erfolgte oder zu mehr mineralisierten Anteilen geführt hat. Während die Biokohle mit ihren physikalisch-chemisch Effekt der Sorption einen deutlichen Einfluss hatte, war der biologische Effekt der mikrobiellen Aktivität

für das Metalaxyl-M kaum von Bedeutung. Dieser Fall betont, dass eine erhöhte mikrobielle Aktivität nicht automatisch für alle Substanzen, die biologisch abbaubar sind, eine verstärkte Mineralisierung bedeuten, da nicht alle Transformationsschritte von der Ausgangssubstanz zum CO₂ gleichmäßig gefördert werden.

Zusammenfassung

Einzig die Biokohle konnte die Pestizidbelastung des Bodenporenwassers mit Metalaxyl-M deutlich reduzieren.

Die anderen getesteten organischen Zusätze hatten keinen nennenswerten Effekt.

3.8.1 Detailuntersuchungen zur Wirkung von Biokohle und Stroh auf MCPA

Da Biokohle und Stroh erwünschte Effekte bezüglich der Verringerung der wässrig extrahierbaren Anteile des ¹⁴C-MCPA (Abb. 26) zeigten, wurden Experimente zur Adsorption und zum Abbau in der Zeit kurz nach der Applikation (1 Tag und 7 Tage), sowie bei geringerer Aufwandmenge der organischen Zusätze (0,2% und 1%) durchgeführt.

Im Sorptionsexperiment wurden etwa 50% des ¹⁴C-MCPA innerhalb von 24 Stunden aus der Wasserphase an den Boden sorbiert, während der Blank (keine feste Phase) anzeigte, dass etwa 5% der Sorption durch das Gefäß verursacht wurden (Abb. 29). Bei Zugabe von 1% Biokohle, waren zu diesem Zeitpunkt 90% des ¹⁴C-MCPA aus der Wasserphase entfernt, was zeigte, dass die Sorption an die Biokohle schnell und größtenteils bereits innerhalb von wenigen Stunden ablief.

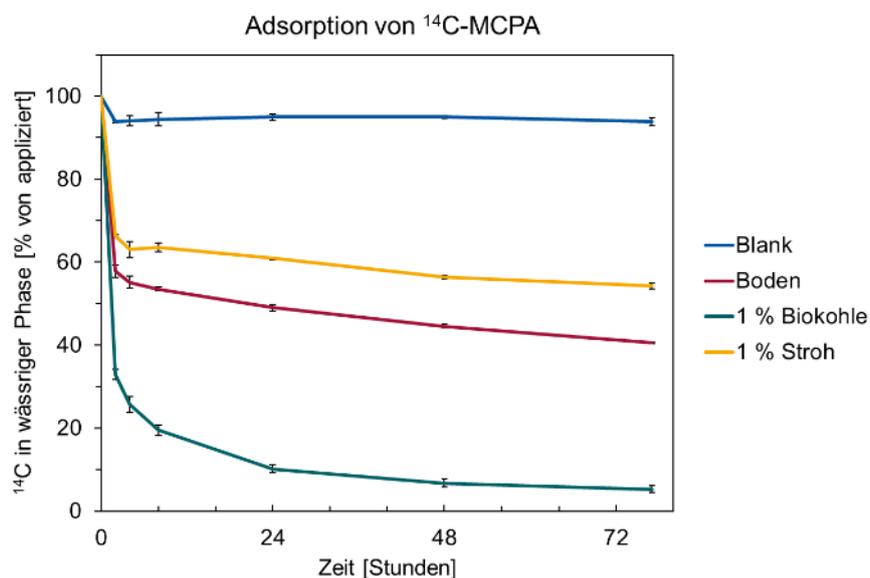


Abb. 29: Radioaktivität in wässriger Phase während der Sorptionsexperimente gemäß OECD Guideline 106 mit ¹⁴C-MCPA in Boden:Wasser-Systemen.

Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von n=3.

Die Zugabe von 1% Stroh reduzierte die Sorption sogar auf etwa 40% 24 Stunden nach Applikation. Die hohen DOC-Werte des Strohs, die im Sickerwasser der Bodensäulen gemessenen wurden (Abb. 21), könnten die Wasserlöslichkeit erhöht haben, ähnlich wie es bereits für den Kompost diskutiert wurde. Dies führte, im Gegensatz zum Kompost, allerdings nicht zu einer erhöhten wässrigen Extrahierbarkeit in den Experimenten zum Abbau (Abb. 26 sowie Abb. 31). Um diesen Sachverhalt aufzuschlüsseln, wären weitere Studien nötig,

welche den von Stroh und Kompost freigesetzten DOC und dessen Interaktion mit MCPA genauer untersuchen.

Die ermittelten Verteilungskoeffizienten, K_D -Werte [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$] von 1,00 für Boden, 0,67 für 1% Stroh und 9,02 für 1% Biokohle, bestätigten, dass die Sorption mit Stroh reduziert und mit Biokohle deutlich erhöht worden war. Die Freundlich-Adsorptionsisothermen sind in Abb. 30 dargestellt, deren Parameter sind der Tab. 7 zu entnehmen. Die K_F -Werte kann man als Adsorptionskapazität verstehen. Lediglich 1% des Bodens mit Biokohle zu ersetzen hat die Adsorptionskapazität der festen Phase also etwa um den Faktor 7 erhöht.

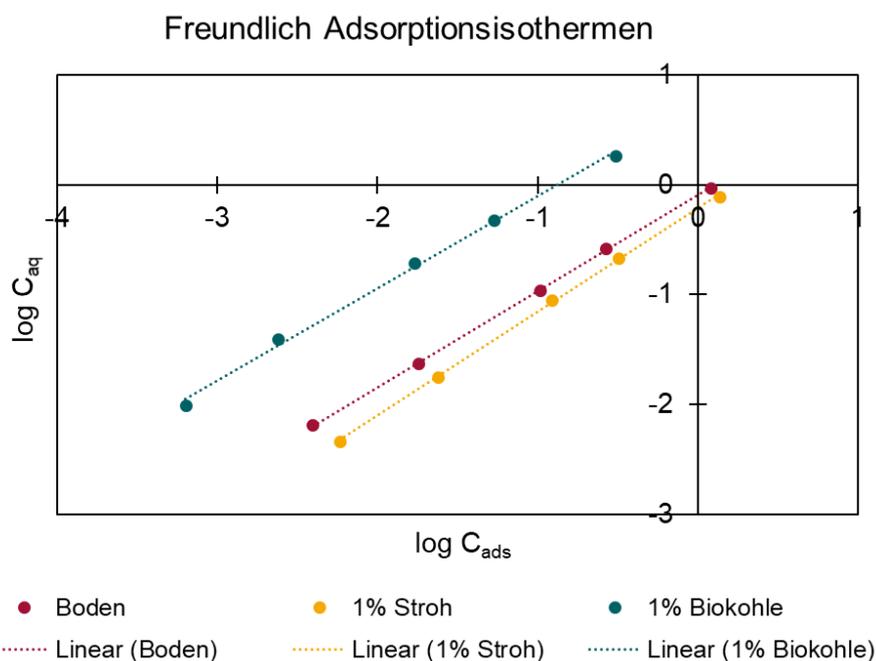


Abb. 30: Freundlich Adsorptionsisothermen für ^{14}C -MCPA an Boden und Bodengemische mit 1% Stroh oder Biokohle im Konzentrationsbereich von 0,52 bis 106,48 μg ^{14}C -MCPA pro 50 g feste Phase.

Die zweithöchste Konzentrationsstufe (26,58 μg ^{14}C -MCPA) entspricht dem Feldaufwand von 400 g MCPA/ha. C_{aq} = Konzentration von MCPA in der wässrigen Phase. C_{ads} = Konzentration von MCPA in der festen Phase (adsorbiert).

Tab. 7: Kennzahlen der Freundlich Adsorptionsisothermen für ^{14}C -MCPA an Boden und Bodengemische mit 1% Stroh oder Biokohle im Konzentrationsbereich von 0,52 bis 106,48 μg ^{14}C -MCPA pro 50 g feste Phase.

Feste Phase	1/n	log K_F	R^2	K_F	n
Boden	0,8785	-0,0903	0,9998	0,81	1,14
1% Biokohle	0,8385	0,7354	0,9967	5,44	1,19
1% Stroh	0,9438	-0,2142	0,9996	0,61	1,06

Anhand der Verteilung der als ^{14}C -MCPA applizierten Radioaktivität in den Testsystemen zum Abbau (Abb. 31) wurde deutlich, dass die Zugabe von Biokohle über die Sorption wesentlich schneller wirkt und bereits 1 Tag nach Applikation die wässrig extrahierbaren Anteile verringert. Die Verwendung von nur 0,2% Biokohle zeigte einen schwächeren Effekt. Die Zugabe von Stroh hingegen hatte nach 1 Tag noch keinen messbaren Effekt. Nach 7 Tagen hingegen hatte das Stroh, wie bereits zuvor berichtet, auch in diesen Experimenten den Abbau des ^{14}C -MCPA beschleunigt. Interessanterweise waren 0,2% Stroh dabei fast genauso effektiv wie 1%. Dies legt nahe, dass bereits 0,2% Stroh für die Förderung der Bodenmikro-

organismen des Bodens ausreichend waren. Die verringerte Aufwandmenge der Biokohle hingegen zeigte deutlich schwächere Effekte als die verwendeten 1%. Zwar wurden organisch-extrahierbare Anteile erhöht, jedoch waren die wässrig extrahierbaren und mineralisierten Anteile kaum verringert. So wurde deutlich, dass eine geringere Aufwandmenge von Stroh genügen würde, um eine deutliche Reduktion der Mobilität von MCPA im Boden zu erreichen, von der getesteten Biokohle genügten 0,2% jedoch nicht.

Dies ist für die Anwendung in der Landwirtschaft eine wichtige Erkenntnis, denn 0,2% entsprechen umgerechnet in etwa 8 Tonnen Frischmasse pro Hektar und liegen damit im Bereich der jährlichen üblichen Aufwandmenge für Stroh (Kapitel 2.2). In Bezug auf Biokohle wären 0,2% auszubringen attraktiver als 1% aufgrund der relativ hohen Kosten von Biokohle im Vergleich zu Gärresten, Kompost und Stroh.

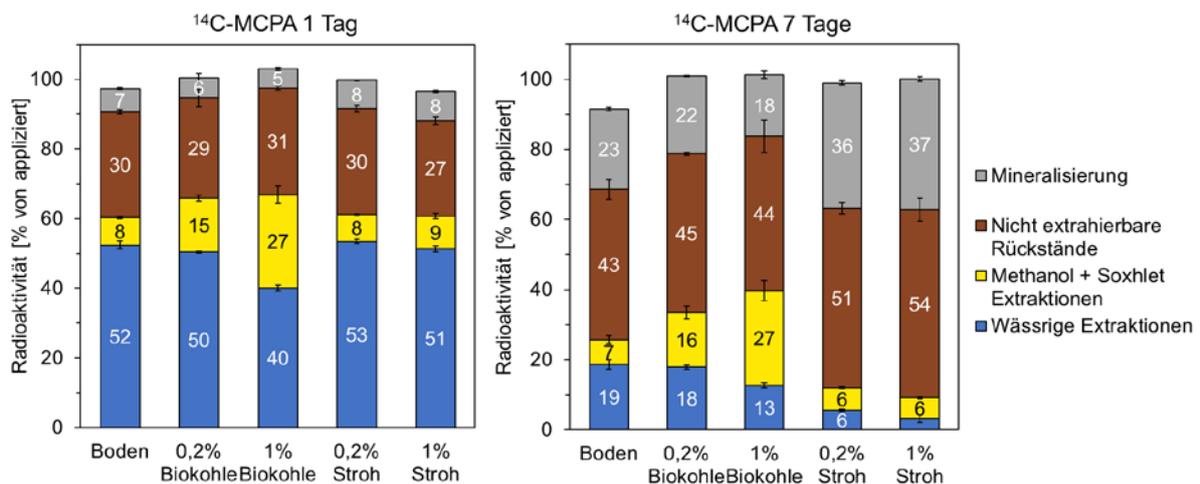


Abb. 31: Verteilung der als ¹⁴C-MCPA applizierten Radioaktivität in Boden und Bodengemischen mit 0,2% und 1% organischem Zusatz von Biokohle oder Stroh 1 Tag und 7 Tage nach der Applikation.

Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von n=4. Werte der einzelnen Fraktionen sind als Zahlen innerhalb der Balken dargestellt, wenn sie mindestens 5% betragen.

Obwohl der experimentelle Aufbau in allen Abbauxperimenten identisch war, gab es Unterschiede in den in Abb. 26 und Abb. 31 sich überschneidenden Behandlungen Boden, 1% Biokohle und 1% Stroh nach 7 Tagen). Geringfügige Unterschiede von wenigen Prozentpunkten sind auf natürliche Schwankungen in biologischen Systemen zurückzuführen. Der markante Unterschied im Testsystem mit 1% Biokohle nach 7 Tagen von 42% zu 27% organisch-extrahierbar, sowie 44% zu 27% nicht extrahierbarer Rückstände, deutet eine unterschiedlich erfolgreiche Soxhlet Extraktion des Bodens in den Experimenten an, sodass bei den Daten in Abb. 31 schwer-extrahierbare Anteile in die NER "verschoben" worden sein könnten.

Zusammenfassung

Die Biokohle adsorbierte den Großteil des MCPA bereits innerhalb weniger Stunden, während das Stroh die Adsorption an den Boden sogar reduzierte.

Auch eine geringere Aufwandmenge von Stroh erzielte die Förderung des mikrobiellen Abbaus des MCPAs.

Eine geringere Menge Biokohle hatte einen entsprechend geringeren Effekt auf die Adsorption.

3.9 Effekte der Pestizide auf die mikrobielle Gemeinschaft (DNA-Sequenzierung)

Die Auswertung der Sequenzierung der mikrobiellen Gemeinschaft in mit Feldaufwand und zehnfachem Feldaufwand einer Tankmischung von MCPA und Metalaxyl-M behandeltem Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz zeigte keine eindeutigen oder Dosis abhängigen Effekte der Pestizidwirkstoffe auf die Bakterien und Pilze im Boden. Die Variabilität zwischen Replikaten war oft größer als zwischen Behandlungen, sodass Unterschiede nicht auf die Behandlung zurückgeführt werden konnten.

In Abb. 32 sind je eine NMDS (Non-metric multidimensional scaling) Ordination zu den Datensätzen der Bakterien und Pilze dargestellt. In letzterem Fall wurden, wie bereits in Kapitel 3.3 erläutert, die Proben aus dem Datensatz entfernt, welche für unverhältnismäßig große Anteile der Varianz verantwortlich waren und somit die Varianz innerhalb der anderen Proben überdeckt hatten. Es ist eindeutig, dass die mikrobiellen Gemeinschaften wesentlich stärker durch die organischen Zusätze (Farbkodierung) beeinflusst waren als durch die Zugabe der Pestizidwirkstoffe MCPA und Metalaxyl-M, selbst bei zehnfachem Feldaufwand (Symbolkodierung).

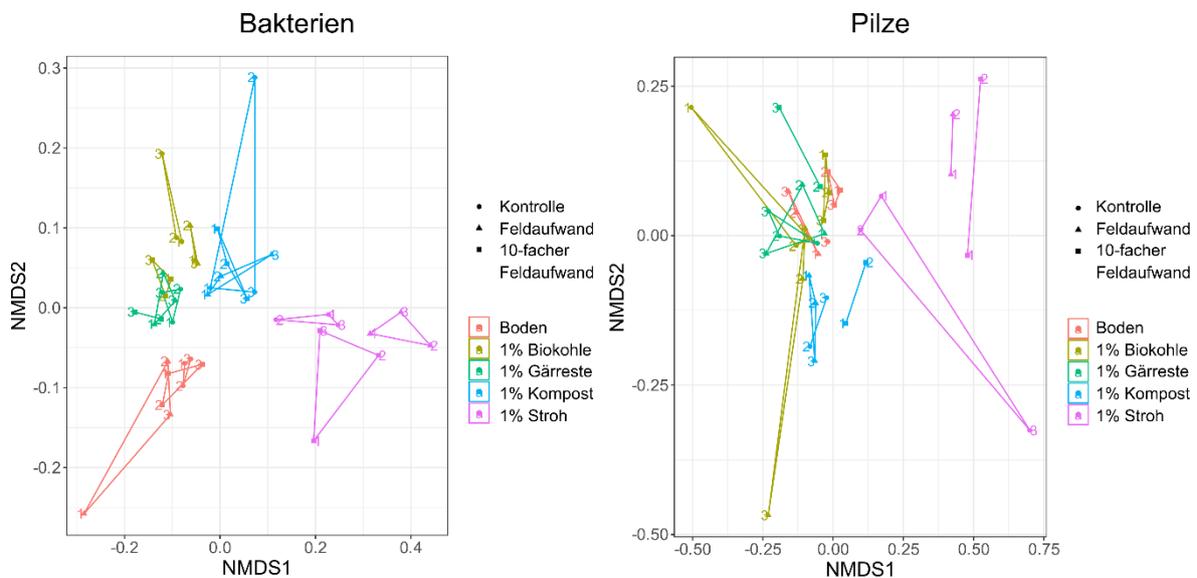


Abb. 32: NMDS (Non-metric multidimensional scaling) der mikrobiellen Gemeinschaft der Bakterien (V3-V4 16S rRNA DNA-Sequenzierung) und Pilze (ITS1 DNA-Sequenzierung) in Boden und Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz nach Applikation von MCPA und Metalaxyl-M in Feldaufwandmenge, zehnfachem Feldaufwand oder ohne Applikation.

Der Datensatz für Pilze wurde um mutmaßlich fehlerhafte Einzelproben bereinigt, welche die Varianz des übrigen Datensatzes überdeckten. Der Punkt wurde als Dezimalzeichen verwendet.

Basierend auf den vorliegenden Daten scheinen MCPA und Metalaxyl-M die mikrobielle Gemeinschaft strukturell nicht zu verändern. Eine ausbleibende strukturelle Verschiebung ließe sich dadurch erklären, dass die Wirkungen für alle Spezies der Bakterien bzw. Pilze gleich war oder die applizierte Menge (Feldaufwand) zu gering war.

Diese Daten lassen sich jedoch nicht auf andere Wirkstoffe von Pestiziden übertragen. Bei der Testung von akut toxisch wirkenden Fungiziden wäre ein dosisabhängiger Effekt zu erwarten gewesen. Es ist anzunehmen, dass ein solcher Effekt auch durch die Interaktion mit den organischen Zusätzen, die die Bioverfügbarkeit und den Abbau beeinflussen, verändert werden würde.

Zusammenfassung

Die organischen Zusätze hatten einen deutlich stärkeren Effekt auf die Gemeinschaften der Bakterien und Pilze als die untersuchten Pestizidwirkstoffe.

3.10 Semi-Feldexperiment

Im Semi-Feldexperiment wurden die Laborexperimente mit den Bodensäulen unter natürlicheren Bedingungen wiederholt. Dabei wurde die Hälfte der Bodensäulen dem Niederschlag ausgesetzt und nicht manuell bewässert (B-), während die andere Hälfte der Bodensäulen mit einem Plexiglasdach vor Regen geschützt war und manuell im Bereich um 50% WHK_{max} gehalten wurden (B+). Entsprechend verlief der Wassergehalt in B- in Korrelation zur Witterung (Abb. 33). Trotz regelmäßiger Regenfälle bis zu 10 mm pro Tag, sank der Wassergehalt in B- während der ersten 4 Wochen zunächst auf knapp unter 40% WHK_{max} , lag jedoch in den letzten drei Wochen mit teils über 60% WHK_{max} deutlich oberhalb der manuell bewässerten Säulen, aufgrund der Regentage 27 bis 37.

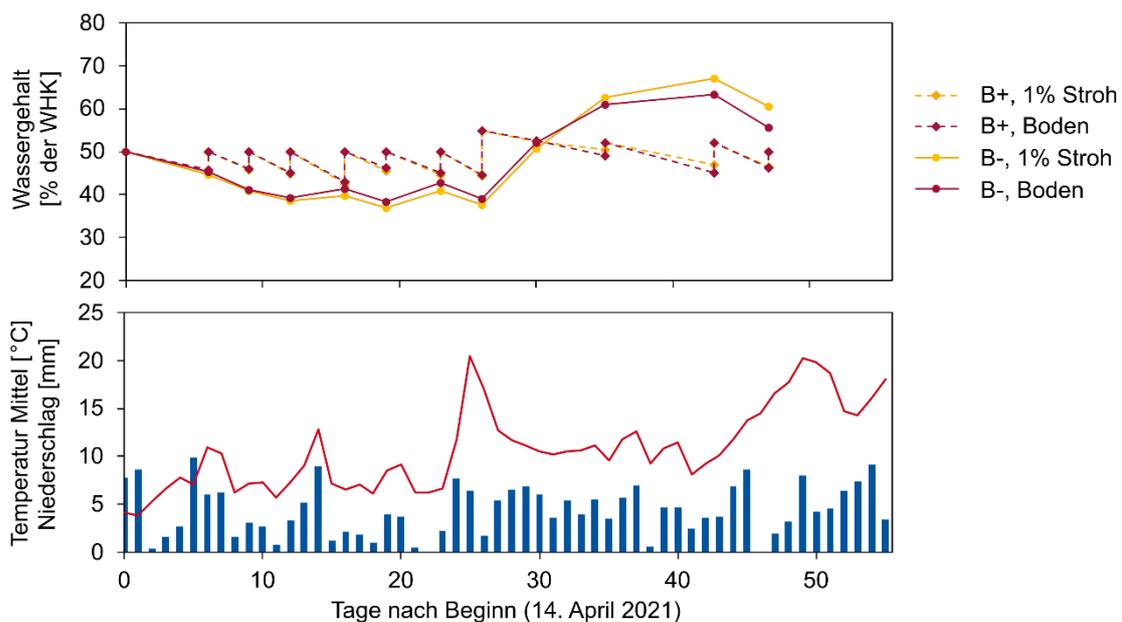


Abb. 33: Wassergehalt der vier Referenz-Bodensäulen (n=1) im Semi-Feldexperiment und Wetterdaten nach dem Beginn am 14. April 2021.

Die öffentlichen Wetterdaten wurden erfasst durch den Deutschen Wetterdienst. Referenz-Bodensäulen wurden regelmäßig ausgegraben und der Wassergehalt durch Wiegen bestimmt. Sie waren entweder der Witterung ausgesetzt und wurden nicht manuell bewässert (B-) oder waren vor Niederschlag geschützt und wurden manuell im Bereich um 50% WHK_{max} gehalten (B+). WHK = Wasserhaltekapazität. Im unteren Diagrammteil entspricht die rote Kurve der Temperatur und die blauen Säulen den Niederschlägen.

Der erhöhte Wassergehalt in den der Witterung ausgesetzten Säulen verstärkte die bereits in Kapitel 3.5.1 und 3.5.2 erläuterten Zusammenhänge von Wasser, mikrobiellem Sauerstoffbedarf und Stickstoffangebot. Wahrscheinlich unterstützte der in B- erhöhte Wassergehalt die mikrobielle Aktivität, besonders in Anbetracht der warmen Temperaturen in den Tagen vor und nach der Applikation. Zusätzlich könnten durch den höheren Wassergehalt bereits vor der Beregnung verstärkt hypoxische Bereiche, etwa in Wasser-gefüllten Poren, entstanden sein. Da unter Hypoxie Nitrat reduziert wird und Ammonium über DNRA entstehen kann, ist Ammonium im Sickerwasser von B- Bodensäulen erhöht und Nitrat verringert (Abb. 34). Wie aus den Laborexperimenten bekannt, verbrauchte die Zersetzung des Strohs ohnehin bereits das Nitrat im Boden, sodass erneut im Sickerwasser von 1% Stroh kaum Nitrat enthalten war, selbst nach Applikation von Ammoniumnitrat.

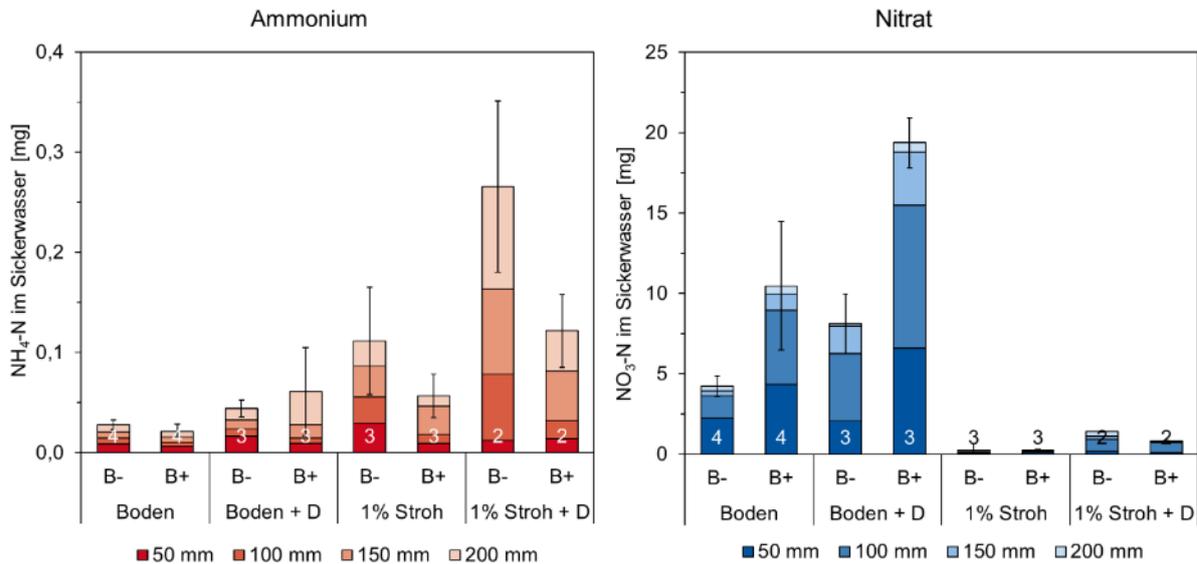


Abb. 34: Mengen von Ammonium-N und Nitrat-N im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, ohne oder nach Applikation von mineralischen Düngemitteln (+ D), im Semi-Feldexperiment.

Die Berechnungen erfolgten 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze sowie 24 Stunden nach Applikation der Düngemittel. Die Bodensäulen waren entweder der Witterung ausgesetzt und wurden nicht manuell bewässert (B-) oder waren vor Niederschlag geschützt und wurden manuell im Bereich um 50% WHK_{max} gehalten (B+). Gezeigt sind Mittelwerte gestapelt für jede der vier Berechnungen von jeweils 50 mm. Die Zahl an der Säulenbasis gibt die Zahl der Replikate an. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Summen innerhalb der Replikate kumulativ nach 200 mm Beregnung.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse aus dem Semi-Feldexperiment also die Daten aus dem Labor. Die unter den verschiedenen Behandlungen induzierten biologischen Prozesse konnten in beiden Experimenten beobachtet werden. Auffällig war jedoch der Einfluss des durch die Witterung erhöhten Wassergehalts auf das Ausmaß der Nitratreduktion und Bildung von Ammonium. Damit wurde deutlich, dass "Randparameter", die im Labor bewusst konstant gehalten werden, einen sehr starken Einfluss haben, der bei der Übertragung der Erkenntnisse aus dem Labor in die Praxis berücksichtigt werden muss. Die Laborexperimente waren in der Lage, die Prozesse der Nitratreduktion qualitativ aufzuzeigen. Quantitativ waren die versickerten Mengen von Ammonium und Nitrat im Labor jedoch generell höher als im Semi-Feldexperiment.

Anders verhielt es sich bezüglich der Versickerung der Pestizide. Im Labor waren die Mengen an Metalaxyl-M im Sickerwasser der Bodensäulen bei Zugabe von 1% Stroh verringert. Dieser Effekt wurde im Semi-Feldexperiment nicht beobachtet (Abb. 35). Auch gab es hier, im Vergleich zum Stickstoffkreislauf, keinen Unterschied zwischen den natürlich und den manuell bewässerten Bodensäulen. Bezüglich des Metabolits Metalaxylsäure wurden die Daten aus dem Labor im Semi-Feldexperiment bestätigt. Auch hier führte die Zugabe von 1% Stroh zu einer erhöhten Versickerung. MCPA konnte im Sickerwasser aus dem Semi-Feldexperiment, wie im Labor auch, aus mit Feldaufwand applizierten Säulen nicht detektiert werden. Gleichmaßen besteht auch hier die Vermutung, dass MCPA im Sickerwasser enthalten war.

Generell waren die versickerten Mengen im Semi-Feldexperiment geringer als im Labor, so versickerten beispielsweise 13 µg Metalaxyl-M im Labor, jedoch nur 5 µg im Semi-Feldexperiment (21,2 µg wurden appliziert). Dies könnte auf die erhöhte Biomasse auf der Bodenoberfläche im Semi-Feldexperiment zurückzuführen sein. Das Wachstum von Bodenalgeln und Moos wurde beobachtet und könnte die Retention der Pestizide erhöht haben.

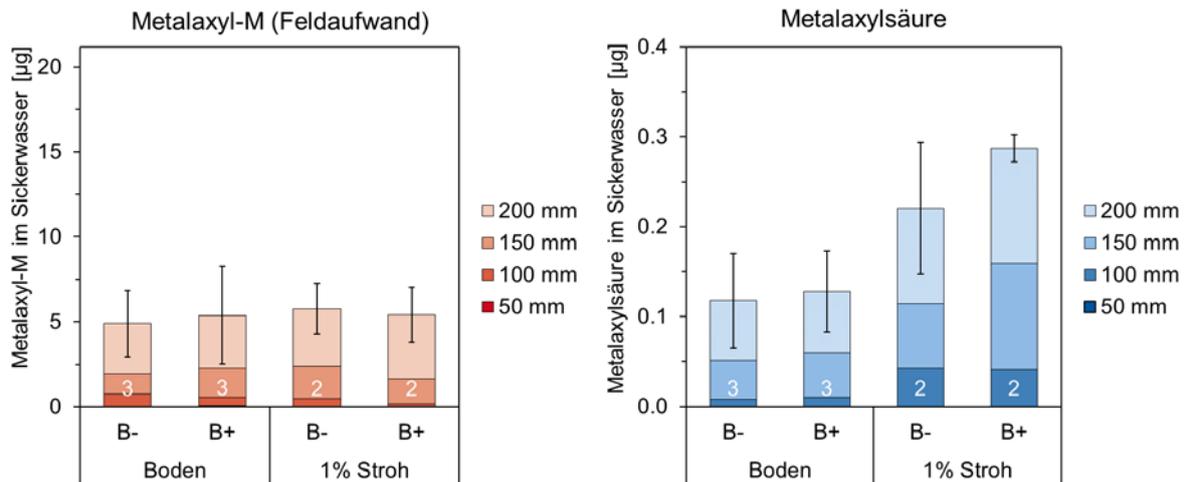


Abb. 35: Metalaxyl-M und dessen primärer Metabolit Metalaxylsäure im Sickerwasser von Bodensäulen gefüllt mit Boden bzw. Bodengemischen mit 1% organischem Zusatz, im Semi-Feldexperiment.

Die Berechnungen erfolgten 7 Wochen nach Einarbeitung der organischen Zusätze sowie 24 Stunden nach Applikation von Metalaxyl-M in Feldaufwandmenge. Gezeigt sind Mittelwerte gestapelt für jede der vier Berechnungen von jeweils 50 mm. Die Zahl an der Säulenbasis gibt die Zahl der Replikate an. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Summen innerhalb der Replikate kumulativ nach 200 mm Berechnung. Die Höhe der y-Achse für Metalaxyl-M von 21,2 µg entspricht der pro Säule applizierten Substanzmenge.

Durch das Sieben des RefeSol Bodens auf 2 mm und die Inkubation im Dunkeln wurden größere Tiere und Pflanzen aus den Laborexperimenten ausgeschlossen. Durch die Exposition des Bodens dem Sonnenlicht und luftgetragenen Samen und Sporen gegenüber, erhöhte sich die organismische Vielfalt im Semi-Feldexperiment bereits trotz einer Gaze auf der Bodenoberfläche. Je realitätsnäher das Testsystem wird, umso weniger gut können die Qualität und Quantität der ablaufenden Prozesse aufgrund der zunehmenden Komplexität des Systems aus den Labordaten abgeleitet werden. Dies zeigte sich hier bereits am Beispiel des Wachstums von Algen und Moos. Die physikalisch-chemischen Bedingungen und biologischen Prozesse im Boden würden durch eine natürliche Bodenstruktur oder durch die Anwesenheit von Pflanzen und Bodentieren noch weitreichender verändert werden. Daher sind langjährige Feldstudien nötig, um die Situation in der Praxis zuverlässig abzuschätzen. Nichtsdestotrotz zeigte das Semi-Feldexperiment, dass die unter schwankenden, natürlichen Umgebungsbedingungen ablaufenden Bodenprozesse in den Laborexperimenten qualitativ reproduziert werden konnten.

Zusammenfassung

Die Wiederholung der Laborversuche unter Semi-Feldbedingungen bestätigte weitestgehend die Daten aus dem Labor.

Parameter, wie der aktuelle Wassergehalt des Bodens, die in der Feldsituation variabel sind, schienen einen starken Einfluss auf die untersuchten Endpunkte zu haben.

4 Gesamtdiskussion

Der Vergleich von Biokohle, Gärreste, Kompost und Stroh in einem sandigen Lehm in Labor- und Semi-Feldexperimenten hat gezeigt, dass diese organischen Bodenzusätze sehr unterschiedliche Effekte im Boden hervorrufen, welche im Hinblick auf den Naturschutz und die Bewirtschaftung des Ackers teils als positiv und teils als negativ zu werten sind. Es wurden weniger nährstoffreiche, vielmehr kohlenstoffreiche, pflanzenbasierte Materialien für dieses Projekt gewählt, deren Verarbeitungsgrad verschieden war. Die durch den Grad der Verarbeitung bedingte Verfügbarkeit des enthaltenen Kohlenstoffs für die Bodenmikroorganismen war der wichtigste Faktor, der die Auswirkungen der Bodenzusätze auf die untersuchten Endpunkte bestimmte, wie in Tab. 8 zusammengefasst. Die Zusammenhänge der untersuchten Endpunkte sind in der Abb. 36 dargestellt.

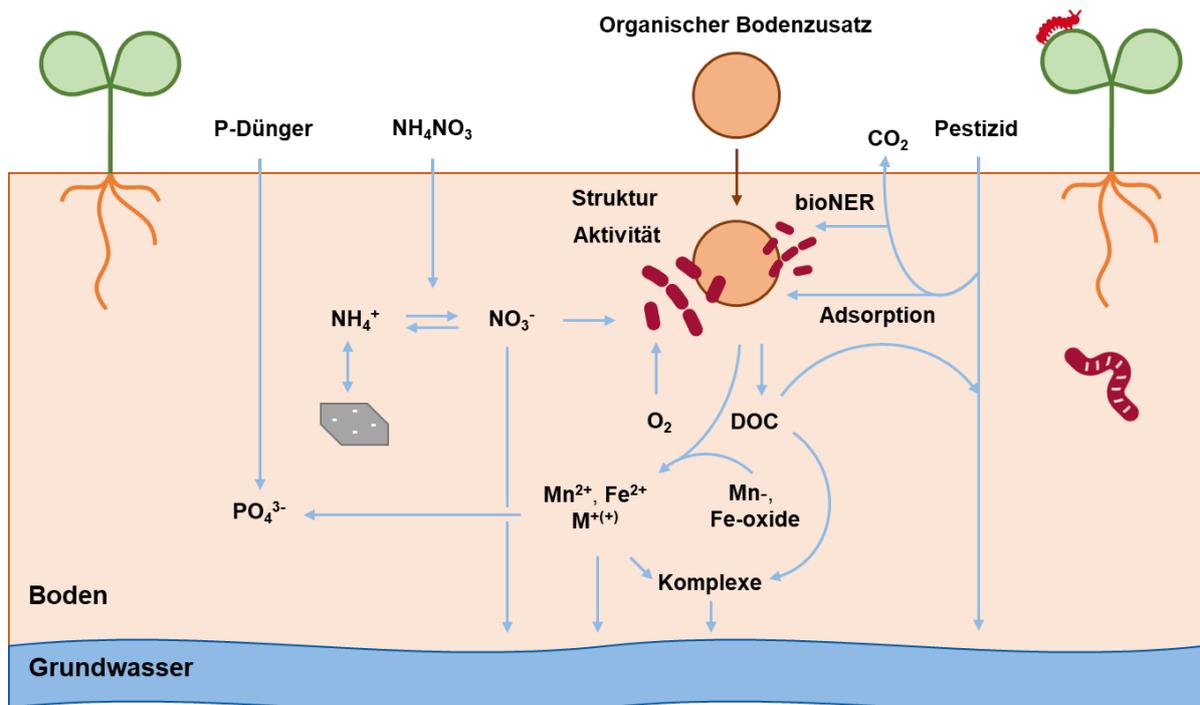


Abb. 36: Überblick über untersuchte Endpunkte und deren Interaktion und Transport im Boden im Zusammenhang mit der Einarbeitung organischer Zusätze.

Die Darstellung ist vereinfacht; Mögliche Interaktionen mit Pflanzen und Tieren sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. bioNER = biogene nicht-extrahierbare Rückstände; DOC = gelöster organischer Kohlenstoff.

Das unverarbeitete Stroh enthielt für Bodenmikroorganismen am meisten schnell verfügbaren Kohlenstoff und führte folglich zur stärksten Reaktion dieser hinsichtlich Aktivität, Struktur und Funktion. Selbst ein halbes Jahr nach der Einarbeitung des Strohs in den Boden war die Artzusammensetzung der Bakterien und Pilze noch deutlich verändert. Durch die erhöhte mikrobielle Aktivität konnte der Abbau von Pestizidwirkstoffen im Boden stark beschleunigt und die Mobilität des problematischen Nitrats mit Stroh deutlich reduziert werden. Da Stroh zu wenig Stickstoff enthält, wurde Nitrat aus dem Boden für die Zersetzung des Strohs verbraucht. Auch mineralisch zugefügtes Nitrat wurde dabei innerhalb eines Tages fast vollständig verzehrt und vor der Versickerung in tiefere Bodenschichten oder ins Grundwasser bewahrt. Stroh bietet folglich die Möglichkeit, die Belastung von Ackerböden mit Nitrat und giftigen organischen Schadstoffen zu reduzieren und so einen Beitrag zum Naturschutz zu leisten. Dabei ist die richtige Dosierung jedoch zu bedenken, um einen Stickstoffmangel der

Feldfrucht zu vermeiden. Der Sauerstoffbedarf des Bodens war durch den Strohabbau stark erhöht und führte bei Berechnung zu anoxischen Bedingungen, unter denen mikrobielle Stoffwechselprozesse verändert waren. So wurde Nitrat teils in Ammonium umgewandelt, welches im Boden weniger mobil ist, was im Hinblick auf die Belastung des Grundwassers ebenfalls positiv zu werten ist. Ökonomisch sind anoxische Bedingungen jedoch negativ zu werten, da sie einen Stressfaktor für die Feldfrucht darstellen und gasförmige Stickstoffverluste begünstigen. Zusätzlich werden unter diesem reduzierten Redoxpotential bereits im Boden befindliche Metalle mobilisiert. Darunter fallen wichtige Pflanzennährstoffe, von welcher die Feldfrucht profitieren würde, aber auch toxische Schwermetalle, was zur Belastung der Pflanzen und Tiere auf dem Acker sowie des Grundwassers führen könnte und aus der Perspektive des Naturschutzes als Risiko zu werten ist. Die Einarbeitung von Stroh in den Boden zeigte sich folglich als zweischneidiges Schwert, das Chancen und Risiken für Naturschutz und Ackerwirtschaft birgt. Wie deutlich die Effekte in der Praxis sind, müsste in realitätsnahen Feldstudien für eine genauere Bewertung überprüft werden.

Die zuvor beschriebenen Prozesse waren für die Materialien Kompost, Gärreste und Biokohle deutlich schwächer oder gar nicht zu beobachten, da der Kohlenstoff in diesen Materialien durch Kompostierung, Fermentation oder Pyrolyse bereits stabilisiert worden war und die Mikroorganismen deutlich weniger stark förderten. Dennoch wurde die Struktur, Artzusammensetzung und Diversität der Mikroorganismen durch diese Zusätze beeinflusst. Vor allem die Pilze zeigten auch ein halbes Jahr nach der Einarbeitung von Kompost und Gärresten noch deutliche Veränderungen der Struktur ihrer mikrobiellen Gemeinschaft. Jedoch waren für Kompost, Gärreste und Biokohle im Hinblick auf die Stoffströme des Bodens eher chemische Wirkungspfade relevant.

Allen voran die Biokohle zeigte sehr hohe Kapazitäten, organische Schadstoffe zu binden. Sie war als einziges der getesteten Zusätze in der Lage beide Pestizidwirkstoffe und deren Metaboliten zu adsorbieren und effektiv vor der Verlagerung zu bewahren. Die Auswaschung von Pestiziden aus Ackerböden zu reduzieren ist im Sinne des Naturschutzes zunächst positiv zu bewerten, um umliegende Gebiete und das Grundwasser zu schützen. Jedoch verhinderte die Biokohle damit einen mikrobiologischen Abbau dieser Substanzen und erhöhte folglich deren Persistenz. Ob die Exposition und Schädigung von Bodenlebewesen dadurch insgesamt und auf längere Zeit gesehen reduziert oder erhöht wird, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Bezüglich der Aktivität und Struktur der Mikroorganismen, sowie der Versickerung von Nährstoffen zeigte die Biokohle jedoch die geringsten Veränderungen der ausgewählten organischen Zusätze, was auf die hohe Stabilität des enthaltenen Kohlenstoffs und daher geringe Verwertbarkeit für die Bodenmikroorganismen zurückzuführen war.

Kompost enthielt von den getesteten organischen Zusätzen die höchsten Belastungen an Schwermetallen, führte damit aber nicht zwangsläufig zu erhöhter Kontamination des Sickerwassers. Deutlich messbar war jedoch ein erhöhter Gehalt an gelöster Organik im Sickerwasser (wie auch von Stroh). Diese interagiert mit Pestiziden und Metallen und kann ihre Mobilität erhöhen. So wurde in den Pestizidabbaustudien für MCPA festgestellt, dass nach Zugabe von Kompost mehr MCPA aus dem Boden ausgewaschen werden konnte und der mikrobielle Abbau verzögert war, was negativ zu bewerten ist.

Die Gärreste zeigten insgesamt die schwächsten Effekte der untersuchten organischen Zusätze. Allein die Freisetzung und Versickerung von Phosphat und Zink war beim Gärrest deutlich erhöht, was jedoch mehr auf das Produkt zurückzuführen und weniger für Gärreste generell verallgemeinert werden kann. In anderen Endpunkten zeigten andere organische Zusätze stets stärkere Auswirkungen auf den Boden.

Die in diesem Projekt untersuchten Endpunkte decken die Fülle an Interaktionen und Prozessen im Boden nicht ab. Es gibt weitere relevante Effekte organischer Zusätze auf Bodeneigenschaften und Bodenlebewesen, die für eine allgemeine Bewertung des Nutzens der organischen Zusätze für den Naturschutz und die Agrarwirtschaft wichtig wären. Wurden in dieser Studie beispielsweise wenig positive Effekte von Gärresten und Kompost gefunden, können diese Zusätze darüber hinaus andere Vorteile für den Boden und eine nachhaltige Landwirtschaft bieten. Ebenso können sich die unter Labor- und Semi-Feldbedingungen gemessenen Effekte in den vielfältigen Bedingungen der Praxis und in größerer zeitlicher und räumlicher Dimension anders darstellen. Daher kann hier keine abschließende Bewertung der organischen Zusätze erfolgen.

Tab. 8: Übersichtstabelle zum Vergleich der untersuchten organischen Bodenzusätze im Hinblick auf untersuchten Endpunkte.

Eigenschaften und Effekte der Materialien sind vereinfacht mit Zeichen darstellt. Die Wertung ist als relativ zu den anderen getesteten Bodenzusätzen zu verstehen und zur Erläuterung der Zeichen dient Tab. 9.

Materialeigenschaften	Biokohle	Gärreste	Kompost	Stroh
C Verfügbarkeit	0	+	+	+++
Schwermetallgehalte	+	+	+++	0
Schnell verfügbare Nährstoffe	+	++	0	++
Mikroorganismen Aktivität	Biokohle	Gärreste	Kompost	Stroh
Mikrobielle Aktivität	0	0	+	+++
Sauerstoffzehrung	0	0	0	++
Mikroorganismen Struktur	Biokohle	Gärreste	Kompost	Stroh
Bakterien	+	++	+	+++
Pilze	+	++	+++	+++
Versickerung	Biokohle	Gärreste	Kompost	Stroh
Ammonium	0	0	0	++
Nitrat	0	0	0	---
Phosphat	0	++	0	0
Organische Fracht	0	+	++	+++
Schwermetalle	0	- / +	- / +	++
MCPA	--	0	0	+
Metalaxyl-M	--	-	-	-
Metalaxylsäure	--	-	++	++
Pestizidverbleib	Biokohle	Gärreste	Kompost	Stroh
MCPA Adsorption	+++	+	0	-
MCPA auswaschbare Anteile	--	0	++	--
MCPA Abbau	--	-	-	++
Metalaxyl-M Adsorption	+++	+	+	+
Metalaxyl-M auswaschbare Anteile	--	-	0	0
Metalaxyl-M Abbau	--	0	0	0

Tab. 9: Interpretation der Zeichenskala für die verschiedenen Kategorien der Übersichtstabelle (Tab. 8).

Die Interpretation ist stets im Kontext zu den anderen getesteten Materialien als relativ zu betrachten. Die Wertung ist folglich nicht absolut, sondern gilt im Rahmen dieses Projekts. NZ = Nicht zutreffend

Zeichen	Materialeigenschaften	Mikroorganismen Aktivität, Versickerung, Pestizidverbleib	Mikroorganismen Struktur
- - -	NZ	Stark reduziert	NZ
- -	NZ	Deutlich reduziert	NZ
-	NZ	Gering reduziert	NZ
0	Kaum vorhanden	Keine wesentliche Änderung	Keine wesentliche Änderung
+	gering	Gering erhöht	Gering verändert
++	mäßig	Deutlich erhöht	Deutlich verändert
+++	hoch	Stark erhöht	Stark verändert
+ / -	NZ	Mal mehr, mal weniger	NZ

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde sehr deutlich, wie zahlreiche Bodenprozesse von organischen Zusätzen beeinflusst werden, und damit Stoffströme von Nährstoffüberschüssen, organischen Schadstoffen und Schwermetallen in der Landwirtschaft verändert werden können, was direkte Konsequenzen für die Biodiversität in Agrarlandschaft und Umwelt haben wird. Auf dieser Grundlage wurden die im folgenden Kapitel aufgelisteten Handlungsempfehlungen formuliert. Dennoch stellt der Einsatz von organischen Zusätzen keine Lösung des Problems der für die Biodiversität schädlichen Stoffströme der Landwirtschaft dar, sondern einen Aspekt zur Minderung der Gefährdung. Grundsätzlich sollte daher der Einsatz von mineralischen Düngemitteln und synthetischen Pflanzenschutzmitteln zum Schutze der Natur insgesamt reduziert werden.

5 Handlungsempfehlungen

Basierend auf den Erkenntnissen, die wir aus den Arbeitspaketen dieses Projekts gewonnen haben, ergeben sich folgende Hinweise und Handlungsempfehlungen für die Situation in der Praxis, die zur nachhaltigen und Biodiversität-schützenden Bewirtschaftung von Ackerflächen beitragen sollen:

Bei der Ausbringung von organischen Bodenzusätzen sollte die Bioverfügbarkeit und Abbaubarkeit des darin enthaltenen Kohlenstoffs stärker berücksichtigt werden, da dieser Faktor in den untersuchten Situationen für den Bodenzustand wesentlich entscheidender war als der Stickstoffgehalt.

Die Anwendung von organischen Bodenzusätzen mit hohem Anteil bioverfügbaren Kohlenstoffs kann zu unerwünschten Effekten wie starker Sauerstoffzehrung und Mobilisierung von Schwermetallen führen, und sollte daher nicht unbedacht erfolgen.

- Stroh erhöht die mikrobielle Aktivität und damit den Bedarf an Sauerstoff im Boden über Monate hinweg. Dies ist besonders auf wassergesättigten, schlecht durchlüfteten, tonigen oder verdichteten Böden oder Boden unter Stau- oder Grundwassereinfluss von Bedeutung. Hier ist bei der Ausbringung von Stroh besondere Vorsicht geboten. Stroh als Mulchauflage auszubringen, nur in die obersten gut durchlüfteten Zentimeter einzuarbeiten, während niedriger Temperaturen auszubringen, oder den Boden nach dem Einbringen locker zu lagern und Wasserstau zu vermeiden, würde diesem Effekt entgegenwirken.
- Wird überschüssiges Stroh auf anderen Ackerflächen ausgebracht, sollten schwermetallbelastete Böden gemieden werden, da die Mobilität von bereits im Boden befindlichen Metallen erhöht wird.

Die Anwendung von Stroh führt aufgrund des hohen C/N-Verhältnisses zur Nitratzehrung, was die Stickstoffversorgung von Pflanzen beeinträchtigen könnte. Gleichzeitig könnte dieser Effekt eine Chance bieten, Nitratbelastung in Böden und Grundwasserkörpern zu reduzieren. Gerade außerhalb der Vegetationszeit kann dieser Effekt genutzt werden, um Stickstoff zu binden und in der folgenden Vegetationsperiode wieder als Pflanzennährstoff zur Verfügung zu stehen. Das hohe C/N Verhältnis des Strohs durch die gleichzeitige Ausbringung von Stroh und N-reichen Düngemitteln auszugleichen, würde die Sauerstoffzehrung jedoch verstärken.

Biologisch stark prozessiertes Material, wie Kompost oder Gärreste, zeigten deutlich schwächere Effekte bezüglich der erwähnten Bodenprozesse und stellen damit gegenüber Stroh eine sicherere Maßnahme dar. Allerdings wären Steigerungen der Quantität und Qualität (Reduktion der Kontamination mit Schwermetallen und Kunststoffen) von Kompost nötig, um größere Anteile der deutschen Ackerflächen zu versorgen, ohne Schadstoffe zuzuführen.

Nicht nur "rohe" Biokohlen, sondern auch solche, die für die Anwendung in der Landwirtschaft mit Nährstoffen "aufgeladen" wurde, verfügen über hohe Kapazitäten, verschiedene Pestizidwirkstoffe zu adsorbieren. Es wurde beobachtet, dass diese Sorption über mehrere Wochen hinweg und vermutlich wesentlich länger anhält. Damit wird ein mikrobieller Abbau verhindert und die Persistenz der Substanzen im Boden verlängert. Geltende Modelle der Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln berücksichtigen diesen Faktor nicht. Durch Adsorption wird die Konzentration bioverfügbarer Pestizidrückstände in der Bodenlösung deutlich reduziert, wodurch z.B. die Bioverfügbarkeit von Wirkstoffen für Bodenorganismen sowie die Verlagerung chemischer Wirkstoffe in Wasserkörper verändert wird. Bodenorganismen, wie etwa Regenwürmer, können mit Pestiziden beladene Biokohlenpartikel weiterhin

aufnehmen und Rückstände während der Verdauung in den Organismen wieder desorbieren. Die ökotoxikologischen Konsequenzen dieses Prozesses sind bislang unzureichend erforscht.

Aufgrund des starken Zusammenspiels von Bodeneigenschaften (etwa Korngrößenverteilung, Wassereinfluss, Humusgehalt und weiteren) mit Bodenmikroorganismen, müssen jene bei der Anwendung von organischen Bodenzusätzen berücksichtigt werden. Kenntnisse über die Bodeneigenschaften sind daher eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung von organischen Bodenzusätzen. Folglich sollten Landwirtinnen und Landwirte für Ackerflächen, deren Bodeneigenschaften sie noch nicht kennen, Bodenuntersuchungen veranlassen.

Im Gebiet der Umweltforschung gibt es einen hohen Bedarf an Langzeit-Studien unter realen Bedingungen, die nötig sind, um Laborergebnisse in der Praxis zu prüfen. Kooperationen von Forschungseinrichtungen und Landwirten sind für beide Seiten eine profitable Situation und sollten in Zukunft vorangetrieben werden.

Zusammenfassend kann der Eintrag von organischem Material also geeignet sein, die negativen Auswirkungen von Pestizidbelastungen auf die Biodiversität zu verringern. Die Eignung ist allerdings stark von den Eigenschaften des organischen Materials abhängig:

- Abbaubare Materialien (wie Stroh) unterstützen den biologischen Abbau der Pestizidbelastung, eine zu starke Förderung der mikrobiellen Aktivität hat jedoch andere negative Folgen, die abzuwägen sind.
- Adsorbierende Materialien verringern die Verfügbarkeit und Verlagerung der Pestizidbelastung, jedoch ist unklar, ob die Exposition von Bodenorganismen langfristig effektiv reduziert wird.
- Material, welches gelösten organischen Kohlenstoff freisetzt, wie unreifer Kompost oder Stroh, kann die Mobilität von Pestiziden und Schwermetallen im Boden erhöhen.

Diese grundlegenden chemischen und biologischen Prozesse sind auch bei der Anwendung anderer organischer Materialien, wie Gülle und Festmist, zu berücksichtigen.

6 Danksagung

Wir bedanken uns bei Eva-Maria Teggers, Denise Vonhoegen und Laurin Faust für maßgebliche Beiträge im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten, bei den Mitarbeiter*innen des Institut für Umweltforschung und des Instituts Molekulare Ökologie der Rhizosphäre der RWTH Aachen University für vielfältige Unterstützung, bei Prof. Dr. Volker Linnemann und Mariola Gschwendner vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen University für die methodische, experimentelle und fachliche Unterstützung, bei Dr. Frank Glante und Pia Kotschik, Umweltbundesamt, für die fachliche Unterstützung, bei Joachim Böttcher von der Palaterra Betriebs- und Beteiligungsgesellschaft mbH und Dietmar Veith für die Bereitstellung der organischen Zusätze, bei Dr. Benjamin Daniels, RWTH Aachen University, für die Bereitstellung von Daten zur Aufwendung von Pflanzenschutzmitteln sowie bei Dr. Nils Cremer, Erftverband, für die Bereitstellung von Daten zum Grundwassermonitoring.

7 Literaturverzeichnis

- Abarenkov, K., Zirk, A., Piirmann, T., Pöhönen, R., Ivanov, F., Nilsson, R., Kõljalg, U. (2021): UNITE general FASTA release for Fungi (UNITE Community).
- Alef, K., Kleiner, D. (1989): Rapid and sensitive determination of microbial activity in soils and in soil aggregates by dimethylsulfoxide reduction. *Biology and Fertility of Soils* 8: 349-355.
- Amlinger, F., Peyr, S., Geszti, J., Dreher, P., Weinfurter, K., Nortcliff, S. (2006): Evaluierung der nachhaltig positiven Wirkung von Kompost auf die Fruchtbarkeit und Produktivität von Böden: 246 S.
- Ampofo, E. (2018): Influence of Organic Mulches on Soil Physico-Chemical Properties and Maize (*Zea Mays* L.) Crop Performance. *Journal of Agricultural Studies* 6 (2): 1.
- Arle, J., Blondzik, K., Claussen, U., Duffek, A., Grimm, S., Hilliges, F., Hoffmann, A., Leujak, W., Mohaupt, V., Naumann, S., Pirntke, U., Richter, S., Schilling, P., Schroeter-Kermani, C., Ullrich, A., Wellnitz, J., Werner, S., Wolter, R. (2013): *Wasserwirtschaft in Deutschland. Teil 2: Gewässergüte.*
- Balvanera, P., Pfisterer, A., Buchmann, N., He, J.-S., Nakashizuka, T., Raffaelli, D., Schmid, B. (2006): Quantifying the evidence for biodiversity effects on ecosystem functioning and services. *Ecology letters* 9 (10): 1146-1156.
- Balzer, F., Schulz, D. (2015): *Umweltbelastende Stoffeinträge aus der Landwirtschaft. Möglichkeiten und Maßnahmen zu ihrer Minderung in der konventionellen Landwirtschaft und im ökologischen Landbau: 32 S.*
- Barriuso, E., Houot, S., Serra-Wittling, C. (1997): Influence of Compost Addition to Soil on the Behaviour of Herbicides. *Pesticide Science* 49 (1): 65-75.
- Berns, A., Schnitzler, F., Drewes, N., Vereecken, H., Burauel, P. (2007): Dynamics of benzaolin under the influence of degrading maize straw in undisturbed soil columns. *Environmental Toxicology and Chemistry preprint* (2007): 1.
- Biederman, L., Harpole, W. (2013): Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB Bioenergy* 5 (2): 202-214.
- Bioabfallverordnung. *BioAbfV* (1998): 58 S.
- Borchard, N., Schirrmann, M., Cayuela, M., Kammann, C., Wrage-Mönnig, N., Estavillo, J., Fuertes-Mendizábal, T., Sigua, G., Spokas, K., Ippolito, J., Novak, J. (2019): Biochar, soil and land-use interactions that reduce nitrate leaching and N₂O emissions: A meta-analysis. *Science of the Total Environment* 651 (Pt 2): 2354-2364.
- Brandstetter, A., Sletten, R., Mentler, A., Wenzel, W. (1996): Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254 nm). *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 159: 605-607.
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2021): Anwendung von Pflanzenschutzmitteln mit dem Wirkstoff Metalaxyl-M ab 1. Juni 2021 nicht mehr zulässig.
- Callahan, B., McMurdie, P., Holmes, S. (2017): Exact sequence variants should replace operational taxonomic units in marker-gene data analysis. *The ISME journal* 11 (12): 2639-2643.
- Callahan, B., McMurdie, P., Rosen, M., Han, A., Johnson, A., Holmes, S. (2016): DADA2: High-resolution sample inference from Illumina amplicon data. *Nature methods* 13 (7): 581-583.

- Cardinale, B., Matulich, K., Hooper, D., Byrnes, J., Duffy, E., Gamfeldt, L., Balvanera, P., O'Connor, M., Gonzalez, A. (2011): The functional role of producer diversity in ecosystems. *American journal of botany* 98 (3): 572-592.
- Chen, Y., Xin, L., Liu, J., Yuan, M., Liu, S., Jiang, W., Chen, J. (2017): Changes in bacterial community of soil induced by long-term straw returning. *Scientia Agricola* 74 (5): 349-356.
- Cheshire, M., Bedrock, C., Williams, B., Chapman, S., Solntseva, I., Thomsen, I. (1999): The immobilization of nitrogen by straw decomposing in soil. *European Journal of Soil Science* 50: 329-341.
- Cox, L., Cecchi, A., Celis, R., Hermosín, M., Koskinen, W., Cornejo, J. (2001): Effect of Exogenous Carbon on Movement of Simazine and 2,4-D in Soils. *Soil Science Society of America Journal* 65 (6): 1688.
- Dahri, I., Tagar, A., Adamowski, J., Leghari, N., Shah, A., Soomro, S. (2018): Influence of straw incorporation-to-planting interval on soil physical properties and maize performance. *International Agrophysics* 32 (3): 341-347.
- Demiraj, E., Libutti, A., Malltezi, J., Rroço, E., Brahushi, F., Monteleone, M., Sulçe, S. (2018): Effect of organic amendments on nitrate leaching mitigation in a sandy loam soil of Shkodra district, Albania. *Italian Journal of Agronomy* 13 (1): 93.
- Diacono, M., Montemurro, F. (2010): Long-term effects of organic amendments on soil fertility. A review. *Agronomy for Sustainable Development* 30 (2): 401-422.
- Don, A., Flessa, H., Marx, K., Poeplau, C., Tiemeyer, B., Osterburg, B. (2018): Die 4-Pro-mille-Initiative "Böden für Ernährungssicherung und Klima" - Wissenschaftliche Bewertung und Diskussion möglicher Beiträge in Deutschland. *Thünen Working Paper*: 41 S.
- Duah-Yentumi, S., Kuwatsuka, S. (1980): Effect of organic matter and chemical fertilizers on the degradation of benthocarb and mcpa herbicides in the soil. *Soil Science and Plant Nutrition* 26 (4): 541-549.
- Duong, T., Penfold, C., Marschner, P. (2012): Amending soils of different texture with six compost types: impact on soil nutrient availability, plant growth and nutrient uptake. *Plant and Soil* 354 (1-2): 197-209.
- Düwel, O., Siebner, C., Utermann, J., Krone, F. (2007a): *Bodenarten der Böden Deutschlands*: 43 S.
- Düwel, O., Siebner, C., Utermann, J., Krone, F. (2007b): *Gehalte an organischer Substanz in Oberböden. Bericht über länderübergreifende Auswertungen von Punktinformationen im FISBo BGR*: 61 S.
- European Commission (2008): *Commission Working Document. Review report for the active substance MCPA*: 62 S.
- European Commission (2002): *Working Document for Metalaxyl-M*: 32 S.
- Eusufzai, M., Fujii, K. (2012): Effect of Organic Matter Amendment on Hydraulic and Pore Characteristics of a Clay Loam Soil. *Open Journal of Soil Science* 02 (04): 372-381.
- Gaunt, J., Evans, W. (1971): Metabolism of 4-Chloro-2-methylphenoxyacetate by a Soil Pseudomonad. *Biochem. J.* 122: 519-526.
- Glaser, B., Wiedner, K., Seelig, S., Schmidt, H.-P., Gerber, H. (2015): Biochar organic fertilizers from natural resources as substitute for mineral fertilizers. *Agronomy for Sustainable Development* 35 (2): 667-678.
- Guo, Z., Liu, H., Wan, S., Hua, K., Jiang, C., Wang, D., He, C., Guo, X. (2017): Enhanced yields and soil quality in a wheat-maize rotation using buried straw mulch. *Journal of the science of food and agriculture* 97 (10): 3333-3341.

- Hagemann, N., Kammann, C., Schmidt, H.-P., Kappler, A., Behrens, S. (2017): Nitrate capture and slow release in biochar amended compost and soil. *PloS one* 12 (2).
- Haider, G., Steffens, D., Moser, G., Müller, C., Kammann, C. (2017): Biochar reduced nitrate leaching and improved soil moisture content without yield improvements in a four-year field study. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 237: 80-94.
- Han, G., Lan, J., Chen, Q., Yu, C., Bie, S. (2017): Response of soil microbial community to application of biochar in cotton soils with different continuous cropping years. *Scientific reports* 7 (1): 10184.
- Haubold-Rosar, M., Heinkele, T., Rademacher, A., Kern, J., Dicke, C., Funke, A., Germer, S., Karagöz, Y., Reinhold, J., Neubauer, Y., Medick, J., Teichmann, I. (2016): Chancen und Risiken des Einsatzes von Biokohle und anderer "veränderter" Biomasse als Bodenhilfsstoffe für die C-Sequestrierung in Böden. *Texte*: 254 S.
- Hijbeek, R., van Ittersum, M., Berge, H.F.M. ten, Gort, G., Spiegel, H., Whitmore, A. (2017): Do organic inputs matter – a meta-analysis of additional yield effects for arable crops in Europe. *Plant and Soil* 411 (1-2): 293-303.
- Höper, H., Schäfer, W. (2012): Die Bedeutung der organischen Substanz von Mineralböden für den Klimaschutz. *Bodenschutz*. Berlin.
- Houot, S., Verge-Leviel, C., Le Villio, M., Clergeot, D. (2003): Influence of the Stability of the Compost Organic Matter on the Decay of Organic Pollutants During Composting and in Soil after Compost Application. Brüssel. 22-23 November 2001.
- International Biochar Initiative (2014): Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil: 60 S.
- International Organization for Standardization (2020): Soil, treated biowaste, sludge and waste — Digestion of aqua regia soluble fractions of elements: 48 S.
- IPBES (2019): Global assessment report on biodiversity and ecosystem services of the Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services (Zenodo).
- Jacobs, A., Flessa, H., Don, A., Heidkamp, A., Prietz, R., Dechow, R., Gensior, A., Poepplau, C., Riggers, C., Schneider, F., Tiemeyer, B., Vos, C., Wittnebel, M., Müller, T., Säurich, A., Fahrion-Nitschke, A., Gebbert, S., Hopfstock, R., Jaconi, A., Kolata, H., Lorbeer, M., Schröder, J., Laggner, A., Weiser, C., Freibauer, A. (2018): Landwirtschaftlich genutzte Böden in Deutschland. Ergebnisse der Bodenzustandserhebung. *Thünen Report* 64. Braunschweig, Germany (Johann Heinrich von Thünen-Institut): 1323 S.
- Jeffery, S., Abalos, D., Prodana, M., Bastos, A., van Groenigen, J., Hungate, B., Verheijen, F. (2017): Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. *Environmental Research Letters* 12 (5): 53001.
- Joshi, V., Srivastava, A., Pankaj, Sharma, A., Srivastava, P. (2015): Efficacy of Cereal Straw and its Conjoint use with Microbial consortium in Reducing the Leaching of Chlorpyrifos: A soil Column study. *Research Journal of Chemical Sciences* 6 (5): 9-14.
- Kammann, C., Schmidt, H.-P., Messerschmidt, N., Linsel, S., Steffens, D., Müller, C., Koyro, H.-W., Conte, P., Joseph, S., Stephen, J. (2015): Plant growth improvement mediated by nitrate capture in co-composted biochar. *Scientific reports* 5: 11080.
- Karar, J., Wimmer, B., Zehetner, F., Kloss, S., Soja, G. (2013): Biochar application to temperate soils: effects on nutrient uptake and crop yield under field conditions. *Agricultural and Food Science* 22: 390-403.
- Kästner, M., Trapp, S., Schäfer, A. (2018): Consultancy services to support ECHA in improving the interpretation of Non-Extractable Residues (NER) in degradation assessment: 76 S.

- Khorram, M., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y. (2016): Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *Journal of Environmental Sciences* 44: 269-279.
- Knapp, B., Ros, M., Insam, H. (2010): Do Composts Affect the Soil Microbial Community? In: Insam, H., Franke-Whittle, I., Goberna, M. (Hrsg.): *Microbes at Work*. Berlin, Heidelberg (Springer Berlin Heidelberg): 271-291.
- Konopka, A. (2009): What is microbial community ecology? *The ISME journal* 3 (11): 1223-1230.
- Kookana, R. (2010): The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Soil Research* 48 (7): 627.
- Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., Karlen, D. (2010): Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma* 158 (3-4): 436-442.
- Lehmann, J., Rillig, M., Thies, J., Masiello, C., Hockaday, W., Crowley, D. (2011): Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry* 43 (9): 1812-1836.
- Lehmann, J., Joseph, S. (Hrsg.) (2009): *Biochar for environmental management*. Science and technology. London (Earthscan): 416 S.
- Leite, M., Pan, Y., Bloem, J., Berge, H., Kuramae, E. (2017): Organic nitrogen rearranges both structure and activity of the soil-borne microbial seedbank. *Scientific reports* 7: 42634.
- Libra, J., Ro, K., Kammann, C., Funke, A., Berge, N., Neubauer, Y., Titirici, M.-M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., Emmerich, K.-H. (2011): Hydrothermal carbonization of biomass residues: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2 (1): 89-124.
- Libutti, A., Mucci, M., Francavilla, M., Monteleone, M. (2016): Effect of biochar amendment on nitrate retention in a silty clay loam soil. *Italian Journal of Agronomy* 11.
- Li, K., Xing, B., Torello, W. (2005): Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)* 134 (2): 187-194.
- Liu, C., Wang, H., Tang, X., Guan, Z., Reid, B., Rajapaksha, A., Ok, Y., Sun, H. (2016): Biochar increased water holding capacity but accelerated organic carbon leaching from a sloping farmland soil in China. *Environmental science and pollution research international* 23 (2): 995-1006.
- Liu, Y., Lonappan, L., Brar, S., Yang, S. (2018): Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review. *Science of the Total Environment* 645: 60-70.
- Maltas, A., Kebli, H., Oberholzer, H., Weisskopf, P., Sinaj, S. (2018): The effects of organic and mineral fertilizers on carbon sequestration, soil properties, and crop yields from a long-term field experiment under a Swiss conventional farming system. *Land Degradation & Development* 29 (4): 926-938.
- Marschner, P. (2003): Structure and function of the soil microbial community in a long-term fertilizer experiment. *Soil Biology and Biochemistry* 35 (3): 453-461.
- McMurdie, P., Holmes, S. (2013): phyloseq: an R package for reproducible interactive analysis and graphics of microbiome census data. *PloS one* 8 (4): e61217.
- Möller, A., Höper, H. (2015): Bewertung des Einsatzes von Biokohle in der Landwirtschaft aus Sicht des Bodenschutzes: 24 S.

- Möller, K., Schultheiß, U., Wulf, S., Schimmelpfennig, S. (Hrsg.) (2017): Düngung mit Gärresten. Eigenschaften - Ausbringung - Kosten. KTBL-Heft 117. Darmstadt (Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V): 63 S.
- Moody, J., Jones, J., Lillard, J. (1963): Influence of Straw Mulch on Soil Moisture, Soil Temperature and the Growth of Corn1. *Soil Science Society of America Journal* 27 (6): 700.
- Mukherjee, A., Lal, R. (2013): Biochar Impacts on Soil Physical Properties and Greenhouse Gas Emissions. *Agronomy* 3.
- Nguyen, T., Xu, C.-Y., Tahmasbian, I., Che, R., Xu, Z., Zhou, X., Wallace, H., Bai, S. (2017): Effects of biochar on soil available inorganic nitrogen: A review and meta-analysis. *Geoderma* 288: 79-96.
- Nicholson, F., Kindred, D., Bhogal, A., Roques, S., Kerley, J., Twining, S., Brassington, T., Gladders, P., Balshaw, H., Cook, S., Ellis, S. (2014): Straw incorporation review (HGCA): 79 S.
- Nicholson, F., Chambers, B., Mills, A., Strachan, P. (1997): Effects of repeated straw incorporation on crop fertilizer nitrogen requirements, soil mineral nitrogen and nitrate leaching losses. *Soil Use and Management* 13: 136-142.
- Nowak, K., Miltner, A., Gehre, M., Schäffer, A., Kästner, M. (2011): Formation and fate of bound residues from microbial biomass during 2,4-D degradation in soil. *Environmental science & technology* 45 (3): 999-1006.
- Oksanen, J., Blanchet, F., Friendly, M., Kindt, R., Legendre, P., McGlenn, D., Minchin, P., O'Hara, R., Simpson, G., Solymos, P., Stevens, M., Szoecs, E., Wagner, H. (2020): *vegan: Community Ecology Package*. R package version 2.5-7.
- Palansooriya, K., Wong, J., Hashimoto, Y., Huang, L., Rinklebe, J., Chang, S., Bolan, N., Wang, H., Ok, Y. (2019): Response of microbial communities to biochar-amended soils: a critical review. *Biochar* 1 (1): 3-22.
- Pandey, C., Kumar, U., Kaviraj, M., Minick, K., Mishra, A., Singh, J. (2020): DNRA: A short-circuit in biological N-cycling to conserve nitrogen in terrestrial ecosystems. *Science of the Total Environment* 738: 139710.
- Poll, C., Pagel, H., Devers-Lamrani, M., Martin-Laurent, F., Ingwersen, J., Streck, T., Kandeler, E. (2010): Regulation of bacterial and fungal MCPA degradation at the soil-litter interface. *Soil Biology and Biochemistry* 42 (10): 1879-1887.
- Quast, C., Pruesse, E., Yilmaz, P., Gerken, J., Schweer, T., Yarza, P., Peplies, J., Glöckner, F. (2013): The SILVA ribosomal RNA gene database project: improved data processing and web-based tools. *Nucleic acids research* 41 (Database issue): D590-6.
- R Core Team (2021): *R: A language and environment for statistical computing* (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria).
- Rogasik, J., Reinhold, J. (2006): *Organische Düngung. Grundlagen der Guten Fachlichen Praxis. Kompost für die Landwirtschaft*. 3. Aufl.: 28 S.
- Russel, J. (2021): *MicEco: Various functions for microbial community data*. R package version 0.9.16.
- Saccá, M., Barra Caracciolo, A., Di Lenola, M., Grenni, P. (2017): Ecosystem Services Provided By Soil Microorganisms. In: Lukac, M., Grenni, P., Gamboni, M. (Hrsg.): *Soil Biological Communities and Ecosystem Resilience*. Cham (Springer International Publishing): 9-24.
- Sachverständigenrat für Umweltfragen (2016): *Impulse für eine integrative Umweltpolitik. Kapitel 6: Verbessertes Schutz der Biodiversität vor Pestiziden*.

- Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K., Schwertmann, U., Auerswald, K., Beyer, L., Fischer, W., Kögel-Knabner, I., Renger, M., Strebel, O. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde: Scheffer/Schachtschabel. 14. Aufl. Stuttgart (Enke).
- Schäffer, A., Kästner, M., Trapp, S. (2018): A unified approach for including non-extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence. *Environmental sciences Europe* 30 (1): 51.
- Schinner, F., Öhlinger, R., Kandeler, E., Margesin, R. (Hrsg.) (1993): *Bodenbiologische Arbeitsmethoden*. 2. Aufl. (Springer Berlin Heidelberg).
- Schneider, I., Scholz, K.-N., Biegel-Engler, A., Krüger, F., Weißhaupt, P., Hermann, T., Kessler, H., Braun, U., Sättler, D., Eichler, P. (2021): *Kunststoffe in Böden*.
- Shareef, T., Zhao, B. (2017): Review Paper: The Fundamentals of Biochar as a Soil Amendment Tool and Management in Agriculture Scope: An Overview for Farmers and Gardeners. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment* 06 (01): 38-61.
- Siedt, M., Schäffer, A., Smith, K., Nabel, M., Roß-Nickoll, M., van Dongen, J. (2021): Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Science of the Total Environment* 751: 141607.
- Silva, V., Mol, H., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C., Geissen, V. (2019): Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of the Total Environment* 653: 1532-1545.
- Song, X., Ju, X., Topp, C., Rees, R. (2019): Oxygen Regulates Nitrous Oxide Production Directly in Agricultural Soils. *Environmental science & technology* 53 (21): 12539-12547.
- Statistisches Bundesamt (2021a): Bodenfläche insgesamt nach Nutzungsarten in Deutschland. URL: <https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Landwirtschaft-Forstwirtschaft-Fischerei/Flaechennutzung/Tabellen/bodenflaeche-insgesamt.html> (gesehen am: 24.03.2022).
- Statistisches Bundesamt (2021b): Düngemittelversorgung - Fachserie 8 Reihe 8.2 - Wirtschaftsjahr 2020/2021: 31 S.
- Stade, I., Waller, D., Bernhardt-Römermann, M., Bjorkman, A., Brunet, J., Frenne, P. de, Hédli, R., Jandt, U., Lenoir, J., Máliš, F., Verheyen, K., Wulf, M., Pereira, H., Vangansbeke, P., Ortmann-Ajkai, A., Pielech, R., Berki, I., Chudomelová, M., Decocq, G., Dirnböck, T., Durak, T., Heinken, T., Jaroszewicz, B., Kopecký, M., Macek, M., Malicki, M., Naaf, T., Nagel, T., Petřík, P., Reczyńska, K., Schei, F., Schmidt, W., Standovár, T., Świerkosz, K., Teleki, B., van Calster, H., Vild, O., Baeten, L. (2020): Replacements of small- by large-ranged species scale up to diversity loss in Europe's temperate forest biome. *Nature ecology & evolution* 4 (6): 802-808.
- Tejada, M., Gómez, I., Del Toro, M. (2011): Use of organic amendments as a bioremediation strategy to reduce the bioavailability of chlorpyrifos insecticide in soils. Effects on soil biology. *Ecotoxicology and environmental safety* 74 (7): 2075-2081.
- Tian, W., Wang, L., Li, Y., Zhuang, K., Li, G., Zhang, J., Xiao, X., Xi, Y. (2015): Responses of microbial activity, abundance, and community in wheat soil after three years of heavy fertilization with manure-based compost and inorganic nitrogen. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 213: 219-227.
- Vanden Nest, T., Vandecasteele, B., Ruysschaert, G., Cougnon, M., Merckx, R., Reheul, D. (2014): Effect of organic and mineral fertilizers on soil P and C levels, crop yield and P leaching in a long term trial on a silt loam soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 197: 309-317.

- Wang, C., Ma, X., Wang, G., Li, G., Zhu, K. (2021): Implication of O₂ dynamics for both N₂O and CH₄ emissions from soil during biological soil disinfestation. *Scientific reports* 11 (1): 6590.
- Wan, J., Meng, D., Long, T., Ying, R., Ye, M., Zhang, S., Li, Q., Zhou, Y., Lin, Y. (2015): Simultaneous Removal of Lindane, Lead and Cadmium from Soils by Rhamnolipids Combined with Citric Acid. *PloS one* 10 (6): e0129978.
- Weiser, C., Zeller, V., Reinicke, F., Wagner, B., Majer, S., Vetter, A., Thraen, D. (2014): Integrated assessment of sustainable cereal straw potential and different straw-based energy applications in Germany. *Applied Energy* 114: 749-762.
- Whitman, T., Pepe-Ranney, C., Enders, A., Koechli, C., Campbell, A., Buckley, D., Lehmann, J. (2016): Dynamics of microbial community composition and soil organic carbon mineralization in soil following addition of pyrogenic and fresh organic matter. *The ISME journal* 10 (12): 2918-2930.
- Wickham, H. (2016): *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis* (Springer-Verlag New York).
- Xiao, X., Chen, Z., Chen, B. (2016): H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials. *Scientific reports* 6: 22644.
- Yilmaz, P., Parfrey, L., Yarza, P., Gerken, J., Pruesse, E., Quast, C., Schweer, T., Peplies, J., Ludwig, W., Glöckner, F. (2014): The SILVA and "All-species Living Tree Project (LTP)" taxonomic frameworks. *Nucleic acids research* 42 (Database issue): D643-8.
- Zhu, K., Bruun, S., Larsen, M., Glud, R., Jensen, L. (2015): Heterogeneity of O₂ dynamics in soil amended with animal manure and implications for greenhouse gas emissions. *Soil Biology and Biochemistry* 84 (2): 96-106.