

Aus dem Institut für Landnutzung  
der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät

# **Phosphorstatus und -umsetzungen in degradierten und wiedervernässten Niedermooren**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Agrarwissenschaften (doctor agriculturae)  
der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von:

**Dipl.-Ing. LKU André Schlichting**

geboren in Erfurt

urn:nbn:de:gbv:28-diss2011-0163-7

Rostock, 12. Februar 2004

**Tag der mündlichen Verteidigung**

**18. Mai 2004**

**Gutachter:**

**Prof. Dr. Peter Leinweber**

**Prof. Dr. Ralph Meissner**

**Prof. Dr. Bernhard Scheffer**

**Meiner Familie**

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	i
<b>Tabellenverzeichnis</b>	iv
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	vi
<b>Zusammenfassung</b>	viii
<b>Summary</b>	ix
<hr/>	
<b>1. EINFÜHRUNG</b>	
<hr/>	
1.1 Einleitung und Problemstellung	1
1.2 Stand der Forschung	3
1.3 Zielstellungen	10
<b>2. MATERIAL UND METHODEN</b>	
<hr/>	
2.1 Untersuchungsgebiete	12
2.2 Aufbau der Feldmessstation am Standort Langsdorf	22
2.3 Entnahme und Aufbereitung der Boden- und Wasserproben	24
2.4 Chemische Extraktions- und Analysenmethoden	
2.4.1 Bestimmung der Element- und Ionenkonzentrationen in Bodenextrakten und Wasserproben	27
2.4.2 Bodenanalysen	28
2.4.3 Wasseranalytik	35
2.4.4 Übersicht der Probenkollektive	36
2.5 Statistische Auswertung	38
<b>3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	
<hr/>	
3.1 Chemische und physikalische Charakterisierung der Torfe	41
3.2 P-Bindungsformen im Boden	
3.2.1 P-Status und Verteilung in P-Pools	
3.2.1.1 Kennzeichnung des P-Status	46

3.2.1.2	Sequentielle P-Fraktionierungen	51
3.2.1.3	<sup>31</sup> P Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	68
3.2.1.4	Zusammenfassende Diskussion	82
3.2.2	Variabilität und ihre Einflussgrößen	
3.2.2.1	Kurzzeitige Variabilität durch Probentrocknung	87
3.2.2.2	Saisonale und mehrjährige Dynamik	90
3.2.2.3	Räumliche Heterogenität	93
3.2.2.4	Zusammenfassende Diskussion	101
<b>3.3</b>	<b>P-Bindungscharakteristik und Abschätzung der P-Mobilisierung</b>	
3.3.1	P in der Bodenlösung, im Grund- und Oberflächenwasser	102
3.3.2	Sorptionsuntersuchungen	
3.3.2.1	Statische P-Adsorption	110
3.3.2.2	P-Desorption bei wiederholter Extraktion mit Doppellactat	124
3.3.2.3	Zusammenfassende Diskussion	126
3.3.3	Einschätzung der Einflusses von Feldparametern auf die P-Mobilisierung	
3.3.3.1	Grundwasserstand	129
3.3.3.2	Redoxpotential im Boden	133
3.3.3.3	Zusammenfassende Diskussion	140
3.3.4	Abschätzung der P-Mobilisierung durch die Ergebnisse von Mikrokosmen- und Inkubationsversuchen	
3.3.4.1	Einführung und Charakterisierung der Torfe	144
3.3.4.2	Aerobe Inkubationsversuche	149
3.3.4.3	Anaerobe Inkubations- und Mikrokosmenversuche	150
3.3.4.4	Zusammenfassende Diskussion	156
3.3.5	P-Entzug durch die Vegetation	161
<b>4.</b>	<b>ABSCHLIEßENDE BETRACHTUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN</b>	164
	<b>Literaturverzeichnis</b>	174
	<b>Danksagung</b>	196

## Abbildungsverzeichnis

- 1** : Entwicklungsziele des Moorschutzkonzeptes für die Niedermoorstandorte in Mecklenburg Vorpommern (Quelle: Umweltministerium M-V, 2003)
- 2** : Nutzung biogeochemischer Prozesse im Rahmen eines integrierten Gewässerschutzes zur Verbesserung der ökologischen Gewässergüte nach ZALEWSKI (2001)
- 3** : P-Umsetzungen (a) in Feuchtgebieten nach MITSCH & GOSELINK (2000) und (b) zwischen Bodenpools nach TIESSEN *et al.* (1984)
- 4** : Klimadiagramme der Untersuchungsgebiete
- 5** : Übersichtskarte zur Moorverbreitung (nach LENSCHOW, 1997) und zur Lage der Untersuchungsgebiete in M-V,
- 6** : Übersichtskarte zur Lage der Untersuchungsstandorte in der Trebelniederung
- 7** : Lageskizze der Standorte und der Beprobungspunkte im Untersuchungsgebiet der Warnowiederung (Gragetopshof)
- 8** : Diagnostische Horizonte der untersuchten Niedermoorstandorte: (a) Trebel- und Warnowiederung, (b) PROWATER-Standorte
- 9** : Einbau der Messstationskomponenten: (a) Einbautiefenskizze und Profillage, (b) Lageskizze mit Einbautiefen
- 10**: Lageskizzen für die Beprobungen am Standort Langsdorf (LD): (a) Boden, Vegetation und Grundwasser, (b) Oberflächenwasser
- 11**: Aufbereitungs- und Analysenschema für die Wasserproben (P-Analyse)
- 12**: Die sequentielle P-Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a): (a) Schema und (b) Aufbau des Harzröhrchens
- 13**: Schema der sequentiellen P-Fraktionierung nach IVANOFF
- 14**: Schema zum Aufbereitungs- und Extraktionsverfahren für die <sup>31</sup>P-NMR-Analyse
- 15**: Probenkollektive für die Bodenuntersuchungen – Probenahme und Analysen
- 16**: Überblick über die sequentiellen P-Fraktionierungsverfahren für organischen und anorganischen P – Entwicklungslinien mit Methodenveränderungen
- 17**: Übersicht zu den Anteilen der sequentiell extrahierten P-Fractionen nach HEDLEY *et al.* (1982a) für Torfe
- 18**: Übersicht zu den Anteilen der sequentiell extrahierten P-Fractionen nach HIELTJES & LIJKLEMA (1980) für Torfe
- 19**: Mittelwerte der Gehalte (mg kg<sup>-1</sup>) und Anteile (% Boden-P<sub>t</sub>) der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen an den Standorten im Trebel- und Warnowtal
- 20**: Anteile (% Boden-P<sub>t</sub>) der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen an den ausländischen Standorten
- 21**: Beziehung zwischen dem Boden-P<sub>t</sub> und dem Total-P<sub>o,s</sub> für (a) die Standorte im Trebel- und Warnowtal und (b) die ausländischen Standorte
- 22**: Spektren der <sup>31</sup>P-NMR für die Profile der ausländischen Standorte (BIE, KRI, LJU, SOM) und von LD

- 23:** Beziehung zwischen den photometrisch und durch  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie bestimmten Ortho- $\text{P}_i$
- 24:** Beziehung zwischen den Anteilen der Ortho-P-Monoester und P-Diester
- 25:** Abhängigkeit der Anteile (%) der Ortho-P-Monoester und P-Diester vom langjährigen mittleren Niederschlag im (a) Ober- und (b) Unterboden
- 26:** Einfluss der Probenvorbehandlung auf die Extrahierbarkeit von P, Al, Fe und Mn mit Ammoniumoxalat
- 27:** Saisonale Schwankungen der  $\text{P}_{\text{dl}}$ - und Boden- $\text{P}_t$ -Gehalte für die Standorte LD und GHE
- 28:** Beprobungsflächen für die Untersuchung der räumlichen Heterogenität am Standort GHE
- 29:** Omnidirektionale Variogramme für Boden- $\text{P}_t$ ,  $\text{P}_{\text{ox}}$  und  $\text{C}_t$  der Probenahme des Jahres 2000
- 30:** Flächenvariogramme für die Verteilung der Gehalte an Boden- $\text{P}_t$  und  $\text{C}_t$  der Jahre 2000 und 2001
- 31:** (a) Omni- und (b) eindirektionale Variogramme für die Boden- $\text{P}_t$ - und  $\text{C}_t$ -Gehalte im Jahr 2001
- 32:** Zeitlicher Verlauf der SRP-Konzentrationen (in  $\text{mg l}^{-1}$ ) für (a) die Torfstiche und (b) den Graben und die Trebel am Standort LD
- 33:** Zeitlicher Verlauf der SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung am Standort LD in 30, 60 und 90 cm Tiefe (Mittelwerte in  $\text{mg l}^{-1}$ )
- 34:** Beziehung zwischen dem SRP und dem TSP (beide in  $\text{mg l}^{-1}$ ) in der Bodenlösung in 30 cm Tiefe am Standort LD
- 35:** P-Sorptionsisothermen für die Standorte des Trebel- und Warnowtals in den einzelnen Tiefenstufen
- 36:** Vergleich der Anpassungsgüte verschiedener Modelle für den Ober- und Unterboden: (a) 0-30 und (b) 60-90 cm des Standortes LD
- 37:** Anpassung der 'two-site'-Langmuir-Isotherme für den Oberboden des Standortes LD mit Teilprozessdifferenzierung
- 38:** Beziehungen zwischen dem Sorptionsmaximum ( $S_{\text{max}}$ ) und den Parametern  $k_{T1}$  und  $k_F$
- 39:** Beziehungen zwischen den abgeleiteten  $\text{EPC}_0$ -Werten der Freundlich- und Tempkin-Gleichung
- 40:** Summenkurven der  $\text{P}_{\text{dl}}$ -Gehalte bei mehrfacher Extraktion für zwei Torfe vom Standort LD
- 41:** Jahresgang der Grundwasserstände für die Standorte GHE (a) und LD (b) – Monatsmittel und Verteilung der Einzelwerte (Boxplots)
- 42:** Zusammenhang zwischen den Grundwasserständen und dem  $\text{P}_{\text{dl}}$ -Gehalt im Oberboden (0-30 cm): (a) GHE, (b) LD
- 43:** Abhängigkeit der SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung (30 cm) vom Grundwasserstand: (a) zeitliche Dynamik und (b) statistischer Zusammenhang

- 44:** Abhängigkeit der SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung (30 cm) vom Grundwasserstand für die Saugsonde LDW30RO
- 45:** Tiefenstufenverteilung der Redoxpotentiale (Boxplots berechnet aus den Tageseinzelwerten) am Standort LD
- 46:** Dynamik der Redoxpotentiale in (a) 10, 20 und 30 cm sowie (b) 60, 70, 80, 90 und 100 cm Profiltiefe (Monatsmittelwerte); (c) interpoliertes Profil (Surfer<sup>®</sup> 6) am Standort LD
- 47:** Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials und SRP-Konzentrationen in 30 cm Tiefe am Standort LD
- 48:** Dynamik von hydrologischen Parametern (P und PET), GW-Stand,  $E_H$  und Bodentemperatur (in 30 cm) sowie Ergebnisse der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen (20-40 cm) am Standort LD
- 49:** Gehalte ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen nach den Verfahren von (a) IVANOFF *et al.* (1998) und (b) HEDLEY *et al.* (1982a) für die Oberböden des Standortes LD
- 50:** Anteile (% Boden- $P_t$ ) der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen nach den Verfahren von IVANOFF *et al.* (1998) und HEDLEY *et al.* (1982a) für die Oberböden des Standortes LD
- 51:** Übersicht: (a) aerober und (b) anaerober Inkubationsversuch sowie (c) Versuchsaufbau und (d) Redoxmessungen für den Mikrokosmos
- 52:** Veränderungen der  $P_{\text{dl}}$ -Gehalte und des gravimetrischen Wassergehaltes durch aerobe Inkubation bei 20 °C
- 53:** Veränderungen der  $P_{\text{dl}}$ -Gehalte und TSP-Konzentrationen im anaeroben Inkubationsversuch bei unterschiedlichen Temperaturen
- 54:** Schematischer Aufbau des Mikrokosmenversuches
- 55:** Verlauf der Redoxpotentiale und der SRP-Konzentrationen während des Mikrokosmenversuches
- 56:** Änderung der Anteile der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen im Mikrokosmenversuch bei 6 °C und 20 °C
- 57:** Veränderungen der Anteile der P-Fractionen zwischen dem Ende und Beginn der Untersuchungen im Feld und im Labor
- 58:** Verteilung der P-Pools in Niedermooren – Spannen der mittleren Gehalte der Standorte in der Trebel- und Warnowniederung in  $\text{kg ha}^{-1}$

## Tabellenverzeichnis

- 1** : Übersicht über die Untersuchungsgebiete – geographische Lage und langjährige mittlere Niederschläge und Temperaturen
- 2** : Niederschlag und Lufttemperatur – Extremwerte der langjährigen Monatssummen bzw. -mittel
- 3** : Moormächtigkeit, mittlere Grundwasserstände nach Wiedervernässung sowie frühere und aktuelle Landnutzung
- 4** : Bodenkundliche Klassifikation der Untersuchungsstandorte
- 5** : Probenkollektive für die Wasseranalytik
- 6** : Visuelle und physikalische Eigenschaften der Torfe der Standorte aus dem Trebel- und Warnowtal (Mittelwerte)
- 7** : Chemischen Eigenschaften der Torfe der Standorte aus dem Trebel- und Warnowtal (Mittelwerte)
- 8** : Statistische Angaben zu den chemischen Eigenschaften der Torfe der vier europäischen Standorte in den Ober- (n = 6) und Unterbodenhorizonten (n = 15)
- 9** : P-Status der Torfe aus der Warnow- und der Trebelniederung, Mittelwerte und Standardabweichung (n = 15)
- 10**: Statistische Angaben zum P-Status der Torfe der europäischen Standorte in den Ober- (n = 6) und Unterbodenhorizonten (n = 15)
- 11**: Literaturübersicht zu den Daten der sequentiellen P-Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a) für Torfe (in mg kg<sup>-1</sup>)
- 12**: Gehalte der sequentiell extrahierbaren P-Formen für die Torfe der europäischen Standorte (Mittelwerte in mg kg<sup>-1</sup>)
- 13**: Gehalte des Residual-P nach sequentieller Extraktion für die Torfe der europäischen Standorte (Mittelwerte) - Vergleich unterschiedlicher Verfahren zur Bestimmung
- 14**: Matrix der Pearson'schen Korrelationskoeffizienten für die linearen Beziehungen zwischen den Anteilen (% Boden-P<sub>t</sub>) und den Gehalten (mg kg<sup>-1</sup>, kursiv) der Fraktionen der sequentiellen Extraktion (n = 47)
- 15**: Gesamt-P-Gehalte in den Torfen (Boden-P<sub>t</sub>) und den NaOH/EDTA-Bodenextrakten sowie molare Verhältnisse mit anderen Elementen
- 16**: Übersicht zur Häufigkeitsverteilung der gemessenen chemischen Verschiebungen in ppm durch die <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie
- 17**: Anteile von P-Verbindungen in den NaOH/EDTA-Bodenextrakten – Analysenergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie
- 18**: Beziehungen der multiplen Regression zur Darstellung der Abhängigkeit des Gehaltes von Ortho-P-Monoestern (mg kg<sup>-1</sup>) von Klimafaktoren
- 19**: Matrix der Pearson'schen Korrelationskoeffizienten für die lineare Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und den Gehalten der P-Fraktionen der sequentiellen Extraktion (mg kg<sup>-1</sup>) (n = 31)
- 20**: Matrix der Pearson'schen Korrelationskoeffizienten für die lineare Beziehungen zwischen den Gehalten der P<sub>o</sub>-Fraktionen der sequentiellen Extraktion (mg kg<sup>-1</sup>)

- und organischen P-Verbindungen ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), bestimmt durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ( $n = 20$ )
- 21:** Extrahierbarkeit von P mit Doppellactat nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Torfe eines repräsentativen Probensatzes aus Ober- ( $n = 5$ ) und Unterböden ( $n = 10$ ), Mittelwerte und Standardabweichung
- 21:** Jährliche und quartalsbezogene Mittelwerte und Varianzen der  $P_{\text{dl}}$ -Gehalte für die einzelnen Horizonte der Standorte LD und GHE
- 22:** Allgemeine Statistik zu den Boden- $P_{\text{t}}$ - und  $P_{\text{ox}}$ -Gehalten (in  $\text{mg kg}^{-1}$ ) und Anteilen an  $C_{\text{t}}$  in %
- 23:** Mittelwerte und Standardabweichungen der P-Konzentrationen (SRP, TSP und TP in  $\text{mg l}^{-1}$ ) im Oberflächenwasser aller Standorte
- 24:** Gesamtstatistischer Überblick zu den P-Konzentrationen in der Bodenlösung und im Grundwasser (in  $\text{mg l}^{-1}$ ) am Standort LD
- 25:** Übersicht zu den genutzten Modellen (Gleichungen) zur Beschreibung der P-Adsorptionsisothermen
- 26:** Anpassungsgüten ( $r^2$ ) der Freundlich-, Langmuir- und Tempkin-Isothermen
- 27:** Ermittelte Koeffizienten der Modellparameter für die Langmuir-, Freundlich und Tempkin-Isotherme
- 28:** Korrelationskoeffizienten der linearen Beziehung zwischen den log-normalen Modellparametern  $k_{\text{L}}$ ,  $k_{\text{F}}$  und  $k_{\text{T1}}$
- 29:** Aus den Sorptionsisothermen abgeleitete  $\text{EPC}_0$ -Werte (in  $\text{mg l}^{-1}$ )
- 30:** P-Sorptionskapazität (PSC) und P-Sättigungsgrade (DPS)
- 31:**  $P_{\text{dl}}$ -Gehalte bei mehrfacher Extraktion und Residual-P in ausgewählten Torfen des Standortes LD
- 32:** Statistik der Redoxpotentiale als Einzelmessung von permanent installierten Pt-Elektroden im Profil des Standortes LD
- 33:** Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman zur Prüfung der Nachbarschaftsbeziehung zwischen den gemessenen Redoxpotentialen im Profil
- 34:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationen an gelöstem Fe, Al und Mn, der pH-Werte und elektrischen Leitfähigkeit in der Bodenlösung an Standort LD
- 35:** Physikalische und chemische Eigenschaften der Torfe des Standortes LD, die in den Inkubations- und Mikrokosmenversuchen eingesetzt wurden
- 36:** Spannweiten der Analysenwerte im anaeroben Inkubationsversuch
- 37:** Matrix der Pearson'schen Korrelationskoeffizienten für lineare Beziehungen zwischen den gemessenen chemischen Größen im anaeroben Inkubationsversuch
- 36:** Analysendaten des beprobten Pflanzenmaterials der drei Parzellen

**Symbol- und Abkürzungsverzeichnis**

Symbol	Beschreibung der Kenngröße	Einheit <sup>1)</sup>
<i>Bodenphysikalische und hydrologische Kenngrößen:</i>		
$\theta_{gr}$	Wassergehalt, gravimetrisch	[ % ]
$\theta_v$	Wassergehalt, volumetrisch	[ % ]
$\rho_d, \rho_f$	Trocken- und Feuchtrohdichte	[ $m\ l^{-3}$ ]
$\rho_s$	Reindichte	[ $m\ l^{-3}$ ]
f	Porosität	[ - ]
GW	Grundwasser unter GOK	[ l ]
KWB	Klimatische Wasserbilanz	[ $l\ t^{-1}$ ]
P	Niederschlag	[ $l\ t^{-1}$ ]
PET	Potentielle Evapotranspiration	[ $l\ t^{-1}$ ]
<i>Allgemeine bodenchemische Kenngrößen:</i>		
X	Element nach dem chemischen Periodensystem	
$X_t$	Gesamtgehalt des Elementes X	[ $m\ m^{-3}$ ]
$X_{ox}$	Oxalatrextrahierbarer Anteil des Elementes X	[ $m\ m^{-3}$ ]
$E_H$	Redoxpotential	[ U ]
LF	Elektrische Leitfähigkeit	[ $G\ l^{-1}$ ]
P	Phosphor / Phosphat	
$P_{dl}$	Doppellactat-extrahierbares P	[ $m\ m^{-3}$ ]
$P_i$	Anorganisches P	[ $m\ m^{-3}$ ]
$P_o$	Organisch gebundenes P	[ $m\ m^{-3}$ ]
pH	pH-Wert, negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoff-Ionen-Konzentration	[ - ]
<i>P in Wasserproben:</i>		
TP	P, gesamt	[ $m\ l^{-3}$ ]
TSP	P, gesamt gelöst	[ $m\ l^{-3}$ ]
PP	P, partikulär	[ $m\ l^{-3}$ ]
SRP	P, gelöst reaktiv	[ $m\ l^{-3}$ ]
SOP	P, organisch gelöst	[ $m\ l^{-3}$ ]
<i>P-Sorptionsparameter:</i>		
$C_{eq}$	Gleichgewichtskonzentration in der Lösung	[ $m\ l^{-3}$ ]
$EPC_0$	$C_{eq}$ bei der weder Ad- noch Desorption auftritt	[ $m\ l^{-3}$ ]
DPS	P-Sättigungsgrad	[ % ]
PSC	P-Sorptionskapazität	[ $m\ m^{-3}$ ]
Q	Bindungsenergie	[ $Q\ m^{-1}\ T^{-1}$ ]
S	Sorbiertes P im Boden	[ $m\ m^{-3}$ ]
$S_{max}$	P-Sorptionsmaximum, Bindungskapazität	[ $m\ m^{-3}$ ]
$S_0$	Initial sorbiertes P im Boden	[ $m\ m^{-3}$ ]

b	Freundlich-Konstante	
$k_F$	Freundlich-Bindungsaffinität	$[l^3 m^{-1}]$
$k_L$	Bindungsaffinität der Langmuir-Isotherme	$[l^3 m^{-1}]$
$k_{T1}$	Tempkin-Bindungsaffinität	$[l^3 m^{-1}]$
$k_{T2}$	Tempkin-Konstante	

*Standort- und Beprobungsstellenbezeichnungen:*

---

BIE	Biebrzatal (PL)
ETI	Eichenthal I, Trebelniederung (D)
ETII	Eichenthal II, Trebelniederung (D)
GHE	Gragetopshof, Ebenenbereich (D)
GHH	Gragetopshof, Hanglage (D)
KRI	Kristianstad Våttenrike (S)
LD	Langsdorf, Trebelniederung (D)
LJU	Ljubljana Marsh (SLO)
SOM	Somerset Levels & Moors (GB)
GW	Grundwasser
GR	Graben
TS	Torfstich
W	Bodenwasser / -lösung

*Sonstige:*

---

et al.	et alteri (und andere)	
$\gamma$	Semivarianz einer Variable	
g	Relative Erdbeschleunigung	$[l t^{-2}]$
GOK	Geländeoberkante	$[-]$
h	Lag-Distanz	$[l]$
Max	Maximumwert eines Probenkollektivs	
Min	Minimumwert eines Probenkollektivs	
n	Anzahl der Proben / Bestimmungen	$[-]$
r	Korrelationskoeffizient	
$r^2$	Bestimmtheitsmaß	
SD	Standardabweichung	
T	Temperatur	$[g]$
TÄ	Trockenäquivalent einer Frischeinwaage	$[m]$

<sup>1)</sup> Einheit ausgedrückt durch das Symbol der Messgröße der SI-Basiseinheiten

## Zusammenfassung

### PHOSPHORSTATUS UND -UMSETZUNGEN IN DEGRADIERTEN UND WIEDERVERNÄSSTEN NIEDERMOOREN

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des EU-Projektes **PROWATER** – „Program for the prevention of diffuse water pollution with phosphorus from degraded and rewetted peat soils“ (Vertragsnummer EVK1-CT1999-00036) an der Universität Rostock als Projektkoordinator durchgeführt. Das Projekt ordnet sich in das 5. Rahmenprogramm in die Key-Action „Nachhaltige Entwicklung“ ein.

Die **Ziele** dieser Arbeit waren (1) eine Quantifizierung des Einflusses der Landnutzung auf den P-Status von Niedermooren, (2) die Charakterisierung der P-Bindungsformen in Torfen von Niedermooren unterschiedlicher Degradierung, (3) die Untersuchung der Auswirkungen der Wiedervernässung auf den zeitlichen Verlauf der P-Konzentrationen in der Bodenlösung sowie im Grund- und Oberflächenwasser, (4) die Identifikation der wesentlichen Indikatoren und Steuergrößen einer P-Mobilisierung, (5) die Kennzeichnung und Quantifizierung der P-Mobilisierung unter Feld- und Laborbedingungen, (6) die Ableitung von Kenngrößen der P-Sorption von Torfen aus Batchversuchen und (7) die Ableitung von Strategien zur Verminderung von P-Austrägen.

Durch die intensive Grünlandbewirtschaftung kam es aufgrund der Düngung und Torfoxidation zu einer relativen P-Anreicherung in den Oberböden. Die Anreicherung erfolgt dabei überwiegend im stabileren organischen P-Pool. Die **Ergebnisse** der sequentiellen P-Fraktionierung ergaben, dass Niedermoortorfe im Vergleich zu Mineralböden deutlich höhere Anteile an Residual-P aufweisen. Das Residual-P und das NaOH-P<sub>o</sub> sind die dominierenden P-Fractionen in Niedermoortorfen. Das Verhältnis zwischen den beiden Fraktionen hängt vom Grad der Humifizierung und Degradierung ab. Bei deren Zunahme steigt der Anteil des NaOH-P<sub>o</sub>. Nach den Untersuchungen mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie sind das Ortho-P<sub>i</sub>, die Ortho-P-Monoester und die Ortho-P-Diester die bestimmenden P-Verbindungen in den Torfen. Durch die Degradierung nimmt der Anteil der Ortho-P-Monoester, bei gleichzeitiger Abnahme der Ortho-P-Diester, zu. Eine Anreicherung des P<sub>o</sub> im Boden erfolgt hauptsächlich durch die Akkumulation von Ortho-P-Monoestern, die in den Fraktionen der NaOH-P<sub>o</sub> und des Residual-P vertreten sind.

Die P-Konzentrationen in der Bodenlösung sowie im Grund- und Oberflächenwasser zeigten erhöhte Werte infolge der Wiedervernässung. Dabei lagen die Konzentrationen für die stehenden und fließenden Oberflächengewässer für den gesamten Untersuchungszeitraum im meso- bis eutrophen Bereich. Die P-Konzentrationen in der Bodenlösung der oberen Horizonte schwankten saisonal und ereignisbezogen und werden im wesentlichen durch den Grundwasserstand gesteuert. Das Redoxpotential als häufig verwendeter Indikator biochemische Prozesse in hydromorphen Böden war nur eingeschränkt zur Quantifizierung der P-

Freisetzung im Freiland geeignet. In Inkubations- und Mikrokosmenversuchen hingegen konnten signifikante Zusammenhänge belegt werden. Es zeigte sich außerdem, dass die Mikrokosmenversuche für eine Prognose über die Veränderung der P-Fraktionen im Torf und der P-Konzentrationen in der Bodenlösung infolge einer Wiedervernässung herangezogen werden können.

Einer Trendanalyse zufolge ist eine leichte aber stetige Abnahme der P-Konzentrationen in der Bodenlösung der oberen Torfschichten zu erwarten, die jedoch mit einer Zunahme in den unteren Torfschichten einhergeht. Dieser Trend ist auf den Grad der P-Sättigung der Torfe und eine Veränderung des Sorptionsvermögens, dass in wesentlichen durch den Gehalt an wenig kristalline Fe/Al-Oxide/Hydroxide bestimmt wird, zurückzuführen. Die Laborversuche ergaben, dass alle untersuchten Torfe hohe P-Sättigungsgrade aufweisen, wobei diese in den unteren Torfschichten deutlich höher waren.

Die erhöhten P-Konzentrationen in den Torfen und dem sie umgebenden Wasser führen zu langfristigen Belastungen des Ökosystems. In Abhängigkeit von den hydrologischen Bedingungen ist eine „interne“ oder „externe“ Eutrophierung zu erwarten. Eine erfolgreiche Renaturierung kann nur über eine Verringerung des P-Vorrates erfolgen. Bei Nutzung konventioneller Methoden zur P-Aushagerung der wiedervernässten Niedermoorflächen (extensive Bewirtschaftung) können dafür mehrere Jahrzehnte notwendig sein.

## Summary

### PHOSPHORUS STATUS AND TRANSFORMATIONS IN DEGRADED AND RE-WETTED PEAT SOILS

This study was carried out within the frame of the EC project PROWATER – „Program for the prevention of diffuse water pollution with phosphorus from degraded and re-wetted peat soils“ (Contract No. EVK1-CT1999-00036) at the University of Rostock as the co-ordinator. The project is covered by the 5th Framework, key action „Sustainable Development“.

The **objectives** of this work were to (1) quantify the influence of land-use on P status in fenlands, (2) identify and characterise the P forms in fenland peat, (3) investigate the impact of re-wetting on the temporal behaviour of P concentrations in soil solution, ground and surface water, (4) identify the key factors affecting P mobilisation, (5) quantify the P mobilisation under field and laboratory conditions, (6) estimate parameters of P sorption from laboratory experiments and (7) derive strategies for reduction of P losses.

Intensive grassland farming led to a relative P enrichment in the top soil horizons due to fertilisation and peat oxidation. P enrichment occurred preferably in the more stable organic P pool. The **results** of the sequential P fractionation showed, that peat

soils had much higher proportions of residual-P than mineral soils. The residual-P and the NaOH-P<sub>o</sub> are the dominant P-fractions in fen peat soils. The ratio of these two fractions depends on the degree of peat humification and degradation. Enhanced humification and degradation led to increased proportions in the NaOH-P<sub>o</sub> fraction, mostly at the expense of residual-P.

The investigations in <sup>31</sup>P NMR spectroscopy showed that ortho-P<sub>i</sub>, ortho-P-monoester and ortho-P-diester are the predominant P species in peat soils. During degradation the proportions of ortho-P-monoesters increased, while ortho-P-diester decreased simultaneously. Enrichment of organic P was mainly observed by accumulation of ortho-P-monoesters, which build up the biggest proportions in the NaOH-P<sub>o</sub> and residual-P fractions.

Re-wetting caused increases in P concentrations in soil solution, ground and surface water. Surface water concentrations were ecologically classified as meso- and eutrophic for the whole period of investigation. Fluctuations of P concentrations in topsoil solution occurred seasonally and eventually and were controlled by ground water level. Redox potential is the most pronounced indicator for biochemical processes in hydric soils but its application to quantify P mobilisation in field was limited.

The results of the incubation experiments as well as the microcosm studies showed significant correlation between redox potential and P release during iron reduction. Furthermore the microcosm experiments are suitable tools to investigate and predict changes in soil solution P concentrations and P fractions in the peat soil during/after re-wetting.

Statistical trend analysis resulted in low but permanent decrease of soil solution P concentrations in the upper peat layers connected with an increase in the underlying peat. This behaviour can be attributed to the degree of P saturation and changes in P sorption capacity, which is mainly influenced by the amounts of poorly crystalline Al/Fe oxides/hydroxides. Laboratory experiments showed high P saturation in the analysed peat soils, with highest values in the deeper layers.

Increased concentrations of P in peat and surrounding water bodies lead to long-term pollution of the ecosystem. In dependence on the hydrological conditions this is accompanied by „internal“ or „external“ eutrophication. Successful restoration requires a depletion of P surplus. Using conventional farming practices for P reduction in re-wetted fenlands (extensification) this can be an unacceptable, several decades lasting, process.

## 1. EINFÜHRUNG

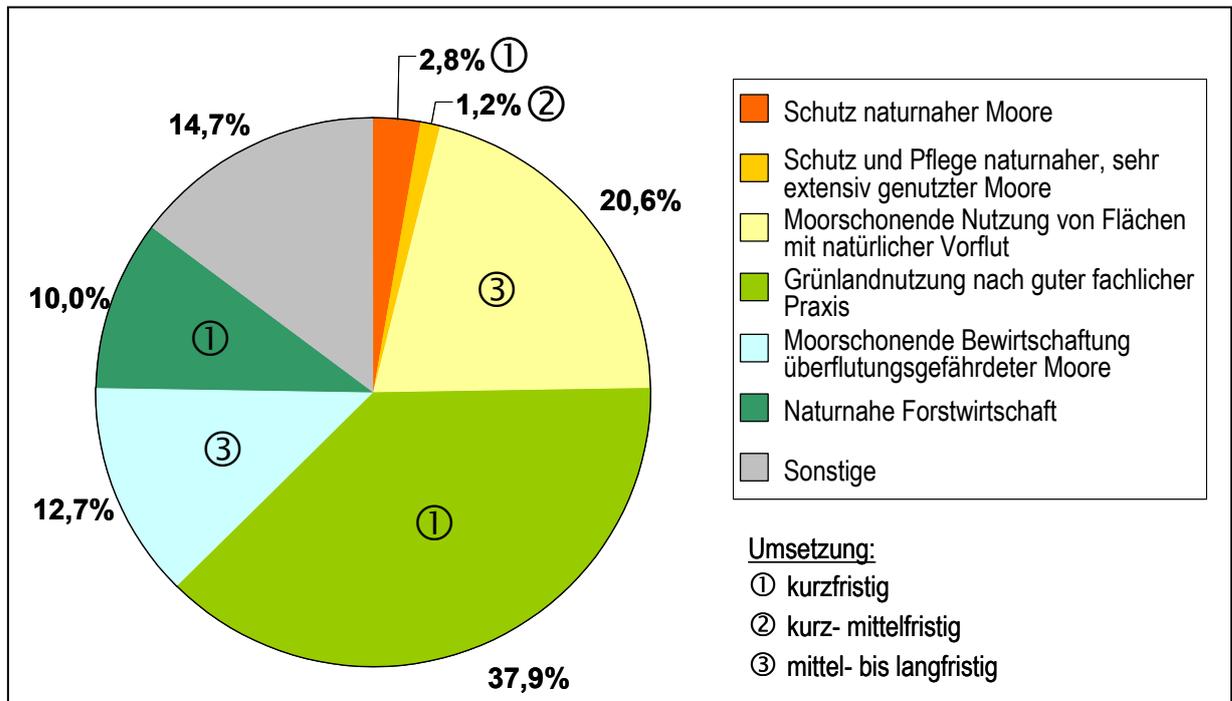
### 1.1 Einleitung und Problemstellung

Moore und Feuchtgebiete im allgemeinen, wie beispielsweise Flußdeltas, Marsch- und Mangrovegebiete (ZOLTAI, 1988; RAMSAR CONVENTION BUREAU, 1971), besaßen einen ursprünglichen Anteil von 4 bis 6 % der gesamten Landmasse auf der Erdoberfläche (MITSCH & GOSSELINK, 2000). Davon existieren in den Vereinigten Staaten nur noch etwa 50 %. In Europa sind gegenüber der einstigen Moorfläche von 494.900 km<sup>2</sup> und einem Flächenanteil an der gesamten Landmasse von 4,6 % heute nur noch durchschnittlich 37,8 % erhalten. Deutschland hat dabei mit verbleibenden 1,0 % den höchsten Rückgang zu verzeichnen (JOOSTEN & COUWENBERG, 2000). Zu Zeiten der größten Moorausdehnung wurde Deutschland auf einer Fläche von mindestens 16.750 km<sup>2</sup> von Torfböden bedeckt (SCHOPP-GUTH, 1999). Von den erhaltenen 13.700 km<sup>2</sup> können nur noch wenige Tausend ha als Moore im ökologischen Sinne bezeichnet werden.

Die anthropogenen Eingriffe zur land- und forstwirtschaftlichen Nutzung und im Rahmen der Wasser- und Rohstoffwirtschaft, insbesondere der letzten Jahrzehnte, haben somit zu einem erheblichen Verlust an Naturraum der Moore und anderer Feuchtgebiete geführt. Neben diesen reinen Wirtschaftsfaktoren treten nun immer mehr der Schutz der Umwelt, der Ressourcen und der Natur in den Vordergrund, da die naturräumlichen Funktionen der Moore in großen Teilen nicht mehr gegeben sind. Nicht zuletzt hieraus resultiert das Bestreben insbesondere nordamerikanischer und europäischer Staaten, diese Funktionalität durch eine Revitalisierung beziehungsweise Renaturierung wieder herzustellen. Aus diesem Grund wurden insbesondere in den letzten zehn Jahren großangelegte Maßnahmen zur Wiedervernässung, insbesondere der großräumigen Flusstalmoore, initiiert. Die Regenerierbarkeit der Biotop naturnaher meso- bis eutropher Moore wird allerdings als schwierig beurteilt (RIECKEN *et al.*, 1994).

Renaturierung als synonyme Begriff für „Ecological Restoration“ bedeutet im allgemeinen die Rückführung eines Landschaftsteiles in einen verbesserten und beständig natürlicheren Zustand, was der Wiederherstellung eines gesunden Ökosystems gleichzusetzen ist (HARKER *et al.*, 1999). Sie wurde durch LEOPOLD (1949) als das „Vermögen einer Landschaft zur Selbst-Wiederherstellung“ definiert, während es BERGER (1990) als „Bestrebungen zur Nachahmung der Natur in seiner

Eigenart und Komplexität durch Erhöhung der Diversität und Produktivität eines degradierten Systems“ umschrieb. PFADENHAUER (1981) definiert den Begriff der Renaturierung als „Überführung von ge- oder zerstörten Ökosystemen in einen naturnäheren Zustand“.



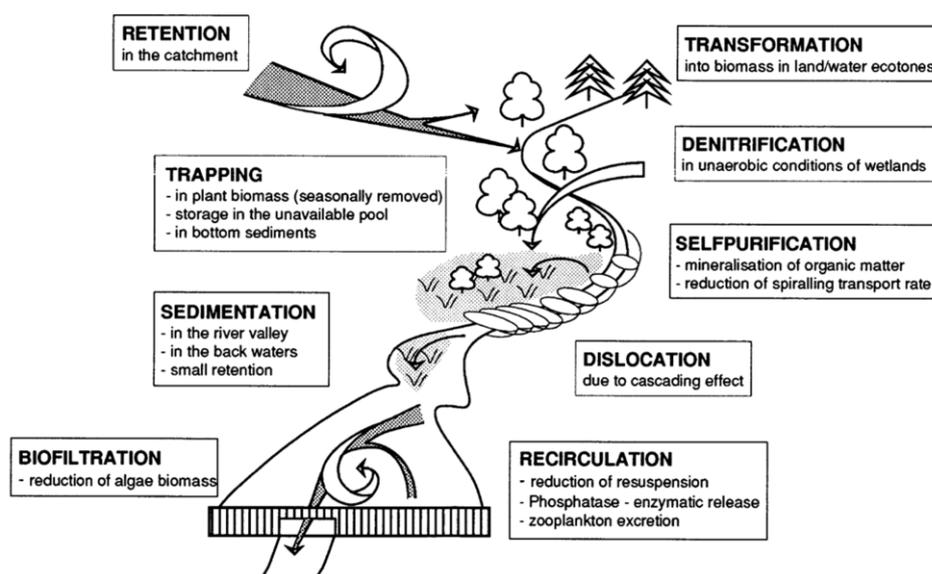
**Abbildung 1:** Entwicklungsziele des Moorschutzkonzeptes für die Niedermoorstandorte in Mecklenburg-Vorpommern (Quelle: UMWELTMINISTERIUM M-V, 2003)

Mecklenburg-Vorpommern weist mit 12,5 % (entspricht 292.900 ha) nicht nur den größten Mooranteil aller deutschen Bundesländer bezogen auf die Landmasse auf (LENSCHOW, 2000), sondern besitzt mit 12,4 % auch den höchsten Anteil an Niedermooren (GROSSE-BRAUCKMANN, 1997). Von diesen, noch existierenden, Moorflächen werden derzeit 67 % landwirtschaftlich genutzt, wobei auf 78.000 ha eine Nutzung als extensives Grünland erfolgt und 9.000 pflgeorientiert bewirtschaftet werden (UMWELTMINISTERIUM M-V, 2003). Insgesamt werden derzeit 23.174 ha moorschonend genutzt (MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, ERNÄHRUNG FORSTEN UND FISCHEREI M-V, 2003). Im Rahmen des im März 2000 verabschiedeten Moorschutzkonzeptes wird angestrebt, 247.700 ha der Niedermoorflächen ökologisch nachhaltig zu nutzen beziehungsweise deren naturnahen Zustand zu schützen (Abbildung 1). Dabei sollen durch Begleitforschung unter anderem die Risiken von Stoffausträgern untersucht und entsprechende Maßnahmen implementiert werden.

Der Phosphor (P) ist ein essentielles Element für das Pflanzenwachstum und es wurde lange Zeit angenommen, dass zur Gewährleistung einer effektiven Pflanzenproduktion zusätzliche Applikationen notwendig sind. P, der in natürlicher Form sowohl in organischer ( $P_o$ ), als auch anorganischer ( $P_i$ ) Bindung vorkommt, ist häufig der limitierende Nährstoff in aquatischen Ökosystemen. Seine Kontrolle ist von vorrangiger Bedeutung für eine Reduzierung übermäßiger Eutrophierung von Trinkwasserressourcen. Im Oberflächenwasser führt sie zu Problemen in dessen Nutzung für Fischerei, Erholung, Industrie und Trinkwasser, aufgrund des erhöhten aber unerwünschten Wachstums von Algen und Wasserpflanzen sowie Sauerstoffmangel infolge deren Entwicklung und Umsetzung (SHARPLEY, 1999).

## 1.2 Stand der Forschung

Feuchtgebiete zeichnen sich durch aerobe und anaerobe biogeochemische Prozesse aus, welche die Filterung und Speicherung von Nährstoffen regulieren (REDDY & D'ANGELO, 1997). ZALEWSKI (2000) beschreibt in einem ökohydrologischen Konzept biotechnologische Mechanismen in Flussniederungen, die für den Rückhalt und die Umsetzung von Nährstoffen potentiell gegeben sind (Abbildung 2) und für einen integrierten Gewässerschutz zur Verbesserung der ökologischen Gewässergüte genutzt werden können. Niedermooren ist dabei, aufgrund ihrer weiten Ausdehnungen in Flusstälern, eine besondere Rolle zuzuordnen.



**Abbildung 2:** Nutzung biogeochemischer Prozesse im Rahmen eines integrierten Gewässerschutzes zur Verbesserung der ökologischen Gewässergüte nach ZALEWSKI (2000)

Die ursprüngliche Funktion der Niedermoore als Nährstoffsенke oder -umwandler, welche als charakteristisches Merkmal zur Unterscheidung der biochemischen Rolle im Vergleich zu terrestrischen Ökosystemen galt (MITSCH & GOSSELINK, 2000), ist durch die zahlreichen Veränderungen zur Urbarmachung und Erschließung dieser Gebiete nur noch eingeschränkt gültig. Eingriffe, wie die Entwässerung und Bodenbearbeitung hatten eine verstärkte Belüftung des Torfes und damit eine erhöhte aerobe Mineralisierung und Degradierung des organischen Materials zur Folge. Die Humifizierung des ursprünglichen pflanzlichen Ausgangsmaterials trat immer mehr in den Hintergrund und das Moornwachstum kam zum Erliegen. Zusammen mit der intensiven Nutzung und der damit verbundenen Düngung führte dies zwangsläufig zu einer erhöhten Anreicherung von Nährstoffen, wie dem P, in den oberen Schichten beziehungsweise Horizonten (SCHEFFER & FOERSTER, 1991; GENSIOR & ZEITZ, 1999). Feuchtgebiete sind auf vielfältige Weise in der Lage, P aus dem sie durchfließenden Wasser aufzunehmen. Allerdings ist deren Vermögen, langfristig betrachtet, durch die Nettoaufnahmekapazität des biogeochemischen Kreislaufes limitiert (KADLEC, 1999). Das potentielle P-Akkumulationsvermögen von intakten Mooren beträgt zwischen 68 bis 408 kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (GELBRECHT *et al.* 2000), tatsächlich ermittelt wurden bislang Akkumulationsraten von 0,6 bis 12,8 kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (DAVIS, 1991; CRAFT & RICHARDSON, 1993; VAITHIYANATHAN & RICHARDSON, 1997).

#### *P-Kreislauf in Mooren*

In Torfen ist, im Gegensatz zu den meisten mineralischen Böden, der P überwiegend organisch gebunden (DIAZ *et al.*, 1993; REDDY *et al.*, 1995; IVANOFF *et al.*, 1998; LEVY & SCHLESINGER, 1999). Dabei dominiert die partikuläre Form, während der gelöste organische P (SOP) nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der überwiegende Anteil des P<sub>o</sub> ist für Pflanzen nicht direkt verfügbar (MAKAROV, 1998). Die wesentlichen P-Transformationspfade in Feuchtgebieten wurden durch MITSCH & GOSSELINK (2000) in einem Modell (Abbildung 3a) zusammengefasst. Die Steuerung der P-Dynamik in Mooren erfolgt über (1) die Aufnahme durch Pflanzen über die Wurzel, Einbau in die Biomasse und Akkumulation im Torf, (2) mikrobielle P-Freisetzung aus organischer Substanz durch Abbau abgestorbener Biomasse und (3) Milieuwechsel zwischen oxischen und anoxischen Bedingungen, die eine P-Sorption beziehungsweise P-Freisetzung bewirken. Als wichtigste Bindungspartner für die P-Sorption fungieren Fe(III)-Hydroxide/Oxidhydrate und Al-Verbindungen (RICHARDSON, 1985; GELBRECHT & KOPPISCH, 1999). Im Falle einer Wiedervernässung degradierter Niedermoore, die

mit anhaltend anaeroben Bedingungen im Torf einhergeht, kann es durch reduktive Auflösung von Fe(III)-Verbindungen zu einer P-Freisetzung und erhöhten P-Konzentrationen in der Bodenlösung kommen.

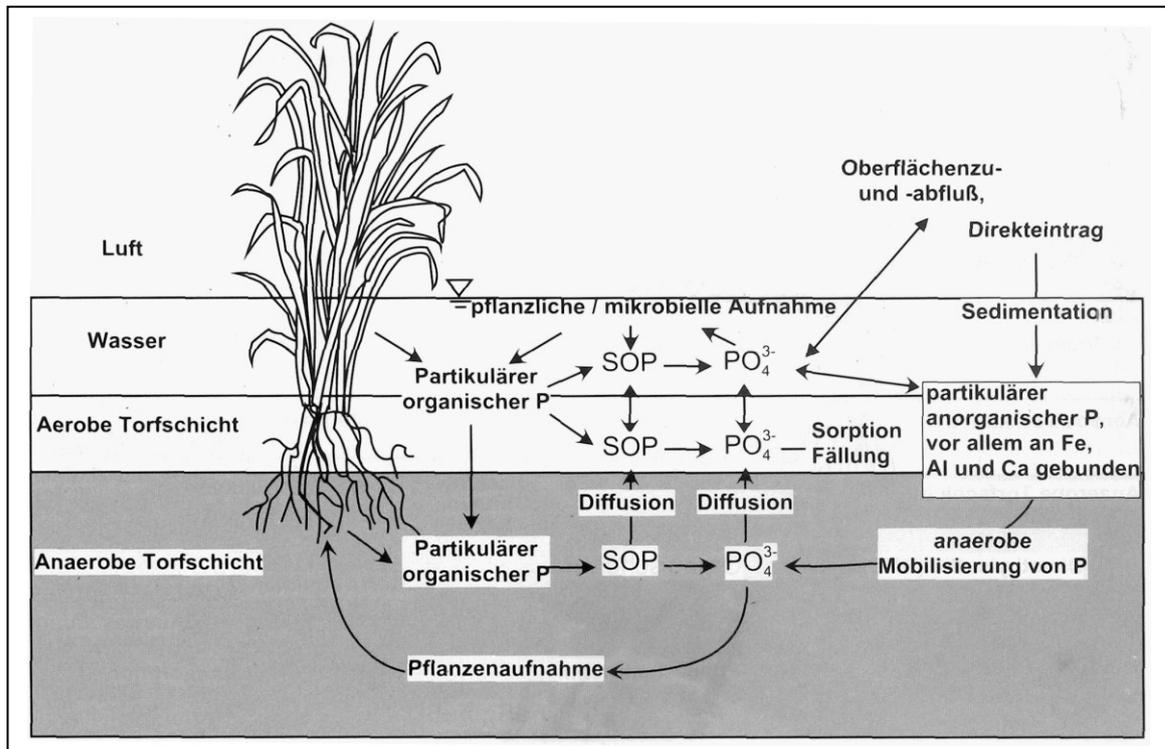


Abbildung 3a: P-Umsetzungen in Feuchtgebieten nach MITSCH & GOSSELINK (2000)

### P-Austräge aus Niedermooren

Austräge von P aus Mooren hängen im wesentlichen von der Aufnahme des gelösten anorganischen P aus dem Grund- und Oberflächenwasser sowie der Bodenlösung durch Mikroorganismen und Pflanzen, der Adsorption durch den Torf und den Einbau von organischem P im Torf ab. Bei der P-Mobilisierung kommt den Redoxprozessen eine entscheidende Rolle zu (BRÜMMER, 1974), da durch sie die P-Ad- bzw. Desorption in Verbindung mit Fe erheblich beeinflusst wird. Im anaeroben Milieu wird davon ausgegangen, dass die P-Löslichkeit hauptsächlich durch die Reduktion und Auflösung von Fe-Oxiden ebenso wie die Ausfällung und Kristallisation in Form von  $Fe^{3+}$ -Mineralen gesteuert wird (RHUE & HARRIS, 1999).

Dem Akkumulationsvermögen von intakten Niedermooren steht ein tatsächliches Freisetzungspotential in entwässerten Mooren von 1,16 bis 16,10  $kg\ ha^{-1}\ a^{-1}$  gegenüber (GELBRECHT *et al.* 2000)<sup>1)</sup>. SCHEFFER & BLANKENBURG (1983) ermittelten in

<sup>1)</sup> Dies würde beispielweise für Mecklenburg-Vorpommern entsprechend den Flächenanteilen (MINISTERIUM FÜR BAU, LANDWIRTSCHAFT UND UMWELT M-V, 1998) eine P-Freisetzung von 220 bis 4630  $t\ a^{-1}$  bedeuten.

Modellversuchen bei pflanzenbedarfsorientierter Mineraldüngung P-Austräge aus gedränten und vererdeten Niedermooren von  $0,2 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ . Bei hoher Gülleapplikation wurden in einem langjährigen Durchschnitt auf einem Niedermooracker  $0,64 \text{ mg l}^{-1}$  und auf Grünland  $0,44 \text{ mg l}^{-1}$  gelöstes reaktives P (SRP) gemessen, was Dränabflüssen von  $1,3$  beziehungsweise  $0,8 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  entspricht (SCHEFFER & FOERSTER, 1991). Für entwässerte Niedermoorstandorte unter Grünlandnutzung in Mecklenburg-Vorpommern wurden SRP-Konzentrationen im Dränwasser von  $0,03$ - $0,20 \text{ mg l}^{-1}$  bestimmt (BOCKHOLT *et al.*, 1987, 1992 & 1996).

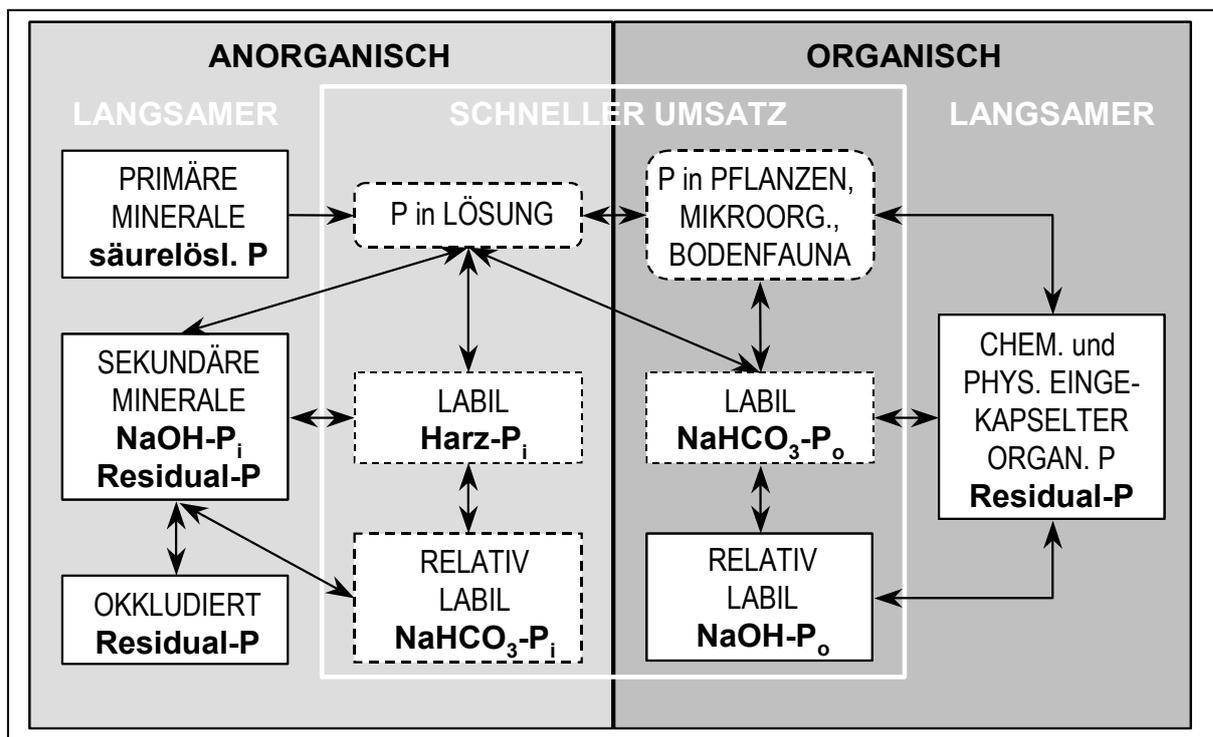
In naturbelassenen Moorökosystemen im nordostdeutschen Tiefland wurden durch BALLA & QUAST (2001) Gesamt-P-Konzentrationen (TP) von  $0,2 \text{ mg l}^{-1}$  und durch GELBRECHT & LENGSELD (1998) in wachsenden beziehungsweise schwach entwässerten Mooren  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$  SRP ermittelt.

Untersuchungen belegen, dass eine Wiedervernässung drainierter und landwirtschaftlich genutzter Niedermoore zu einer Erhöhung der P-Konzentrationen in der Bodenlösung führen kann. GELBRECHT & LENGSELD (1998) bestimmten in der Bodenlösung wiedervernässter Moore bis zu  $12 \text{ mg l}^{-1}$  SRP. Auf einer Niedermoorfläche in der Nuthe-Nieplitz-Niederung ermittelte HÖHNE (2000) bei unkontrollierter Überstauung mittlere SRP-Konzentrationen von  $0,9 \text{ mg l}^{-1}$ . MEISSNER *et al.* (2001) konnten mit  $0,08 \text{ mg l}^{-1}$  auf Niedermoorflächen im Drömling erhöhte TP-Konzentrationen infolge einer Wiedervernässung im Grund- und Sickerwasser nachweisen. KIECKBUSCH (2003) wies im direkten Vergleich von Messungen vor und nach der Wiedervernässung einer Niedermoorfläche in der Pohndorfer Stauung eine Erhöhung der maximalen TP-Konzentrationen in den Sommermonaten von  $1,5 \text{ mg l}^{-1}$  auf  $6,0 \text{ mg l}^{-1}$  nach. RICHARDSON (1985) ermittelte P-Austräge von  $0,41 \pm 0,27 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  für vormals landwirtschaftlich genutzte eutrophe Moorflächen in den Everglades. REDDY (1983) untersuchte die P-Freisetzung für unterschiedlich stark degradierte Niedermoore in Florida an ungestörten Bodensäulen. Er wies nach, dass die P-Freisetzung in der Bodenlösung bei Anstieg des GW-Standes und anhaltend gesättigten Bedingungen 4- bis 8-mal höher ist als unter entwässerten Bedingungen. Bei jahreszeitlich alternierenden GW-Ständen errechnete er P-Freisetzungsraten von 16 bis  $168 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ .

Die sehr unterschiedlichen Angaben über erhöhte P-Konzentrationen bei Wiedervernässung erschweren eine generelle Diskussion der Ergebnisse. Der Prozess der

P-Freisetzung und seine Dimension bei Wiederanstieg des Grundwasserstandes ist eine Verknüpfung komplexer Größen und wird durch (1) den Grad der P-Anreicherung durch die Nutzung vor der Wiedervernässung, (2) die Art der P-Bindung beziehungsweise die Verteilung der P-Pools im Boden und deren Veränderung bei Wiedervernässung, (3) das aktuelle Sorptionsvermögen der Torfe und (4) die externen P-Einträge beeinflusst.

*P-Verbindungen im Boden*



**Abbildung 3b:** P-Umsetzungen zwischen Bodenpools nach TIESSEN *et al.* (1984)

Der Kreislauf des P in Böden ist verbunden mit komplexen Interaktionen zwischen chemischen, biochemischen und biologischen Prozessen und wird durch eine Vielzahl von natürlichen und anthropogenen Faktoren beeinflusst und gesteuert (MAKAROV, 1998; MITSCH & GOSSELINK, 2000). Zur Beschreibung der Transformationspfade des Boden-P wurden konzeptionelle Modelle entwickelt, die kurzzeitige biologische Prozesse mit langfristigen geochemischen Prozessen verbinden, um die Konkurrenz beziehungsweise Präferenz biologischer und geochemischer Senken für Zeitspannen, die sowohl eine Pflanzenaufwuchssaison, als auch längerfristige Perioden einschließen, darzustellen (CHAUHAN *et al.*, 1981; TIESSEN *et al.*, 1984; STEWART & SHARPLEY, 1987; WALBRIDGE *et al.*, 1991). Abbildung 3b zeigt ein konzeptionelles Modell, dass von TIESSEN *et al.* (1984) auf der Basis der

sequentiell extrahierbaren P-Fractionen (fett gedruckt) nach HEDLEY *et al.* (1982a,b)<sup>2)</sup> und TIESSEN & MOIR (1993) entwickelt beziehungsweise modifiziert wurde. Nach dem Modell werden Transformationspfade zwischen den von labil bis stabil definierten P-Pools ausgewiesen. Die Stabilität der Pools wird nach ihrer Umsetzbarkeit und Verfügbarkeit für Pflanzen und Bodenorganismen eingeschätzt. Die Pools des labilen beziehungsweise pflanzenverfügbaren P sind in Abbildung 3b in gestrichelten Boxen dargestellt. Der labile P ist gekennzeichnet durch seinen schnellen Umsatz innerhalb von Pflanzen und ihren Rückständen, Mikroorganismen, der Bodenlösung und P-Pools schwach fixierter und leicht mobilisierbarer anorganischer und organischer Verbindungen (JOHNSON *et al.*, 2003).

Das von HEDLEY *et al.* (1982a,b) zur Charakterisierung der P-Pools entwickelte sequentielle P-Fraktionierungsverfahren<sup>3)</sup> ist das am häufigsten verwandte. CROSS & SCHLESINGER (1995) fassten in einer Literaturstudie die von verschiedenen Autoren verwandten Terminologien zur Interpretation der P-Fractionen (Abbildung 3b) zusammen, wonach das Harz-P<sub>i</sub> und NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i,o</sub> das für Pflanzen und Mikroorganismen verfügbare, labile P darstellten. Alle anderen P-Fractionen werden demnach den refraktären oder nicht verfügbaren P-Pools zugeordnet. So wird das NaOH-P<sub>i</sub> als das chemisch an Oberflächen von amorphen und kristallinen Al- und Fe-Oxiden sowie Al- und Fe-Carbonaten adsorbierte P beschrieben. Das NaOH-P<sub>o</sub> ist als stabiles und an Humin- und Fulvosäuren gebundenes P<sub>o</sub> definiert worden. Das säurelösliche P ist nahezu vollständig anorganischer Natur und repräsentiert das an Ca gebundene P (Apatite). Diese Interpretation der P-Pools erfolgte ausschließlich auf der Basis von Untersuchungen mineralischer Böden. Über P-Formen in Torfen liegen bislang, insbesondere unter dem Aspekt der Wiedervernässung degradierter Niedermoore, nur wenige Ergebnisse vor<sup>4)</sup>.

Ein weiteres Verfahren zur qualitativen und quantitativen Analyse von P-Verbindungen ist die <sup>31</sup>P Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (<sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie) in alkalischen Bodenextrakten. Durch sie ist die Identifikation von anorganischen (Ortho-P<sub>i</sub>, Pyrophosphat, Polyphosphat) und organischen P-Verbindungen (Ortho-P-Monoester, Ortho-P-Diester, und Phosphonate) möglich (STEVENSON & COLE, 1999).

<sup>2)</sup> Auf das Verfahren der sequentiellen P-Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a) und die historische Entwicklung der Fraktionierungsverfahren wird in den folgenden Kapiteln detailliert eingegangen.

<sup>3)</sup> Die sequentielle P-Fraktionierung ist eine Kombination mehrerer, in sukzessiver Abfolge durchgeführter Extraktionsschritte

<sup>4)</sup> Überblick zum Stand der Forschung über P-Fractionen in Torfen im Kapitel 3.2.1.2

Die Ortho-P-Monoester, welche die Inositolphosphat-Verbindungen einschließen, bilden den größten Anteil der organischen Verbindungen, gefolgt von den Ortho-P-Diestern, zu denen die Phospholipide sowie DNS und RNS von Mikroorganismen zählen (STEVENSON & COLE, 1999). Wie bei dem Verfahren der sequentiellen P-Fraktionierung liegen auch hier nur relativ wenige Ergebnisse über Untersuchungen an Torfen vor.<sup>5)</sup>

### *Abschließende Bemerkungen*

Aus den vorliegenden Ergebnissen der Literatur wird deutlich, dass die Spannweiten für kennzeichnende Eigenschaften der Moore, wie beispielweise das P-Retentionsvermögen und P-Austräge bei Wiedervernässung sehr groß sind. Eine exakte Differenzierung der Ursachen für das unterschiedliche Verhalten bei einer Renaturierung durch Anhebung der Grundwasserstände ist jedoch in den meisten Fällen nicht möglich, da zu wenige Informationen über die P-Verbindungen in Niedermoortorfen vorliegen. In vielen Projekten wurde sogar auf die Untersuchung des P-Status im Moorkörper und seine Veränderung durch eine landwirtschaftliche Nutzung verzichtet. Die Auswirkungen einer intensiven Bewirtschaftung auf die Transformation und Veränderung der Stabilität von P-Bindungsformen ist bis auf wenige Untersuchungen (zum Beispiel SCHEFFER, 1995) weitgehend unbekannt.

Bisherige Untersuchungsergebnisse beschränkten sich hauptsächlich auf Studien für flachgründige, sandunterlagerte Niedermoorflächen, wie beispielsweise im Drömling (MEISSNER *et al.*, 1996; KALBITZ *et al.*, 1999; MEISSNER *et al.*, 2001), im Rhinluch (BALLA & GENSIOR, 2000) und in der Sernitz-Welse-Niederung (GENSIOR & ZEITZ, 1999). Für diese Standorte ist eine Steuerung des Wasserregimes aufgrund der fortbestehenden technischen Möglichkeiten über Schöpfwerke und Grabensysteme weiterhin möglich.

Tiefgründige Niedermoore wurden bislang nur in geringem Umfang untersucht. Die P-Austragsgefährdung über das Grundwasser ist zwar deutlich geringer, das Austragspotential hingegen um ein Vielfaches höher. Aufgrund des Rückbaus der künstlichen Wasserregulierung ist für zahlreiche Moore in Mecklenburg-Vorpommern eine nachhaltige Nutzung der Niedermoore bei gleichzeitigem Schutz der Gewässer vor einer Eutrophierung durch P-Austräge unter Berücksichtigung des natürlichen Wasserdargebots vorzunehmen.

---

<sup>5)</sup> Überblick zum Stand der Forschung über P-Fractionen in Torfen im Kapitel 3.2.1.3

### 1.3 Zielstellungen, Arbeitshypothesen und Arbeitsaufgaben

Aus den Ausführungen im vorangegangenen Kapitel ergibt sich ein Forschungsbedarf, aus dem sich die Zielstellungen dieser Arbeit ableiten lassen. Diese basieren auf Arbeitshypothesen, die sich zum Teil auf Aussagen in der Literatur stützen. Zur Prüfung dieser Hypothesen sind geeignete Lösungsansätze gewählt worden, die in Form von Arbeitsaufgaben definiert sind. Die folgenden Zielstellungen sind in rekursiver Rangfolge angeführt und bestimmen damit die weitergehende Gliederung der Arbeit. Sie lassen sich folgendermaßen formulieren:

- Quantifizierung des Einflusses der Landnutzung auf den P-Status von Niedermooren: Die unterschiedliche Art und Intensität der Landnutzung der Niedermoore und die hieraus resultierende Degradierung führten vermutlich zu differenzierbaren Veränderungen im P-Status. Neben dieser Entwicklung lässt sich für diese Moorstandorte auch ein abweichender saisonaler Verlauf im P-Haushalt erwarten, der zudem durch die räumliche Heterogenität beeinflusst wird. Der P-Status soll durch Ergebnisse von Standardanalysen beschrieben werden, die in Zeitreihen aufgenommen wurden. Für einen Standort wird außerdem die kleinräumige Heterogenität ausgewählter P-Analysen quantifiziert.
- Charakterisierung der P-Bindungsformen in Torfen von Niedermooren unterschiedlicher Degradierung: Die Landnutzungsgeschichte und die Veränderung der Randbedingungen durch Renaturierungsmaßnahmen beeinflussen die Zusammensetzung der P-Pools. Die P-Bindungsformen und ihre Verfügbarkeit werden zum einen durch operationell definierte Extrahierbarkeit durch sequentielle P-Fraktionierung an frischem Torf und, zum anderen, durch direkte Identifikation von unmittelbaren Phosphorbindungspartnern mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie in Torfextrakten untersucht.
- Auswirkung der Wiedervernässung auf den zeitlichen Verlauf der P-Konzentrationen in der Bodenlösung sowie im Grund- und Oberflächenwasser: Infolge der Veränderung der P-Pools im Torf sind auch Auswirkungen auf die P-Konzentrationen in der gelösten Phase zu erwarten. Durch die Messung des Verlaufes in einer ausgedehnten Zeitreihe sollen mögliche Einflüsse der Wiedervernässung und saisonaler Schwankungen erfasst und eine Trendanalyse zur mittelfristigen Prognose der P-Konzentrationen durchgeführt werden.

- Ableitung von Kenngrößen der P-Sorption von Torfen im Labor: Zur Einordnung der gemessenen P-Konzentrationen im Felde und einer Trendabschätzung ihrer Entwicklung sind Batch-Versuche zur Untersuchung der P-Sorption des Torfes notwendig. Neben der Bestimmung der allgemeinen Sorptionsparameter soll auch die Eignung verschiedener Modelle zur Abbildung der Sorptionsprozesse untersucht werden. Weiterführend wird analysiert, welche bodenchemischen Parameter einen signifikanten Einfluss auf die P-Sorption im Torf haben.
- Identifikation der wesentlichen Indikatoren und Steuergrößen einer P-Mobilisierung: Durch die Kombination gemessener bodenchemischer und bodenphysikalischer Parameter aus den Feldstudien und den Laboruntersuchungen zur P-Sorption lassen sich die Hauptsteuergrößen der P-Mobilisierung und geeignete Indikatoren ausweisen. Die Zusammenhänge sollen durch Regressionsanalysen gestützt werden.
- Kennzeichnung und Quantifizierung der P-Mobilisierung unter Feld- und Laborbedingungen: Durch Inkubations- und Mikrokosmenversuche ist eine präzisere Abschätzung der P-Mobilisierung möglich. Die bei den Feldstudien unter natürlichen, saisonal schwankenden Umweltfaktoren erhaltenen Ergebnisse werden durch die von Inkubations- und Mikrokosmenversuchen unter konstanten beziehungsweise gesteuerten Randbedingungen ergänzt. Die Laboruntersuchungen beschränken sich auf die vermutlich entscheidenden Kenngrößen der P-Mobilisierung. Neben dem Vergleich der Ergebnisse soll auch eine Entwicklung der P-Austräge unter angestrebten Verhältnissen im Felde in Szenarien kalkuliert werden.
- Ableitung von Strategien zur Verminderung von P-Austrägen: Eine Zusammenführung aller Ergebnisse ermöglicht die Berechnung von Szenarien unter verschiedenen Nutzungsvarianten. Danach sollen abschließend Empfehlungen für Maßnahmen zur Minimierung von unerwünschten P-Austrägen und ein Monitoringkonzept für eine begleitende wissenschaftliche Untersuchung im Rahmen von Wiedervernässungsmaßnahmen abgeleitet werden.

## 2. MATERIAL UND METHODEN

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Untersuchungsgebiete mit einer Charakterisierung der Standorte gegeben. Weiter wird die Instrumentierung des Hauptuntersuchungsstandortes mit einer Feldmessstation beschrieben. Nach einer Erläuterung der wichtigsten Analysemethoden werden abschließend das Analysenprogramm und die Probenkollektive vorgestellt.

### 2.1 Untersuchungsgebiete

Für die vorliegende Arbeit wurden sechs Niedermoorgebiete ausgewählt, die sich durch ihre geographische Lage und folglich hinsichtlich Klima und Entstehung unterscheiden. Sie befinden sich in Südschweden (Kristianstad Våttenrike), auf dem Nordbalkan (Ljubljana Marsh) und den Britischen Inseln (Somerset Levels & Moors), sowie mittel- (Trebel- und Warnowtal) und ostkontinental (Biebrzatal) und sind somit regelmäßig in Europa verbreitet. Die Niedermoorgebiete im europäischen Ausland sind im Rahmen des EU-Projektes PROWATER in das Untersuchungsprogramm aufgenommen worden.

#### *Geographische Lage und Klima*

In Tabelle 1 wird eine Übersicht zur räumlichen Lage (geographische Koordinaten) und den Jahreswerten der wesentlichen Klimafaktoren (Niederschlag und Temperatur) der einzelnen Standorte gegeben.

**Tabelle 1:** Übersicht über die Untersuchungsgebiete – geographische Lage und langjährige mittlere Niederschläge und Temperaturen

Untersuchungsgebiet	Geographische Lage	Niederschlag	Temperatur
		[ mm ]	[ °C ]
Mittlere Trebel	54°05' N; 12°44' E	588	7,9
Untere Warnow	54°04' N; 12°10' E	592	8,4
Somerset Levels & Moors	51°05' N; 03°10' W	875	9,8
Kristianstad Vattenrike	56°04' N; 14°10' E	519	7,8
Biebrza Valley	53°45' N; 23°00' E	592	6,7
Ljubljana Marsh	45°58' N; 14°28' E	1398	9,8

Quelle: Deutscher Wetterdienst, Hamburger Bildungsserver

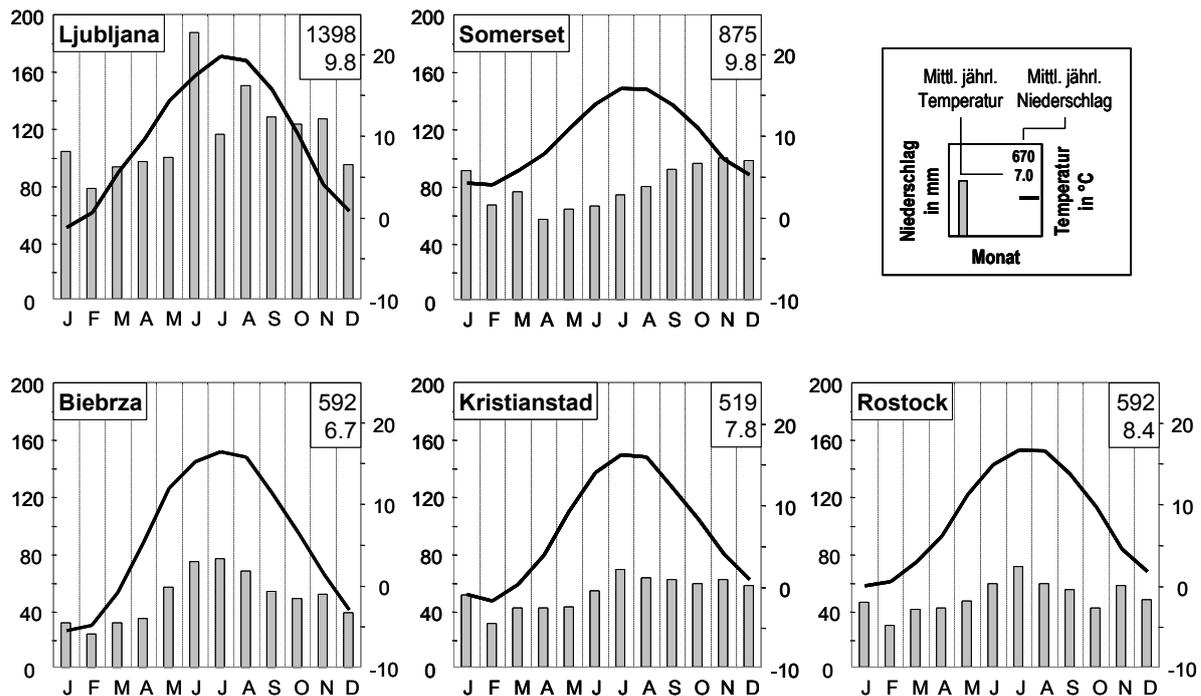
Auf der Basis der zusammengestellten Daten lässt zunächst eine Unterscheidung in zwei Gruppen zu (1) Somerset Levels & Moors und Ljubljana Marsh sowie (2) alle

übrigen Untersuchungsgebiete zu. Die erste Gruppe hebt sich durch ihre langjährig hohen Niederschlagssummen (1398 beziehungsweise 875 mm) und eine hohe Jahresdurchschnittstemperatur (jeweils 9,8 °C) ab. In der zweiten Gruppe bewegen sich die Niederschlagssummen zwischen 519 und 592 mm im Jahr. Eine Differenzierung ist hier nur aufgrund der Jahresdurchschnittstemperatur möglich, welche im Biebrzatal mit 6,7 °C signifikant unter den anderen (7,8 bis 9,8 °C) liegt.

**Tabelle 2:** Niederschlag und Lufttemperatur – Extremwerte der langjährigen Monatssummen bzw. -mittel

Untersuchungsgebiet	Niederschlag			Temperatur		
	Minimum	Maximum	Amplitude	Minimum	Maximum	Amplitude
	[ mm ]			[ °C ]		
Rostock	30	71	41	0,2	16,8	16,6
Somerset Levels & Moors	57	100	43	4,2	16,0	11,8
Kristianstad Våttenrike	31	69	38	-1,6	16,3	17,9
Biebrzatal	24	77	53	-5,3	16,6	21,9
Ljubljana Marsh	78	187	109	-1,1	19,8	20,9

Aufgrund der wesentlich stärker erwarteten Unterschiede, die durch die Jahresparameter nicht offensichtlich werden, wurden zur klimatischen Charakterisierung der Untersuchungsgebiete (Rostock ist hier repräsentativ für das Warnow- und Trebeltal) außerdem Langzeit-Monatswerte herangezogen (Tabelle 2, Abbildung 4). Diese zeigen deutlich, dass sich alle Standorte wenigstens in einem Parameter (Niederschlag oder Temperatur) hinsichtlich der Extremwerte signifikant unterscheiden. Trotz dieser differenzierten klimatischen Grundparameter und der unterschiedlichen geographischen Lage sind fast alle Untersuchungsgebiete nach der Klassifikation von KÖPPEN (STRÄBER, 1998) den warmgemäßigten Feuchtklimaten mit kühler Jahreszeit (immerfeucht, sommerwarm) zuzuordnen. Die Ausnahme bildet das Biebrzatal, welches zu den humiden Klimaten der winterkalten Zonen gehört (immerfeucht, sommerwarm). Diese Zuordnung wird auch durch die Klassifikation der Klimazonen nach LOUIS (LAUER & RAFIQPOOR, 2002) bestätigt, wonach alle Untersuchungsgebiete den konstanten Klimaten der planetarischen Frontzone der mittleren Breiten zugeordnet werden. Bis auf das Biebrzatal, welches sich in der Region des kontinentalen Subtyps dieser Zone befindet, gehören alle übrigen Gebiete zum maritimen Bereich.



**Abbildung 4:** Klimadiagramme der Untersuchungsgebiete

### *Entstehungs- und Nutzungsgeschichte*

Die Landnutzungsgeschichte der einzelnen Standorte ist, angefangen bei ihrer Erschließung durch den Menschen bis hin zur Nutzungsdauer und –intensität, unterschiedlich. Die Mächtigkeit der Torfe reicht von ca. 1 m bis über 5 m und ist eine Folge der Entwicklungsgeschichte (Dauer der Torfbildung) sowie der Intensität und Dauer der Bewirtschaftung. Die Art der Nutzung vor und nach der Wiedervernässung ist jedoch weitgehend identisch und überwiegend Grünland (Tabelle 3), mit intensiver Bewirtschaftung davor und extensiver danach. Die erreichten Grundwasserstände bei und nach Wiedervernässung sind je nach natürlichem Wasserdargebot und den wirksamen wasserwirtschaftlicher Maßnahmen unterschiedlich. Ein detaillierter Überblick zur historischen Entwicklung der Moornutzung wird in diesem Kapitel ausschließlich für die Hauptuntersuchungsgebiete (Trebel- und Warnowniederung) gegeben. Für die anderen Gebiete sind entsprechende Ausführungen dem Anhang zu entnehmen.

Die Trebel- und die Warnowniederung befinden sich in Mecklenburg-Vorpommern (Abbildung 5). Die beiden Niedermoorgebiete weisen als Urstromtäler die gleiche eiszeitlich vorgeprägte Entstehungsgeschichte auf. Das Einsetzen und von da an kontinuierliche Moor- beziehungsweise Torfwachstum wird bis auf ca. 8000 Jahre in das frühe Holozän (Präboreal) zurückdatiert. Erste Eingriffe des Menschen waren im

12. und 13. Jahrhundert in Form von Abholzungen der Moorwälder zur Rohstoffgewinnung und späteren landwirtschaftlichen Nutzung zu verzeichnen (SCHMIDT, 1964; MINISTERIUM FÜR BAU, LANDESENTWICKLUNG UND UMWELT, 1998).

**Tabelle 3:** Moormächtigkeit, mittlere Grundwasserstände nach Wiedervernässung sowie frühere und aktuelle Landnutzung

Untersuchungsgebiet <i>Standort</i>	Torfmächtigkeit	Mittlerer GW-Stand unter GOK	Landnutzung	
			vor Wiedervernässung	nach Wiedervernässung
	[ m ]	[ cm ]		
<u>Mittleres Trebeltal</u>				
<i>Langsdorf (LD)</i>	> 5	16 ± 9	iG, TA <sup>4)</sup>	eMW / eWL
<i>Eichenthal I (ETI)</i>	> 5	n.e. <sup>1)</sup>	TA <sup>4)</sup>	-
<i>Eichenthal II (ETII)</i>	> 5	n.e.	iG	eMW / eWL
<u>Unteres Warnowtal</u>				
<i>Gragetopshof Hang (GHH)</i>	2.2 ± 0.2	n.e.	iG	eMW
<i>Gragetopshof Ebene (GHE)</i>	2.7 ± 0.1	10 ± 15 <sup>2)</sup>	iG, TA <sup>4)</sup>	eMW
<i>Somerset L. &amp; M. (SOM)</i>	1.4 ± 0.2	23 ± 20 <sup>3)</sup>	iG	eMW / eWL
<i>Kristianstad Våttenrike (KRI)</i>	1.1 ± 0.1	34 ± 17 <sup>3)</sup>	iG	eMW / eWL
<i>Biebrza Valley (BIE)</i>	1.1 ± 0.1	54 ± 16 <sup>3)</sup>	iG	eMW / eWL
<i>Ljubljana Marsh (LJU)</i>	1.0 ± 0.1	28 ± 12 <sup>3)</sup>	iA	eMW

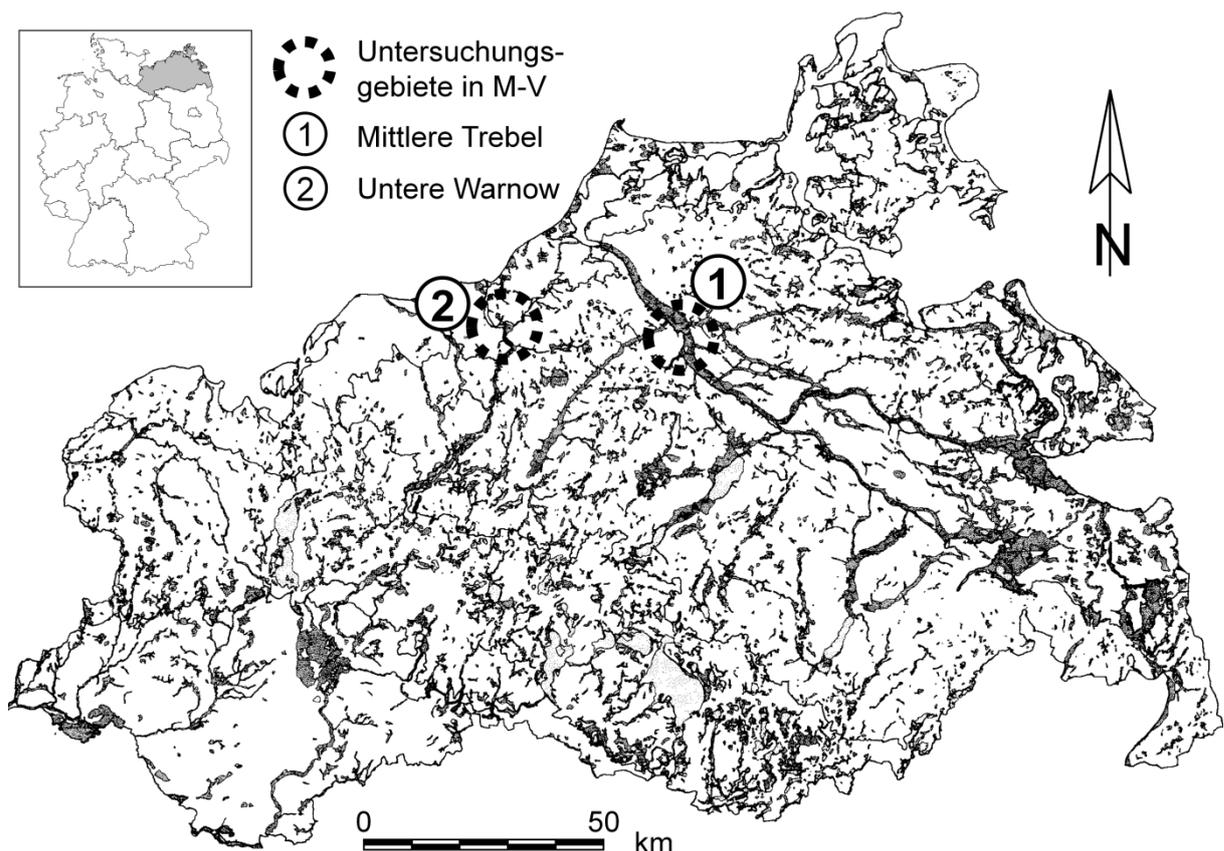
**Landnutzungsarten** (Abkürzungen): **iG** – Grünland, intensiv (Beweidung und Mahd); **iA** – Ackerbau, intensiv; **TA** – Torfabbau; **eMW** – Mähweide, extensiv; **eWL** – Weideland, extensiv

<sup>1)</sup> nicht kontinuierlich erfasst; <sup>2)</sup> Daten des Institutes für Kulturtechnik und Siedlungswasserwirtschaft;

<sup>3)</sup> Daten der Projektpartner; <sup>4)</sup> Torfabbau nicht am Standort selbst aber in nächster Nähe (Distanz < 200 m in GW-Fließrichtung)

Bauliche Maßnahmen zur Entwässerung sind für das Ende des 18. Jahrhunderts für beide Gebiete in Karten dokumentiert (Schmettausche Karte, 1786; Wiebekingsche Karte, 1788). Diese Eingriffe ließen jedoch nach wie vor nach heutigem Maßstab überwiegend nur extensive Nutzung in Form von Beweidung zu. Anfang des 19. Jahrhunderts wurde in der Trebel- und wenige Jahrzehnte später in der Warnowniederung mit dem großflächigen Torfabbau begonnen. In der Trebelniederung wurde um 1813 hierzu ein künstlicher Wasserweg, der Prahmkanal, zum Transport angelegt. Der intensive Torfabbau kam in beiden Gebieten etwa zur gleichen Zeit zum Erliegen (Trebel 1907, Warnow 1924), wurde aber an der Unteren Warnow von 1946 bis 1959 nochmals betrieben. Insgesamt brachte das 20. Jahrhundert die gravierendsten Eingriffe für diese Moore. Die Produktivität der Warnowwiesen war unter halbintensiver Nutzung, bei zweimaliger Mahd, in der Zeit

von 1900 bis 1930 wahrscheinlich am höchsten. Danach war durch die fortgeschrittene Degradierung eine effektive landwirtschaftliche Nutzung nicht mehr sinnvoll, woran auch Sanierungsarbeiten Ende der 50er Jahre nichts änderten. Aus diesem Grunde wurde auch durch das Meliorationsgutachten aus dem Jahre 1965 von weiteren baulichen Maßnahmen zur Entwässerung abgesehen. Im Gegensatz hierzu war das Grabennetz in der Trebelniederung um 1927 bereits so stark ausgebaut, dass neben einer Mähwiesennutzung teilweise auch Beweidung möglich war. In den 60er Jahren begann mit dem Bau des Trebelkanals die letzte Etappe der Intensivierung. Umfassende Meliorationsmaßnahmen in den 70er und 80er Jahren ermöglichten eine intensive Grünlandnutzung mit Vollumbruch, Neuansaat, Düngung und Mehrschnittnutzung. Diese Eingriffe bewirkten nachweislich einen Verlust an Moormächtigkeit von teilweise mehr als 60 cm in dem Zeitraum von 1968 bis 1996 (VEGELIN, in MINISTERIUM FÜR BAU, LANDESENTWICKLUNG UND UMWELT, 1998).



**Abbildung 5:** Übersichtskarte zur Moorverbreitung (nach LENSCHOW, 1997) und zur Lage der Untersuchungsgebiete in M-V,

Beide Niedermoorgebiete befinden sich nun durch Pflege- Gestaltungsmaßnahmen in einem Stadium der regulierten Rückführung in einen möglichst naturnahen Zustand. Als Schlüsselmaßnahme ist dabei für beide eine Wiedervernässung

angestrebt, die durch eine bereits 1998 weitgehend umgesetzte Verfüllung von Grabensystemen und den Rückbau von Schöpfwerken bewirkt werden soll. Gleichzeitig wurde die Bewirtschaftung in der Trebelniederung extensiviert. In der Warnowniederung wurden nach Jahren der ungesteuerten Sukzession, Pflegemaßnahmen in Form extensiver Bewirtschaftung aufgenommen.

### *Standortwahl*

In der Trebelniederung wurden drei Standorte unterschiedlicher Degradierung ausgewählt, die sich in den ehemaligen Poldergebieten Langsdorf (Standort Langsdorf, LD) und Eichenthal (Standorte Eichenthal I und II, ETI und ETII) befinden. Von diesen drei Standorten befinden sich zwei im vom Staatlichen Amt für Umwelt und Natur (StAUN) (MINISTERIUM FÜR BAU, LANDESENTWICKLUNG UND UMWELT, 1998) ausgewiesenen Wiedervernässungsbereich des LIFE-Projektes „Renaturierung des Flusstalmoores Mittlere Trebel“ (siehe auch Abbildung 6). Dieser umfasst Areale, in denen die Moorsackung von 1968 bis 1998 im Durchschnitt geringer als 30 cm war (VEGELIN, in MINISTERIUM FÜR BAU, LANDESENTWICKLUNG UND UMWELT, 1998) und orientiert sich mit seinen Grenzen am Hauptgrabensystem. Während Eichenthal I einen weitestgehend naturbelassenen Bereich mit einsetzender Verbuschung nach jahrzehntelanger Offenlassung darstellt, sind die Standortflächen Eichenthal II und Langsdorf ehemals stark entwässerte Niedermoorbereiche, die intensiv genutzt wurden. Im Unterschied zu Langsdorf ist der Torfkörper im vordem entwässerten Bereich von Eichenthal II weniger stark degradiert. Außerdem ist durch die Höhenlage des Poldergebietes Eichenthal eine durchschnittlich stärkere Wiedervernässung zu erwarten gewesen, was durch regelmäßige Überflutungen während der Untersuchungsperiode bestätigt wurde. Das hydrologische Regime wird sich in den folgenden Jahren voraussichtlich ändern, da durch den Bau der Autobahn, dessen Trasse unmittelbar durch den Wiedervernässungsbereich verläuft (siehe auch Abbildung 6), eine künstliche hydraulische Barriere geschaffen wird.

In der Warnowniederung wurden zwei Standorte in einem Naturschutzgebiet bei Gragetopshof (nahe Rostock) ausgewählt (Abbildung 7). Die Standorte sind nur ca. 160 m voneinander entfernt, unterscheiden sich jedoch durch Hanglage (GHH) und Ebenenlage (GHE) in ihrer Exposition. Die aktuelle Bewirtschaftung ist für beide identisch und umfasst eine Mahd pro Jahr mit leichten Gerät. Die 1998 vorgenommenen Grabenverfüllungen führten zu einer verbesserten Wasserretention. Im Frühjahr kommt es regelmäßig zu einer Überflutung des Ebenenbereiches.

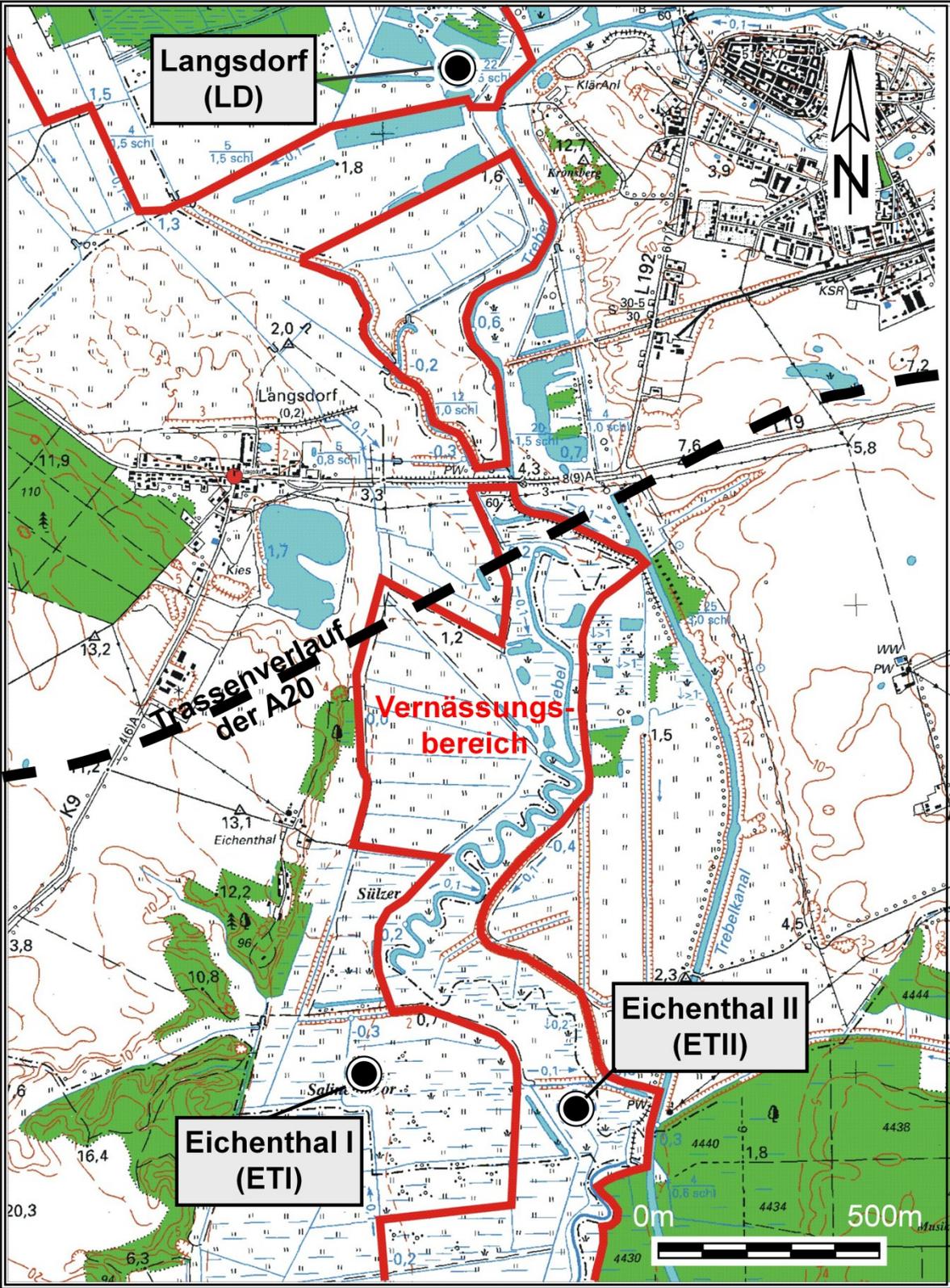
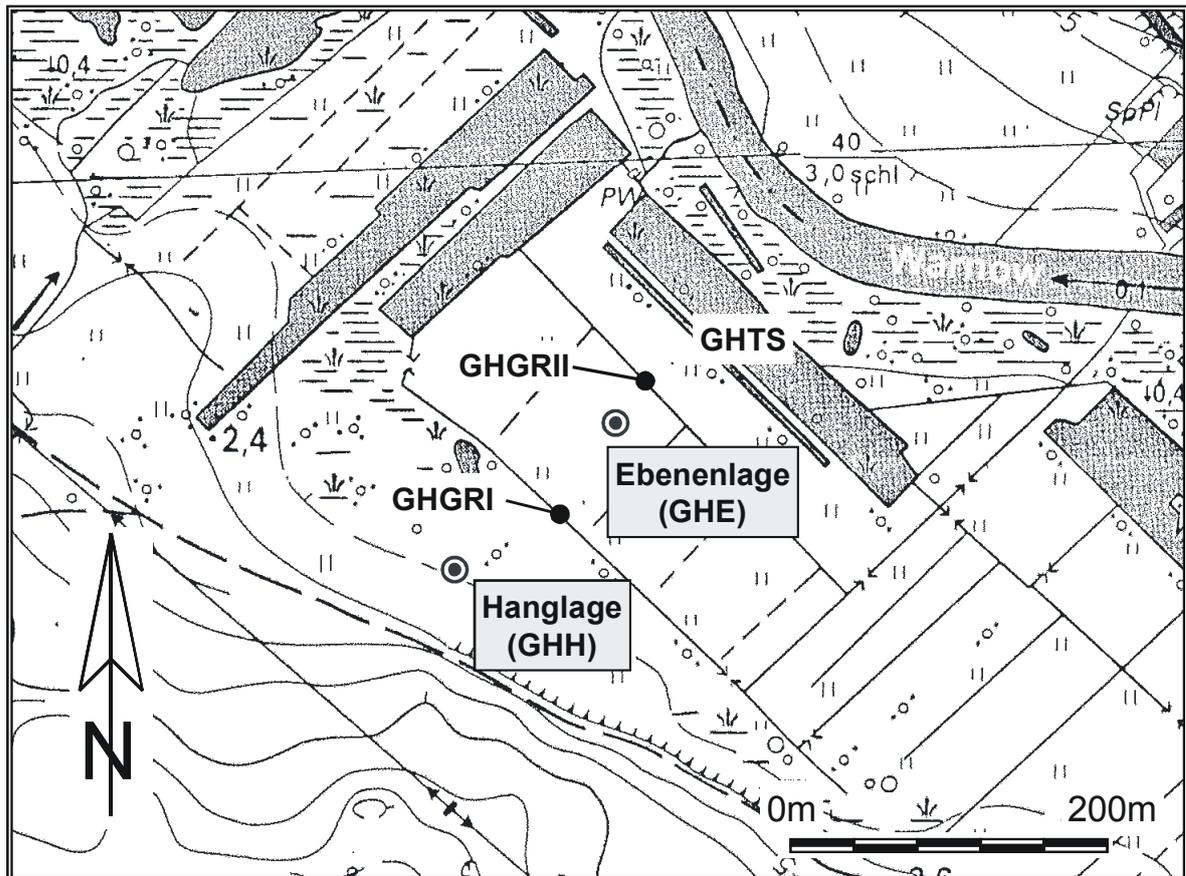


Abbildung 6: Übersichtskarte zur Lage der Untersuchungsstandorte in der Trebelniederung



**Abbildung 7:** Lageskizze der Standorte und der Beprobungspunkte im Untersuchungsgebiet der Warnowniederung (Gragetopshof)

### *Klassifikation der Standorte*

Für alle Standorte wurde eine bodenkundliche Klassifikation vorgenommen. Diese erfolgte auf der Basis von drei taxonomischen Schlüsseln: (1) der Bodenkundlichen Kartieranleitung (KA4, AG BODEN, 1994) als nationale Nomenklatur, sowie der (2) World Reference Base for Soil Resources (ISSS-ISRIC-FAO, 1998) und der (3) Soil Taxonomy (SOIL SURVEY STAFF, 1998) als internationale Klassifikationssysteme. Sie sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Zusammen mit den Profildarstellungen aus Abbildung 7 ist ein Ranking der Standorte nach dem Grad ihrer Degradierung möglich. Dieses Ranking erfolgt nach (1) dem Grad der Humifizierung des Oberbodens, (2) der Mächtigkeit der stark humifizierten beziehungsweise degradierten Schichten und (3) den Grundwasserständen vor und nach den Renaturierungsmaßnahmen. Diese Kriterien sind ebenfalls entscheidend für die Klassifikation der Moorstandorte, werden dort aber unterschiedlich bewertet und gewichtet. Die Differenzierung zwischen den taxonomischen Schlüsseln ist demzufolge in einigen Fällen abweichend.

**Tabelle 4:** Bodenkundliche Klassifikation der Untersuchungsstandorte

Standort	Rang nach der Degradierung <sup>4)</sup>	Klassifikation nach		
		KA4 <sup>1)</sup>	FAO-WRB <sup>2)</sup>	Soil Taxonomy <sup>3)</sup>
LD	4	Mulm-Niedermoor, basenreich	Ombri-Sapric Histosol (Eutric)	Hemic Haplofibrist
ETI	9	Erdkalk(nieder)moor	Eutri-Ombri Histosol	Hemic Haplofibrist
ETII	5	Erdniedermoor, basenreich	Ombri-Sapric Histosol (Eutric)	Hemic Haplofibrist
GHE	6	Erdniedermoor, basenreich	Eutri-Ombri Histosol	Hemic Haplofibrist
GHH	8	Erdniedermoor, basenreich	Eutri-Ombri Histosol	Fluvaquentic Haplofibrist
SOM	2	Mulm-Erdübergangs-(nieder)moor	Ombri-Sapric Histosol (Eutric)	Hemic Haplofibrist
KRI	7	Erdniedermoor, basenreich	Eutri-Ombri Histosol	Fluvaquentic Haplofibrist
BIE	3	Erdniedermoor, basenreich	Ombri-Sapric Histosol (Eutric)	Hemic Haplofibrist
LJU	1	Mulm-Niedermoor, basenreich	Ombri-Sapric Histosol (Eutric)	Hemic Haplofibrist

<sup>1)</sup> Bodenkundliche Kartieranleitung nach AG Boden (1994)

<sup>2)</sup> World Reference Base for Soil Resources (1998)

<sup>3)</sup> Keys to Soil Taxonomy (1998)

<sup>4)</sup> Rang von 1 "stärkste" nach 9 "geringste" Degradierung

Es ist auffällig, dass die drei Klassifikationen zu unterschiedlichen Interpretationen der Profile führen. So kann ein Erdniedermoor nach KA4 sowohl ein Eutri-Ombri als auch ein Ombri-Sapric Histosol nach WRB-FAO sein. Die Klassifikation als Mulm-Niedermoor nach KA4 oder Ombri-Sapric Histosol nach WRB-FAO reicht in unserem Fall jedoch nie für eine Einstufung zu den Sapristen nach Soil Taxonomy.

Die Ansprache beziehungsweise Bezeichnung der Horizonte im Hauptuntersuchungsgebiet, sowie sämtlicher Standorte wird in Abbildung 8 anhand des Schlüssels der KA4 vorgenommen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde für die carbonathaltigen Horizonte des Profils von ETI ein entsprechendes „Indikator“-Symbol gewählt und somit auf die Verwendung des Zusatzbuchstabens „c“ verzichtet.

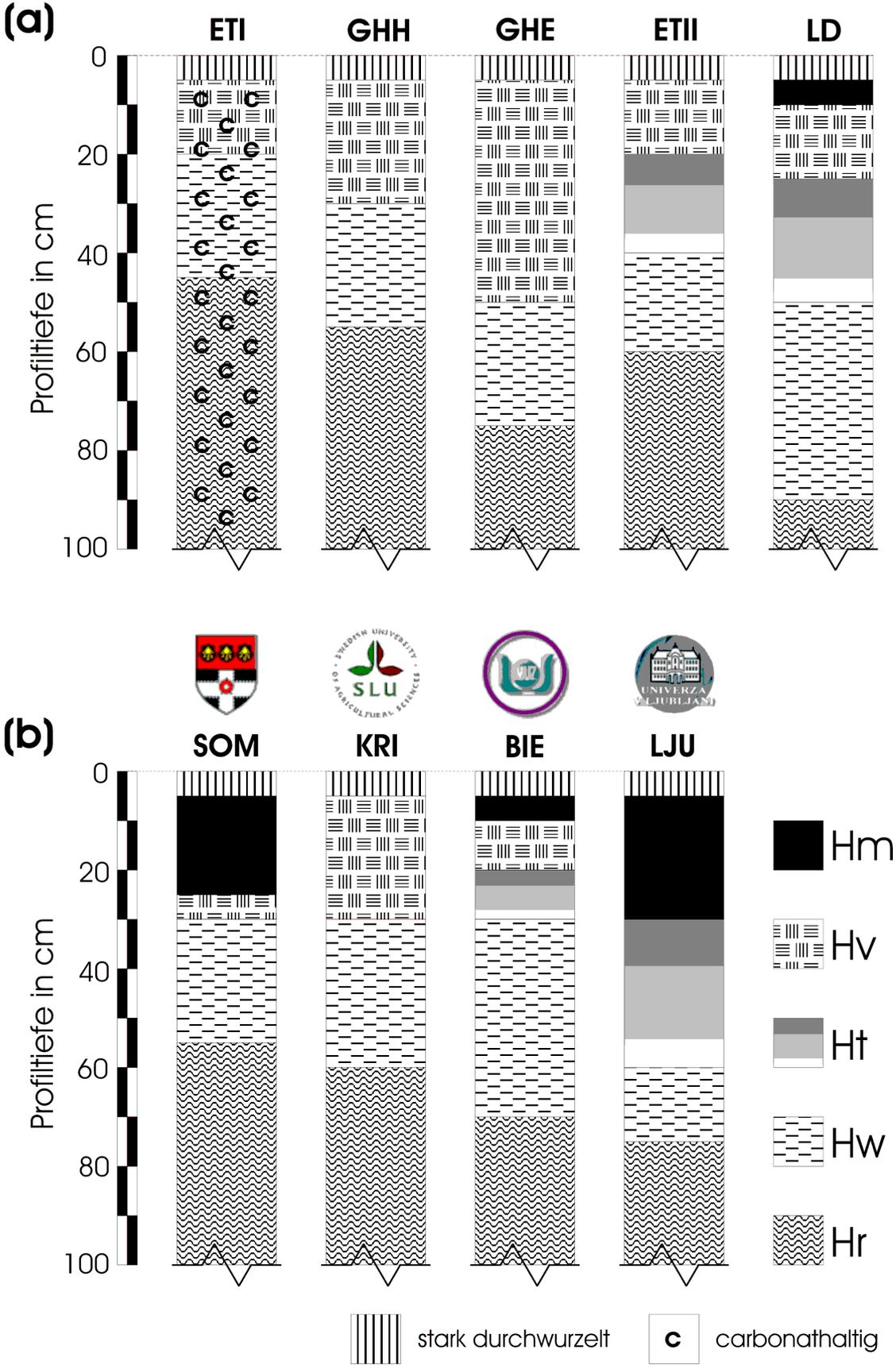


Abbildung 8: Diagnostische Horizonte der untersuchten Niedermoorstandorte: (a) Trebel- und Warnowiederung, (b) PROWATER-Standorte

## 2.2 Aufbau der Feldmessstation am Standort Langsdorf

Am instrumentierten Standort Langsdorf wurden hydrologische und bodenchemische Parameter gemessen. Hierzu wurden im Mai 2000 Saugsonden, Tensiometer, Bodenfeuchtesonden, Redoxelektroden und Temperaturmessfühler eingebaut, die später noch durch Grundwasserbeobachtungsrohre und ein Niederschlagsmeßgerät (Oktober 2000) ergänzt wurden (siehe hierzu Abbildung 9). Die Daten wurden permanent in Stundenaufösung mit einem Datenlogger (DL105, UGT GmbH, D-15374, Müncheberg) erfasst.

Mit Hilfe der Tensiometer wurden die Matrixpotentiale gemessen, die unter den gegebenen Feldbedingungen überwiegend den Grundwasserstand reflektierten. Für die Auswertung wurden die Tensiometerdaten, nach Regressionsanalyse mit den Messungen der Grundwasserpegel, zur Berechnung der Grundwasserstände mit Tagesaufösung genutzt.

Ergänzend wurden mit den Bodenfeuchtesonden (TRIME-IT, IMKO Mikromodul-technik GmbH, D-76275, Ettlingen) Veränderungen des Wassergehaltes in der ungesättigten Zone aufgezeichnet. Da zum Versuchsbeginn das Ausmaß der Wiedervernässung noch nicht abzuschätzen waren, wurde eine Instrumentierung der Bodenfeuchtesonden, und der Tensiometer (Tensio 151, UGT GmbH) in 3 gleichen, äquidistanten Tiefenstufen (30, 60 und 90 cm) vorgenommen, allerdings mit jeweils nur einer Bestimmung. In diesen Tiefen wurden auch die Saugsonden platziert. Da die Grundwasserflurabstände seit der Wiedervernässung nie unter ca. 40 cm unter Flur absanken, wurden die Bodenfeuchtesonden im Mai 2002 in den Tiefen 15, 20 und 25 cm platziert.

Die Redoxpotentiale wurden durch Platinelektroden, zur Verfügung gestellt durch das Institut für Bodenkunde und Standortslehre der Universität Hohenheim (Dr. Sabine Fiedler) erfasst. Dabei handelt es sich um Eigenbau-Elektroden nach FIEDLER (1997), modifiziert nach MANN & STOLZY (1972). Als Referenz wurde eine Bezugselektrode des Typs B2820 (Schott-Geräte GmbH, D-65701, Hofheim a. Ts.) verwandt. Zur Gewährleistung eines weitgehend konstanten Diffusionspotentials wurde die Elektrode mit einer Salzbrücke nach VENEMAN & PICKERING (1983) kombiniert. Dafür wurde ein Plexiglasrohr, am Einbauende verklebt mit einer Keramikkerze, mit einer aufgekochten, KCl-gesättigten Agar-Agar-Lösung, nach Abkühlung auf ca. 40 °C und Zugabe von Phenol, befüllt. Die Konsistenz des Füllmaterials nach vollständiger Abkühlung war gelartig. Die Wartung der Salzbrücke wurde nach MANSFELDT (1993)

vorgenommen und zur Vermeidung der Austrocknung eine permanente Zufuhr von KCl-gesättigter und mit Agar-Agar eingedickter Lösung über einen Tropf gewährleistet. Die Redoxpotentiale wurden ohne Zwischenschaltung eines Multiplexers direkt über den Datalogger erfasst.

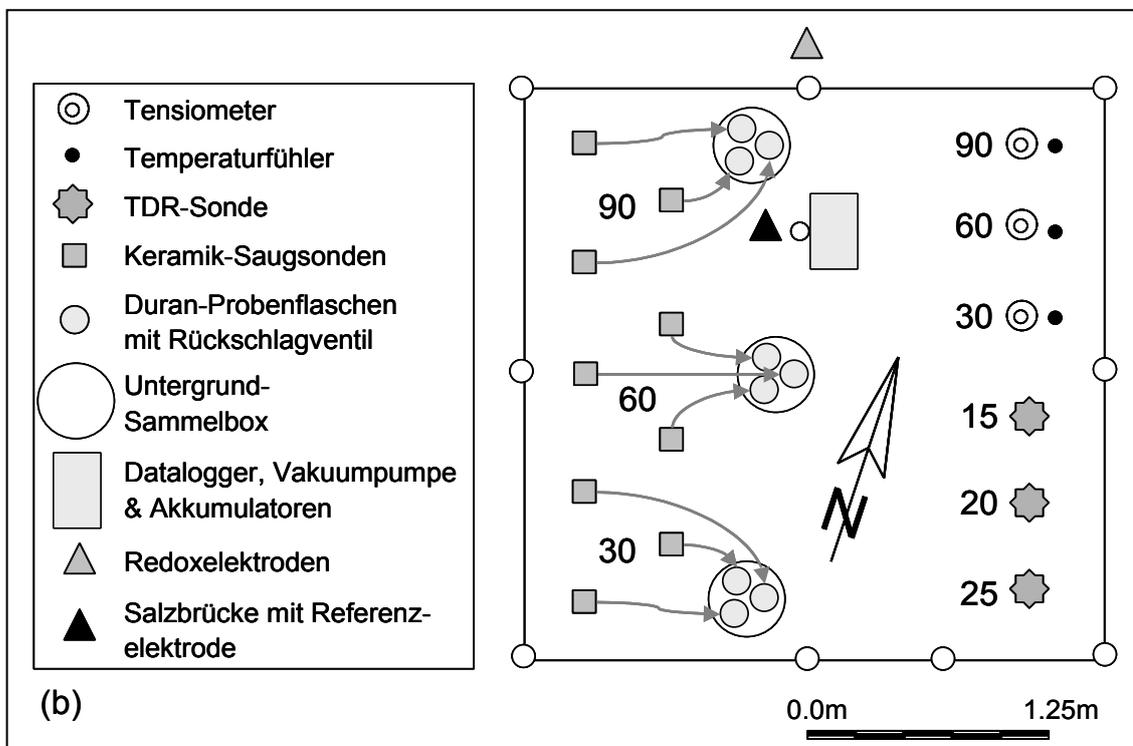
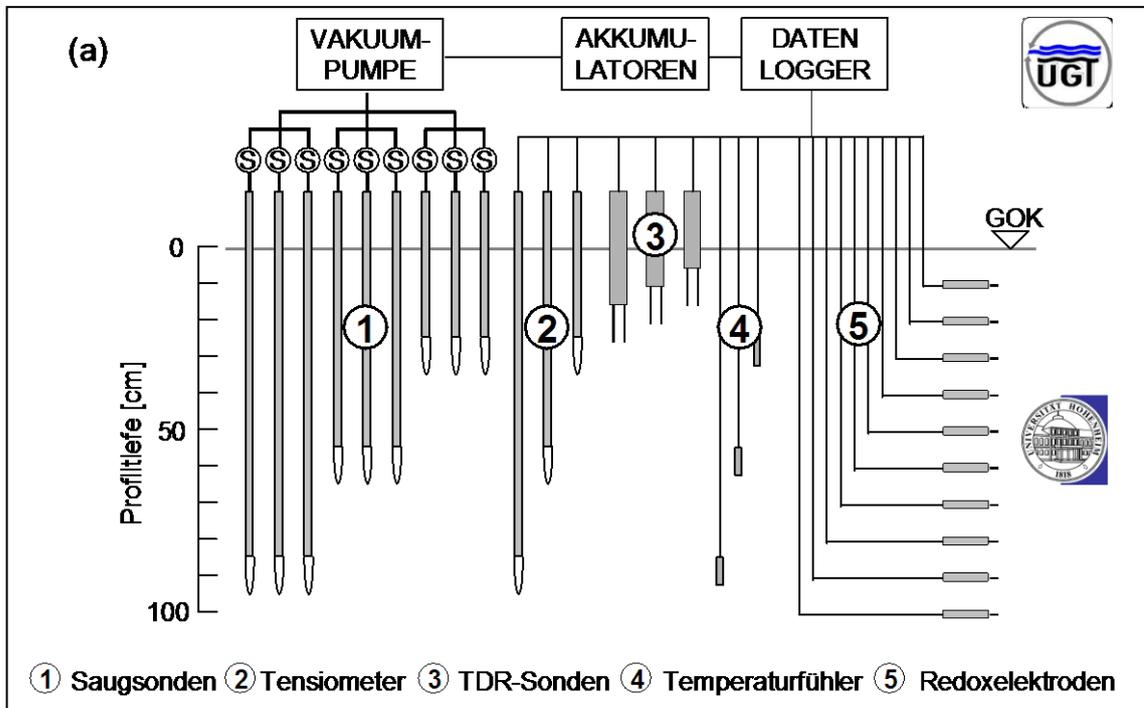
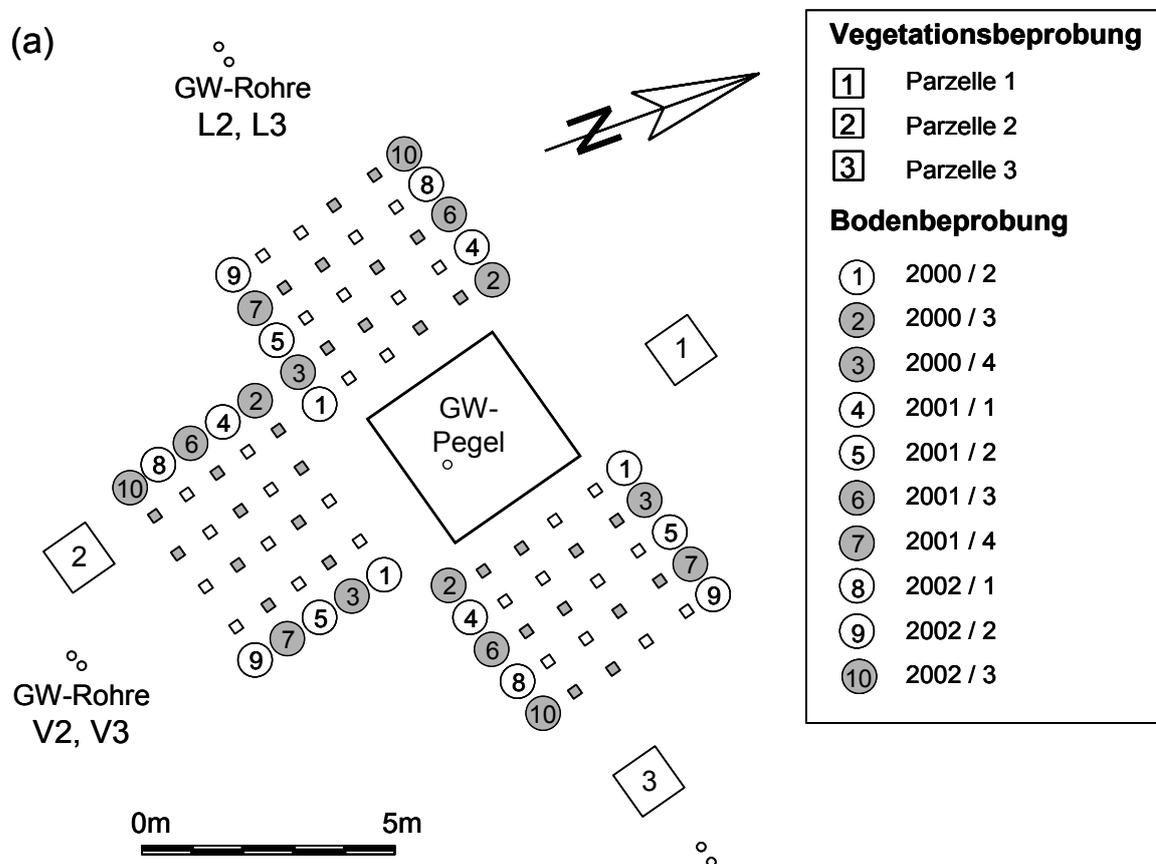


Abbildung 9: Einbau der Messstationskomponenten: (a) Einbautiefenskizze und Profillage , (b) Lageskizze mit Einbautiefen

### 2.3 Entnahme und Aufbereitung der Boden- und Wasserproben

#### Bodenproben

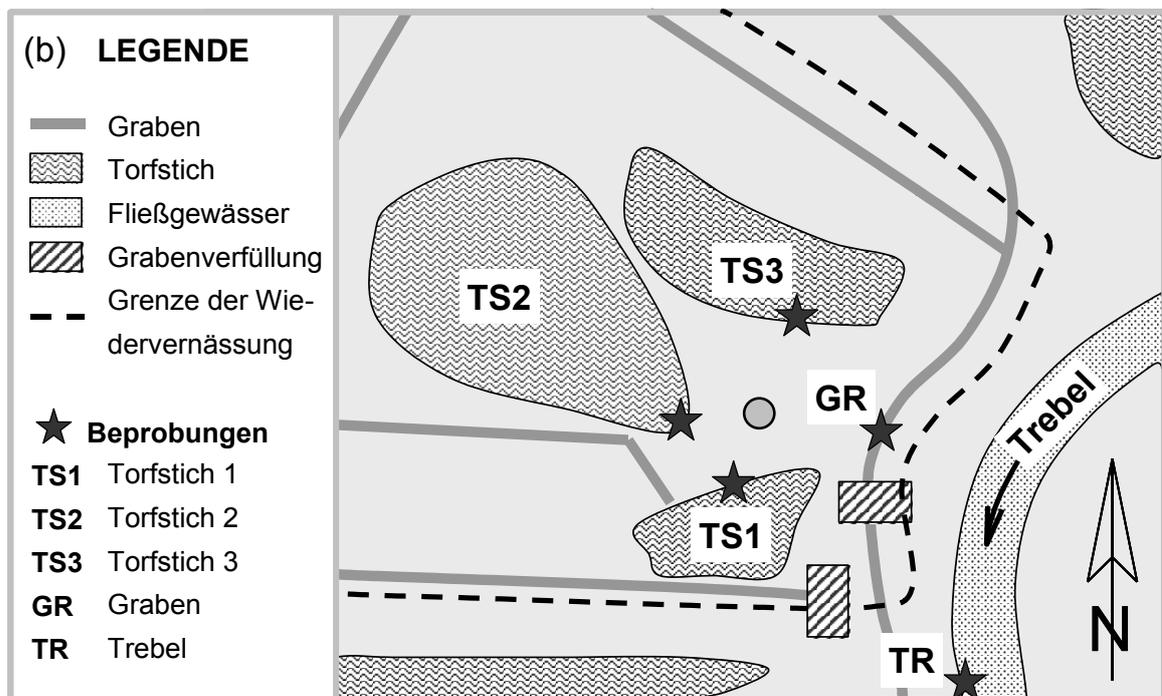
Die Bodenproben wurden mit einer Klappsonde in den Tiefenstufen 0 bis 30, 30 bis 60 und 60 bis 90 cm genommen. Diese Beprobungssystematik wurde in Anlehnung an die Einbautiefen der Saugsonden und die Vergleichbarkeit zwischen den Standorten gewählt. Abweichend hierzu fand eine horizontbezogene Beprobung der ausländischen Standorte aus dem PROWATER-Projekt statt. Die Besonderheiten der Beprobung für spezielle Untersuchungen sind im Abschnitt 2.4.4 näher beschrieben.



**Abbildung 10a:** Lageskizze für die Beprobungen am Standort Langsdorf: Boden, Vegetation und Grundwasser

Zur Beprobung wurde die Vegetationsdecke an sechs Punkten mit dem Spaten abgestochen und zwei Klappsondeneinstiche je Punkt vorgenommen und zu einer Mischprobe von ca. 3,5 l zusammengeführt. Für den Standort Langsdorf wurde das Beprobungsmuster vordefiniert und auf Schrittmaßgenauigkeit dokumentiert (Abbildung 10a). Für die anderen Standorte erfolgte die Probenahme nach dem Zufallsprinzip. Die Proben wurden nach der Entnahme in Polyethylenbeutel überführt

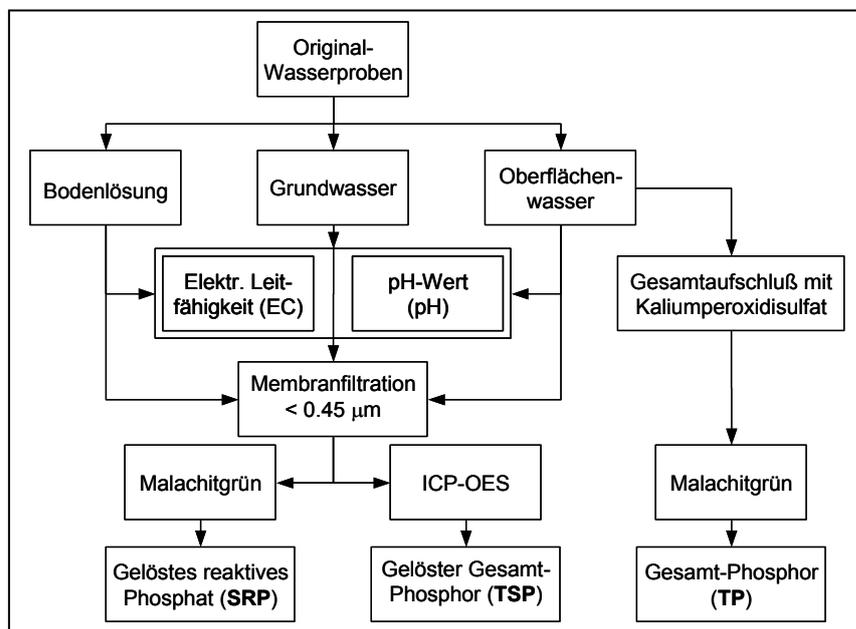
und die Luft nahezu vollständig herausgepresst um Oxidationsprozesse weitestgehend einzuschränken. Bis zur Aufbereitung, welche innerhalb von maximal 3 Tagen erfolgte, wurden die Beutelproben im Kühlschrank bei einer Temperatur von  $< 4\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Vor der Analyse wurden die Proben vorhomogenisiert (Durchkneten der Probe im Beutel mit der Hand) und in zwei gleiche Chargen (Frischverarbeitung und Trocknung) geteilt. Die Frischprobenaufbereitung beinhaltete die manuelle Entfernung von Pflanzenwurzeln (Durchmesser  $> 2\text{ mm}$ ) sowie das Homogenisieren mittels einer Messermühle Typ GRINDOMIX 200GM (Retsch GmbH & Co. KG, D-42781, Haan). Die zweite Teilprobe wurde in Mitscherlichschalen ausgebreitet und bei  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  Umluft schonend getrocknet. Danach wurde das Material von Hand auf  $2\text{ mm}$  vorgemörsert und abschließend in einer Mörsermühle (Typ RM100, Retsch GmbH & Co. KG) auf eine Partikelgröße  $< 0,125\text{ mm}$  gemahlen.



**Abbildung 10b:** Lageskizze für die Beprobungen am Standort Langsdorf: Oberflächenwasser  
*Wasserproben*

Die Proben des Oberflächen- und Grundwassers sowie der Bodenlösung wurden gemäß den Abbildungen 6, 9 und 10 an den entsprechenden Stellen entnommen und nach dem in Abbildung 11 dargestellten Schema aufbereitet und analysiert. Für die Analyse der gelösten Inhaltsstoffe wurden die Wasserproben filtriert (Membranfilter aus Celluloseacetat, Sartorius AG, D-37075, Göttingen).

Die Wasserproben der Oberflächengewässer wurden durch einen Schöpfer aus einer Tiefe von 10 cm unter der Wasseroberfläche entnommen. Das Grundwasser wurde mittels Handperistaltik- oder Doppelhubkolbenpumpe aus Grundwasserrohren entnommen. Die Probenahme der Bodenlösung erfolgte durch Saugsonden mit automatischer, zeitgesteuerter Unterdruckregelung (UGT GmbH). Die Saugkerzen bestehen aus Keramik (Typ P80, Staatliche Porzellanmanufaktur Berlin). Die Nutzung dieses Materials für Mineralböden wurde als generell problematisch beurteilt (HANSEN & HARRIS, 1975; BOTTCHEER *et al.*, 1984; DVWK, 1990; TISCHNER, 2000). Grund hierfür ist die Eigenschaft zur Sorption von P und der damit verbundenen Verfälschung der tatsächlich vorliegenden P-Konzentrationswerte in der Boden-



**Abbildung 11:** Aufbereitungs- und Analysenschema für die Wasserproben (P-Analyse)

lösung. Diese Beobachtung wurden jedoch nur in der ungesättigten Zone dokumentiert. Im Untersuchungsgebiet liegen jedoch überwiegend gesättigte Bedingungen vor, so dass nach Reinigung und P-Equilibration der Saugsonden der Einsatz weitestgehend unbedenklich ist. Die

Probenahme erfolgte in einem Zyklus von 3 Wochen, wobei zwei Intensivmessperioden mit einer kürzeren Staffelung im Untersuchungszeitraum durchgeführt wurden. Die Bodenlösung wurde kumulativ über 2 Tage bei einem konstanten Unterdruck von 0,2 bar gewonnen. Da das Unterdrucksystem eine Kopplung aller Saugsonden darstellt, ist der wirksame Unterdruck in den Tiefenstufen unterschiedlich ( $p_{30\text{cm}} > p_{60\text{cm}} > p_{90\text{cm}}$ ). Die Bodenlösung wurde in Duranflaschen (Füllvolumen 0,5 l), die sich in licht- und wärme- / kälteisolierten Untergrundboxen befanden, gesammelt.

### *Pflanzenmaterial*

Es wurde eine einmalige Beprobung des oberirdischen Vegetationsmaterials in der unmittelbaren Nähe der Messstation Langsdorf vorgenommen (Abbildung 9). Dabei wurden 3 repräsentative Planquadrate (1 m × 1 m) unterschiedlicher Vegetationszusammensetzung ausgewählt. Das durch Mähen von Hand geerntete Pflanzenmaterial wurde als vollständige Probe (quantitativ) schonend bei 40 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Nach einer Vorzerkleinerung der Gesamtprobe durch eine Schneidmühle mit Schlagrotor (Typ SM2000, Retsch GmbH & Co. KG) auf < 1 mm wurde eine repräsentative Probe (ca. 20 % der lufttrockenen Masse des Ausgangsmaterials) in einer Ultrazentrifugalmühle (Typ ZM1000, Retsch GmbH & Co. KG) in zwei Schritten auf < 0,5 und abschließend < 0,125 mm zerkleinert.

## **2.4 Chemische Extraktions- und Analysenmethoden**

Soweit dies methodisch zulässig war, wurden die Untersuchungen an dem am besten homogenisierten Material vorgenommen (getrocknet und < 0,125 mm). Für die Untersuchung der pflanzenverfügbaren Nährstoffe, der P-Fractionen und des pH-Wertes war dies aufgrund der starken Veränderung des Bodenmaterials nicht sinnvoll. Eine vollständige Übersicht der Methoden ist im Anhang zusammengestellt. Nachfolgend werden nur die spezifischen und/oder modifizierten Hauptverfahren beschrieben.

### ***2.4.1 Bestimmung der Element- und Ionenkonzentrationen in den Bodenextrakten und Wasserproben***

Die Bestimmung der Gesamtelementkonzentrationen in den Bodenextrakten und –aufschlüssen sowie den Wasserproben erfolgte mittels Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (OES-ICP), Modell JY Ultrace 238 (Jobin Yvon GmbH, D-85630 Grasbrunn). Für alle Analysen wurde ein Cross-Flow-Zerstäuber zur Aerosolbildung genutzt. Eine Übersicht zu den Messparametern in Abhängigkeit von untersuchten Elementen und Matrices ist im Anhang zusammengestellt.

Orthophosphat-Konzentrationen in den Lösungen wurden nach Anfärbung mit Malachitgrün (ALTMANN *et al.*, 1971; OHNO & ZIBILSKE, 1991; MARTIN *et al.*, 1999; D'ANGELO *et al.*, 2001) am Spektralphotometer (Milton Roy, Genesys 5) bei 623 nm bestimmt. Sie wurde der Methode nach MURPHY & RILEY (1962) vorgezogen, da sie

eine niedrigere Nachweisgrenze (MARTIN *et al.*, 1999) und eine geringere Empfindlichkeit gegen Eisenionen in der Lösung (ALTMANN *et al.*, 1971) aufweist. Die Bestimmung des zweiwertigen Eisens wurde durch zwei Methoden vorgenommen. Dabei wurde zum einen ein Schnelltest der Firma Dr. Bruno Lange in Kombination mit einem Pocketphotometer LASA<sup>®</sup> PLUS mit einem Filter der Wellenlänge 480 nm und später die Bestimmungsmethode nach WANG & PEVERLY (1998) unter Stabilisierung der Redoxpartner und Messung am Spektralphotometer angewandt.

#### **2.4.2 Bodenanalysen**

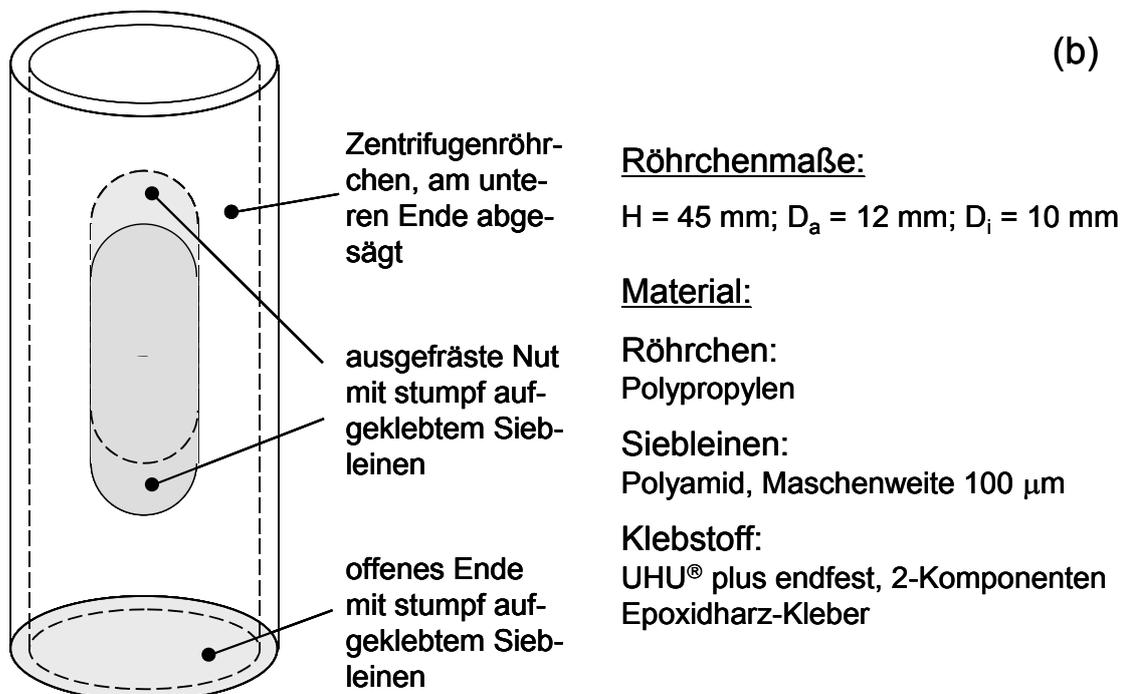
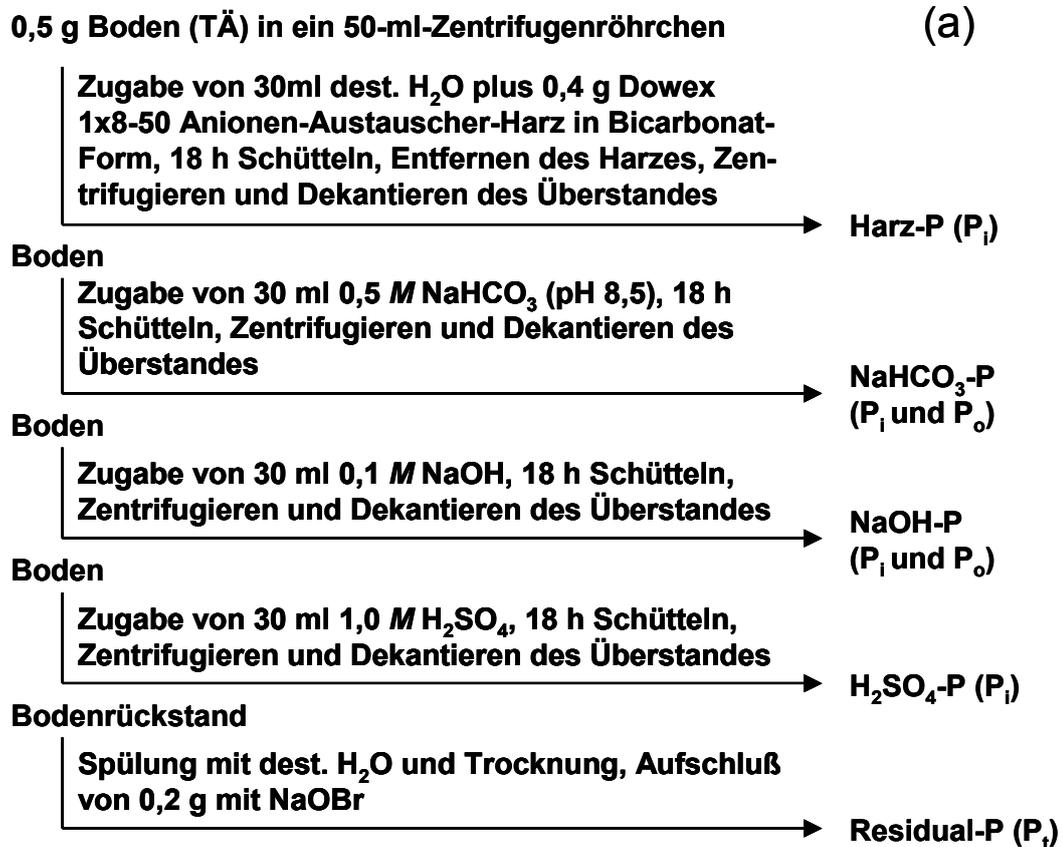
##### *Doppellactat-Extraktion und P-Bestimmung*

Das DL-Extraktionsverfahren nach RIEHM (1948) ist die Standardmethode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphors in Deutschland. Abweichend von der Empfehlung der LUFA (HOFFMANN, 1997), erfolgte die Extraktion nicht auf Volumenbasis, da hierdurch die Abweichung zwischen den Bestimmungen zu hoch und eine Vergleichbarkeit zwischen den Beprobungsterminen nur eingeschränkt möglich ist. Eine Extraktion nach Trocknung des Torfes wurde ebenfalls ausgeschlossen, denn diese bewirkt eine starke Veränderung der Extrahierbarkeit des Phosphors, selbst nach Vorbefeuchtung. Hierauf wird im Abschnitt 3.2.2.1 Probenaufbereitung und Vorbehandlung ausführlich eingegangen. Zunächst wurden die P-Konzentrationen in den Extrakten an einem automatisierten Filterphotometer (EPOS-Analyzer, Eppendorf AG, D-22339, Hamburg) gemessen, später wurden die Analysen am OES-ICP vorgenommen. Die Zulässigkeit des Methodenwechsels wurde im Vorfeld durch Vergleichsmessungen geprüft und bestätigt.

##### *Sequentielle P-Fraktionierung nach HEDLEY*

P-Formen mit abnehmender Löslichkeit wurden nach dem Verfahren von HEDLEY *et al.* (1982a) extrahiert. Das Verfahren ist in Abbildung 12a schematisch dargestellt. Anstelle von getrockneten Bodenproben wurden hier frische Proben analysiert. In einer detaillierten methodischen Voruntersuchung konnte der signifikante Einfluss der Probenvorbehandlung auf die P-Extrahierbarkeit bei Torfen nachgewiesen werden (SCHLICHTING & LEINWEBER, 2002). Weiteren Modifikationen ergeben sich aus dem direkten Vergleich des vorliegenden Schemas mit dem der Originalliteratur (HEDLEY *et al.*, 1982a). Die Modifikationen und ihre möglichen Auswirkungen auf die

werden bei der Diskussion der Ergebnisse detailliert betrachtet. Aufgrund der Veränderungen wird das Verfahren vollständig beschrieben.



**Abbildung 12:** Die sequentielle P-Fraktionierung nach HEDLEY, modifiziert: (a) Schema, (b) Aufbau des Harzröhrchens

Es wurden drei Wiederholungen je Probe als 0,5 g Trockenäquivalent in jeweils ein Zentrifugenröhrchen (50 ml Füllvolumen) eingewogen. In das Zentrifugenröhrchen wurde außerdem ein Filterröhrchen (Eigenbau, Abbildung 12b), in das ca. 0,4 g Anionenaustauscherharz (Dowex 1×8, mesh 50, Bicarbonatform) gegeben wurden, platziert und 30 ml destilliertes Wasser hinzugegeben. Das Röhrchen ermöglicht eine Trennung von Harz und Torf (Durchmesser der Harzgranuli ist größer als der der größten Torfpartikel), zum anderen ist ein Kontakt des Harzes mit der Bodenlösung und dem Torf zum Austausch des gelösten beziehungsweise schwach adsorbierten Phosphats gewährleistet. Das so befüllte Zentrifugenröhrchen wurde nun 18 Stunden bei  $24 \text{ U min}^{-1}$  an einem Rotationsschüttler geschüttelt. Danach wurde das Filterröhrchen entnommen, mit wenig Reinstwasser vorsichtig über dem geöffneten Zentrifugenröhrchen abgespült und das vom Harz sorbierte Phosphat mit 50 ml 1,25 M Natriumhydrogencarbonatlösung ( $\text{NaHCO}_3$ ) ausgetauscht. Die Torf-Wasser-Suspension im Zentrifugenröhrchen wurde 20 Minuten bei  $6000 \times g$  zentrifugiert und der Überstand vollständig dekantiert und verworfen. Im Vorfeld der Untersuchungen konnte durch Messungen sehr niedriger P-Konzentrationen in den wässrigen Lösungen die Effektivität des Harzes nachgewiesen werden. Dem im Röhrchen verbliebenen Torfpellet wurden nun 30 ml 0,5 M  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, eingestellt auf pH 8,5, zugegeben. Die anschließende Schüttelung und Separation an der Zentrifuge erfolgte wie bereits beschrieben. Diese Fraktion enthält sowohl labiles anorganisches als auch organisch und mikrobiell gebundenes P. Um Verschleppungen von P in die jeweils nachfolgende Fraktion und Bestimmungsfehler bei den P-Gehalten der einzelnen Fraktionen zu vermeiden, wurden ab dem 2. Fraktionierungsschritt (0,5 M  $\text{NaHCO}_3$ , pH 8,5) nach der jeweiligen Extraktion mit der gleichen Lösungsmenge wie bei der Schüttelung (30 ml) nachgewaschen. Die Überstände nach dem Zentrifugieren wurden in 100-ml-Meßkolben dekantiert und abschließend mit der entsprechenden Extraktionslösung bis zur Eichmarke aufgefüllt. Vor der Analyse der P-Konzentrationen in den Extrakten wurden die Proben filtriert (Faltenfilter 595½, Schleicher & Schuell GmbH, 37586, Dassel).

Im nächsten Extraktionsschritt wurde mit 0,1 M Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ) extrahiert (P in Humin- und Fulvosäuren und in Form von Eisen- und Aluminiumphosphaten). Die Schüttelung, Separation und Nachbehandlung erfolgten wie bereits beschrieben. Abschließend ist der Rückstand mit 1 M Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) behandelt worden, wobei schwer lösliches P (wie z.B. aus Apatiten) extrahiert wurde.

Der Anteil des nicht extrahierbaren P (Residual-P) wurde aus der Differenz des Gesamtphosphors (Boden- $P_t$ ) und der Summe aller extrahierbaren Fraktionen (Harz-P +  $\text{NaHCO}_3$ -P + NaOH-P +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -P) berechnet. Zudem wurde für den überwiegenden Teil der Proben der Residual-P-Gehalt durch direkte Bestimmungen nach Aufschluss des Rückstandes vorgenommen.

#### *Sequentielle P-Fraktionierung nach IVANOFF*

Wie beim Verfahren der sequentiellen Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a), werden auch bei dieser Extraktionsmethode P-Formen mit abnehmender Löslichkeit extrahiert. Das Verfahren nach IVANOFF *et al.* (1998) ist speziell für organische Böden entwickelt worden und enthält entscheidende Modifikationen im Vergleich zur HEDLEY-Fraktionierung. Das Schema des Verfahrens ist in Abbildung 13 dargestellt. Das Verfahren wurde unverändert übernommen. Die P-Konzentrationen ( $P_t$ ,  $P_i$  und  $P_o$ ) wurden durch direkte Messung beziehungsweise Berechnung bestimmt (siehe Abbildung 13).

Es wurden  $2 \times 3$  Proben als 0,6 g Trockenäquivalent in jeweils ein 50-ml-Zentrifugenröhrchen eingewogen. Beim ersten Probensatz wurden in das Zentrifugenröhrchen 30 ml 0,5 M  $\text{NaHCO}_3$  (pH 8,5) gegeben und anschließend 16 Stunden bei  $24 \text{ U min}^{-1}$  rotierend geschüttelt. Das gleiche wurde mit dem anderen Probensatz im Anschluss an eine 24-stündige Begasung mit Chloroform durchgeführt. Beide Probensätze wurden zentrifugiert ( $8000 \times g$ , 15 min) und danach der Überstand dekantiert und filtriert (Faltenfilter 595 $\frac{1}{2}$ , Schleicher & Schuell GmbH). Alle weiteren Extraktionsschritte erfolgten nur noch für den Satz mit den begasten Proben. Dabei wurden als nächstes mit 30 ml 1 M Salzsäure (HCl) 3 Stunden extrahiert (rotierende Schüttelung,  $24 \text{ U min}^{-1}$ ). Danach erfolgten, wie bereits beschrieben, Zentrifugation, Dekantation und Filtration. Zur Vermeidung von Verschleppungen von P aus dieser Fraktion in die nächste wurden nun 30 ml destilliertes Wasser zugegeben, von Hand einige Male kräftig aufgeschüttelt, Torf und Lösung separiert und der Überstand verworfen. Im abschließenden Extraktionsschritt wurden 30 ml 0,5 M NaOH zugegeben und 16 Stunden geschüttelt. Der Torfrückstand wurde nach Separation der Lösung wie bereits ausgeführt mit destilliertem Wasser gereinigt. Nach Trocknung wurde in diesem der  $P_t$ -Gehalt nach Aufschluss bestimmt. Nach der Bestimmung des Gesamt-P-Gehaltes im NaOH-Extrakt wurde in diesem noch eine

Trennung in Humin- und Fulvosäurefraktion durch Ausfällung der Huminstoffe mittels Ansäuerung auf pH 0,2 vorgenommen.

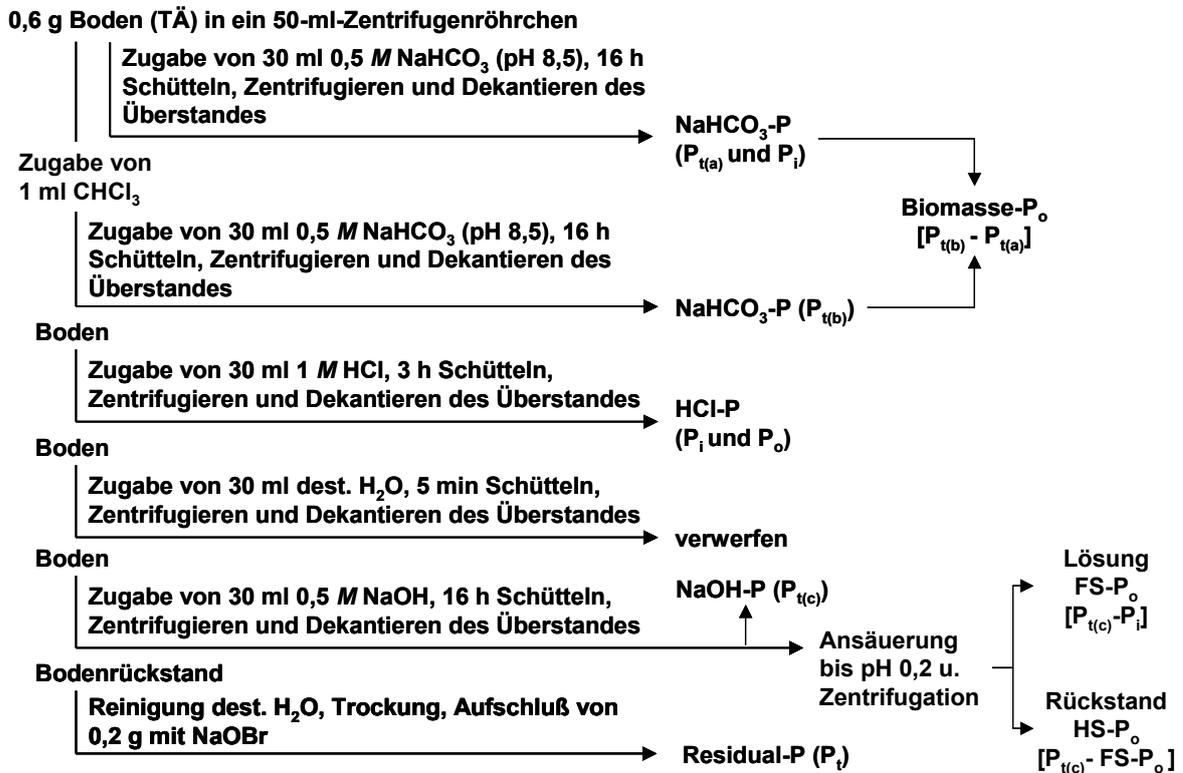


Abbildung 13: Schema der sequentiellen P-Fraktionierung nach IVANOFF

### <sup>31</sup>P-Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (<sup>31</sup>P-NMR)

Für die Untersuchung mit <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie in Lösung ist es wichtig, hohe Anteile an organisch gebundenem P aus dem Boden durch Extraktion zu isolieren. Für organische Böden wurde durch ROBINSON *et al.* (1998) ein modifiziertes Extraktionsverfahren entwickelt, welches für diese Untersuchungen genutzt wurde. Die Umsetzung im Labor ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Hierbei wurde, wie bei den sequentiellen P-Fraktionierungen, frischer Boden als Trockenäquivalent in ein 50-ml-Zentrifugenröhrchen eingewogen. Im ersten Extraktionsschritt wird das labile Phosphat durch einstündige Ausschüttelung (rotierend bei 20 U min<sup>-1</sup>) mit 1 M Kaliumchloridlösung (Verhältnis von Boden zu Extraktionslösung m:v beträgt 1:20) entzogen. Eine Verdünnung des Extraktionsmittels (1 M KCl) wurde durch eine Einstellung der Konzentration mit 2 M KCl nach Austarierung mit destilliertem Wasser, unter Berücksichtigung des Bodenwassergehaltes, ausgeschlossen. Im Anschluss an die Ausschüttelung wurde die Bodensuspension 20 Minuten bei 7000 x g zentrifugiert. Nach dem Dekantieren und Filtrieren des Überstandes, erfolgte in diesem die Bestimmung der P-Konzentration (KCl-P<sub>i</sub>) am ICP-OES. Der

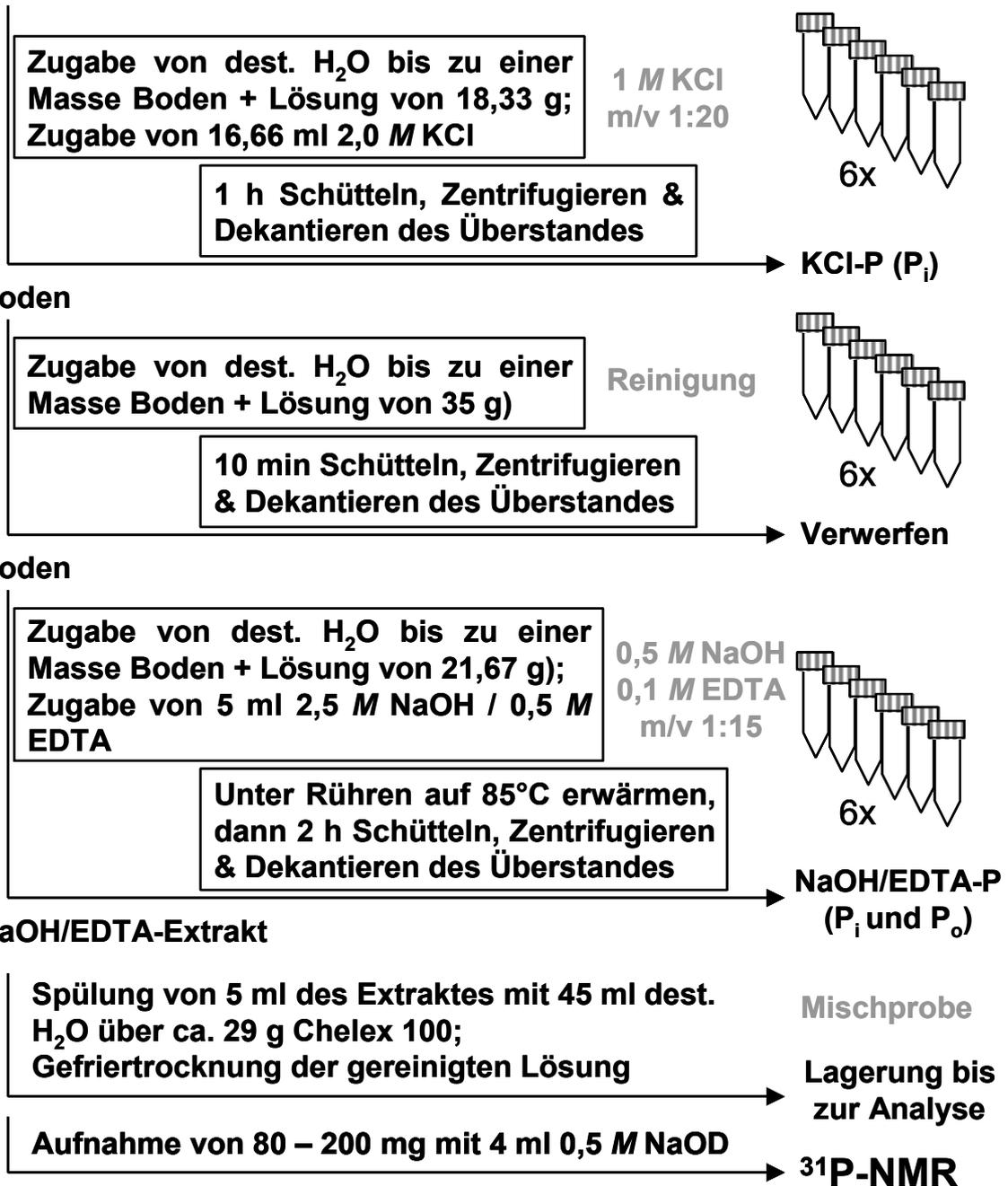
Bodenrückstand im Zentrifugenröhrchen wurde durch Schüttelung (20 Minuten) mit destilliertem Wasser gereinigt. Nach Trennung von Boden und Lösung durch Zentrifugation (20 Minuten bei  $7000 \times g$ ) und Dekantation, wurde der Überstand verworfen. Im letzten Extraktionsschritt wurden große Anteile von P durch eine kombinierte Lösung aus  $0,5 \text{ M NaOH}$  und  $0,1 \text{ M}$  Ethylenedinitrilotetraessigsäure-Dinatriumdihydrat-Lösung (EDTA, in H-Form) aus dem Boden isoliert. Dabei beträgt das Verhältnis von Boden zu Extraktionslösung (m:v) 1:15. Auch hier erfolgte, wie beim ersten Extraktionsschritt, eine exakte Einstellung der Konzentration im Zentrifugenröhrchen. Hierzu wurde eine im Verhältnis zur Endkonzentration fünffach konzentriertere Lösung ( $2,5 \text{ M NaOH} + 0,5 \text{ M EDTA}$ ) verwandt. Nach Dispergierung wurden die verschlossenen Zentrifugenröhrchen unter leichtem Schütteln in einem Wasserbad auf  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und zwischendurch gelegentlich entlüftet. Nach dem Erreichen der  $85^\circ\text{C}$  wurde noch 2 Stunden bei  $150 \text{ U min}^{-1}$  horizontal unter Konstanthaltung dieser Temperatur geschüttelt. Anschließend erfolgte die Trennung von Boden und Lösung, wie bereits beschrieben, durch entsprechendes Zentrifugieren, Dekantieren und Filtrieren. Aus dem Filtrat wurde durch ein Kationenaustauscherharz (Chelex 100) das freie 2-wertige Eisen entfernt, wobei der Extrakt durch das Harz (in Na-Form) perkolieren muss. Hierzu wurde das Harz in eine, mit feinem Siebleinen (Maschenweite  $50 \text{ }\mu\text{m}$ ) an der Unterseite verschlossenen, Säule (Höhe  $25 \text{ cm}$ , Innendurchmesser  $1,3 \text{ cm}$ ) platziert. Die Füllhöhe des Harzes betrug dabei  $20 \text{ cm}$ , was einer Einwaage von ungefähr  $29 \text{ g}$  entspricht. Zur Reinigung sind  $5 \text{ ml}$  des Extraktes auf die Säule gegeben und langsam schrittweise mit insgesamt  $40 \text{ ml}$  destilliertem Wasser nachgespült worden. Das Perkolat wurde in  $50\text{-ml}$ -Messkolben aufgefangen und verbleibende Lösungsreste in der Säule durch Anlegen eines Unterdruckes herausgesogen. Abschließend erfolgte eine Auffüllung der Messkolben bis zur Eichmarke.

Die gewonnenen Perkolate wurden abschließend in einem Gefriertrockner schonend getrocknet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Messung wurden  $84$  bis  $210 \text{ mg}$  dieser Trockensubstanzen in  $10\text{-mm}$ -Röhrchen überführt und mit  $3 \text{ ml NaOH}$  und  $1 \text{ ml D}_2\text{O}$  aufgenommen, sodass sich eine  $0,5 \text{ M NaOD}$ -Lösung ergab. Die Spektren wurden an einem Bruker Avance DMX 400 NMR Spektrometer (Feldstärke  $11,7 \text{ T}$ ; Frequenz  $161,97 \text{ MHz}$  für  $^{31}\text{P}$ ) ohne Protonenentkopplung unter Nutzung eines Pulswinkels von  $90^\circ$  ( $20 \text{ }\mu\text{s}$ ) und einer Spektrenweite von  $16 \text{ kHz}$ , einer Aufnahmezeit von  $0,095 \text{ sec}$  und einer Temperatur von  $300 \text{ K}$  aufgenommen. Die

Mindestanzahl der Scans betrug 8000. Die chemischen Verschiebungen wurden in Bezug auf 85%-ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0 ppm) als externem Standard gemessen.

Abbildung 14: Schema zum Aufbereitungs- und Extraktionsverfahren für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-

**1,67 g Boden (TÄ) in ein 50-ml-Zentrifugenröhrchen**



Spektroskopie

### *Batchversuche zur Phosphat-Sorption*

Zur Beurteilung des Phosphat-Adsorptionsvermögens wurden statische Isothermen durch Batchversuche nach NAIR *et al.* (1984) aufgenommen. Hieraus wurden dann entsprechende Quantitäts-Intensitäts-Beziehungen (Q-I-Beziehungen) abgeleitet.

Für die Adsorptionsisothermen sind die Ausschüttelungen bei einem konstanten Verhältnis von Bodenmasse zu Lösungsvolumen (m:v) von 1:25 und mit einer Schütteldauer von 24 Stunden bei gleichbleibender Temperatur (20 °C) durchgeführt worden. Hierzu wurde 1 g lufttrockener Boden (< 0,125 mm) als Trockenäquivalent in ein 50-ml-Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 25 ml Schüttellösung versetzt. Als Phosphatquelle diente Kaliumdihydrogenphosphat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), wobei bis zu 13 P-Konzentrationen von 0 bis 200 mg l<sup>-1</sup> eingesetzt wurden. Die Lösungen enthielten 0,01 M KCl als Trägerelektrolyt. Nach einer rotierenden Schüttelung bei 24 U min<sup>-1</sup> wurden die Proben 20 Minuten bei 8000 × g zentrifugiert und dekantiert. Die abschließende P-Analyse in der Gleichgewichtslösung erfolgte für die Ausgangskonzentrationen < 5 mg l<sup>-1</sup> photometrisch und bei höheren Konzentrationen am OES-ICP. Dies erwies sich als zweckmäßig und zulässig, da zum einen in den niedrigeren Gleichgewichtskonzentrationsbereichen eine Netto-Desorption auftritt, bei der auch organischer P beteiligt ist (und sich somit eine Differenz zwischen den beiden Analysenverfahren ergibt) und zum anderen für die niedrigen Konzentrationsbereiche eine höhere Genauigkeit durch die photometrische Bestimmung möglich ist. Die Ableitung der Isothermen durch Anpassung verschiedener P-Adsorptionsmodelle wird im Kapitel 3.3.2.1 beschrieben.

### *Mikrokosmen- und Inkubationsversuche*

Der Aufbau und die Durchführung dieser Versuche wird im Kapitel 3.3.4 zusammen mit den Ergebnissen vorgestellt.

#### **2.4.3 Wasseranalytik**

Wie bereits ausgeführt, wurden die Wasserproben gemäß Abbildung 11 aufbereitet und analysiert. Zusätzlich zu diesen P-Analysen wurden an einem Teil dieser Proben die Konzentrationen von Eisen (Fe), Aluminium (Al) und Mangan (Mn) am ICP-OES gemessen. Zudem wurde für einen geringen Probenumfang eine Bestimmung des zweiwertigen Eisens nach der bereits in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Methodik vorgenommen.

2.4.4 Übersicht der Bodenprobenkollektive

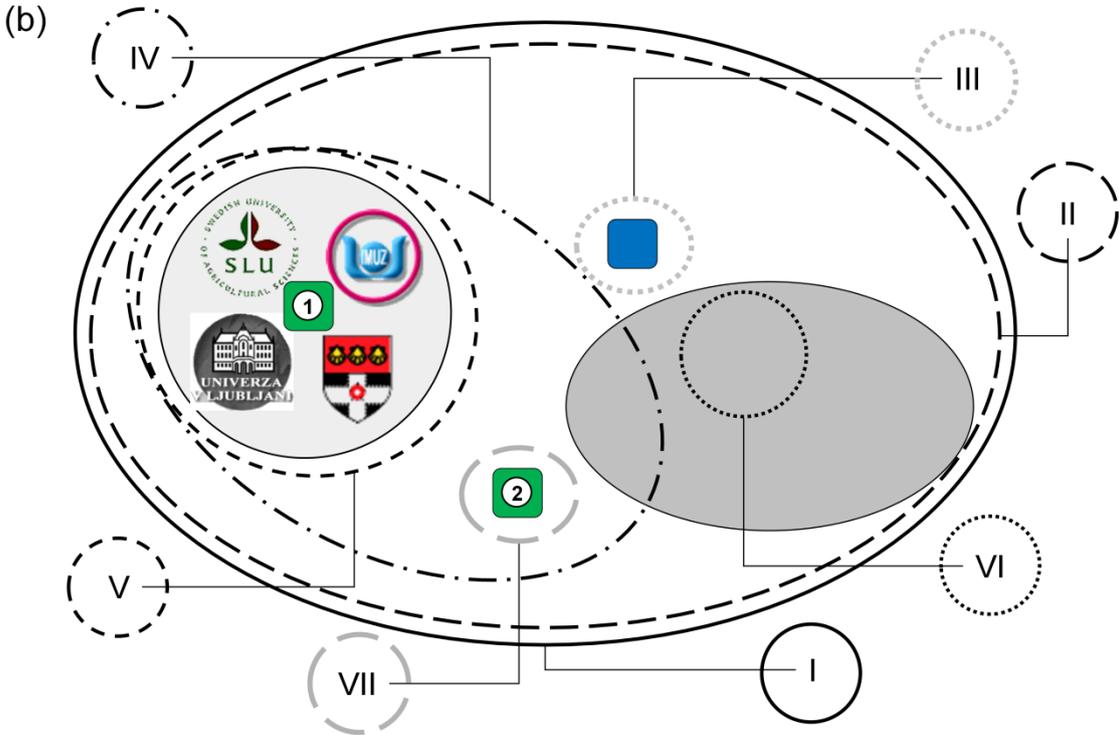
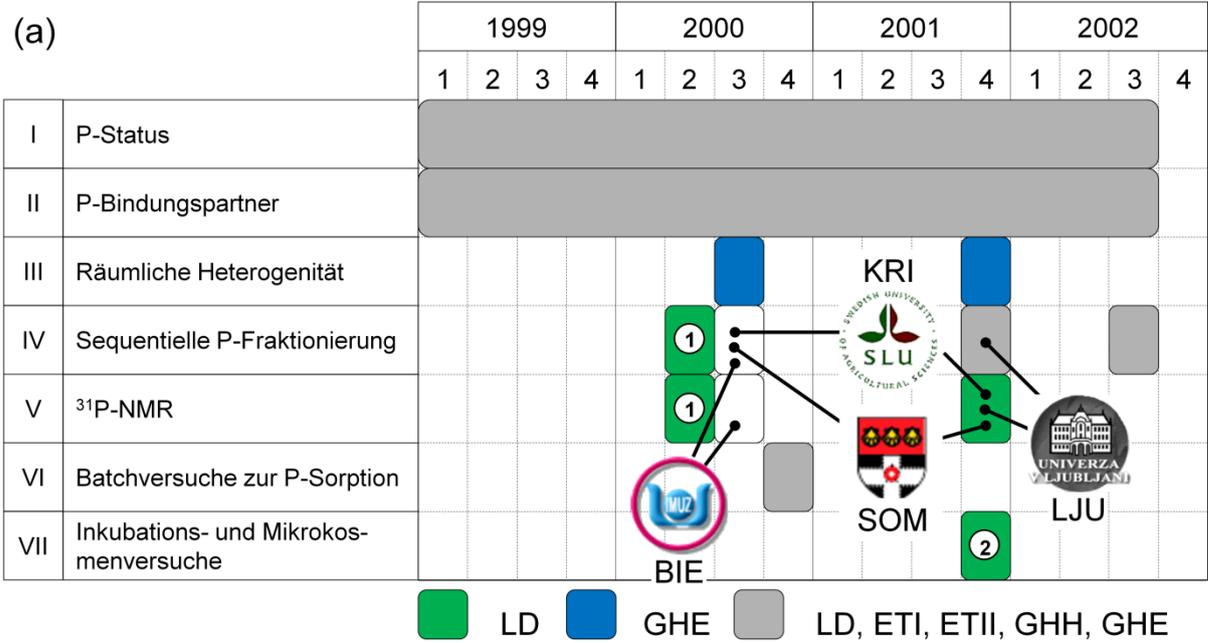


Abbildung 15: Probenkollektive für die Bodenuntersuchungen: (a) Gantt-Chart zur Probenahme, (b) Analysengruppen als Mengendarstellung

Die Bodenprobenkollektive sind, hinsichtlich ihrer Hauptanalysen und Beprobungstermine, in einem Gantt-Chart (Aktions-Zeit-Matrix, Abbildung 15a) zusammengestellt. Die unterschiedlichen Schraffuren und Logos kennzeichnen verschiedene Probenkollektive, die sowohl durch einen einzelnen Standort als auch eine Gruppe von Standorten repräsentiert sein können. Die graue Schraffur kennzeichnet das größte Probenkollektiv, das sich aus 5 Standorten (LD, ETI, ETII, GHH und GHE) mit den einheitlichen Tiefenstufenbeprobungen (0-30, 30-60 und 60-90 cm, siehe auch Abschnitt 2.3) zusammensetzt. Die schwarz schraffierten Einzelstandort-Probenkollektive (LD und GHE) sind Sonderbeprobungen, die in ihrer Tiefenstufenbeprobung unterschiedlich sind. So ist die Beprobung für die Untersuchung der räumlichen Heterogenität auf den stark degradierten Oberboden (0-10 cm) begrenzt. Die Beprobungsstrategie wird im Abschnitt 3.2.2.3 detailliert erläutert.

Für das PROWATER-Probenkollektiv, bei dem die Standorte durch die Logos der Institution des entsprechenden Partners gekennzeichnet sind, besteht die Besonderheit der teilweisen Analysensplittung. Während für die Standorte BIE und LJU für einen Beprobungstermin sowohl die sequentielle P-Fraktionierung als auch die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie durchgeführt wurden, sind sie für KRI und SOM getrennt an jeweils zwei verschiedenen Proben vorgenommen worden. Für alle Proben dieses Kollektivs wurden jedoch auch Untersuchungen zum P-Status und zu den P-Bindungspartnern durchgeführt (geht nur aus Abbildung 15b hervor). Bei den Untersuchungen zur P-Sorption ist der Probensatz aus dem 4. Quartal von 2000 für die statischen Isothermen verwandt worden. Die Inkubations- und Mikrokosmenversuche wurden nur für Proben des Standortes Langsdorf (Horizontbeprobungen 5-20 und 20-40 cm) durchgeführt. Für diese Proben wurden auch als einzige beide sequentielle Fraktionierungsverfahren angewandt. Zudem fanden an den Proben auch Untersuchungen durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie statt.

Die Probenkollektive für die P-Analyse im Grund- und Oberflächenwasser sowie der Bodenlösung sind in Tabelle 5 mit den Angaben zum Beprobungszeitraum und der Häufigkeit der Probenahme zusammengestellt. Die Häufigkeitsangabe ist dabei ereignisbezogen (Beprobungstermine) und ist nicht gleichzusetzen mit der Probenanzahl, da für die Saugsonden in jeder Tiefenstufe drei Wiederholungen existieren. Die Beprobungspunkte sind in den Abbildungen 6, 9 und 10 dargestellt. Die Art der P-Analysen ist der Abbildung 11 zu entnehmen.

**Tabelle 5:** Probenkollektive für die P-Wasseranalytik

Standort / Art	Bezeichnung des Entnahmepunktes	Beprobung	
		Zeitraum	Häufigkeit
<b>Langsdorf</b>			
Saugsonden	LD30, LD60, LD90	05/00 bis 12/02	53
Grundwasserrohre	LDGW,	06/01 bis 06/02	14
	LDGW-V/H/L1 bis V/H/L3	06/02 bis 12/02	5
Oberflächenwasser	LDTS1 bis 3, LDGR, LDTR	05/00 bis 12/02	42
<b>Eichenthal</b>			
Oberflächenwasser	ETIGR, ETIIGR	02/99 bis 12/02	14
<b>Gragetopshof</b>			
Oberflächenwasser	GHGRI, GHGRIL, GHGTS	02/99 bis 12/02	12

## 2.5 Statistische Auswertung

Die allgemeine Datenanalyse wurde auf der Basis von STOYAN *et al.* (1997), SPIEGEL & STEPHENS (1999) und TOWNEND (2002) vorgenommen. Für die explorative Statistik wurden neben der Berechnung der Mittel, Mediane, Standardabweichungen, Minima und Maxima zusätzlich graphische Darstellungen der Werteverteilungen in Form von Histogrammen, Einschätzungen der Lage der Werte durch Boxplots und Tests auf Normalverteilung (Shapiro-Wilk) und Gleichheit der Varianzen (Levene) genutzt. In den Boxplots werden die Mediane, Perzentile (25 und 75 %), Ausreißer und Extremwerte dargestellt. Die Ausreißer sind dabei so definiert, dass ihr Abstand vom 25%-Perzentil nach unten beziehungsweise dem 75%-Perzentil nach oben zwischen dem 1,5-fachen bis 3-fachen der Boxhöhe (Abstand zwischen den beiden Perzentilen) liegt. Die Extremwerte liegen um mehr als das Dreifache der Boxhöhe über beziehungsweise unter den Perzentilwerten. Für Mittelwertvergleiche wurden entsprechend den Dateneigenschaften T-Tests oder Varianzanalysen (einfaktorielle ANOVA oder allgemeines lineares Modell) gewählt. Korrelationsanalysen wurden für intervallskalierte, normalverteilte Variablen über Pearson'sche Koeffizienten ausgewertet. Für ordinalskalierte Variablen (z.B. Redoxpotential) wurde die Rangkorrelation (Spearman) genutzt. Zeitreihenvergleiche erfolgten über Kreuzkorrelationen auf der Basis von CHATFIELD (1996), HACCOU & MEELIS (1995). Regressionsanalysen wurden mit linearen Modellen durchgeführt und die Daten hierfür, wenn erforderlich, transformiert (PARKIN & ROBINSON, 1992). Alle statistischen

Analysen erfolgten mit entsprechenden Modulen von SPSS für Windows (Version 11.0.1, SPSS Inc., 1989 - 2001) auf der Grundlage von ECKSTEIN (2000) und BROSIUS (2002). Geostatistische Analysen wurden mit VARIOWIN (Version 2.21, Yvan Pannatier, 1993 - 1998) durchgeführt. Als Referenz dienten das Handbuch von PANNATIER (1996) sowie CRESSIE (1993), SCHAFMEISTER (1999) und AKIN & SIEMES (1988).

### 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Gliederung dieses Kapitels ist aus den Zielstellungen abgeleitet. Zur Verbesserung der Übersicht und Verständlichkeit wurden für Abschnitte mit mehr als einer Gliederungsebene meist zusammenfassende Diskussionen eingefügt. Das anschließende Kapitel der Zusammenfassung (Kapitel 4) stellt die Zusammenhänge zwischen den Abschnitten der ersten Gliederungsebene dieses Kapitels her.

Die Standorte der Trebel- und Warnowniederung sind bereits unter verschiedenen Zielstellungen untersucht worden und auch Gegenstand laufender Studien. So wurden bodenchemisch (1) die Umsetzbarkeit von Torfen in Verbindung mit der Freisetzung von Gasen und Mobilisierung von Nährstoffen in Inkubationsversuchen (SCHIELE, 2000), (2) die sequentiell extrahierbaren P-Fractionen und das P-Sorptionsvermögen (BRIELMANN, 2001), (3) die räumliche Heterogenität mikrobieller Parameter (SCHOMANN, 2002) und (4) der Einfluss chemischer Parameter auf die zeitliche Variabilität der mikrobiellen Biomasse und der Phosphataseaktivität in der Vegetationsperiode (BAUM *et al.*, 2003) untersucht. Die Aufgabenstellungen und Ergebnisse der angeführten Arbeiten berühren nur ansatzweise die Zielstellungen dieser Arbeit. So untersuchte SCHIELE (2000) die Umsetzbarkeit von Torfen unter Beimengungen hoher Anteile mineralischer Substrate. Die Ergebnisse stellen somit Extremwerte der P-Freisetzung unter naturfernen Bedingungen dar. BRIELMANN (2001) betrachtete die sequentiell extrahierbaren P-Fractionen mit zunehmender P-Anreicherung. Aufgrund der Renaturierungsmaßnahmen mit extensiver Folgebewirtschaftung ist eine derartige P-Akkumulation nicht mehr zu erwarten. Bei den Heterogenitätsstudien von SCHOMANN (2002) wurden P-Gehalte im Boden nur sekundär betrachtet.

Im Bereich der Bodenphysik und Hydrologie gibt es, unter anderem, Arbeiten von (5) HANSCHKE (1996), (6) BECHTOLD (2003) und (7) TIEMEYER (2003) sowie zahlreiche laufende Arbeiten am Institut für Kulturtechnik und Siedlungswasserwirtschaft der Universität Rostock. Auf diese Arbeiten wird im Rahmen der Diskussion Bezug genommen.

### 3.1 Chemische und physikalische Charakterisierung der Torfe

Die Diskussion der Ergebnisse zu den Gehalten, den Anteilen und der Verteilung von P-Bindungsformen sowie des Bindungsvermögens und der hieraus resultierenden Prozesse der P-Mobilisierung erfolgt auf der Basis weiterer Eigenschaften der Torfe, speziell hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und physikalischer Kenngrößen. In diesem Abschnitt werden weitere Grundcharakteristika der Standorte beziehungsweise Profile erläutert. Diese sind komplementär zum zweiten Kapitel und stellen den Bezug zu den nachfolgenden Abschnitten her.

**Tabelle 6:** Visuelle und physikalische Eigenschaften der Torfe der Standorte aus dem Trebel- und Warnowtal (Mittelwerte)

Standort	Profiltiefe	Humifizierungsgrad	Bodenfarbe	$\rho_d$ g cm <sup>-3</sup>	$\rho_s$ g cm <sup>-3</sup>	f -
LD	0-30	(H8-H9)	5YR2.5/1	0,26	1,58	0,79
	30-60	H4	5YR2.5/2	0,16	1,48	0,88
	60-90	H6	7.5YR3/3	0,13	1,46	0,91
ETI	0-30	(H7)	5YR2.5/1	0,16	1,50	0,90
	30-60	H5-H6	7.5YR3/3	0,14	1,49	0,91
	60-90	H4	7.5YR2.5/1	0,11	1,50	0,93
ETII	0-30	(H7-H8)	5YR2.5/1	0,25	1,46	0,78
	30-60	H4-H5	5YR2.5/1	0,13	1,46	0,90
	60-90	H3-H4	2.5YR2.5/2	0,11	1,47	0,92
GHH	0-30	(H8)	5YR2.5/1	0,28	1,52	0,74
	30-60	H4	2.5YR2.5/2	0,16	1,48	0,89
	60-90	H4	5YR2.5/1	0,14	1,50	0,91
GHE	0-30	(H8)	5YR2.5/1	0,38	1,67	0,76
	30-60	H6-H7	10YR3/4	0,15	1,56	0,88
	60-90	H3-H4	10YR4/6	0,15	1,47	0,89

In Tabelle 6 sind visuell angesprochene Parameter (Humifizierungsgrad und Bodenfarbe) und physikalische Eigenschaften (Trockenrohdichte, Reindichte und Porosität) für die Standorte aus dem Trebel- und dem Warnowtal zusammengestellt. Während für fast alle diese Eigenschaften Mittelwerte angeführt sind, wurden für die Bodenfarbe, angesprochen nach der Munsell®-Skala (MUNSELL, 1954), die Hauptwerte herangezogen. Dominant sind dabei die gelb-roten (YR) Farbtöne mit niedrigen Farbwerten (Dunkelstufe überwiegend 2.5 und Intensität 1). Der Humifizierungsgrad nach VON POST (AG BODEN, 1994; PUUSTJÄRVI, 1970) wird für die

Oberböden in der Regel nicht angesprochen, da diese vererdet beziehungsweise vermulmt sind und eine amorphe Struktur besitzen. Die Werte sind deshalb in Klammern angegeben. Die Unterbodenhorizonte weisen mittlere bis geringe Humifizierungsgrade mit Werten zwischen H4 (schwach humifiziert) und H7 (stark humifiziert) auf, was Zersetzungstufen nach der Bodenkundlichen Kartieranleitung (AG BODEN, 1994) von z2 und z4 entspricht.

Die Trockenrohdichte ( $\rho_d$ ) ist in den Oberböden am größten (0,16 bis 0,38 g cm<sup>-3</sup>) und reflektiert hier den Grad der Degradierung. Der ungewöhnlich hohe Wert für den Standort GHE mit 0,38 g cm<sup>-3</sup> ist auf mineralische Beimengen fluviatilen Ursprungs (Sand) zurückzuführen. In den Unterbodenhorizonten schwanken die Werte nur geringfügig zwischen 0,11 und 0,16 g cm<sup>-3</sup>. Sie sind nicht auf den Humifizierungsgrad zurückzuführen sondern vielmehr auf die Torfbildner, wobei die höheren Dichten für Bruchwald-, mittlere für Schilf- und die niedrigeren für Seggentorfe repräsentativ sind. Diese drei sind die Haupttorfbildner. Daneben wurde vereinzelt noch der Fieberklee angesprochen. Die Reindichten ( $\rho_s$ ) wurden nach der empirischen Gleichung von SCHMIDT (1992) auf der Basis des Glühverlustes berechnet. Sie lagen bis auf die Oberböden von LD und GHE (1,58 und 1,67 g cm<sup>-3</sup>) und die Tiefenstufe 30-60 cm am Standort GHE (1,56 g cm<sup>-3</sup>) in einem engen Bereich (1,46 bis 1,50 g cm<sup>-3</sup>). Die Porosität (f) wurde experimentell bei vollständiger Wassersättigung von Stechzylinderproben bestimmt und ist mit Werten von bis zu 0,92 in den wenig zersetzten Torfen am höchsten. Die erhobenen bodenphysikalischen Daten lassen sich in den meisten Fällen in den von ZEITZ (1992) und SCHÄFER (1996) angegebenen Bereichen für statistische Datenauswertungen repräsentativer Probensätze einordnen.

Eine Übersicht zu den chemischen Eigenschaften der Torfe wird in den nachfolgenden Tabellen für die Standorte der Untersuchungsgebiete im Trebel- und Warnowtal sowie im Ausland gegeben. Die Zusammenstellung der Daten erfolgte für das Trebel- und Warnowtal standort- und profiltiefenbezogen (Tabelle 7). Die Analysendaten für die europäischen Standorte wurden für die Ober- und Unterböden aggregiert (Tabelle 8) und deskriptiv statistisch beschrieben. Die Differenzierung zwischen Ober- und Unterboden durch eine entsprechende Gruppierung von Beprobungsschichten wurde auf der Basis der Profiltiefe (max. 30 cm unter GOK) und des Nährstoffgradienten (Anreicherung im Oberboden) vorgenommen. Damit ergaben sich für die Oberböden von SOM, KRI, BIE und LJU Untergrenzen von 25,

30, 19 und 20 cm. Für die Standorte SOM und BIE wurden dafür jeweils zwei Schichten zusammengefasst, während für KRI und LJU jeweils ein Beprobungshorizont in die Statistik einging.

**Tabelle 7:** Chemischen Eigenschaften der Torfe der Standorte aus dem Trebel- und Warnowtal (Mittelwerte)

Standort	Profiltiefe	pH <sup>1)</sup>	C <sub>org</sub>	N <sub>t</sub>	S <sub>t</sub>	Fe <sub>ox</sub>	Al <sub>ox</sub>	Mn <sub>ox</sub>
			%	%	%	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
LD	0-30	5,6	39,9	2,85	0,43	17069	639	169
	30-60	5,6	45,1	2,51	0,51	7967	232	65
	60-90	5,6	44,6	2,58	0,48	6966	172	65
ETI	0-30	6,4	36,8	3,34	0,39	27783	714	1189
	30-60	6,6	41,8	2,81	0,30	5733	147	150
	60-90	6,8	44,1	2,78	0,28	4172	69	93
ETII	0-30	5,9	38,8	3,50	0,59	19497	1555	367
	30-60	5,7	45,2	3,02	0,54	7177	391	93
	60-90	5,7	44,8	3,10	0,56	6032	228	64
GHH	0-30	5,3	37,3	2,65	0,57	7262	896	69
	30-60	5,5	43,0	2,37	0,52	3613	409	28
	60-90	5,6	44,8	2,33	0,58	2464	187	20
GHE	0-30	5,6	26,6	2,12	0,48	11510	1020	316
	30-60	5,7	41,7	2,67	0,55	7457	496	224
	60-90	5,7	41,8	2,64	0,63	5284	257	176

<sup>1)</sup> pH bestimmt in 0,01 M CaCl<sub>2</sub>, Verhältnis Boden zu Bodenlösung (w:v) = 1:10

Die pH-Werte der Torfe liegen zum größten Teil im schwach sauren Bereich. Für die europäischen Standorte bilden die pH-Werte der Horizonte von KRI mit 4,8 in den Oberböden und 4,1 in den Unterböden die Minima und von LJU (jeweils 6,9) die Maxima, während alle übrigen minimal um den Mittelwert von 5,7 beziehungsweise 5,5 schwanken. Bei den Standorte in Mecklenburg-Vorpommern heben sich nur die pH-Werte von ETI mit 6,4 bis 6,8 hervor. Bei allen übrigen liegen die Werte in einem engen Bereich zwischen 5,3 bis 5,9. Während die leicht erhöhten pH-Werte von Standort ETI gegenüber den anderen auf das Vorkommen von Calciumcarbonat zurückgeführt werden kann (Werte bei zunehmender Profiltiefe: 3,3, 4,5 und 5,2 %), müssen für LJU andere, nicht untersuchte, Puffermechanismen verantwortlich sein. Die Bestimmung des Carbonatgehaltes nach SCHEIBLER (AG BODEN, 1994) ergab für alle Standorte, mit Ausnahme von ETI (siehe oben), negative Befunde.

Die Gehalte des organischen Kohlenstoffes ( $C_{org}$ ) reichen von 26,6 bis 45,1 % (Trebel- und Warnowtal) beziehungsweise von 13,0 bis 49,1 % (europäische Standorte). Dabei sind die niedrigsten Gehalte den Oberböden beziehungsweise dem mineralischen Untergrund zuzuordnen. Die Gesamtgehalte von Stickstoff ( $N_t$ ) reichen in der Trebel- und Warnowniederung von 2,12 bis 3,50 %. Alle Standorte, bis auf GHE, weisen erhöhte Gehalte in den Oberböden gegenüber den Unterböden auf. An den europäischen Standorten liegen die Gehalte zwischen 1,05 und 3,42 % und sind in den Profilen zwischen Ober- und Unterböden wenig differenziert (vergleiche auch Mittelwerte in Tabelle 8). Die  $N_t$ -Gehalte der untersuchten Standorte insgesamt lassen sich sehr gut in den aus der Literatur entnommenen Bereich, der zwischen 1,3 und 4,5 % liegt (FEIGE, 1977; NAUCKE, 1990), einordnen.

Anhand der Trophie (ausgedrückt durch  $N_C$ ), die sich aus dem Verhältnis von  $N_t$  und  $C_{org}$  errechnet ( $N_C = N_t / C_{org} \times 100 \% > 4,9 \%$ ), und des pH-Wertes ( $> 3,5$ ) im Oberboden, lassen sich alle Standorte dem ökologischen Typ „Reichmoor“ (SUCCOW, 1988) zuordnen.

**Tabelle 8:** Statistische Angaben zu den chemischen Eigenschaften der Torfe der vier europäischen Standorte in den Ober- (n = 6) und Unterbodenhorizonten (n = 15)

		pH	$C_{org}$ %	$N_t$ %	$S_t$ %	$Ca_t$ mg kg <sup>-1</sup>	$Fe_t$ ( $Fe_{ox}$ ) mg kg <sup>-1</sup>	$Al_t$ ( $Al_{ox}$ ) mg kg <sup>-1</sup>	$Mn_t$ ( $Mn_{ox}$ ) mg kg <sup>-1</sup>
<b>Oberboden</b>	<b>Mittel</b>	5,7	27,8	2,03	0,35	26468	25918 (15505)	12377 (2141)	387 (229)
	<b>Median</b>	5,5	28,9	1,47	0,38	27671	25434 (15519)	12305 (1757)	319 (179)
	<b>SD</b>	0,6	10,3	0,99	0,08	8998	4217 (1720)	1890 (1302)	144 (115)
	<b>Min</b>	4,8	13,0	1,05	0,20	9473	19973 (13363)	9582 (794)	292 (161)
	<b>Max</b>	6,9	39,9	3,42	0,42	38291	31516 (18104)	15246 (4477)	703 (484)
<b>Unterboden</b>	<b>Mittel</b>	5,5	37,8	2,03	0,89	27493	20216 (12906)	9423 (1729)	227 (144)
	<b>Median</b>	5,7	41,9	1,87	0,55	29751	21692 (14670)	10218 (1165)	186 (141)
	<b>SD</b>	0,8	9,3	0,49	0,80	10479	8222 (6396)	3839 (1445)	100 (54)
	<b>Min</b>	4,1	20,8	1,17	0,26	9395	7449 (3514)	3771 (103)	88 (64)
	<b>Max</b>	6,9	49,1	2,98	3,19	41121	32786 (21354)	15058 (3732)	433 (234)

Als Gesamtgehalte für Schwefel ( $S_t$ ) wurden Werte zwischen 0,20 und 3,19 % bestimmt. Bei einem Mittel für alle Standorte (Tabelle 7 und 8) von 0,5 % (nicht dargestellt), bildet der Wert von 3,19 % (mineralischer Untergrund am Standort KRI, nicht dargestellt) eine extreme Ausnahme. Zu den Schwefelgehalten liegen aus der Literatur nur Analysendaten für Glührückstände vor (NAUCKE, 1958 und 1966). Unter Annahme eines durchschnittlichen Glühverlustes von 80 % ergeben sich  $S_t$ -Gehalte von 0,4 bis 1,6 %. Demzufolge liegen die Gehalte der untersuchten Standorte im wesentlichen im niedrigeren Bereich und, teilweise, sogar darunter.

Für den Probensatz der europäischen Standorte wurden weitere Gesamtelementanalysen nach Säureextraktion der Glührückstände (ALI *et al.*, 1988) vorgenommen (siehe Tabelle 8). Für Calcium ( $Ca_t$ ) sind erwartungsgemäß hohe Gehalte bestimmt worden (Mittel für Ober- und Unterboden jeweils 26468 und 27493 mg kg<sup>-1</sup>), ebenso wie für Eisen ( $Fe_t$ , 25918 und 20216 mg kg<sup>-1</sup>) und Aluminium ( $Al_t$ , 12377 und 9423 mg kg<sup>-1</sup>). Mangan ( $Mn_t$ ) ist, wie aus der Literatur bekannt (NAUCKE, 1990), nur mit geringen Gehalten vertreten (387 und 227 mg kg<sup>-1</sup>). Im allgemeinen ist eine durchschnittliche Anreicherung von  $Fe_t$ ,  $Al_t$  und  $Mn_t$  im Oberboden in Relation zum Unterboden (vergleiche hierzu die Mittelwerte) zu beobachten. Dies trifft auch für die mit Oxalat extrahierbaren Anteile ( $Fe_{ox}$ ,  $Al_{ox}$  und  $Mn_{ox}$ ) zu, welche die wenig kristallinen Fe-, Al- und Mn-Oxide und -Hydroxide repräsentieren. Besonders stark ausgeprägt ist dieses Merkmal an den Standorten des Trebel- und Warnowtales mit Anreicherungsraten im Oberboden von bis zu 6,7 für  $Fe_{ox}$  (ETI), 6,8 für  $Al_{ox}$  (ETII) und sogar 12,8 für  $Mn_{ox}$  (ETI). Für die europäischen Standorte konnte aus den Analysewerten der Oxalat- und Ascheextraktion der Kristallisationsgrad ermittelt werden. Er ist für Fe und Al nicht tiefenstufenabhängig und beträgt 63 beziehungsweise 16 %. Bei Mn hingegen ist keine scharfe Differenzierung möglich (Oberboden = 58 %, Unterboden = 66 %).

Eine statistische Betrachtung und Auswertung der Beziehungen innerhalb der chemischen Analysedaten wird im Rahmen der zusammenfassenden Diskussion in Verbindung mit den P-Gehalten beziehungsweise deren Anteilen in analysierten Bindungsformen vorgenommen.

## 3.2 P-Bindungsformen im Boden

In diesem Abschnitt werden die P-Bindungsformen in den Niedermoortorfen der untersuchten Standorte beschrieben. Im ersten Teil erfolgt zunächst eine Einschätzung des allgemeinen P-Status auf der Basis einer rein quantitativen Bewertung und anschließend eine qualitative Charakterisierung der P-Formen. Hierfür werden die Verfahren der sequentiellen P-Fraktionierung und der  $^{31}\text{P}$  Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie ( $^{31}\text{P}$ -NMR) genutzt. Da die P-Fraktionierung ein semiquantitatives Verfahren ist, werden zur Interpretation der Ergebnisse komplementär andere chemische Eigenschaften herangezogen und die Aussagen in der Literatur durch Regressionsanalysen geprüft. Dadurch werden die operationell definierten P-Pools detaillierter beschrieben. Die direkte Identifikation von organischen und anorganischen P-Verbindungen durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR ermöglicht eine Prüfung der qualitativen Aussagen, die durch die P-Fraktionierung getroffen wurden. Die Ergebnisse beider Verfahren werden in der zusammenfassenden Diskussion zur Einschätzung der Auswirkungen der Landnutzung auf die Verteilung der P-Formen miteinander verknüpft und eine erste Abschätzung zur möglichen P-Freisetzung infolge einer Wiedervernässung vorgenommen.

Im zweiten Teil wird die Variabilität der P-Formen diskutiert. Dabei wird auf methodische Besonderheiten bei der chemischen Untersuchung der Torfe und hier speziell der P-Verbindungen eingegangen. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wird die zeitliche Variabilität und die räumliche Heterogenität an ausgewählten Standorten betrachtet. Abschließend werden die Einflussgrößen der Variabilität gemeinsam diskutiert.

### 3.2.1 P-Status und Verteilung in P-Pools

#### 3.2.1.1 Kennzeichnung des P-Status

Zur Einschätzung des P-Status der Untersuchungsstandorte eignet sich im allgemeinen die Kombination aus einer Gesamt-P-Analyse und einem agronomischen P-Test, der den pflanzenverfügbaren P darstellt. Es erfolgt eine gesamtstatistische Betrachtung unter Vernachlässigung der Aspekte der zeitlichen Dynamik und der räumlichen Heterogenität. Diese werden in Abschnitt 3.2.2 gesondert diskutiert.

Da der Gesamt-P-Gehalt im Boden (Boden- $P_t$ ) kurz- und mittelfristig stabil ist, eignet er sich prinzipiell für eine erste Differenzierung der Standorte. Er stellt ein Archiv für die Einflussgrößen, die langfristig und nachhaltig wirksam waren, dar. So eignet sich die statische Betrachtung zur Beschreibung der unterschiedlichen P-Anreicherung in den Profilen der Standorte. Er dient gleichzeitig als absolute Bezugsgröße für P-Anteile, die mit anderen Extraktionsverfahren bestimmt wurden. Der Boden- $P_t$  wurde entweder nach dem alkalischen Aufschlussverfahren von DICK & TABATABAI (1977), oder zusammen mit anderen Elementen im Ascheextrakt nach ALI *et al.* (1988) bestimmt. Diese Verfahren sind besonders für organische Böden geeignet (KARAM, 1993; KUO, 2000) und in ihrer Handhabung relativ einfach und ungefährlich.

Die  $P_t$ -Gehalte in Mineralböden liegen im allgemeinen in einem Bereich von 500 bis 800 mg kg<sup>-1</sup> (STEVENSON & COLE, 1999). Für Niedermoore (Eutric Histosols) in Deutschland allgemein wurden bislang mittlere Gehalte von 200 bis 1200 mg kg<sup>-1</sup> berichtet (FEIGE, 1977; ZEITZ, 1997). In eigenen Untersuchungen (SCHLICHTING *et al.*, 2002) konnte bereits gezeigt werden, dass für Niedermoore im Droemling und am Nordharzrand die Gehalte auf ehemals intensiv genutzten Flächen aufgrund der Düngung und einer damit verbundenen P-Anreicherung im Oberboden diese Werte deutlich überstiegen werden (1711 bis 2489 mg kg<sup>-1</sup>). Einen anthropogenen Einfluss auf den Boden- $P_t$  konnten auch CHEN & MA (2001) in einer repräsentativen Studie für die Everglades belegen. Während in natürlichen und ungestörten Torfen die Gehalte zwischen 50 und 1360 mg kg<sup>-1</sup> lagen, bewegten sie sich in den gestörten Torfen zwischen 360 und 1620 mg kg<sup>-1</sup>. Landwirtschaftlich genutzte Niedermoore in Kanada hatten im Durchschnitt Boden- $P_t$ -Gehalte von 1078 mg kg<sup>-1</sup> (PARENT *et al.*, 1992). In natürlichen, entwässerten Seggentorfen in Nordeuropa liegen die Gehalte für den Boden- $P_t$  zwischen 450 und 1000 mg kg<sup>-1</sup> (PAAVILAINEN & PÄIVÄNEN, 1995).

Zur Kennzeichnung des pflanzenverfügbaren P sind weltweit etwa 50 verschiedene Extraktionsverfahren bekannt (TIESSEN & MOIR, 1993). Die am häufigsten genutzten Verfahren davon sind die nach OLSEN *et al.* (1954), BRAY & KURTZ (1945) und EGNÉR *et al.* (1960). Während nach OLSEN *et al.* (1954) alkalisches Bicarbonat zur Extraktion verwendet wird, sind es bei den anderen Verfahren saure Extraktionslösungen. So ist es bei BRAY & KURTZ (1945) Ammoniumfluorid und bei EGNÉR *et al.* (1960) Ammoniumlactat. Dem letzten wiederum ähnelt die in Deutschland als Standardverfahren verwandte Extraktion nach RIEHM (1948) mit Calciumlactat (Doppellactat), welches auch das Verfahren der Wahl in dieser Arbeit ist und im

Methodenteil bereits beschrieben wurde. Für Niedermoore sind aus eigenen Untersuchungen niedrige Gehalte von  $P_{dl}$  bekannt (SCHLICHTING *et al.*, 2002). Naturnahe Standorte hatten 10 bis 28 mg kg<sup>-1</sup>, während ackerbaulich genutzte und gedüngte Flächen bis zu 140 mg kg<sup>-1</sup> aufwiesen.

Zusätzlich zu den Gehalten von Boden- $P_t$  und Doppellactat-P ( $P_{dl}$ ) wird zur Einschätzung des P-Status der oxalateextrahierbare P ( $P_{ox}$ ) herangezogen. Nach Aussagen in der Literatur ist dieser besonders zur Prognose der sequentiell extrahierbaren P-Formen geeignet (GUO & YOST, 1999; GUO *et al.*, 2000; PIHL, 2000; SCHLICHTING *et al.*, 2002). Für die Gehalte an  $P_{ox}$  in Niedermooren liegen nur wenige Daten vor. In eigenen Untersuchungen (SCHLICHTING *et al.*, 2002) sind für Torfe naturnaher Standorte in den Oberböden 357 bis 541 mg kg<sup>-1</sup> und in Unterbodenhorizonten 142 bis 198 mg kg<sup>-1</sup> bestimmt worden. Dies entspricht durchschnittlich 36 % beziehungsweise 11 % des Boden- $P_t$ . Für intensiv genutzte Flächen wurden jeweils 1227 bis 1890 mg kg<sup>-1</sup> und 243 bis 1593 mg kg<sup>-1</sup> sowie durchschnittlich 74 und 61 % des Boden- $P_t$  ermittelt.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt, wie im Abschnitt 3.1. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse für die einzelnen Standorte aus dem Trebel- und Warnowtal profilbezogen zusammengefasst. Für die ausländischen Standorte ist eine Gesamtstatistik in Tabelle 10 vorgenommen worden. Alle Analysenwerte sind in Massenanteilen (mg kg<sup>-1</sup> oder %) angegeben. Auf eine Angabe der Gehalte auf Volumenbasis (in  $\mu\text{g cm}^{-3}$ ) wurde zur Erleichterung des Bezuges zu den Ergebnissen aus der Literatur und den eigenen der sequentiellen P-Fraktionierung und der <sup>31</sup>P-NMR bewusst verzichtet.

Die Gehalte des Boden- $P_t$  in den Profilen der Standorte des Trebel- und Warnowtals liegen in einem Bereich von 395 bis 1743 mg kg<sup>-1</sup> und sind in den Oberböden (0 bis 30 cm) mit 1011 bis 1743 mg kg<sup>-1</sup> deutlich höher als in den Unterböden (> 60 cm, 395 bis 628 mg kg<sup>-1</sup>). In allen Profilen ist eine Anreicherung des Boden- $P_t$  im Oberboden erkennbar. Der Standort ETI weist mit 1743 mg kg<sup>-1</sup> den höchsten Gehalt im Oberboden auf, obwohl dieser nur mittelbar durch landwirtschaftliche Nutzung beeinflusst sein kann. Eine Anreicherung des Boden- $P_t$  kann hier nur auf externe Einträge zurückgeführt werden. Ähnliche Effekte konnten QUALLS & RICHARDSON (1995) und KOCH & REDDY (1992) in den Everglades nachweisen. Im Warnowtal ist eine P-Verlagerung innerhalb der Standorte aus dem Oberboden in der Hanglage

(GHH) in die Ebene (GHE), wo eine P-Akkumulation erfolgte, zu erkennen. Der Gradient beträgt  $114 \text{ mg kg}^{-1}$  auf einer Distanz von weniger als 150 m. Der Unterschied ist statistisch signifikant ( $P < 0,01$ ). Im Vergleich zur Literatur liegen die Boden- $P_t$ -Gehalte im oberen Bereich oder über den bislang veröffentlichten Werten.

**Tabelle 9:** P-Status der Torfe aus der Warnow- und der Trebelniederung, Mittelwerte und Standardabweichung (n=15)

Standort	Profiltiefe	$P_t$	$P_{dl}$		$P_{ox}$	
		$\text{mg kg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$	% $P_t$	$\text{mg kg}^{-1}$	% $P_t$
LD	0-30	1024 ± 230	25,2 ± 8,8	2,5	551 ± 183	54
	30-60	441 ± 75	16,8 ± 9,8	3,8	89 ± 44	20
	60-90	395 ± 59	12,5 ± 8,1	3,1	56 ± 13	14
ETI	0-30	1743 ± 109	12,5 ± 5,7	0,7	837 ± 100	48
	30-60	628 ± 90	7,7 ± 7,9	1,2	169 ± 37	27
	60-90	457 ± 47	6,2 ± 8,1	1,4	130 ± 22	28
ETII	0-30	1492 ± 177	21,7 ± 7,9	1,5	667 ± 110	45
	30-60	483 ± 105	13,6 ± 7,8	2,8	85 ± 40	18
	60-90	399 ± 72	11,0 ± 9,3	2,8	71 ± 36	18
GHH	0-30	1011 ± 75	16,9 ± 8,5	1,7	247 ± 50	24
	30-60	567 ± 11	13,1 ± 6,8	2,3	74 ± 8	13
	60-90	529 ± 24	14,6 ± 6,6	2,8	69 ± 10	13
GHE	0-30	1125 ± 15	10,6 ± 5,7	0,9	356 ± 81	32
	30-60	506 ± 113	9,6 ± 7,4	1,9	247 ± 117	49
	60-90	448 ± 64	9,9 ± 7,2	2,2	58 ± 18	13

Mit 10,6 bis  $25,2 \text{ mg kg}^{-1}$  sind die  $P_{dl}$ -Gehalte in den Oberböden aller Standorte sehr niedrig. Eine Einstufung nach landwirtschaftlichen Gesichtspunkten ergibt einen erhöhten Düngebedarf, da die Gehalte nach LUFA (SCHWEDER *et al.*, 1998) in der Versorgungsstufe A liegen. In den  $P_{dl}$ -Gehalten sind Unterschiede zwischen den anthropogen stark beeinflussten und den naturnahen Standorten von bis zu 158 % (vergleiche LD =  $25,2 \text{ mg kg}^{-1}$  und GHH =  $10,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) zu verzeichnen. Die beiden ehemals intensiv genutzten Flächen zeigen auch im Unterboden deutlich höhere  $P_{dl}$ -Gehalte als die naturnahen. Im Verhältnis zum Boden- $P_t$  erfasst der  $P_{dl}$  für alle untersuchten Torfe nur einen sehr geringen Anteil von 0,7 bis 3,8 %. Die Ergebnisse stimmen mit denen aus der Literatur sowohl hinsichtlich der Gehalte als auch der Anteile an Boden- $P_t$  überein und sind damit charakteristisch für extensiv oder nicht landwirtschaftlich genutzte Niedermoore.

Im Gegensatz zu dem  $P_{dl}$  sind die Gehalte des  $P_{ox}$  sehr hoch. Auch hier werden die höchsten Werte in den Oberböden erreicht (247 bis  $837 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Im Verhältnis zum

Boden- $P_t$  beträgt der Anteil 24 bis 54 %. Mit 24 bis 48 % in den Oberböden und 13 bis 28 % in den Unterbodenhorizonten der naturnahen Standorte liegen die Werte weit über denen von SCHLICHTING *et al.* (2002). Im Gegensatz hierzu sind die Gehalte und Anteile für die intensiv genutzten Standorte deutlich niedriger als dort beschrieben. Dieser Unterschied kann jedoch darauf zurückgeführt werden, dass die Flächen aus der Literatur immer noch intensiv landwirtschaftlich genutzt werden, was für die Untersuchungsgebiete schon seit über 10 Jahren nicht mehr der Fall ist.

**Tabelle 10:** Statistische Angaben zum P-Status der Torfe der europäischen Standorte in den Ober- (n = 6) und Unterbodenhorizonten (n = 15)

		$P_t$	$P_{dl}$		$P_{ox}$	
		mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	% $P_t$	mg kg <sup>-1</sup>	% $P_t$
<b>Oberboden</b>	<b>Mittel</b>	1552	19,0	1,2	819	53
	<b>Median</b>	1586	18,8	1,2	865	55
	<b>SD</b>	388	3,9	1,0	247	64
	<b>Min</b>	1028	13,3	1,3	472	46
	<b>Max</b>	2128	23,8	1,1	1160	55
<b>Unterboden</b>	<b>Mittel</b>	709	5,9	0,8	269	38
	<b>Median</b>	687	5,8	0,8	320	47
	<b>SD</b>	337	3,8	1,1	212	63
	<b>Min</b>	204	1,8	0,9	15	7
	<b>Max</b>	1268	16,8	1,3	593	47

Die Aussagen für die Untersuchungsgebiete im Trebel- und Warnowtal treffen mit wenigen Ausnahmen auch auf die anderen europäischen Standorte zu. Das extreme Maximum (1268 mg kg<sup>-1</sup>) und der gegenüber dem Median erhöhte Mittelwert für den Boden- $P_t$  im Unterboden ist auf die durchweg hohen Gehalte in allen organischen Unterbodenhorizonten am Standort KRI mit 1145 bis 1268 mg kg<sup>-1</sup> zurückzuführen. Das extreme Minimum (15 mg kg<sup>-1</sup>) und der gegenüber dem Median deutlich niedrigere Mittelwert für  $P_{ox}$  im Unterboden basiert auf den niedrigen Gehalten aller Unterbodenhorizonte am Standort SOM. Trotz dieser Abweichungen können alle untersuchten Standorte als ein Kollektiv und somit als repräsentative Stichprobe für Niedermoore betrachtet werden.

Eine Kennzeichnung des P-Status durch die Bestimmung des Boden- $P_t$  oder von P-Formen durch einzelne Extraktionsverfahren ermöglichen die Einordnung in eine Rangfolge hinsichtlich der P-Anreicherung und kurzzeitigen Verfügbarkeit. In Form der durchgeführten Diskussion lassen sie jedoch ohne weitere Daten keine Aussage hinsichtlich der potentiellen Austräge zu, da Prozesse durch diese nicht abgebildet werden können. Die agronomisch orientierten P-Analysen für den Boden sind nicht in der Lage, den tatsächlich für eine Pflanze verfügbaren P quantitativ zu erfassen – vielmehr reflektieren sie einen Pool, der mehr oder weniger dem Anteil an P im Boden entspricht, der pflanzenverfügbar ist (TIESSEN & MOIR, 1993).

Die P-Verfügbarkeit sollte stets in Zusammenhang mit einer externen Senke, wie zum Beispiel der Vegetation, betrachtet und definiert werden. So verändert sich das Vermögen des P-Entzuges einer Pflanze aus dem Boden durch Veränderungen des Wurzelsystems, der Mykorrhizierung und der Wachstumsraten. Durch die ständige Nachlieferung von P aus weniger leicht verfügbaren in labilere Formen durch Lösung und Desorption und die Mineralisation von  $P_o$  ist die Größe des Pools an insgesamt verfügbarem P sehr stark zeitabhängig. Aus diesem Grund wird im Abschnitt 3.2.2 die zeitliche Dynamik für ausgewählte Standorte betrachtet und diskutiert.

### 3.2.1.2 Sequentielle P-Fraktionierungen

Zur besseren und umfassenden Charakterisierung der P-Pools und ihren Anteilen im Boden wurden kombinierte Extraktionsverfahren in Form einer sequentiellen Fraktionierung für eine operationelle Zuordnung eingeführt. Eine schematische Übersicht zur Entwicklung der Fraktionierungsverfahren wird in Abbildung 16 gegeben. Es werden generell zwei Anwendungsbereiche unterschieden (a) Böden und (b) limnische und marine Sedimente (grau schattierter Untergrund). Ausgangsverfahren sind in fett eingerahmten Boxen dargestellt und der Name des Autors ist unterstrichen. Weiterentwicklungen beziehungsweise Modifikationen der Ausgangsverfahren werden durch einen Pfeil in Richtung der zeitlich geordneten Veränderungen wiedergegeben. Die zu einer Verfahrensentwicklungslinie gehörenden Arbeiten sind in einer gemeinsamen Box (gestrichelte Linie) eingefasst.

Der erste Ansatz zur Entwicklung eines Fraktionierungsverfahrens für P in Böden und Sedimenten wurde durch DEAN (1938) vorgeschlagen und umgesetzt. Sein Verfahren beinhaltete zwei Extraktionsschritte zur Unterscheidung von Eisen- und Aluminium-P-Verbindungen (Extraktion durch 0,25 M NaOH) und Calcium-P (0,25 M

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nachdem TURNER & RICE (1954) nachwiesen, dass pH-neutrale NH<sub>4</sub>F-Lösung zwar Al-P aber nicht Fe-P löst, konnte durch CHANG & JACKSON (1957) ein erstes umfassendes Verfahren zur sequentiellen Fraktionierung von P in Böden entwickelt werden und wurde bereits kurze Zeit später für verschiedene Böden angewandt (CHANG & JACKSON, 1958). Das Verfahren beinhaltete fünf Fraktionierungsschritte zur Extraktion (1) des wasserlöslichen und schwach sorbierten P (0,5 M NH<sub>4</sub>Cl), (2) des Hauptanteils von an Eisen gebundenem P (0,1 M NaOH), (3) des im wesentlichen durch Calcium gebundenen P (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (4) des durch Eisenoxide eingeschlossenen P (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citrat) und (5) okkludierter Aluminium-P-Verbindungen (0,5 M NH<sub>4</sub>F, pH-neutral). Allerdings wurden schon frühzeitig erste Unzulänglichkeiten der Methode nachgewiesen (Frink, 1969; WILLIAMS *et al.*, 1967 und 1971b) und Modifikationen aufgrund dadurch verbesserter Differenzierung der Fraktionen empfohlen (KHIN & LEEPER, 1960; WILLIAMS *et al.*, 1971a). Die wesentliche Veränderung bestand in der Veränderung des pH-Wertes der NH<sub>4</sub>-F-Lösung (von pH 7 auf 8,5). Die Anwendbarkeit des Verfahrens nach CHANG & JACKSON (1957) für Böden wurde aufgrund der schlechten Eignung der Extraktionsmittel zur Lösung der angegebenen P-Verbindungen durch KURMIES (1972) prinzipiell in Frage gestellt und eine stark abgewandelte Methode empfohlen. Diese wurde durch HIJLTJES & LIJKLEMA (1980) bei der Entwicklung eines etwas vereinfachten Verfahrens berücksichtigt. Weitere Modifikationen beziehungsweise Anpassung der Methode von CHANG & JACKSON (1957) erfolgten durch PETERSSON & ISTVANOVICS (1988), NAIR *et al.* (1995) und KUO (2000). Die modifizierte Fraktionierung von HIJLTJES & LIJKLEMA (1980) wurde sogar nochmals verändert (KOCH & REDDY, 1992).

Insbesondere die Überlegungen zur Eignung dieses Fraktionierungsverfahrens für Sedimente, führte zur Entwicklung einer limnologisch und marin orientierten Verfahrenslinie. PSENNER *et al.* (1984 und 1988) und PSENNER & PUCSKO (1988) stellten eine angepasste Methode vor, bei der frische Sedimente fraktioniert wurden und erstmalig eine sichere Unterscheidung des an reduzierbares Eisen und Mangan gebundenes und mit Aluminiumoxiden assoziiertem P möglich war. Außerdem wurde eine Differenzierung des organisch gebundenen P in die Bindungspartner Fulvo- und Huminsäuren durch Fällung letzterer im NaOH-Extrakt vorgenommen. Dieses Verfahren blieb in seiner Form nahezu unverändert und wurde nur durch PALUDAN & JENSEN (1995) für Sedimente mit hohen Gehalten an organischer Substanz leicht

modifiziert. Zwischenzeitlich wurden durch GOLTERMAN & BOOMAN (1988) und RUTTENBERG (1992) zwei weitere, von den bisherigen Verfahren völlig losgelöste Methoden zur P-Fraktionierung für marine Sedimente entwickelt. Einer kritischen Diskussion wurden die Verfahren durch BARBANTI *et al.* (1994) unterzogen.

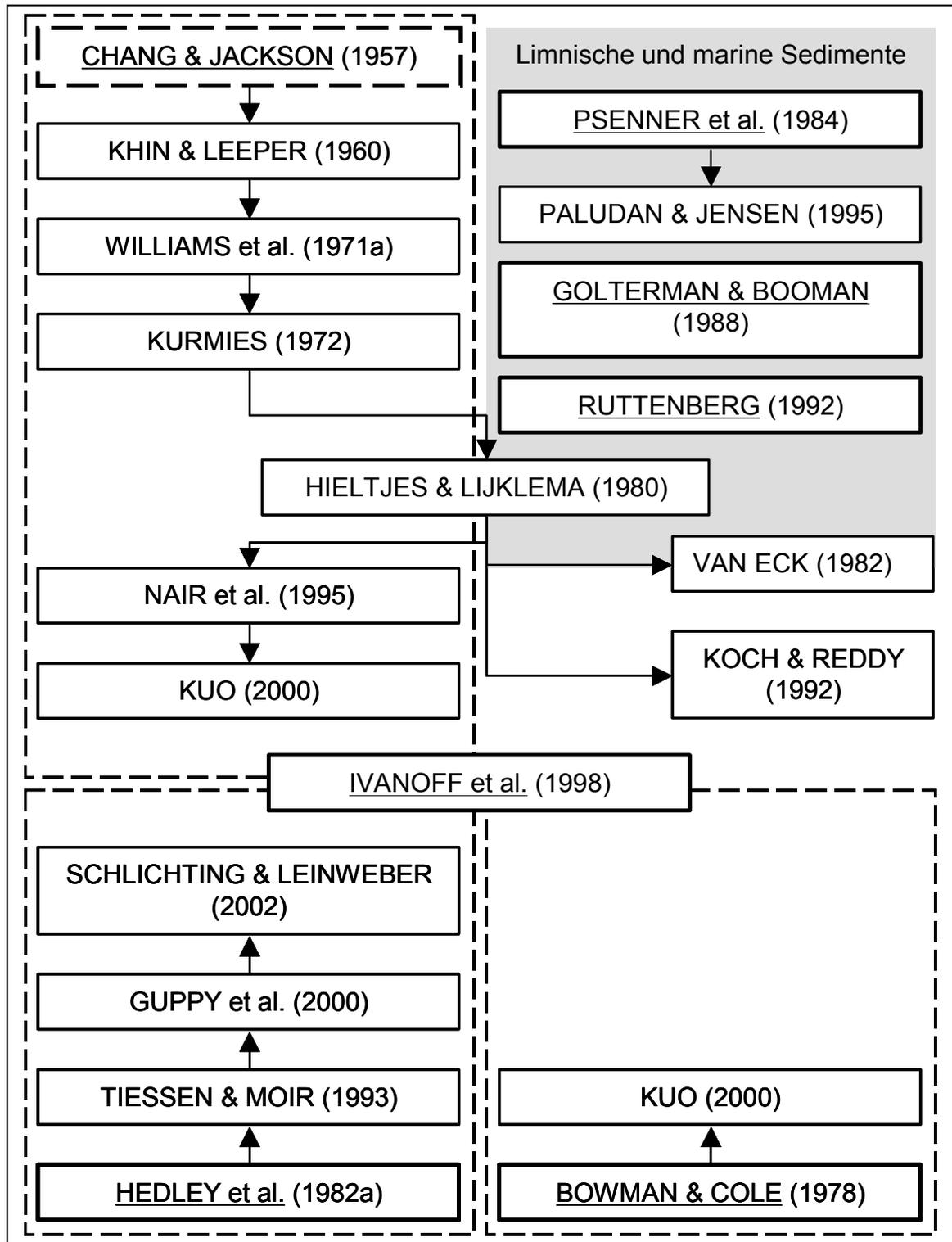


Abbildung 16: Übersicht zur Entwicklung der sequentiellen P-Fraktionierungsverfahren für Böden und Sedimente

Alle bisher beschriebenen Verfahren wurden entwickelt und modifiziert, um Böden und Sedimente hinsichtlich ihrer P-Verbindungen operationell zu definieren. Es fehlte jedoch bei allen eine wichtige Komponente, welche die kurzzeitigen P-Umsetzungsprozesse beschreibt, die im wesentlichen durch Mikroorganismen initiiert und gesteuert werden. Hierzu stellten HEDLEY *et al.* (1982a) ein neues sequentielles Verfahren zur P-Fraktionierung vor. Erstmals wurde im ersten Schritt mit einem Anionenaustauscherharz Teile des labilen P extrahiert. Diesem folgte ein Extraktionsschritt zur Differenzierung des mikrobiell gebundenen P nach der Methode von HEDLEY *et al.* (1982b) und BROOKES *et al.* (1982). Ein weiteres Novum war die Behandlung in der NaOH-Fraktion mit Ultraschall zur Lösung eingeschlossener Oxide, die mit P assoziiert sind. Modifikationen dieses Verfahrens erfolgten durch TIESSEN & MOIR (1993) und GUPPY *et al.* (2000). TIESSEN & MOIR (1993) ersetzten das Austauscherharz durch eine Austauschermembran, vereinfachten den zweiten Extraktionsschritt (keine Chloroformbegasungsparallele), ließen die Ultraschallbehandlung in der NaOH-Fraktion weg und schlossen nach der Säureextraktion (mit 1 M HCl) noch eine weitere (mit konzentrierter HCl) an, bevor der Aufschluss des Rückstandes erfolgte. Die letzte Ergänzung ist speziell für Böden mit hohen Gehalten an relativ stabilem organischem P vorgenommen worden, während alle anderen Veränderungen die Handhabung der Methode verbessern sollten. Tatsächlich führten diese Modifikationen dazu, dass die sequentielle P-Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a) das mittlerweile am meisten verwandte Verfahren seiner Art ist. Die durch GUPPY *et al.* (2000) vorgeschlagenen Modifikationen unterscheiden sich nur minimal von den bereits beschriebenen. Aber auch sie fördern die breitere Anwendung dieser Methode.

Ein weiteres Verfahren zur P-Fraktionierung wurde durch BOWMAN & COLE (1978) eingeführt, welches allerdings überwiegend zur Quantifizierung des organischen P genutzt und bei dem auf einen Säure-Extraktionsschritt verzichtet wird.

Die Nutzung aller bereits erwähnten Verfahren blieb lange Zeit auf mineralische Böden beschränkt, da die Eigenschaften der organischen Böden zu diversen Einschränkungen dieser Methoden führten. Aufgrund der hohen Anteile an organisch gebundenem P in Torfen leiteten IVANOFF *et al.* (1998) den zwingenden Bedarf zur Entwicklung einer geeigneten Fraktionierungsmethode für organische Böden ab. Sie führten eine neue Methode ein (Schema siehe Abbildung 13), die eine Art Hybrid aus den drei beschriebenen Entwicklungslinien der Fraktionierungsverfahren für Böden

darstellt, am stärksten jedoch von dem Verfahren nach BOWMAN & COLE (1978) geprägt ist.

Die sequentielle Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a) wurde zur Untersuchung verschiedener Einflussgrößen auf die P-Pools auf nahezu allen räumlichen Skalenebenen und in unterschiedlichen Zeiträumen genutzt. Hierzu gehörten beispielweise Studien zu den Veränderungen der P-Fraktionen in Mineralböden durch: (1) Transformationsprozesse während der Pedogenese (TIESSEN *et al.*, 1984; BECK & SANCHEZ, 1994), (2) unterschiedliche Landnutzung (HEDLEY *et al.*, 1982a; MCKENZIE *et al.*, 1992; PANIAGUA *et al.*, 1995; SCHLICHTING *et al.*, 2002), (3) mikrobielle Aktivität (LEE *et al.*, 1990; OBERSON *et al.*, 1996), (4) Kurzzeit-Inkubationsversuche (HEDLEY *et al.*, 1982a) und (5) Zugabe organischer Dünger (HEDLEY *et al.*, 1982a; IYAMUREMYE *et al.*, 1996; LEINWEBER *et al.*, 1996). Diese Aufzählung ist nicht vollständig, zeigt aber, dass das Fraktionierungsverfahren unter vielfältigen Zielstellungen zur Anwendung kam und signifikante Differenzierungen ermöglichte. In einem umfassenden Review konnten CROSS & SCHLESINGER (1995) den Einfluss geochemischer und biologischer Prozesse auf die Gehalte und Anteile der P-Pools an naturnahen, ungestörten und ungedüngten Mineralbodenstandorten im Laufe ihrer Entwicklung belegen.

Die Analyse der P-Fraktionen für Mineralböden erfolgte fast ausschließlich für luftgetrocknete und gemahlene Proben. POTTER *et al.* (1991) zeigten, dass zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse, luftgetrocknete Proben vorbefeuchtet und inkubiert und feldfrische Proben auf eine einheitliche Feuchte bei 60 % der Feldkapazität gebracht werden sollten. Zudem schlugen sie vor, größere Einwaagen bei gleichbleibendem Verhältnis von Boden zu Extraktionslösung zu verwenden.

Interpretationen und Beschreibungen der P-Pools, die durch die sequentielle P-Fraktionierung differenziert werden, erfolgten für Mineralböden in zahlreichen Publikationen. Eine vollständige Zusammenfassung darüber wurde durch CROSS & SCHLESINGER (1995) gegeben.

In Anlehnung an die Definitionen der P-Fraktionen nach Hedley *et al.* (1982b) für Mineralböden auf der Basis der Untersuchungen mehrerer Autoren schlugen QUALLS & RICHARDSON (1995) zwei Hauptgruppen für Moorböden vor. Der ersten, den labilen P-Formen, ordneten sie die anorganischen, organischen und mikrobiellen Anteile des  $\text{NaHCO}_3$ -extrahierbaren P zu. Der zweiten, den schwer umsetzbaren oder refraktären P-Formen, gehören danach die organischen Anteile der NaOH-Fraktion

(gebunden an Humin- und Fulvosäuren) und die anorganischen Anteile, die mit HCl (gebunden an Calcium) und NaOH (an Fe und Al gebundenes P) extrahiert wurden, an. Das Residual-P wurde von ihnen vollständig dem stabilen organischen Pool zugeordnet. Die Autoren stützten dabei ihre Klassifikation auf Aussagen in der Literatur von BOWMAN *et al.* (1978), BOWMAN & COLE (1978), HEDLEY *et al.* (1982a), TIESSEN *et al.* (1983) und SCHOENAU *et al.* (1989).

Organische Böden wurden erstmalig durch PARENT *et al.* (1992) auf ihre P-Bindungsformen durch die Fraktionierung nach WAGAR *et al.* (1986), welche nahezu vollständig der nach HEDLEY *et al.* (1982a) entspricht, untersucht. Im Vordergrund dieser Studie stand der Einfluss landwirtschaftlicher Nutzung auf die P-Verfügbarkeit. QUALLS & RICHARDSON (1995) nutzten die P-Fraktionierung zum Nachweis der unterschiedlichen P-Anreicherung in Torfen der Everglades in verschiedenen Bindungsformen in Abhängigkeit der Entfernung von landwirtschaftlichen Eintragspfaden. Auch REDDY *et al.* (1995) und KOCH & REDDY (1992) konnten eine P-Anreicherung in den organischen P-Pools infolge landwirtschaftlicher Einträge in den Mooren der Everglades nachweisen, erstere nutzten allerdings hierfür das Fraktionierungsverfahren nach HIJLTJES & LIJKLEMA (1980). Der Einfluss unterschiedlicher Landnutzung und Degradierung von Niedermoorstandorten und Gleyböden auf die Verteilung der P-Pools wurde von SCHLICHTING *et al.* (2002) untersucht und eine Gegenüberstellung der Gehalte und Anteile der P-Fractionen der Niedermoores zu denen von Mineralböden vorgenommen. Unter natürlichen und völlig ungestörten Bedingungen auf einem bewaldeten Moorstandort in Chile konnten THOMAS *et al.* (1999) feststellen, dass eine Nachlieferung in den Pool des pflanzenverfügbaren P durch mikrobielle Transformation von labilem  $P_o$  erfolgt und sich die Gehalte und Anteile des labilen P an verschiedenen Standorten, trotz starker Unterschiede in der Vegetation, der Biomasse und der Produktivität, nicht wesentlich unterscheiden. Bei der Untersuchung der mineralischen und organischen Sedimente im See Apopka (Florida), wurden durch OLILA *et al.* (1994) in einem wenig zersetzten und durch weitere Ablagerungen geschützten Torf, sehr hohe Anteile an Residual-P von 73 % des Boden- $P_t$  bestimmt. Eine Studie zum Vergleich der Eignung von zwei der bereits genannten Fraktionierungsmethoden für verschiedene Böden durch LEVY & SCHLESINGER (1999), in die auch Torfe einbezogen waren, zeigte, dass das Verfahren nach HEDLEY *et al.* (1982a) besser zur Charakterisierung der organischen und der pflanzenverfügbaren P-Pools geeignet ist als das von RUTTENBERG (1992),

während dieses eine sehr gute Differenzierung von an  $\text{CaCO}_3$  und Apatit gebundenes P ermöglicht.

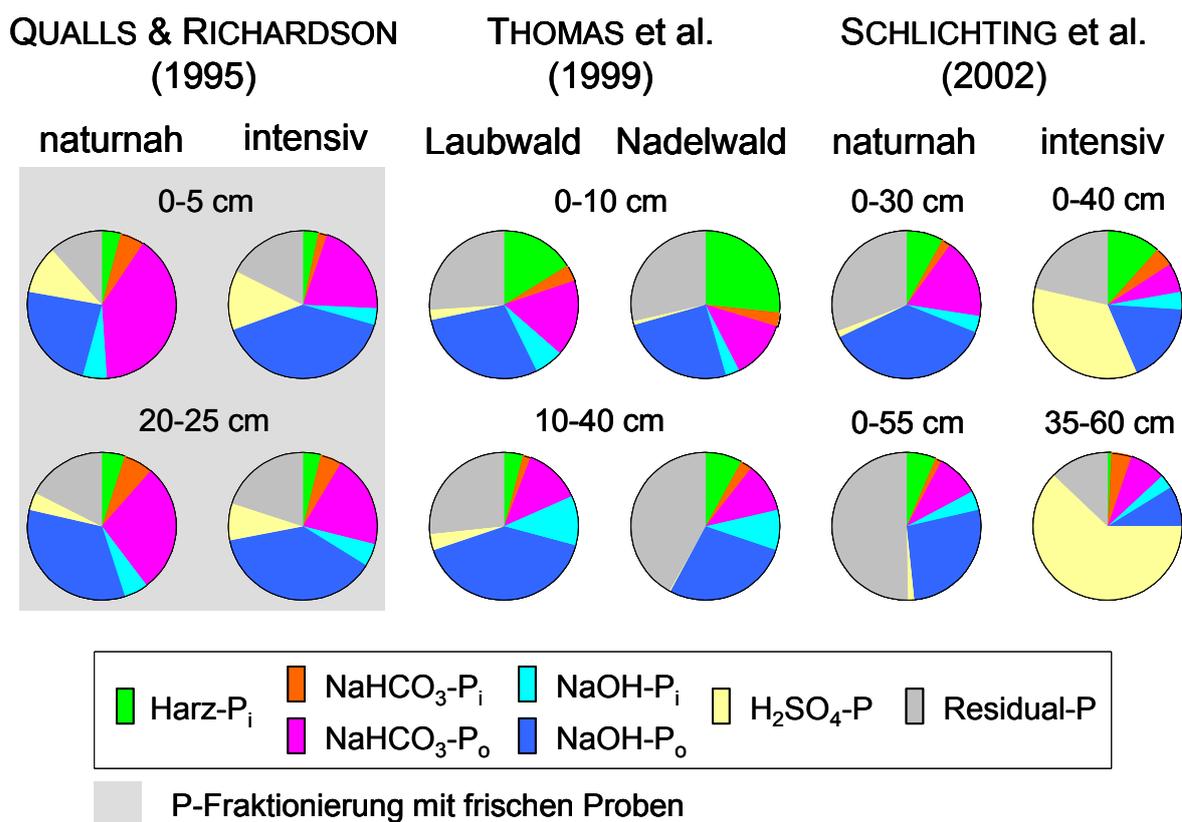
**Tabelle 11:** Literaturübersicht zu den Daten der sequentiellen P-Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a) für Torfe (in  $\text{mg kg}^{-1}$ )

Referenz Autor	Nr.	n <sup>1)</sup>	Harz P <sub>i</sub>	NaHCO <sub>3</sub> P <sub>i</sub> P <sub>o</sub>	NaOH P <sub>i</sub> P <sub>o</sub>	HCl <sup>2)</sup> P <sub>i</sub>	Residual P <sub>i</sub> + P <sub>o</sub>
Oberböden							
PARENT <i>et al.</i> (1992)	1	28	134	84 113	136 184	-	419
QUALLS & RICHARDSON (1995)	2	4	33	44 312	44 187	84	92
	3	4	64	41 396	72 774	254	342
THOMAS <i>et al.</i> (1999)	4	27	67	15 69	27 121	9	108 <sup>3)</sup>
	5	24	96	11 46	11 90	3	107 <sup>3)</sup>
LEVY & SCHLESINGER (1999)	6	1	33	14 54	8 17	84	103 <sup>3)</sup>
	7	1	0	37 0	5 0	7	254 <sup>3)</sup>
SCHLICHTING <i>et al.</i> (2002)	8	1	77	18 166	34 350	13	294
	9	2	243	92 133	78 371	734	449
Unterboden- oder wenig degradierte Horizonte							
QUALLS & RICHARDSON (1995)	10	4	10	13 57	11 68	8	35
	11	4	23	27 115	30 218	45	115
THOMAS <i>et al.</i> (1999)	12	27	11	4 34	29 108	9	71 <sup>3)</sup>
	13	23	23	7 32	26 79	1	121 <sup>3)</sup>
SCHLICHTING <i>et al.</i> (2002)	14	3	44	9 65	28 184	10	342
	15	1	15	91 156	62 175	1248	259

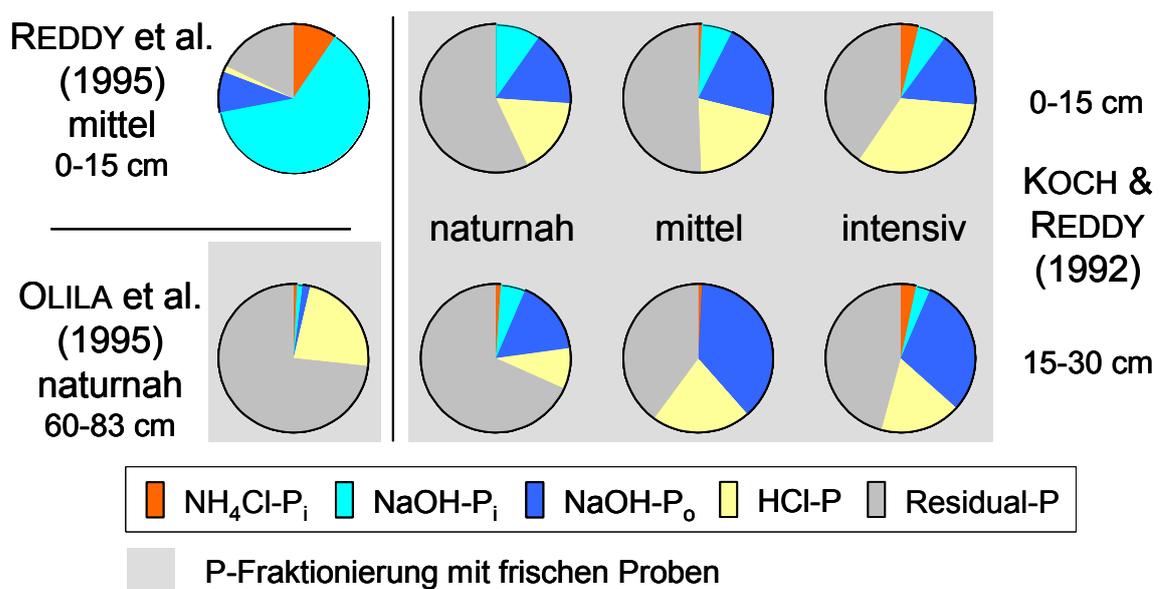
<sup>1)</sup> Probenanzahl; <sup>2)</sup> SCHLICHTING *et al.* (2002) verwendeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; <sup>3)</sup> Summe aus konz. HCl-P und Residual-P

Die Ergebnisse der zitierten Studien wurden zur generellen Übersicht zu den P-Fraktionen in Torfen und für einen Vergleich mit den eigenen Resultaten in Form mehrerer Übersichten zusammengefasst. In Tabelle 11 sind die Gehalte der P-Fraktionen der Ober- unter Unterböden zusammengestellt. Generell sind bei allen Untersuchungen hohe Residual-P-Gehalte festgestellt worden. Mit Ausnahme von LEVY & SCHLESINGER (1999, Ref.-Nr. 6 und 7) und SCHLICHTING *et al.* (2002, Ref.-Nr. 9 und 15) dominiert es zusammen mit dem NaOH-P<sub>o</sub>. Das Harz-P<sub>i</sub> ist im Oberboden im Durchschnitt wesentlich höher als im Unterboden. Die Gehalte im Oberboden hängen im wesentlichen von der Intensität der Landnutzung ab. So weisen die Standorte auf intensivem Ackerland infolge der Düngung (PARENT *et al.*, 1992 und SCHLICHTING *et al.*, 2002, Ref.-Nr. 9) mit 134 und 243  $\text{mg kg}^{-1}$  die mit Abstand

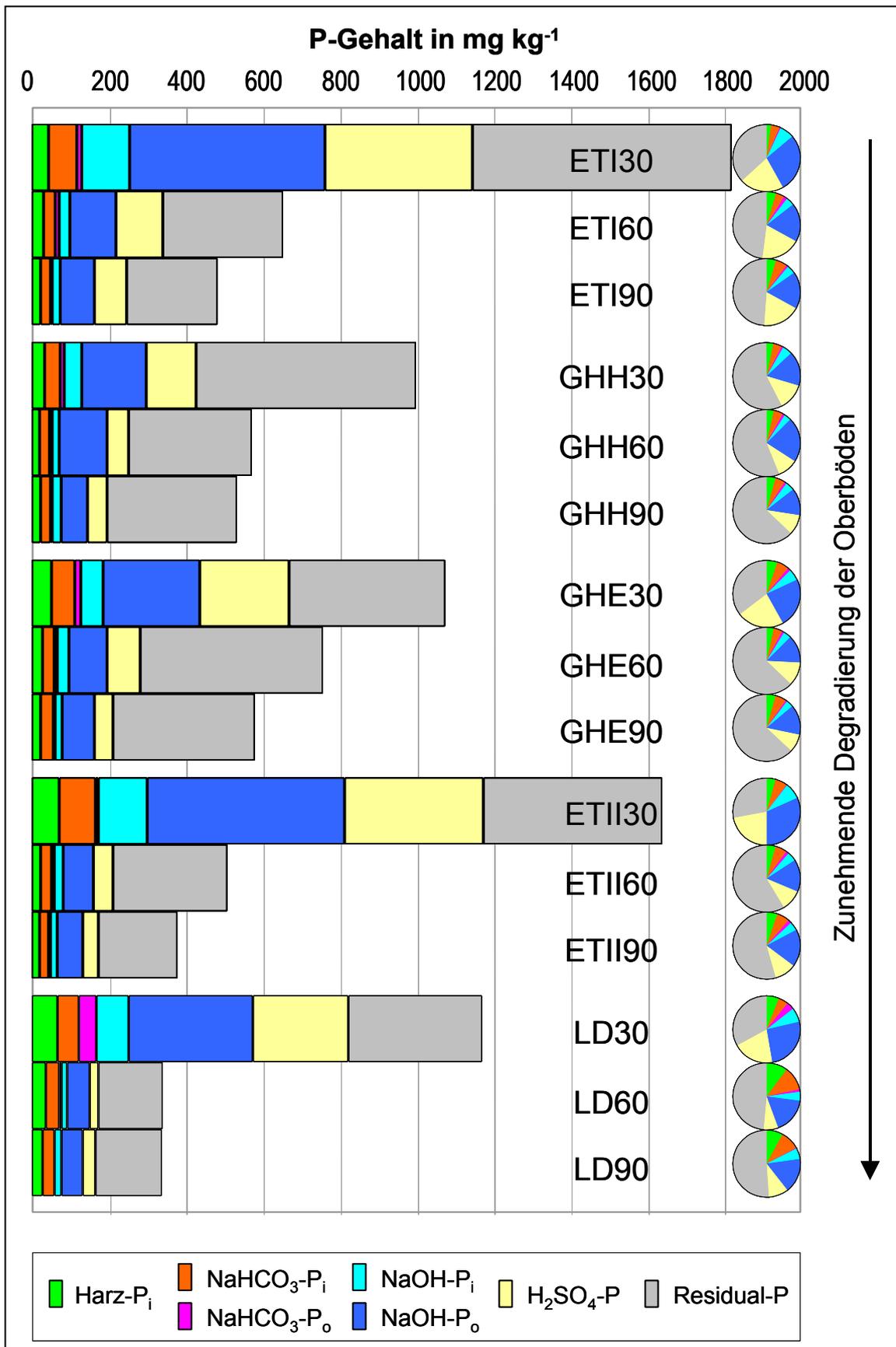
höchsten P-Gehalte in dieser Fraktion im Boden auf. Die Gehalte der Fraktionen des  $\text{NaHCO}_3\text{-P}_{i,o}$  sind in den Oberböden im Durchschnitt höher als in den Unterbodenhorizonten, können in letzteren allerdings infolge einer Verlagerung und Anreicherung auch Gehalte des Oberbodens erreichen (Ref.-Nr. 11 und 15). Für die  $\text{NaOH-P}_{i,o}$ -Fraktionen sind sowohl in den Oberböden als auch in den Unterbodenhorizonten sehr unterschiedliche Gehalte bestimmt worden, aber auch hier hebt sich eine Torfprobe der intensiv bewirtschafteten Standorte mit einem höheren Gehalt des  $\text{NaOH-P}_i$  deutlich ab (Ref.-Nr. 1). Die überdurchschnittlich hohen Gehalte an  $\text{HCl-P}_i$  in drei Proben (Ref.-Nr. 3, 9 und 15) mit 254 bis  $1248 \text{ mg kg}^{-1}$  sind auf entsprechend hohe Carbonatgehalte beziehungsweise pH-Werte im Torf zurückzuführen, die eine verstärkte Bindung in dieser Fraktion begünstigen. Ein völlig untypisches Verhalten in allen P-Fractionen zeigt eine der von LEVY & SCHLESINGER (1999) untersuchten Torfproben (Ref.-Nr. 7). Hier ist die P-Extrahierbarkeit bis auf die Fraktion des  $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$  durchgehend sehr gering.



In Abbildung 17 sind die Anteile der P-Fractionen nach sequentieller Extraktion durch das Verfahren nach HEDLEY *et al.* (1982a) für Niedermoorprofile unterschiedlicher Nutzungsart und -intensität, mit einer einfachen Differenzierung in Ober- und Unterböden, zusammengestellt. Auffällig ist auch hier, wie bei den in der Tabelle diskutierten Daten, die zum Teil stark ausgeprägte Dominanz des NaOH-P<sub>o</sub> und des Residual-P. Die anorganischen Anteile der NaHCO<sub>3</sub>- und NaOH-Fractionen sind in allen Torfen gering vertreten, wogegen die Anteile des Harz-P<sub>i</sub>, des NaHCO<sub>3</sub>-sowie des NaOH-P<sub>o</sub> stark schwanken und für diese keine allgemeinen Trends abgeleitet werden können. Das Residual-P ist, bis auf Ausnahme des intensiv genutzten Standortes von SCHLICHTING *et al.* (2002), im Oberboden stets niedriger als im Unterboden. Die Verteilung der Fractionen sind hier offensichtlich nicht nur durch die Art und Intensität der Landnutzung der Standorte, sondern auch durch die Entstehung der Torfe sowie das Klima und die Hydrologie am Standort beeinflusst. Außerdem scheint der Einfluss der Probenvorbehandlung ebenfalls von Bedeutung zu sein, denn die von QUALLS & RICHARDSON (1995) an frisch fraktionierten Proben erhaltenen Ergebnisse weichen hinsichtlich des Anteils des Residual-P deutlich von den anderen Resultaten ab. Auf die Besonderheit der Torfe am intensiv genutzten Standort von SCHLICHTING *et al.* (2002), die zu einem erhöhten Anteil des HCl-beziehungsweise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P zu Lasten des Residual-P führen, wurde bereits eingegangen. Eine Diskussion der Effekte der Probenvorbehandlung erfolgt im Abschnitt 3.2.2.1.



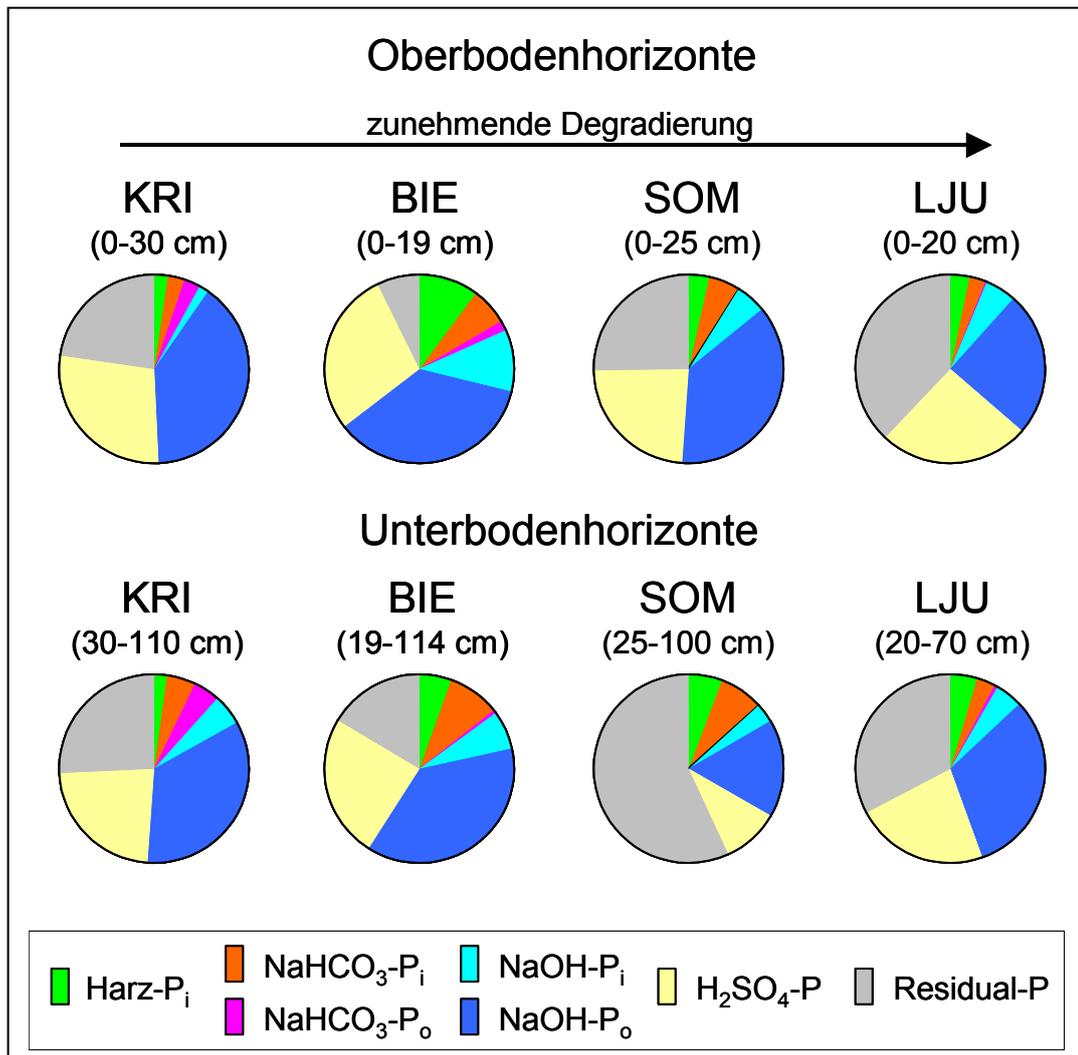
**Abbildung 18:** Übersicht zu den Anteilen der sequentiell extrahierten P-Fractionen nach HIELTJES & LIJKLEMA (1980) für Torfe



**Abbildung 19:** Mittelwerte der Gehalte (mg kg<sup>-1</sup>) und Anteile (% Boden-P<sub>i</sub>) der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen an den Standorten im Trebel- und Warnowtal

Zu den Ergebnissen der Hedley-Fraktionierung für Torfe sind ergänzend die nach dem Verfahren von HIELTJES & LIJKLEMA (1980) extrahierten Fraktionen aus der Literatur für eine Diskussion in Abbildung 18 dargestellt. Auch diese Daten wurden in einigen Fällen für eine verbesserte Übersicht aggregiert. Auffällig sind hier die hohen Anteile des Residual-P mit 40 bis 68 % und entsprechend niedrigen Anteilen der extrahierbaren Fraktionen in allen Torfen, mit Ausnahme der Ergebnisse von REDDY *et al.* (1995). Das labile P, hier repräsentiert durch die  $\text{NH}_4\text{Cl-P}_i$ -Fraktion ist vernachlässigbar gering ( $< 4 \%$ ). Nur bei Reddy *et al.* (1995) ist es mit 9,5 % relativ hoch und das  $\text{NaOH-P}_i$  mit 62,4 % als überdurchschnittlich hoch einzuschätzen. Ursache für die abweichenden Ergebnisse von REDDY *et al.* (1995) sind die hohen externen Einträge an labilem P als Quelle für das  $\text{NH}_4\text{Cl-P}_i$  und die langzeitliche Entwässerung des Standortes, die zu einer bevorzugten Fixierung des P an kristalline Fe- und Al-Oxide führt, die in der  $\text{NaOH-P}_i$ -Fraktion erfasst werden. Außerdem sind die Torfe bei Reddy *et al.* (1995) als einzige getrocknet fraktioniert worden, sodass, möglicherweise, eine zusätzliche Kristallisation von Fe- und Al-Oxiden infolge der Probentrocknung erfolgte. Für die Mehrzahl der Torfe lässt sich die verminderte Extrahierbarkeit auf das weitere Verhältnis von Torfeinwaage zu Extraktionsmittelvolumen ( $w:v = 1:100$ ) für die  $\text{NaOH}$ -Fraktion und die nachfolgende Extraktion mit einer 0,5 M  $\text{HCl}$ , die demzufolge nur die halbe Molarität gegenüber der  $\text{HCl}$  (beziehungswese  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) der Hedley-Fraktionierung aufweist, zurückführen. Die eigenen Ergebnisse der sequentiellen P-Fraktionierung werden im folgenden Abschnitt für die europäischen Standorte und die Profile im Trebel- und Warnowtal gemeinsam diskutiert, da sie ähnliche Trends aufweisen. Für die sequentielle P-Fraktionierung wurden mindestens zwei, meistens jedoch drei Probenparallelen extrahiert. Dabei lag die mittlere Standardabweichung dieser unabhängigen Bestimmungen für die einzelnen extrahierbaren Fraktionen bei 5,3 % ( $\text{Harz-P}_i$ ), 6,2 % ( $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ ), 7,1 % ( $\text{NaHCO}_3\text{-P}_o$ ), 2,0 % ( $\text{NaOH-P}_i$ ), 3,7 % ( $\text{NaOH-P}_o$ ) und 3,6 % ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-P}$ ). Für die Trebel- und Warnowniederung sind die Gehalte (Balkendiagramme) und die Anteile (Kreisdiagramme) gemeinsam in der Abbildung 19 dargestellt. Für die europäischen Standorte erfolgte die Zusammenstellung der Ergebnisse in Tabelle 12 (Gehalte in  $\text{mg kg}^{-1}$ ) und in Abbildung 20 (Anteile in % des Boden- $\text{P}_t$  als Kreisdiagramme), wobei für die Darstellung der Anteile die Horizonte in Ober- und Unterböden gruppiert wurden. In nahezu allen Profilen nehmen die Gehalte der

extrahierbaren P-Fractionen und somit auch ihre Summen, ebenso wie die bereits diskutierten Boden-P<sub>t</sub>-Gehalte, mit der Tiefe ab.



**Abbildung 20:** Anteile (% Boden-P<sub>t</sub>) der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen an den ausländischen Standorten

Demzufolge nehmen die Anteile des Residual-P in nahezu allen Fällen mit der Tiefe zu. Das Residual-P ist, zusammen mit dem NaOH-P<sub>o</sub>, die dominierende Fraktion. Für die europäischen Standorte ist auch noch das H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P hinzuzuzählen.

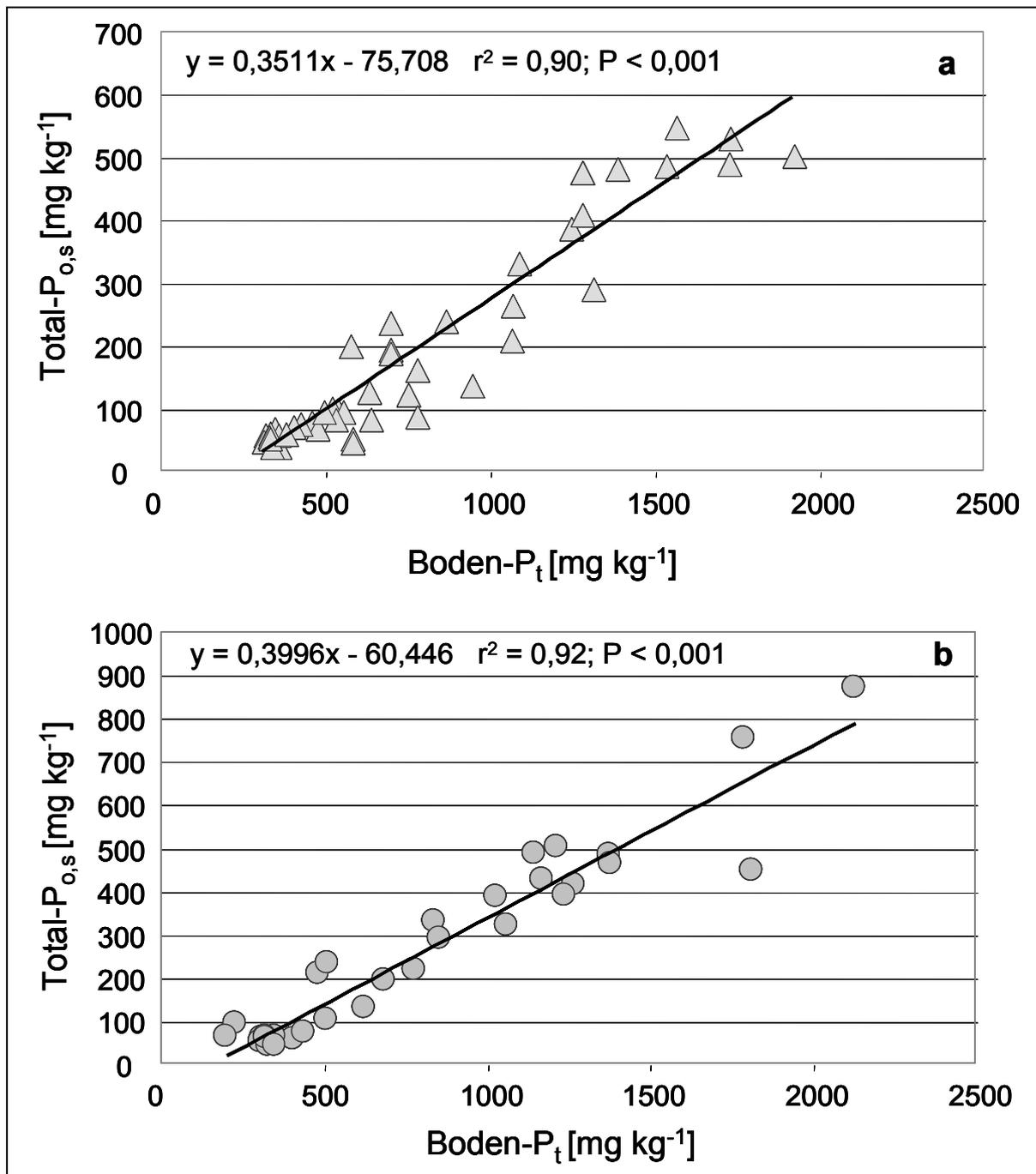
Die labilen Fraktionen machen in der Regel nur einen geringen Anteil am Boden-P<sub>t</sub> aus. Das Harz-P<sub>i</sub> ist, ebenso wie das NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i,0</sub> mit nahezu gleichbleibenden Anteilen im Profil vertreten. Die Summen der Gehalte des Harz-P<sub>i</sub> und NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i</sub> sind in fast allen Oberböden ähnlich und liegen zwischen 74,8 und 123,3 mg kg<sup>-1</sup>. Eine Ausnahme bilden der Standort BIE mit Gehalten von 426,0 und 184,4 mg kg<sup>-1</sup> (0 bis 5 und 5 bis 19 cm) und ETII mit 164,9 mg kg<sup>-1</sup> (0-30 cm). Für die Gehalte an NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>o</sub> lassen sich zwei Gruppen differenzieren: (1) mit sehr niedrigen Gehalten von 0,0 bis 15,9 mg kg<sup>-1</sup> (6 Standorte) und (2) mit erhöhten Gehalten von 43,5 bis

51,0 mg kg<sup>-1</sup> (3 Standorte). Der Gehalt dieser Fraktion nimmt an fast allen Standorten, mit Ausnahme von KRI, der bis zu 88,8 mg kg<sup>-1</sup> erreicht, mit der Tiefe ab. Für das NaOH-P<sub>i</sub> lassen sich für die Oberböden, wie beim NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>o</sub>, zwei große Gehaltsgruppen unterscheiden (1) 30,5 bis 59,4 mg kg<sup>-1</sup> (4 Standorte) und 85,4 bis 198,5 mg kg<sup>-1</sup> (5 Standorte), wobei es keinerlei Übereinstimmung in der Zusammensetzung der Gruppen der beiden Fraktionen gibt. Auch die Gehalte des NaOH-P<sub>i</sub> nehmen mit der Profiltiefe ab, wiederum mit Ausnahme des Standortes KRI. Für die dominierenden Fraktionen, NaOH-P<sub>o</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P und Residual-P sind durchgehend hohe Gehalte zu verzeichnen. Auffällig ist hier nur der ausgesprochen niedrige Gehalt des Residual-P am Standort BIE (11,2 mg kg<sup>-1</sup>).

**Tabelle 12:** Gehalte der sequentiell extrahierbaren P-Formen für die Torfe der europäischen Standorte (Mittelwerte in mg kg<sup>-1</sup>)

Standort	Profiltiefe	Harz	NaHCO <sub>3</sub>		NaOH		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Residual
		P <sub>i</sub>	P <sub>i</sub>	P <sub>o</sub>	P <sub>i</sub>	P <sub>o</sub>	P	P
SOM	0-10	45,9	57,7	0,0	59,4	425,7	280,5	301,9
	10-25	33,2	56,0	2,9	57,3	383,1	242,5	252,9
	25-40	26,3	27,2	0,6	18,5	56,6	41,6	236,2
	40-60	21,9	24,8	0,8	6,5	71,1	32,4	284,6
	60-100	33,0	48,1	1,5	20,2	101,2	59,1	247,0
BIE	0-5	269,8	156,2	51,0	198,5	820,2	621,1	11,2
	5-19	109,3	75,1	14,8	160,1	447,5	385,6	190,1
	19-24	29,7	74,7	3,2	119,6	324,7	249,7	39,0
	24-45	44,4	23,1	7,1	26,4	201,7	78,6	103,2
	45-55	20,3	15,3	3,3	15,9	88,9	43,5	41,5
	55-78	21,6	24,0	0,0	18,6	234,0	114,7	98,9
	78-95	44,1	40,1	0,3	53,1	217,7	350,2	72,3
	95-114	2,4	47,3	0,8	6,4	63,4	30,0	53,4
KRI	0-30	45,7	49,2	48,9	30,5	703,3	504,4	407,1
	30-60	36,6	74,4	30,0	62,4	384,1	275,3	405,2
	60-80	33,3	71,3	40,7	58,9	462,1	276,5	273,2
	80-100	15,9	29,5	88,8	68,3	399,0	284,0	259,5
	110	28,4	51,0	15,2	19,0	177,5	65,5	330,4
LJU	0-20	62,3	48,1	3,5	100,1	444,8	464,9	691,4
	20-50	48,2	41,7	1,2	49,6	318,3	220,2	381,8
	50-70	42,4	18,1	8,1	42,4	281,2	210,9	253,8

Die Profile wurden in der Rangfolge der Degradierung ihrer Oberböden geordnet um hierdurch hervorgerufene Effekte differenzieren zu können. Diese lassen sich jedoch offensichtlich nicht erkennen, da es diesbezüglich keine einheitlichen Trends in der Verteilung der Fraktionen gibt.



**Abbildung 21:** Beziehung zwischen dem Boden- $P_t$  und dem Total- $P_{o,s}$  für (a) die Standorte im Trebel- und Warnowtal und (b) und im Ausland

Die Summe der mittleren Gehalte des sequentiell extrahierbaren  $P_o$  (Total- $P_{o,s} = \text{NaHCO}_3\text{-}P_o + \text{NaOH-}P_o$ ) für alle Standorte bewegt sich in den Oberböden zwischen 176,4 bis 871,2  $\text{mg kg}^{-1}$ . Dies entspricht Anteilen von 18 bis 42 % des Boden- $P_t$ . In

den Unterbodenhorizonten liegen die Gehalte des Total-P<sub>o,s</sub> mit 57 bis 130 mg kg<sup>-1</sup> deutlich niedriger, wobei dessen Anteile mit 14 bis 46 % des Boden-P<sub>t</sub> nahezu identisch mit denen des Oberbodens sind. Aus diesem Grund liegt es nahe, dass der Total-P<sub>o,s</sub> und der Boden-P<sub>t</sub> in einer direkten Beziehung zueinander stehen. Die Korrelation der Gehalte ergab einen hoch signifikanten linearen Zusammenhang, sowohl für die Torfe des Trebel- und des Warnowtals (Abbildung 21a; P < 0,001) als auch der europäischen Standorte (Abbildung 21b; P < 0,001). Eine P-Anreicherung in den Torfen ist demzufolge immer mit einer Erhöhung des Total-P<sub>o,s</sub> verbunden.

**Tabelle 13:** Gehalte des Residual-P nach sequentieller Extraktion für die Torfe der europäischen Standorte (Mittelwerte) – Vergleich unterschiedlicher Verfahren zur Bestimmung

Standort	Profil- tiefe	Berechnet	Hypobromid	NaOH + Ultraschall	Rückgewinnung <sup>1)</sup>		
		[ 1 ]	[ 2 ]	[ 3 ]	[ 1 ]/[ 2 ]	[ 1 ]/[ 3 ]	
		P <sub>t</sub>	P <sub>t</sub>	P <sub>t</sub>	P <sub>o</sub>		
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----			----- % -----		
<b>SOM</b>	0-10	301,9	330,3	325,6	87,3	102,4	102,0
	10-25	252,9	278,2	283,1	90,7	102,5	102,9
	25-40	236,2	220,7	232,8	95,0	96,2	99,2
	40-60	284,6	301,3	310,6	87,0	103,8	105,9
	60-100	247,0	226,1	218,7	93,7	95,9	94,5
<b>BIE</b>	0-5	11,2	41,2	33,6	90,8	101,4	101,1
	5-19	190,1	218,4	207,4	82,9	102,0	101,3
	19-24	39,0	47,1	52,3	93,7	101,0	101,6
	24-45	103,2	132,5	118,4	87,7	106,0	103,1
	45-55	41,5	62,8	65,9	87,6	109,3	110,7
	55-78	98,9	76,3	68,3	83,6	95,6	94,0
	78-95	72,3	101,5	93,5	89,9	103,8	102,7
95-114	53,4	16,2	28,2	66,3	81,7	87,6	
<b>KRI</b>	0-30	407,1	438,9	432,6	95,1	101,8	101,4
	30-60	405,2	402,1	411,9	95,5	99,8	100,5
	60-80	273,2	292,9	295,5	97,5	101,6	101,8
	80-100	259,5	272,5	257,0	96,6	101,1	99,8
	110	330,4	338,0	342,7	95,3	101,1	101,8
<b>LJU</b>	0-20	691,4	682,1	639,9	93,6	99,5	97,2
	20-50	381,8	384,3	367,2	91,3	100,2	98,6
	50-70	253,8	261,4	272,9	95,4	100,9	102,2
<b>Mittel</b>				90,3	100,4	100,5	

<sup>1)</sup> Rückgewinnung als Summenabschlussfehler (Berechnung unter Einbeziehung aller Fraktionen)

Die mittlere P-Rückgewinnung konnte durch den Vergleich der Summe aller Fraktionen und dem Boden-P<sub>t</sub> berechnet werden. Hierzu wurde die Summe der extrahierbaren P-Fraktionen und des Residual-P dem Boden-P<sub>t</sub> gegenüber gestellt.

Es ergab sich dabei im Mittelwert eine Rückgewinnung durch die Extraktionen und den nachfolgenden Aufschluss von 100,4 % des Boden- $P_t$  (Tabelle 13). Für die europäischen Standorte wurde neben der direkten Bestimmung des Residual-P durch Aufschluss mit Hypobromid eine Bestimmung des organischen Anteils in den Extraktionsrückständen nach der Methode von SOLTANPOUR *et al.* (1987) durch Extraktion mit 0,3 M NaOH unter Ultraschallbehandlung durchgeführt. Die Ergebnisse in der Übersicht zeigen, dass die beiden Verfahren nahezu identische Gehalte an  $P_t$  ( $R^2 = 0,87$ ,  $P < 0,001$ ) erzielen und das Residual-P mit einem Anteil des  $P_o$  von durchschnittlich 90,3 % nahezu vollständig organischer Natur ist.

**Tabelle 14:** Matrix der Pearson'schen Korrelationskoeffizienten für die linearen Beziehungen zwischen den Anteilen (in % Boden- $P_i$ ) und den Gehalten (in  $\text{mg kg}^{-1}$ , kursiv) der Fraktionen der sequentiellen Extraktion (n = 47)

	NaHCO <sub>3</sub> -P <sub>i</sub>	NaHCO <sub>3</sub> -P <sub>o</sub>	NaOH-P <sub>i</sub>	NaOH-P <sub>o</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -P	Residual-P
Harz-P <sub>i</sub>	<b>0,578***</b> <i>0,542***</i>	0,141 <b>0,630***</b>	-0,002 <b>0,644***</b>	<b>-0,291*</b> <b>0,580***</b>	<b>-0,355*</b> <b>0,673***</b>	0,004 <i>0,149</i>
NaHCO <sub>3</sub> -P <sub>i</sub>		<b>-0,374**</b> <i>0,203</i>	0,077 <b>0,864***</b>	-0,050 <b>0,899***</b>	-0,269 <b>0,863***</b>	-0,127 <b>0,309*</b>
NaHCO <sub>3</sub> -P <sub>o</sub>			0,069 <b>0,376**</b>	0,191 <b>0,410**</b>	<b>0,298*</b> <b>0,506***</b>	<b>-0,294*</b> <i>0,172</i>
NaOH-P <sub>i</sub>				<b>0,627***</b> <b>0,951***</b>	<b>0,481***</b> <b>0,931***</b>	<b>-0,699***</b> <b>0,536***</b>
NaOH-P <sub>o</sub>					<b>0,743***</b> <b>0,964***</b>	<b>-0,905***</b> <b>0,486***</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -P						<b>-0,826***</b> <b>0,508***</b>

Die Korrelation ist auf dem Niveau von \*\*\* 0,001, \*\* 0,01 bzw. \* 0,05 (2-seitig) signifikant

Die Gehalte und relativen Anteile der einzelnen P-Fraktionen in den Torfproben nach sequentieller Extraktion für die Standorte aus dem Trebel- und Warnowtal wurden aufgrund mehrfacher Beprobung auch auf Korrelationen untereinander geprüft, um mögliche Transformationspfade zu kennzeichnen (Tabelle 14). Es wird deutlich, dass für fast alle extrahierbaren P-Fraktionen eine positive Korrelation der Gehalte untereinander vorliegt. Das bedeutet, dass eine P-Anreicherung durch Einträge nicht nur, wie bereits gezeigt, im Total- $P_{o,s}$  sondern nahezu allen extrahierbaren Fraktionen erfolgt und Austräge aus einer direkten beziehungsweise indirekten Mobilisierung aus jenen Fraktionen resultieren. Das Residual-P nimmt eine Sonderstellung ein, da es nur mit den stabileren P-Fraktionen (NaOH-P<sub>i,o</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-

P) hoch signifikant korreliert ist. Das liegt nicht zuletzt daran, dass die labilen P-Fraktionen im einzelnen meist nur geringe Gehalte ausweisen. Es kann aber auch ein zeitlicher Aspekt vermutet werden. Diese zeitliche Abhängigkeit unterstellt, dass eine Immobilisierung von labilem P in das Residual-P immer über die stabileren extrahierbaren Fraktionen erfolgt.

Aufgrund der Korrelationen lassen sich für die Fraktionen folgende Trends ableiten: (1) Sowohl die Gehalte als auch die Anteile des Harz-P<sub>i</sub> und NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i</sub> sind signifikant positiv miteinander korreliert und stehen somit in einer Gleichgewichtsbeziehung. (2) Eine Nachlieferung für das NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i</sub> erfolgt durch Mineralisation des NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>o</sub>. (3) Der Pool des labilen P kann durch Nachlieferung aus den stabilen P-Fraktionen, mit Ausnahme des NaOH-P<sub>i</sub> aufgefüllt werden. (4) Das NaOH-P<sub>i</sub> steht, wie das NaOH-P<sub>o</sub> und das H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P, in einer negativen Beziehung zum Residual-P. Bei gleichzeitig positiver Abhängigkeit dieser drei Fraktionen untereinander, erfolgt eine Zunahme dieser Fraktionen stets zu Lasten des Residual-P.

Neben der sequentiellen P-Fraktionierung nach Hedley *et al.* (1982a) wurde auch das für organische Böden entwickelte Verfahren nach IVANOFF *et al.* (1998) zur Charakterisierung der P-Pools genutzt. Dafür wurden Analysen an den zwei Proben des Standortes Langsdorf vorgenommen, die für die Inkubations- und Mikrokosmenversuche verwendet wurden. Die Ergebnisse werden dementsprechend im Abschnitt 3.3.4 vorgestellt und diskutiert.

### 3.2.1.3 $^{31}\text{P}$ Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Komplementär zu der sequentiellen P-Fraktionierung können Aussagen über die Zusammensetzung des P im Boden durch  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie in Lösungen nach alkalischer Extraktion getroffen werden. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen separat und anschließend vergleichend und zusammenfassend mit den Resultaten der P-Fraktionierung diskutiert

Aufgrund seiner Bedeutung für die organische und anorganische Chemie sowie die Biochemie gehört der Phosphor mit mehr als 20.000 identifizierten Verbindungen zu den NMR-spektroskopisch am besten untersuchten Elementen (BERGER *et al.*, 1993). Erste Daten liegen seit bereits über 50 Jahren vor. In der Bodenkunde wurde dieses Analysenverfahren erstmals durch NEWMAN & TATE (1980) angewandt.

Ähnlich wie die sequentiellen P-Fraktionierungen wurde es mit unterschiedlichsten Zielstellungen zur Untersuchung der Transformation, zusätzlich aber auch der Struktur von Boden-P<sub>o</sub> genutzt. So erfolgte eine Charakterisierung von P-Verbindungen in Böden unterschiedlicher Klimate und Vegetation (TATE & NEWMAN, 1982; CONDRON *et al.*, 1990; GIL-SOTRES *et al.*, 1990; PRESTON & TROFYMOW, 1998 und 2000; SUMANN *et al.*, 1998; AMELUNG *et al.*, 2001; TURNER *et al.*, 2003a) und unter Landnutzungssystemen mit verschiedenen Anbaukulturen und Düngungshistorien (HAWKES *et al.*, 1984; ZECH *et al.*, 1985; TURRIÓN *et al.*, 2000 und 2001; MAHIEU *et al.*, 2000; MCDOWELL & CONDRON, 2000). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wurde auch für bodenmikrobiologische Untersuchungen zur Mykorrhizierung (PRESTON & TROFYMOW, 1998; RASMUSSEN *et al.*, 2000) und zur Analyse der P-Spezies chemischer und physikalischer Fraktionen im Boden (GUGGENBERGER *et al.*, 1996; LEINWEBER *et al.*, 1997a; MAKAROV *et al.*, 1997; RUBÆK *et al.*, 1999; MAHIEU *et al.*, 2000, TURNER *et al.*, 2003a) sowie für Komposte und Klärschlämme zur Bodenapplikation (PRESTON *et al.*, 1986; HINEDI *et al.*, 1988) genutzt.

Das meist genutzte Extraktionsmittel ist 0,5 M NaOH, in Anlehnung an das von NEWMAN & TATE (1980) entwickelte Verfahren. ADAMS & BYRNE (1989) verwendeten ausschließlich ein chelatisierendes Kationenaustauscherharz (Chelex 20), während GRESSEL *et al.* (1996) ein solches Harz (Chelex 100) nach der NaOH-Extraktion nutzten, um die Konzentration von paramagnetischen Metallen in der Lösung zu reduzieren. Außerdem wurde die NaOH-Extraktionslösung durch EDTA-Zugabe so ergänzt, dass sich zum einen das P-Extraktionsvermögen wesentlich erhöhte (CADEMENUN, 1995) und andererseits die Spektrenqualität durch die chelatisierende

Wirkung des EDTA gegenüber Eisen verbesserte. Auch sequentielle Extraktionstechniken kamen zum Einsatz (CONDON *et al.*, 1996; HINEDI *et al.*, 1989, McDOWELL *et al.*, 1998). Die Vielzahl der verwandten Extraktionsmittel erschwert jedoch einen Vergleich der Ergebnisse, da diese in unterschiedlicher Weise P-Formen aus dem Boden isolieren und sie verändern (CADE-MENUN & PRESTON, 1996; LEINWEBER *et al.*, 1997a). Es liegen noch weitere methodische Untersuchungen zur Verwendung diverser Extraktionsmittel hinsichtlich ihrer Effektivität zur Isolierung von Boden-P<sub>org</sub> vor (CONDON *et al.*, 1985; ADAMS, 1990; CADE-MENUN & PRESTON, 1996, CADE-MENUN *et al.*, 2002).

Bei der Analyse wurden in den meisten Arbeiten entweder nur wenige interne Standards verwandt oder ganz auf sie verzichtet und eine einfache Gruppierung der Boden-P<sub>o</sub>-Verbindungen in Ortho-P-Monoester (mit einem Bereich chemischen Verschiebung von 3,0 bis 6,0 ppm) und P-Diester (-1,0 bis 2,0 ppm) vorgenommen. Oft erfolgte die Zuordnung von P-Verbindungen auf der Basis der bereits vorliegenden Literatur mit synthetischen Standards. Später wurden neben den synthetischen Standards auch verstärkt natürliche Komponenten zur internen Kalibrierung und Identifizierung von P-Verbindungen und ihrer Herkunft genutzt. Hierzu gab es auch gesonderte Studien (MAKAROV *et al.*, 2002a; TURNER *et al.*, 2003c).

Bisherige Untersuchungen von <sup>31</sup>P-NMR an alkalischen Extrakten zeigten die Empfindlichkeit der Verteilung der P-Formen in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren. So ist in Böden unter intensiver Bewirtschaftung, mit einem entsprechenden Düngereinsatz, der P<sub>o</sub> meist ausschließlich durch Ortho-P-Monoester repräsentiert. Außerdem liegen dort noch hohe Gehalte an Ortho-P<sub>i</sub> vor. Beide können durch P-Düngung noch weiter ansteigen (HAWKES *et al.*, 1984; CONDRON *et al.*, 1985, 1990). In natürlichen Ökosystemen ist der Gehalt an Ortho-P<sub>i</sub> wesentlich geringer und die Diversität der organischen P-Spezies höher, besonders dann, wenn der Abbau der labileren organischen P-Verbindungen durch kühlere und feuchte Bedingungen verringert ist (TATE & NEWMAN, 1982; ZECH *et al.*, 1985, 1987; CONDRON *et al.*, 1990; GIL-SOTRES *et al.*, 1990; FORSTER & ZECH, 1993; DAI *et al.*, 1996; GRESSEL *et al.*, 1996; AMELUNG *et al.*, 2001; MÖLLER *et al.*, 2000).

Ein wesentlicher Diskussionspunkt in einer Vielzahl der <sup>31</sup>P-NMR Untersuchungen ist das relative Verhältnis zwischen Ortho-P-Monoestern und P-Diestern als ein möglicher Indikator für sowohl natürliche als auch anthropogene Einflussfaktoren. Es

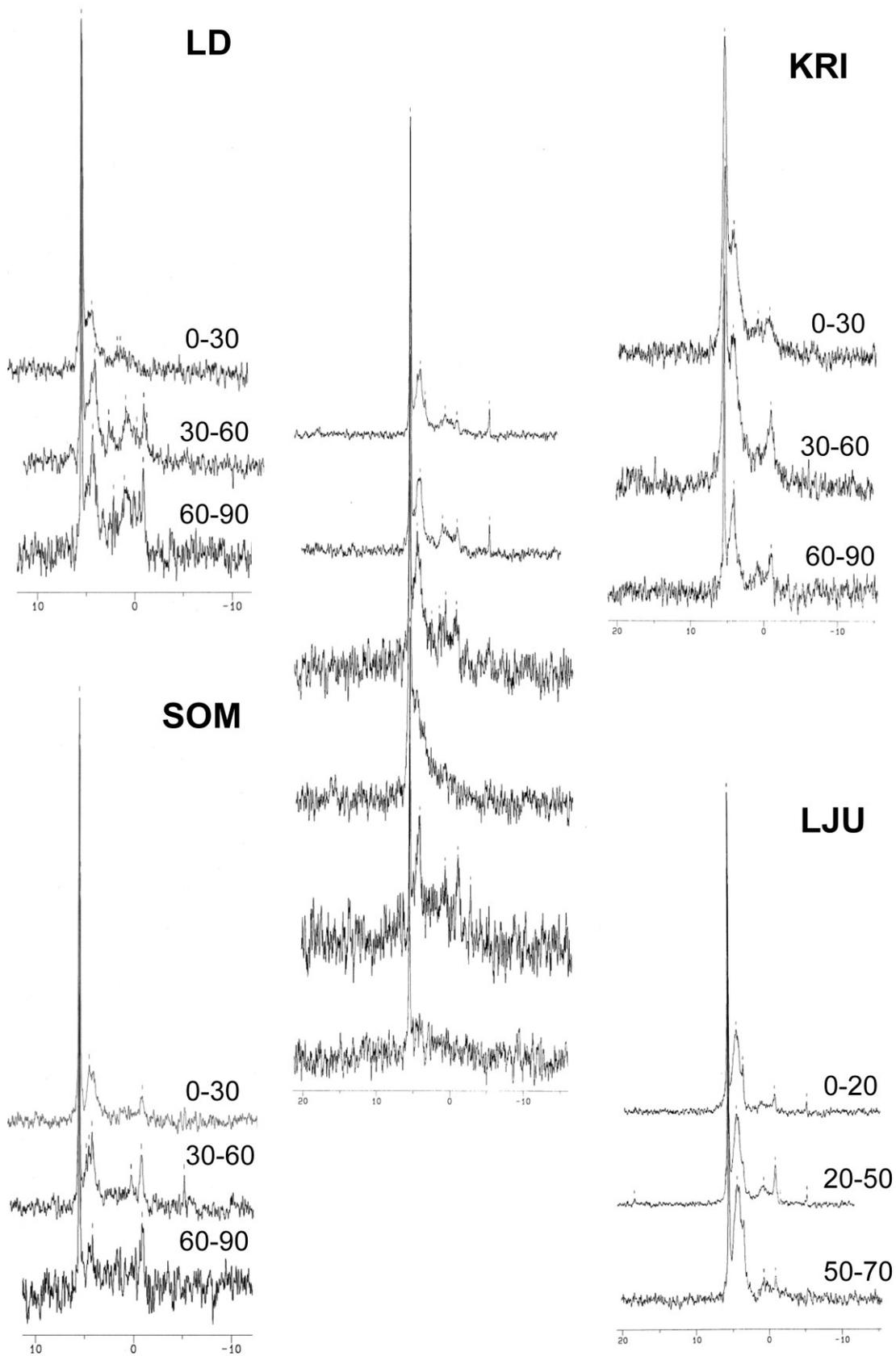
wurde mehrfach belegt, dass die Diester-P-Verbindungen den wesentlich labileren und leichter mineralisierbaren Anteil des Boden-P<sub>o</sub> darstellen. Im Gegensatz hierzu sind die Ortho-P-Monoester relativ stabil. Der Pool der Diester-P-Verbindungen nimmt generell mit zunehmender Nutzungsintensität ab (HAWKES *et al.*, 1984; ZECH *et al.*, 1985; CONDRON *et al.*, 1990). Die Mineralisation von P-Diestern wurde in Inkubationsversuchen mit Klärschlamm nachgewiesen (HINEDI *et al.*, 1988), ebenso wie nach Applikation von RNS auf Weideland und Waldflächen im Freiland (TARANTO *et al.*, 2000). Eine verstärkte Mineralisation von Mono- und Diester-P im Freiland konnte auch durch CONDRON *et al.* (1990) nach Nutzungsänderung von Grasland zu Nadelwald belegt werden. Dabei wurden als wesentliche Mechanismen die Ektomykorrhizierung der Koniferen und eine allgemein erhöhte mikrobielle Aktivität beschrieben. Bei weniger optimalen Mineralisationsbedingungen können sich auch Diester-P-Verbindungen im Boden anreichern. Ausschlaggebend hierfür sind meist klimatische Faktoren. So konnte zum einen eine direkte positive Beziehung zwischen dem Anteil an P-Diester und dem Niederschlag (TATE & NEWMAN, 1982) andererseits eine negative Korrelation zwischen den P-Diestern und dem Verhältnis Niederschlag zu Verdunstung (AMELUNG *et al.*, 2001) abgeleitet werden. Diese Studien unterstreichen somit die herausragende Bedeutung der P-Diester für die P-Umsetzungen im Ökosystem und als eine wichtige Nährstoffquelle für Pflanzen.

Es liegen nur wenige Ergebnisse zur Untersuchung von P-Verbindungen in organischen Böden beziehungsweise Torfen mittels <sup>31</sup>P-NMR vor. Ein Teil davon beschränkte sich auf die Bestandteile in den Humin- und Fulvosäurenfraktionen (BEDROCK *et al.*, 1994, 1995; MAKAROV *et al.*, 1997). Die Untersuchungen konzentrierten sich auf den Einfluss der Nutzungsgeschichte (ROBINSON *et al.*, 1998) und der Lage im Relief sowie der Vegetation (MAKAROV *et al.*, 1997; MAKAROV, 1998) auf die Verteilung der P<sub>o</sub>-Formen. Außerdem untersuchten PANT & REDDY (2001) und PANT *et al.* (2002) den Einfluss der Hydrologie auf die Stabilität des P<sub>o</sub> im Pflanzendetritus sowie SHAND *et al.* (1999) den Auswirkungen der Konzentration von paramagnetischen Elementen auf die Spektrenqualität bei Festphasen-<sup>31</sup>P-NMR von Torfen und Huminstoffen aus Böden. Sie stellten klar heraus, dass die Auflösung der Spektren im wesentlichen durch die physikalischen Bedingungen des amorphen Milieus der organischen Substanz und nicht durch die Konzentration von Fe und Mn beeinflusst wird.

Generell ist jedoch belegt, dass analytische Probleme meist in Form hoher Konzentrationen von paramagnetischen Elementen wie Fe und Mn auftreten, die das Signal-Rausch-Verhältnis und somit die Spektrenqualität negativ beeinflussen. Dies ist noch stärker ausgeprägt, wenn gleichzeitig das molare Verhältnis von Fe und P hoch ist. Bei der Auswertung der Intensitäts-Integrale der Spektren kommt es zudem meist noch zu einer Überlagerung des anorganischen Ortho-P-Peaks mit dem der Ortho-P-Monoester, was zu Fehlern bei der Bestimmung der relativen Anteile dieser P-Verbindungen führen kann. Andererseits konnten TURNER *et al.* (2003c) nachweisen, dass die chemische Verschiebung vom pH-Wert der untersuchten Lösung und der Messtemperatur abhängen, eine Verschiebung der Peaks und insbesondere der des Ortho-P<sub>i</sub> durch andere P-Verbindungen in der Lösung aber nicht auftreten. Die methodischen Ergebnisse aus der Literatur wurden bei der Messung und Auswertung der eigenen Spektren entsprechend berücksichtigt.

In den eigenen Untersuchungen wurde die verbesserte Extraktionsmethode von ROBINSON *et al.* (1998) genutzt. Dabei wurde der organische und anorganische P aus Torfproben von fünf Niedermoor-Profilen durch eine kombinierte Lösung aus NaOH und EDTA nach Entfernung des labilen P durch KCl-Lösung extrahiert und für die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie präpariert (siehe Abschnitt 2.4.2).

Die Gehalte an labilem P, die durch 1 M KCl extrahiert wurden, waren durchweg < 5 mg kg<sup>-1</sup> (nicht gezeigt). Für die NaOH/EDTA-Extrakte lagen sie zwischen 96 und 1134 mg kg<sup>-1</sup>, was Anteilen von weniger als 1 % beziehungsweise 40 bis 76 % des Gesamt-P im Boden entspricht (Tabelle 15). Die Werte für den labilen P, welcher mit 1 M KCl extrahiert wurde, sind, im Gegensatz zu bisherigen Untersuchungen organischer Böden (REDDY *et al.*, 1995; KOCH & REDDY, 1992; ROBINSON *et al.*, 1998), zum Teil vernachlässigbar gering. Damit stellt sich die Frage, ob eine Vorbehandlung der Proben überhaupt notwendig ist. Die hohen Gehalte an Boden-P<sub>t</sub> und NaOH/EDTA-P<sub>t</sub> in den Oberbodenhorizonten nehmen im allgemeinen mit zunehmender Profiltiefe ab, wobei dieser Gradient ein deutliches Anzeichen für intensive Landnutzung vor der Wiedervernässung ist. Der relative Anteil des NaOH/EDTA-P<sub>t</sub> am Boden-P<sub>t</sub> zeigt jedoch einen zum Teil anderen Verlauf, welcher auf den Grad der Torfhumifizierung und damit letztendlich auch auf die Torfbildner und den Anteil mineralischer Beimengungen zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 22:** Spektren der  $^{31}\text{P}$ -NMR für die Profile der ausländischen Standorte (BIE, KRI, LJU, SOM) und von LD

Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 22 dargestellt. Ihre Auflösung (Aufnahmequalität) ist sehr unterschiedlich. Während, zum Beispiel, alle Spektren für das Profil des Standortes LJU qualitativ sehr gut sind, ist für die Unterbodenhorizonte von Standort BIE eine schlechte Auflösung zu verzeichnen. Ihre Qualität hängt offenbar von dem molaren Fe:P- beziehungsweise Mn:P-Verhältnis ( $mR_{Fe/P}$  beziehungsweise  $mR_{Mn/P}$ ) im NaOH/EDTA-Extrakt und der Anzahl der Scans ab. Tendenziell nimmt die Qualität der Spektren mit zunehmender Profiltiefe ab, was eindeutig auf die Zunahme des  $mR_{Fe/P}$ , aber zum Teil auch auf ein erhöhtes  $mR_{Mn/P}$  zurückzuführen (Tabelle 15) ist. Das Signal-Rausch-Verhältnis wurde bei entsprechend hohen  $mR_{Fe/P}$  auch durch eine höhere Anzahl von Scans nicht mehr verbessert. Daraus folgt, dass bei einem  $mR_{Fe/P}$  von  $< 5$  sehr gute Auflösungen erzielt wurden und in diesen Fällen 25.000 bis 50.000 Scans vollkommen ausreichen.

**Tabelle 15:** Gesamt-P-Gehalte in den Torfen (Boden- $P_t$ ) und den NaOH/EDTA-Bodenextrakten sowie molare Verhältnisse mit anderen Elementen

Standort	Profil-tiefe	Boden- $P_t$	NaOH/EDTA-Bodenextrakt				
			$P_t$	Anteil an Boden- $P_t$	$mR_{Fe/P}$	$mR_{Mn/P}$	$mR_{Ca/P}$
	[ cm ]	---- [ mg kg <sup>-1</sup> ] ----	-- % --	----- [ mol mol <sup>-1</sup> ] -----			
SOM	0-30	1050	619	59	6,23	3,55	7,69
	30-60	253	153	61	9,54	2,02	8,66
	60-90	234	96	41	12,79	6,89	57,83
LD	0-30	1237	942	76	13,51	0,55	40,28
	30-60	457	286	63	11,57	2,30	28,06
	60-90	396	183	46	12,07	12,11	51,01
BIE	0-5	2128	1115	52	2,88	0,84	5,11
	5-18	1383	905	65	3,55	0,66	7,39
	40-55	841	333	40	16,03	3,04	34,53
	77-84	778	584	75	8,14	3,56	22,28
	87-95	204	123	60	27,75	25,79	71,96
	106-118	192	128	67	8,90	14,42	35,44
KRI	0-30	1099	800	73	9,41	0,64	1,15
	30-60	1284	558	43	7,74	0,65	0,98
	60-90	732	403	55	7,22	4,63	1,18
LJU	0-20	1815	1210	67	3,52	1,05	7,71
	20-50	1061	713	67	4,18	1,13	10,37
	50-70	857	622	73	4,98	1,07	14,98

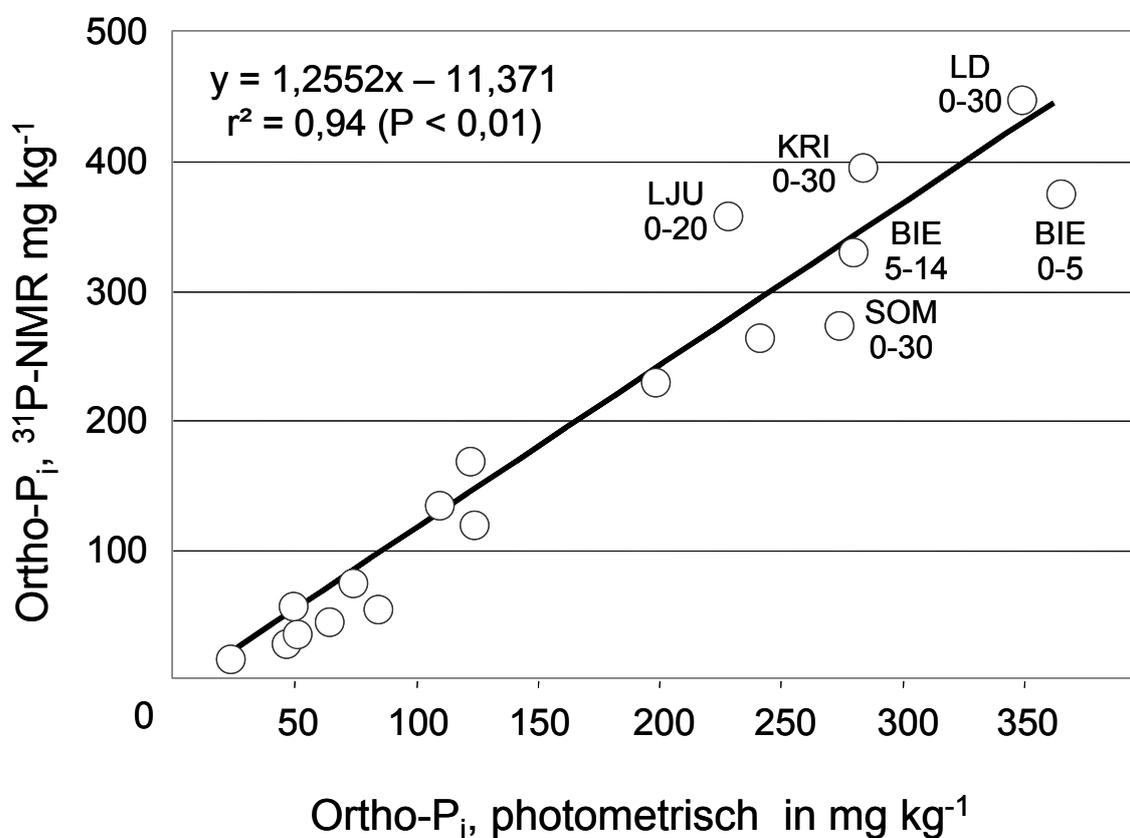
Zudem zeigte sich, dass das molare Verhältnis von Ca zu P ( $mR_{Ca/P}$ ) in vielen Proben  $> 10$  war. Das Vorkommen hoher Konzentrationen an  $Ca^{2+}$  kann die Effektivität des Austauschharzes Chelex 100 (SIGMA®) hinsichtlich der Bindung von  $Fe^{2+}$  und damit die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch dieses Behandlungsverfahren vermindern.

**Tabelle 16:** Übersicht zur Häufigkeitsverteilung der gemessenen chemischen Verschiebungen in ppm durch die  $^{31}P$ -NMR Spektroskopie

Häufigkeit	Mittel	Median	Minimum	Maximum
1	18,27	-	-	-
18	5,50	5,50	5,44	5,57
1	4,75	-	-	-
4	4,48	4,50	4,41	4,52
13	4,22	4,19	4,11	4,38
2	3,47	3,47	3,47	3,48
3	2,36	2,38	2,19	2,52
1	1,45	-	-	-
4	1,05	1,06	1,00	1,08
2	0,93	0,93	0,91	0,95
6	0,68	0,69	0,60	0,73
1	0,17	-	-	-
1	-0,12	-	-	-
1	-0,66	-	-	-
12	-0,88	-0,88	-0,92	-0,85
2	-1,09	-1,09	-1,15	-1,02
1	-1,62	-	-	-
1	-2,75	-	-	-
5	-5,28	-5,28	-5,31	-5,25

Die Peaks mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen charakterisieren P-Atome, die sich in ihrer Position in einer chemischen Verbindung, ihren Bindungspartnern und in ihrer Bindungsart zu diesen differenzieren lassen. Insgesamt wurden in den Extrakten 19 verschiedene Peaks identifiziert, die in unterschiedlichen Häufigkeiten auftreten (Tabelle 16). Da bei den Untersuchungen mittels  $^{31}P$ -NMR Spektroskopie keine internen Standards genutzt wurden, erfolgt die Interpretation und Diskussion der Spektren überwiegend auf der Basis der Studien von MAKAROV *et al.* (2002a) und TURNER *et al.* (2003c). Dabei wird von der Lage des Ortho- $P_i$ -Peaks ausgegangen. Dieser bewegt sich bei Turner *et al.* (2003c) bei einer chemischen Verschiebung von 5,98 bis 6,09 ppm und bei MAKAROV *et al.* (2002a) bei 5,7 ppm. Bei den vorliegenden Spektren liegt die Spanne für das Ortho- $P_i$  bei chemischen Verschiebungen zwischen einem Minimum von 5,44 und einem Maximum von 5,57

ppm. Die Abweichung beträgt somit durchschnittlich 0,54 ppm. Diese Verschiebung lässt sich durch mögliche Abweichungen im pH-Wert der Lösungen erklären. Die Abhängigkeit der Lage und des Qualität der Signale vom pH wurde ausführlich durch CROUSE *et al.* (2000) diskutiert. Auf der Basis der Untersuchungen von CARMAN *et al.* (2000) konnte eine theoretische Peak-Verschiebung aufgrund des pH-Wertes kalkuliert werden, die mit der gemessenen nahezu übereinstimmt. Eine eindeutige Zuordnung ist jedoch aufgrund des hoch signifikanten Zusammenhangs ( $P < 0,01$ ) mit dem photometrisch bestimmten Ortho- $P_i$  zulässig (Abbildung 23). Die größeren Abweichungen von der Regressionsgeraden weisen die Extrakte mit hohen Konzentrationen an Ortho- $P_i$  auf, wobei es sich hierbei fast ausschließlich um die Oberböden handelt. Ähnlich signifikante Beziehungen konnten durch HUPFER *et al.* (1995) und TURNER *et al.* (2003a) belegt werden, wobei auch diese höhere Befunde für die mit  $^{31}\text{P}$ -NMR ermittelten Ortho- $P_i$ -Gehalte, gegenüber den photometrisch bestimmten, feststellen konnten. Da die Abweichungen proportional mit dem Ortho- $P_i$  steigen, lassen sich die Abweichungen im wesentlichen auf Signalüberlagerungen zurückführen.



**Abbildung 23:** Beziehung zwischen den photometrisch und durch  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie bestimmten Ortho- $P_i$

Der Ortho-P<sub>i</sub>-Peak ist in allen Extrakten klar ausgeprägt. Neben dem Ortho-P<sub>i</sub> gibt es noch 4 weitere deutlich aufgelöste Peaks mit einer Häufigkeit von mehr als 5 (entspricht dem Nachweis in 5 Proben), einem in der Monoester-Region ( $\delta = 4,22$  ppm), zwei in der Diester-Region ( $\delta = 0,68$  sowie  $-0,88$  ppm) und einem, der direkt dem Pyrophosphat ( $\delta = -5,28$  ppm) zugeordnet werden kann. In Anlehnung an die Literatur können diese nachgewiesenen chemischen Substanzen, die eine Monoester-Verbindung enthalten, Inositol- und Zuckerphosphate sowie Mononucleotide (hier als Abbauprodukt von DNA) sein. Der Peak mit 4,22 ppm ist einer der vier charakteristischen Signale des *myo*-Inositolhexaphosphats (TURNER *et al.*, 2003a,c). Über die Schwierigkeit der Identifikation aller vier Peaks, aufgrund der heterogenen Natur der verschiedenen P-Monoester, wurde bereits mehrfach berichtet (NEWMAN & TATE, 1980; CONDRON *et al.*, 1985). Die Diester-P-Verbindungen können der DNA und den Phospholipiden zugeordnet werden, die sowohl von Pflanzen als auch von mikrobieller Aktivität herrühren können. Die Gruppe der RNA kann hier ausgeschlossen werden, da diese nach TURNER *et al.* (2003c) in weniger als einem Tag vollständig abgebaut werden.

**Tabelle 17:** Anteile von P-Verbindungen in den NaOH/EDTA-Bodenextrakten – Analyseergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR

Standort	Profiltiefe	Ortho-P <sub>i</sub>	Ortho-P-Monoester	P-Diester	Verhältnis Mono-/Diester
	[ cm ]	----- [ % ] -----			
<b>SOM</b>	0-30	45	33	22	1,50
	30-60	33	33	33	1,00
	60-90	34	22	44	0,50
<b>LD</b>	0-30	48	31	21	1,48
	30-60	21	33	45	0,73
	60-90	22	28	49	0,57
<b>BIE</b>	0-5	34	37	26	1,42
	5-18	37	33	27	1,22
	40-55	24	36	30	0,95
	77-84	43	47	10	4,70
	87-95	17	27	56	0,48
	106-118	40	28	30	0,88
<b>KRI</b>	0-30	50	30	20	1,50
	30-60	42	28	29	0,93
	60-90	31	40	29	1,38
<b>LJU</b>	0-20	32	51	12	4,15
	20-50	26	48	22	2,22
	50-70	24	58	14	3,69

Für fast alle aufgenommenen Spektren liegt eine deutliche Überlagerung des Ortho- $P_i$ -Peaks mit denen der Ortho-P-Monoester-Verbindungen vor, was die Integralberechnung erschwert. Die Überlagerung kann zu Fehlern von bis zu ca. 3 % für diese Verbindungen führen. Eine Auswertung dieser Integrale erfolgte daher einheitlich nach *DAI et al.* (1996), durch Trennung der beiden Signale am gemeinsamen Tiefpunkt mit Bezug zur Basislinie.

Die Ergebnisse der Integralbestimmungen für die P-Verbindungen sind in Tabelle 17 dargestellt. Die Oberböden enthalten durchweg hohe Anteile an Ortho- $P_i$  von 32 bis 50 % und an Ortho-P-Monoestern von 31 bis 51 % des NaOH/EDTA- $P_t$ , gefolgt von den P-Diestern mit 12 bis 27 %. Wie auch in Mineralböden, dominieren damit die P-Monoester, speziell die Inositolphosphate, den  $P_{org}$ -Pool in den Oberböden. Diese Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die bisherigen für organische Böden aus der Literatur. Bei *ROBINSON et al.* (1998) lagen gleiche Ortho- $P_i$ -Anteile vor (28 bis 49 % des NaOH/EDTA- $P_t$ ); die Ortho-P-Monoester waren jedoch wesentlich stärker vertreten (46 bis 62 %). Die P-Diester hatten folglich einen wesentlich geringeren Anteil (6 bis 10 %). Die Torfe bei *MAKAROV* (1998) wiesen zwar niedrigere Ortho- $P_i$ -Anteile (21 %) in den Extrakten von 0,5 M NaOH auf, die Anteile der Ortho-P-Monoester (33 %) und der P-Diester sind den vorliegenden Ergebnissen jedoch sehr ähnlich (16 %). Als unmittelbare Auswirkungen der Grundwasserabsenkung und Düngung vor der Wiedervernässung können folgende Beobachtungen für die Oberböden zusammengefaßt werden: (1) eine Erhöhung des Ortho- $P_i$ , (2) die Verringerung der Diversität der  $P_{org}$ -Spezies bei (3) Verringerung des Anteils der labileren P-Diester und (4) Erhöhung des Anteils der relativ stabilen Ortho-P-Monoester.

Der Anteil des Ortho- $P_i$  nimmt an allen Standorten mit zunehmender Profiltiefe in der Intensität LD > KRI > LJU > SOM ab. Eine Ausnahme bildet das Biebrzatal, für welches kein einheitlicher Trend vorliegt. Dieses Profil zeigt eine sehr spezifische Abfolge im Humifizierungsgrad der Torfe, in der Zusammensetzung der Torfbildner, mineralischer Muddeschichten und Beimengungen im Torf, die eine allgemeine Diskussion erschweren. Für die  $P_{org}$ -Verbindungen ergaben sich daraus unterschiedliche Trends im Profil, zumindest für das Biebrzatal und Ljubljana. Bei den übrigen Standorte nehmen die P-Diester mit der Tiefe in der Intensität LD > SOM > KRI zu, während für die Ortho-P-Monoester kein einheitlicher Trend abzuleiten ist.

Neben den drei bereits diskutierten P-Formen wurden weiterhin geringe Anteile von Pyrophosphat (< 3 %) in den Oberbodenhorizonten von Biebrza und Ljubljana nachgewiesen. Diese Pyrophosphate sind Produkte aus der Hydrolyse von Polyphosphaten. Die Hydrolyse ist dabei im wesentlichen durch die Phosphataseaktivität bedingt. Polyphosphate sind essentielle Bestandteile von Phosphordüngemitteln, da sie die Ausfällung von Ortho-P<sub>i</sub> nach Applikation auf den Boden vermindern und somit dessen Pflanzenverfügbarkeit gewährleisten (SUBBARAO *et al.*, 1977). Das Vorkommen von Pyrophosphat zeigt, dass eine Düngung an den besagten Standorten erfolgt sein könnte. Anhand der vorliegenden Literatur kann der Zeitpunkt der Applikation auf wenige Monate vor der Probenahme zurückgeführt werden (BLANCHAR & HOSSNER, 1969; SAVANT & RACZ, 1973). Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass das identifizierte Pyrophosphat auch nur ein Hydrolyseprodukt aus einer Polyphosphatverbindung ist (DAI *et al.*, 1996)

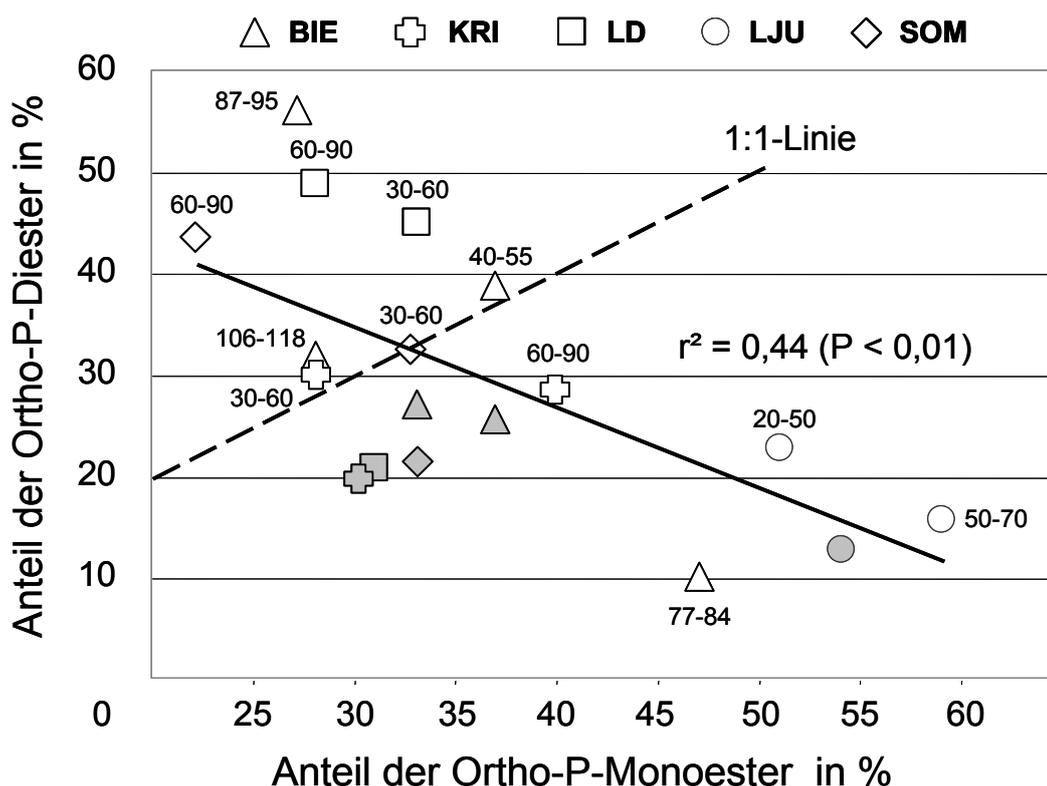


Abbildung 24: Beziehung zwischen den Anteilen der Ortho-P-Monoester und P-Diester im NaOH/EDTA-Extrakt

In zahlreichen Publikationen wird vermutet, dass durch eine Mineralisation von Diester-P-Verbindungen, die pflanzlicher und mikrobieller Herkunft sind, eine Nachlieferung in den Ortho-P<sub>i</sub>-Pool stattfindet (HAWKES *et al.*, 1984; HINEDI *et al.*, 1989). Diese Aussage trifft auch in den meisten Fällen auf die untersuchten Moorstandorte zu. Andererseits können die höheren Anteile von P-Diestern im

Unterboden auf eine niedrigere Mineralisationsrate zurückgeführt werden, die aus einer verlangsamt mikrobiellen Aktivität unter anaeroben Bedingungen im Gegensatz zu den besser belüfteten Oberbodenhorizonten resultiert. Zudem sind zur Mineralisation der P-Diester verschiedene Enzyme notwendig, die im Unterboden jedoch nicht aktiv werden. Eine weitere Erklärung kann eine höhere Stabilität der Diester-P-Verbindungen sein, welche auf einer Verbindung von Phospholipiden mit Polysacchariden basiert. Diese Lipopolysaccharide bilden eine Schicht auf den äußeren Membranen von gramnegativen Bakterien im Boden, was zu einer Stabilisierung der Lipide führt (LIBBERT, 1991). Zusätzlich kann die Anwesenheit von freiem dreiwertigem Eisen die Degradation von Estern im Boden verlangsamen (MÖLLER *et al.*, 2000).

Aus den Ergebnissen lassen sich drei allgemeine Trends ableiten: (1) eine Zunahme des Anteils des P<sub>org</sub>, hier die Summe der Anteile der Mono- und Diester-P-Verbindungen bei (2) gleichzeitiger Abnahme des Anteils des Ortho-P<sub>i</sub>. (3) Prinzipiell kann auch, mit einigen wenigen Einschränkungen für Horizonte der Standorte Ljubljana und Biebrza, eine direkte Zunahme des Anteils des Diester-P beobachtet werden. Diese Zunahme erfolgt jedoch nicht immer zu Lasten von nur einem der anderen großen Verbindungsgruppen (Ortho-P<sub>i</sub> oder Monoester-P), was die Mittelstellung der P-Diester unterstreicht. Trotzdem ist die Zunahme der Ortho-P-Monoester signifikant mit einer Abnahme der P-Diester korreliert (Abbildung 24), was auch von DAI *et al.* (1996), GRESSEL *et al.* (1996) und MÖLLER *et al.* (2000) für Mineralböden beobachtet wurde.

**Tabelle 18:** Beziehungen der multiplen Regression zur Darstellung der Abhängigkeit des Gehaltes von Ortho-P-Monoestern (mg kg<sup>-1</sup>) von Klimafaktoren

		Beziehung	R <sup>2</sup>	P
Gl. 3.2.1	Oberboden	<u>0,03739</u> × mjNS - <u>4,557</u> × mjT + <u>46,001</u>	0,992	< 0,01
Gl. 3.2.2	Unterboden	<u>0,03694</u> × mjNS - <u>4,296</u> × mjT + <u>44,141</u>	0,963	< 0,05

mjNS: mittlerer jährlicher Niederschlag in mm; mjT: mittlere jährliche Temperatur in °C; n = 5

Die Ergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie sind mithin sowohl für eine Beschreibung der anthropogenen Eingriffe in das Wasserregime und die landwirtschaftliche Nutzung nach der Entwässerung, als auch die Effekte der Wiedervernässung geeignet. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse, können die Quellen für den Pool des potentiell labilen P nach einer Wiedervernässung den Diester-P-Verbindungen und dem Ortho-P<sub>i</sub> zugeordnet werden. Über die Persistenz von Diester-P unter

anaeroben Bedingungen ist allerdings nur wenig bekannt. Zudem kann eine Zufuhr von Polyphosphaten zur einer erhöhten Verfügbarkeit des Ortho-P<sub>i</sub> für Mikroorganismen und Pflanzen führen.

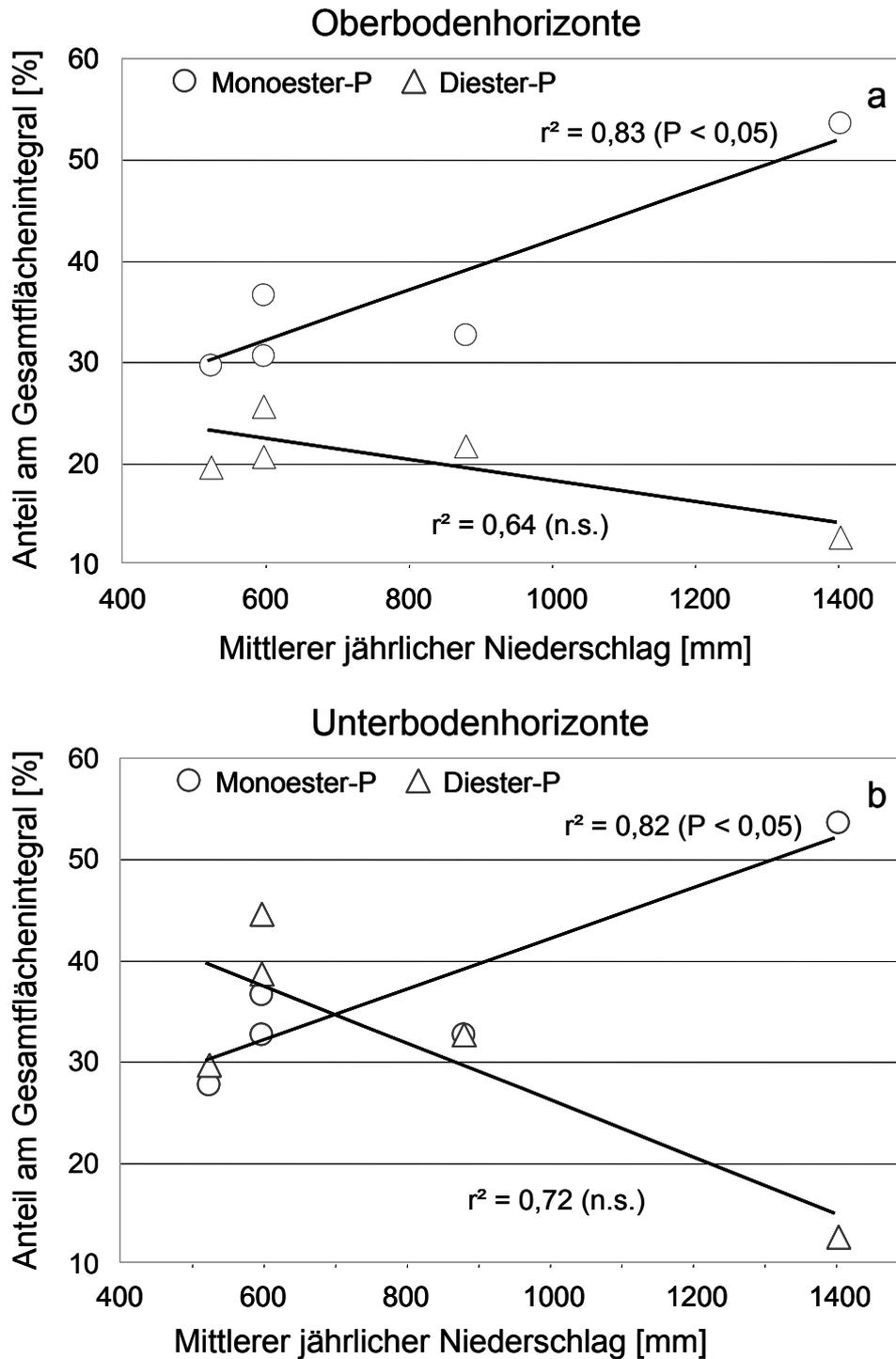


Abbildung 25: Beziehung zwischen den Anteilen der Ortho-P-Monoester und P-Diester

Da alle Standorte der gleichen Klimazone zugeordnet werden, wurde eine statistische Auswertung hinsichtlich des Einflusses der wesentlichen Klimafaktoren auf die Anteile des  $P_o$  vorgenommen. Die in der Literatur beschriebenen Zusammenhänge zwischen dem mittleren jährlichen Niederschlag (mjNS) beziehungsweise der mittleren jährlichen Lufttemperatur (mjT) und dem  $P_o$  (TATE & NEWMAN, 1982; SUMANN *et al.*, 1998; AMELUNG *et al.*, 2001) werden dabei teilweise bestätigt. Während die relativen Anteile der Ortho-P-Monoester sowohl im Ober- als auch im Unterboden mit dem mjNS der Standorte signifikant positiv korreliert sind (Abbildungen 25a,b), gibt es für die P-Diester zwar einen negativen Trend, der jedoch nicht signifikant ist. Unter Einbeziehung der mjT konnte für die Ortho-P-Monoester eine signifikante multiple Regression ermittelt werden (Tabelle 18), bei der die mjT zu deren Anteil in einem negativen Verhältnis steht. Eine Abnahme der Temperatur begünstigt folglich eine relative Anreicherung der Ortho-P-Monoester. Die Abweichungen von den Ergebnissen in der Literatur lassen sich durch die starke Überlagerung der Klimafaktoren durch die intensive Landnutzung und insbesondere den nachhaltigen Eingriff in die Hydrologie durch eine Entwässerung erklären. Das Klima begünstigt unter diesen Bedingungen einen entgegengesetzten Trend. Die Eingriffe in den Wasserhaushalt sind als die treibenden Kräfte für die chemische Veränderung der P-Verbindungen anzusehen. Während durch die Entwässerung eine erhöhte Mineralisation beziehungsweise Dephosphorylierung des  $P_o$  begünstigt wurde, besteht bei Wiedervernässung die Möglichkeit der Lösung und Auswaschung. Obwohl infolge der intensiven Nutzung die als sehr stabil eingeschätzten Ortho-P-Monoester den  $P_o$ -Pool dominieren, kann auch aus diesem Pool eine P-Mobilisierung nicht ausgeschlossen werden. Die Hauptvertreter der Ortho-P-Monoester, die Inositolphosphate, werden im allgemeinen durch ihre Interaktion mit Aluminium-, Eisen- und Calciumverbindungen, zum Teil auch durch Ausfällung, stabilisiert. Die starke Affinität begründet sich durch die hohe Ladungsdichte im Molekül. Unter reduktiven Bedingungen kann es allerdings zu einer Rücklösung kommen, was eine verminderte Stabilität der Inositolphosphate zur Folge hat. Die eigenen Ergebnisse und die Aussagen in der Literatur ermöglichen eine Prognose zu den Folgen einer Wiedervernässung. Danach kann aus allen hier nachgewiesenen Verbindungen eine P-Freisetzung erfolgen.

## 3.2.1.4 Zusammenfassende Diskussion

In der folgenden Diskussion werden die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden zu den P-Verbindungen der Torfe und ihrer Bindungspartner durch Vergleich und Verknüpfung der Resultate zusammengefasst.

In zahlreichen Publikationen wurden die P-Pools, die sich auf der Grundlage der sequentiellen Fraktionierung differenzieren lassen, präferentiellen P-Bindungsformen und Bindungspartnern zugeordnet. Dies wurde in Abschnitt 3.2.1.2 ausführlich dargestellt. In eigenen Untersuchungen wurden bereits diese für Mineralböden getroffenen Aussagen hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf Torfe geprüft (SCHLICHTING *et al.*, 2002). Dafür wurden Regressionsanalysen mit chemischen Bodenparametern genutzt und eine weitgehende Übereinstimmung mit der bis dato vorliegenden Literatur festgestellt. Durch die hohe Variabilität der Torfe, die aus verschiedenen Niedermooren Europas stammen, ist nun eine standortübergreifende Betrachtung möglich, die generelle Folgerungen zulässt.

**Tabelle 19:** Matrix der Pearson'schen Korrelationskoeffizienten für die lineare Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und den Gehalten der P-Fraktionen der sequentiellen Extraktion ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ( $n = 31$ )

	Harz-P <sub>i</sub>	NaHCO <sub>3</sub> -P <sub>i</sub>	NaHCO <sub>3</sub> -P <sub>o</sub>	NaOH-P <sub>i</sub>	NaOH-P <sub>o</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -P	Residual-P
Fe <sub>t</sub>	<b>0,425*</b>	<b>0,588**</b>	<b>0,565**</b>	<b>0,604**</b>	<b>0,820**</b>	<b>0,774**</b>	<b>0,552**</b>
Al <sub>t</sub>	<b>0,405*</b>	<b>0,567**</b>	<b>0,569**</b>	<b>0,593**</b>	<b>0,817**</b>	<b>0,770**</b>	<b>0,591**</b>
Mn <sub>t</sub>	0,324	<b>0,520**</b>	<b>0,584**</b>	<b>0,459**</b>	<b>0,848**</b>	<b>0,774**</b>	<b>0,471**</b>
Ca <sub>t</sub>	0,092	-0,207	<b>-0,483**</b>	-0,029	<b>-0,471**</b>	-0,336	<b>-0,490**</b>
C <sub>t</sub>	-0,057	-0,169	<b>-0,413*</b>	-0,296	<b>-0,703**</b>	<b>-0,668**</b>	<b>-0,593**</b>
N <sub>t</sub>	<b>0,419*</b>	0,275	0,008	0,329	-0,144	-0,083	<b>-0,551**</b>
S <sub>t</sub>	-0,163	0,137	0,233	-0,116	0,012	-0,087	0,169
Fe <sub>ox</sub>	0,175	0,232	<b>0,389*</b>	<b>0,459**</b>	<b>0,493**</b>	<b>0,497**</b>	-0,087
Al <sub>ox</sub>	-0,006	0,148	0,327	0,228	<b>0,571**</b>	<b>0,566**</b>	<b>0,631**</b>
Mn <sub>ox</sub>	0,156	0,338	<b>0,524**</b>	0,341	<b>0,774**</b>	<b>0,704**</b>	0,294
P <sub>ox</sub>	<b>0,646**</b>	<b>0,673**</b>	<b>0,625**</b>	<b>0,800**</b>	<b>0,961**</b>	<b>0,974**</b>	<b>0,371*</b>
P <sub>dl</sub>	<b>0,486**</b>	<b>0,506**</b>	<b>0,378*</b>	<b>0,698**</b>	<b>0,791**</b>	<b>0,800**</b>	<b>0,454*</b>
pH	0,134	-0,194	<b>-0,449*</b>	0,109	-0,143	-0,003	-0,049

Die Korrelation ist auf dem Niveau von \*\* 0,01 bzw. \* 0,05 (2-seitig) signifikant

Bei der Auswertung der Ergebnisse dieser Untersuchung wurde ähnlich vorgegangen. Die Gehalte der sequentiell extrahierten P-Fractionen der europäischen Standorte (einschließlich einer Profilbeprobung des Standortes LD zum Untersuchungsbeginn) wurden auf Beziehungen zu möglichen Bindungspartnern in den verschiedenen P-Pools und dem Boden-pH untersucht. Die linearen Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Dabei fällt zunächst auf, dass die Gehalte für  $Fe_t$  und  $Al_t$  mit allen Fraktionen signifikant korreliert sind. Gleiches trifft für  $Mn_t$ , mit Ausnahme des Harz- $P_i$ , zu. Die höchsten Korrelationskoeffizienten ergaben sich für alle drei Gesamtelementgehalte mit den Fraktionen des NaOH- $P_o$  und  $H_2SO_4$ -P. Bei den oxalat-extrahierbaren Gehalten ( $Fe_{ox}$ ,  $Al_{ox}$  und  $Mn_{ox}$ ) trifft dies ebenso zu. Die Korrelationen zwischen dem  $NaHCO_3$ - $P_o$ , NaOH- $P_o$  beziehungsweise dem Residual-P und  $Fe_{t,ox}$ ,  $Al_{t,ox}$  und  $Mn_{t,ox}$  deuten darauf hin, dass die Oxide beziehungsweise Hydroxide eine entscheidende Rolle bei der Fixierung und Stabilisierung des P in den organischen Fraktionen spielt.

Die negative Korrelation der P-Fractionen mit dem  $C_t$ -Gehalt ist auf die Konkurrenz der organischen Anionen mit dem P um Bindungspartner zurückzuführen (Hue, 1991). Die organischen Anionen mit mehreren funktionellen Gruppen bilden mit den Eisen- und Aluminiumoxiden Komplexe und behindern dadurch den Zugang zu potentiellen Sorptionsplätzen. Die Verringerung der P-Sorption durch die organische Substanz wird durch die Literatur mehrfach bestätigt (JUO & FOX, 1977; SINGH & JONES, 1976; MOSHI *et al.*, 1974). FOX *et al.* (1990) zeigten, dass Oxalat eine Verringerung der P-Sorption bewirkt, während SIBANDA & YOUNG (1986) und PARFITT *et al.* (1977) selbiges für Humin- und Fulvosäuren herausstellten.

Der pH-Wert ist, ebenso wie der Gehalt an  $C_t$ , jedoch mit Ausnahme des NaOH- $P_o$ , mit allen P-Fractionen negativ korreliert. Für das  $NaHCO_3$ - $P_o$  ist diese Korrelation jedoch als einzige signifikant ( $r = -0,449$ ,  $P < 0,05$ ). Die negative Beziehung ist auf die Abnahme der P-Sorption durch die Al- und Fe-Oxide zurückzuführen (SHANG *et al.*, 1992; FERREIRO *et al.*, 1992; LOPEZ-HERNANDEZ & BURNHAM, 1974; PARFITT, 1977). HINGSTON *et al.* (1972) beobachteten eine negative Korrelation zwischen dem pH und der P-Sorption von Goethit und Gibbsite.

Die durch Ammoniumoxalat und Doppellactat extrahierten P-Gehalte ( $P_{ox}$  und  $P_{dl}$ ) sind ebenso wie  $Fe_t$ ,  $Al_t$  und  $Mn_t$  mit allen P-Fractionen signifikant korreliert. Dies bestätigt zunächst, dass  $P_{dl}$  die labilen P-Formen (Harz- $P_i$ ,  $NaHCO_3$ - $P_{i,o}$ ) repräsentiert. Zusätzlich sind aber auch die als stabil eingeschätzten P-

Verbindungen für eine P-Nachlieferung in den labilen Pool verantwortlich. Das bedeutet, dass auch aus diesen P-Fractionen der sequentiellen Extraktion, vermutlich durch Hydrolyse von organischen P-Verbindungen, kurzfristig P mobilisiert werden kann.

Bei der Interpretation der Ergebnisse werden die Aussagen für Histosole aus eigenen Studien (SCHLICHTING *et al.*, 2002) weitgehend bestätigt. So charakterisieren das Harz-P<sub>i</sub> und das NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i</sub> das P in der Bodenlösung und das nicht gebundene P<sub>i</sub>, das in erster Linie an reaktive Oberflächen fixiert ist. Es steht mithin im ständigen Austausch mit der Flüssigphase (HINGSTON *et al.* 1974; WALKER & SYERS, 1976). Das NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>o</sub> ist mit Organo-Eisen-Komplexen assoziiert, während das NaOH-P<sub>o</sub> an Organo-Aluminium-Komplexe gebunden ist (VANCE *et al.*, 1996). Diese Zuordnung weicht von den Interpretationen für Mollisols durch SCHOENAU *et al.* (1989) ab. Das NaOH-P<sub>i</sub> repräsentiert das an schwach kristalline Fe-Oxide gebundene P. Im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen scheinen in den hier betrachteten Histosolen die Al-Oxide für diese Fraktion eine untergeordnete Rolle zu spielen. Das H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P stellt bei den Mineralböden (WALKER & SYERS, 1976; TIESSEN *et al.*, 1984; WAGAR *et al.*, 1986), das weitestgehend stabile, an Calcium gebundene P dar. Diese Aussage trifft für die untersuchten Torfe offenbar nicht zu. Vielmehr spielen hier die kristallinen Oxide von Fe, Al und Mn, in die das P diffundiert ist oder dort eingekapselt wurde, eine entscheidende Rolle. Zudem können geringfügige Anteile an organisch gebundenen P in dieser Fraktion nicht ausgeschlossen werden. Das Residual-P ist sowohl in Mineralböden als auch in Histosolen in stabilere organische Verbindungen wie Lignin und Organo-Metall-Komplexen einbezogen (SYERS *et al.*, 1973b; HSU, 1977; TIESSEN *et al.*, 1984). Die Dominanz der organischen Bindungsform wurde in den Untersuchungen nachgewiesen.

Die Kombination der Ergebnisse der sequentiellen P-Fraktionierung und der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ermöglicht eine Einschätzung der Verfügbarkeit der einzelnen P-Verbindungen über die operational definierten Pools. Aufgrund der teilweise getrennten Analysen sind zum generellen Vergleich Anpassungen der Probenkollektive vorgenommen worden. Für den polnischen Standort (BIE) wurden beide Beprobungen horizontbezogen vorgenommen. Demzufolge sind sie entsprechend verknüpft worden. Der englische Standort (SOM) wurde einmal horizontbezogen und einmal in den Tiefenstufen 0-30, 30-60 und 60-90 beprobt. Eine Anpassung erfolgte für die Werte P-Fractionen durch Berechnung von gewichteten

Mitteln. Für den schwedischen Standort mussten keine Anpassungen vorgenommen werden.

**Tabelle 20:** Matrix der Pearson'schen Korrelationskoeffizienten für die lineare Beziehungen zwischen den Gehalten der  $P_o$ -Fraktionen der sequentiellen Extraktion und  $P_o$ -Verbindungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie

	$\text{NaHCO}_3\text{-}P_o$	$\text{NaOH-}P_o$	Residual-P	$P_{o,s}$ <sup>2)</sup>	$P_{o,s} + \text{Residual-P}$
<b>Ortho-P-Monoester</b>	0,282	0,640**	0,520*	0,625**	0,725**
<b>Ortho-P-Diester</b>	0,650**	0,724**	0,118	0,736**	0,601**
<b>Summe der Ortho-P-Ester</b>	0,433	0,732**	0,438	0,724**	0,756**

Die Korrelation ist auf dem Niveau von \*\* 0,01 bzw. \* 0,05 (2-seitig) signifikant

<sup>1)</sup> Gehalte in  $\text{mg kg}^{-1}$ ,  $n = 20$ ; <sup>2)</sup>  $P_{o,s} = \text{NaHCO}_3\text{-}P_o + \text{NaOH-}P_o$

Die signifikanten Korrelationen zwischen den Gehalten des sequentiell extrahierbaren  $P_o$  ( $\text{NaHCO}_3\text{-}P_o$ ,  $\text{NaOH-}P_o$  sowie die Summe aus beiden) und der Ortho-P-Diester (Tabelle 20) zeigen, dass die Diester-P-Verbindungen zum größten Teil diesen Fraktionen, die Ortho-P-Monoester hingegen denen des  $\text{NaOH-}P_o$  und des Residual-P zuzuordnen sind. Bei gleichzeitiger hoher Signifikanz der Beziehung zwischen dem Gesamt- $P_o$  der sequentiellen P-Fraktionierung ( $\text{NaHCO}_3\text{-}P_o + \text{NaOH-}P_o + \text{Residual-P}$ ) und dem der Bestimmung durch  $^{31}\text{P}$ -NMR (Ortho-P-Monoester + Ortho-P-Diester) wird diese Aussage nochmals bestätigt. Es wurden ebenfalls Übereinstimmungen mit der Literatur gefunden. MAKAROV *et al.* (2002b) quantifizierten mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren für  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaOH}$ -Extrakte von Humic Cambisols sowohl Ortho-P-Monoester als auch Ortho-P-Diester. In den  $\text{NaHCO}_3$ -Extrakten lagen beide in nahezu gleichen Anteilen vor, während in den  $\text{NaOH}$ -Extrakten die Ortho-P-Monoester deutlich dominierten. ZHANG *et al.* (1999), die P-Formen in den gleichen Extrakten für Böden unter Mais untersuchten, bestimmten in den  $\text{NaOH}$ -Extrakten quantitativ mehr Ortho-P-Diester als in  $\text{NaHCO}_3$ . ROBINSON *et al.* (1998) stellten fest, dass nach einer Vorbehandlung von organischen Böden mit  $\text{NaHCO}_3$  mehr Diester-P in den  $\text{NaOH/EDTA}$ -Extrakten vorlagen als ohne selbige. Als Folgerung aus den Aussagen von ROBINSON *et al.* (1998), ZHANG *et al.* (1999) und MAKAROV *et al.* (2002b) sowie den eigenen Ergebnissen kann bei ausschließlicher Berücksichtigung des  $\text{NaHCO}_3\text{-}P_o$  für den Pool des labilen  $P_o$  eine Unterbewertung desselben erfolgen. STEVENSON & COLE (1999) und TATE & SALCEDO (1988) ordneten die Ortho-P-Diester vollständig dem labilen  $P_o$  zu.

Die Stabilität der Ortho-P-Monoester wird entscheidend durch die Gehalte an Fe und Al beeinflusst. ANDERSON (1980) zeigte, dass die hohe Ladungsdichte von Inositolphosphaten zu einer Bildung relativ unlösliche Komplexe mit Fe und Al führt, die sie vor Degradation schützen. Dieser Zusammenhang wird durch die enge Beziehung zwischen dem NaOH-P<sub>o</sub> beziehungsweise dem Residual-P und den Ortho-P-Monoestern einerseits bei gleichzeitig signifikanten Korrelationen zwischen den genannten Fraktionen und Fe<sub>t,ox</sub> beziehungsweise Al<sub>t,ox</sub> bestätigt.

Für die anorganischen Verbindungen konnten ebenfalls generelle Übereinstimmungen zwischen den beiden Verfahren festgestellt werden. Das durch <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie bestimmte Ortho-P<sub>i</sub> ist signifikant mit dem Harz-P<sub>i</sub> und dem NaOH-P<sub>i</sub> korreliert ( $r^2 = 0,273$ ;  $P < 0,05$  beziehungsweise  $r^2 = 0,382$ ;  $P < 0,01$ ). Durch Summenbildungen von Harz-P<sub>i</sub>, NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i</sub> und NaOH-P<sub>i</sub> konnte keine Verbesserung der Korrelationen erzielt werden.

Neben diesen Übereinstimmungen gibt es aber auch quantitative Unterschiede zwischen den Verfahren der sequentiellen P-Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a) und der NaOH/EDTA-Extraktion nach ROBINSON *et al.* (1998). So lagen die Summen der Gehalte des P<sub>i</sub> der Harz-, NaHCO<sub>3</sub>- und NaOH-Fraktion mit  $158 \pm 32$  mg kg<sup>-1</sup> durchschnittlich unter den Gehalten des Ortho-P<sub>i</sub> der NaOH/EDTA-Extraktion ( $193 \pm 34$  mg kg<sup>-1</sup>). Der Gehalt des P<sub>o</sub>, der durch NaOH/EDTA extrahiert wurde, ist mit durchschnittlich  $372 \pm 242$  mg kg<sup>-1</sup> deutlich höher als der für das sequentiell extrahierte P<sub>o,s</sub> (NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>o</sub> + NaOH-P<sub>o</sub>) mit  $313 \pm 231$  mg kg<sup>-1</sup> und unterstreicht somit die Eignung dieses Verfahrens zur Extraktion von P<sub>o</sub>. Bisherige Untersuchungen an organischen Böden konnten dies nicht belegen. So zeigten ROBINSON *et al.* (1998), dass der Gehalt des NaOH-P<sub>o</sub> der sequentiellen Extraktion höher als der durch NaOH/EDTA extrahierte P<sub>o</sub> war.

Die Kombination der Verfahren von <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie und sequentieller Fraktionierung wurde bereits mehrfach genutzt (TRASAR-CEPEDA *et al.*; 1989; GRESSEL *et al.*, 1997; LEINWEBER *et al.*, 1997a; ROBINSON *et al.*, 1998; TARANTO *et al.*, 2000). Die Ergebnisse und Aussagen beider sind, wie mehrfach bestätigt, zueinander komplementär. Während die sequentielle P-Fraktionierung die Verteilung der P-Pools quantitativ beschreibt und über Regressionsanalysen mit chemischen Parametern eine semiquantitative Aussage zu den Bindungspartnern und -prozessen ermöglicht, ist die <sup>31</sup>P-NMR zur qualitativen Beschreibung der P-Pools geeignet. Die Analysen können auch quantitativ abgesichert werden.

### 3.2.2 Variabilität und ihre Einflussgrößen

#### 3.2.2.1 Kurzzeitige Variabilität durch Probentrocknung

Torfe nehmen aufgrund ihrer speziellen Zusammensetzung und Eigenheit gegenüber den Mineralböden eine besondere Position, speziell bei chemischen Analysen ein. Aus diesem Grund wurden für sie modifizierte oder auch neue Verfahren zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung vorgeschlagen (HOFFMANN *et al.*, 1997; KARAM, 1993). In diesem Abschnitt sollen die kurzfristige Auswirkungen der Probenvorbehandlung diskutiert und die Ableitung geeigneter und praktikabler Verfahren für die genutzten Hauptanalysen für P begründet werden, zu denen neben der sequentiellen Fraktionierung, die Extraktionen mit Doppellactat und Oxalat gehören.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Vorbehandlung von Torfproben auf die Extrahierbarkeit von P bei der sequentiellen Fraktionierung, konnte durch SCHLICHTING & LEINWEBER (2002) klar nachgewiesen werden, dass jede Art der Veränderung der Torfe durch Trocknung und Lagerung eine signifikante Veränderung der Extrahierbarkeit für alle P-Fractionen, besonders aber für die labilen Fractionen (Harz-P<sub>i</sub>, NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i,o</sub>) zur Folge hat. Es wurde daher eine Verarbeitung von frischen Proben empfohlen und, wenn nötig, eine Lagerung im gefrosteten Zustand mit nachfolgendem schonendem Auftauen vor der Extraktion. QUALLS & RICHARDSON (1995) fanden heraus, dass es keine signifikanten Unterschiede in den Ergebnissen der P-Fraktionierung bei anaerober oder aerober Behandlung von Torfen gibt, sodass der aufwendige Einsatz von Schutzgasen nicht notwendig ist. Als Schlussfolgerung aus diesen Ergebnissen wurde die sequentielle P-Fraktionierung ausschließlich für frische Proben durchgeführt.

Da der Einfluss der Probenvorbehandlung auf die labilen P-Verbindungen am stärksten ist, wurde auch für die DL-Extraktion ein geeignetes Verfahren geprüft. Für Mineralböden ist die Verwendung von luftgetrockneten Feinboden (< 2 mm) üblich. Für Torfe gibt es die Empfehlung, frisches Probenmaterial zu nutzen und eine Analyse auf Volumenbasis vorzunehmen (HOFFMANN *et al.*, 1997). Es wurde aber in der Praxis oft getrockneter und vor der Analyse wiederbefeuchteter Torf verwendet. Deshalb wurden an einen vollständigen Probensatz der Standorte LD, ETI, ETII, GHH und GHE (15 Proben = 5 Standorte mit jeweils 3 Tiefenstufen) die Ergebnisse nach der Extraktion von frischem, getrocknetem, sowie getrocknetem und

wiederbefeuchtetem Torf miteinander verglichen. Für die frischen Torfproben erfolgte außerdem eine gesonderte Analyse auf Volumen- und auf Massensbasis. Alle Analysen auf Massensbasis erfolgten durch Einwaage eines Trockenäquivalents nach der Bestimmung des gravimetrischen Wassergehaltes. Das Verhältnis von Trockenbodeneinwaage zu Extraktionsmittelvolumen (m:v) betrug 1:50. Bei der Berechnung der P-Gehalte wurde eine Korrektur der Verdünnung durch den Wassergehalt des Bodens vorgenommen. Für die Bestimmung des P-Gehaltes auf Volumenbasis wurden 20 ml Boden und 200 ml Extraktionslösung ausgeschüttelt (v:v = 1:10).

**Tabelle 21:** Extrahierbarkeit von P mit Doppellactat nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Torfe eines repräsentativen Probensatzes aus Ober- (n = 5) und Unterböden (n = 10), Mittelwerte und Standardabweichung

Standort	Profiltiefe	$\rho_d$ g cm <sup>-3</sup>	$\Theta_{gr}$ %	$P_{di}$			
				frisch (M) <sup>1)</sup> mg kg <sup>-1</sup>	frisch (V) <sup>2)</sup> µg cm <sup>-3</sup>	lutro mg kg <sup>-1</sup>	lutro (bef.) mg kg <sup>-1</sup>
LD	0-30	0,264	78,4	22,8	5,80	47,2	65,2
	30-60	0,160	83,7	31,2	5,25	15,6	15,7
	60-90	0,127	86,8	22,4	2,64	12,0	11,3
ET I	0-30	0,163	83,2	17,1	3,26	42,7	70,8
	30-60	0,140	85,7	6,2	0,74	15,4	19,1
	60-90	0,111	86,1	4,5	0,71	16,4	14,5
ET II	0-30	0,248	76,4	24,1	7,04	22,4	32,0
	30-60	0,132	83,5	21,0	2,47	7,6	6,9
	60-90	0,114	85,7	22,0	2,61	8,6	10,1
GHH	0-30	0,279	81,8	36,8	11,09	23,9	29,3
	30-60	0,164	83,7	6,4	1,41	17,9	15,7
	60-90	0,139	84,9	11,1	1,38	16,2	13,6
GHE	0-30	0,377	76,6	7,0	2,41	40,6	51,7
	30-60	0,147	81,2	4,4	0,83	22,4	21,7
	60-90	0,145	86,5	0,2	0,07	13,1	11,0
<b>SD<sup>3)</sup></b>	-	-	0,20 (0,2)	0,69 (4,4)	1,39 (8,4)	0,73 (3,4)	0,61 (2,3)

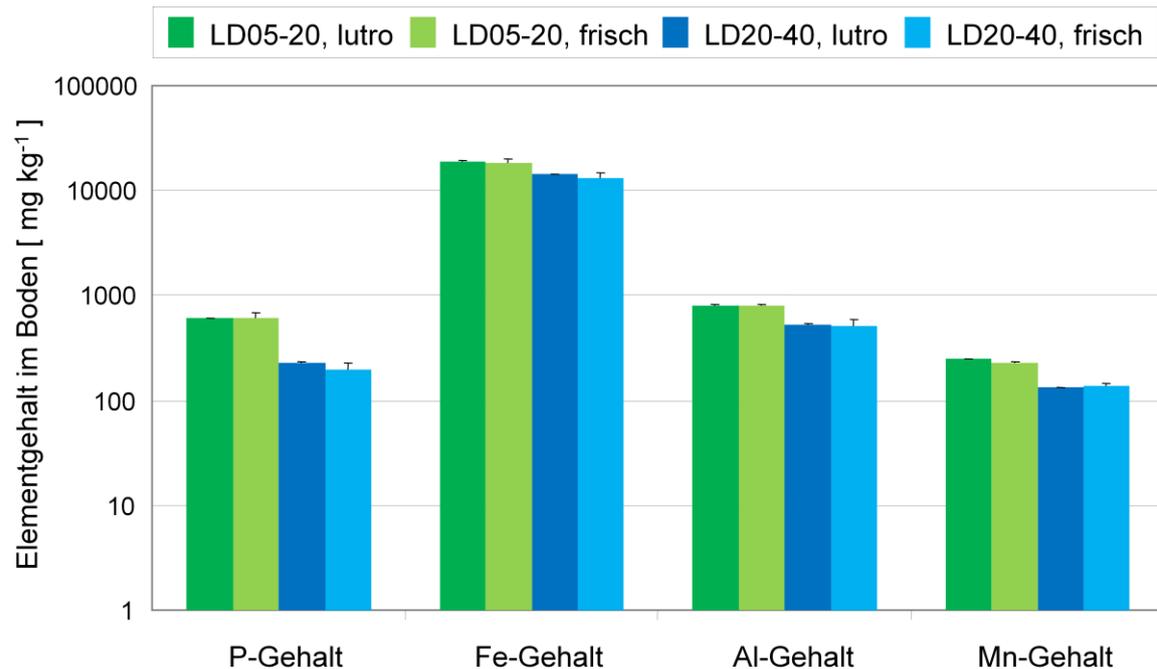
Analyse auf <sup>1)</sup> Massensbasis und <sup>2)</sup> Volumenbasis <sup>3)</sup> Standardabweichung in Klammern in %

Ein Vergleich der Ergebnisse (Tabelle 21) zeigt, dass eine Trocknung in den meisten Fällen (66 % der Proben) zu höheren Gehalten führt und auch eine Wiederbefeuchtung nicht die gleichen Ergebnisse liefert, wie die Analyse der Frischproben. Auch die unterschiedliche Untersuchung der Frischproben ergab voneinander abweichende Resultate. Die statistische Prüfung mit dem T-Test ergab,

dass nur zwei Probenpaare nicht signifikant verschieden waren: (1) die luftgetrocknet und luftgetrocknet und vorbefeuchtet sowie (2) frisch auf Massen- und Volumenbasis analysierten Proben. Bei annähernd gleichen Ergebnissen der beiden letztgenannten Probenkollektive in den Gehalten (in  $\text{mg kg}^{-1}$ , für die Bestimmung auf Volumenbasis nicht dargestellt), waren die Standardabweichungen in den drei Parallelen für die Analysen auf Volumenbasis wesentlich höher. Auf der Basis dieser Ergebnisse lässt sich feststellen, dass die Proben für die Bestimmung des  $P_{\text{dl}}$ -Gehaltes in jedem Falle frisch analysiert werden müssen und zur Verringerung des Bestimmungsfehlers die Analyse auf Massenbasis erfolgen sollte.

Die bisher diskutierten Ergebnisse zum Einfluss der Probenvorbehandlung auf die Extrahierbarkeit von P-Fraktionen, speziell labiler P-Formen, wirft unweigerlich die Frage nach den Auswirkungen auf die Resultate weitere Extraktionsverfahren auf, die im Rahmen dieser Untersuchungen genutzt wurden. Insbesondere die Oxalatextraktion, die sich in den bisherigen Ergebnissen für alle extrahierten und analysierten Elemente (P, Fe, Al und Mn) als guter Korrelationsparameter erwies (siehe Abschnitt 3.2.1.4). Aus diesem Grund wurde auch für dieses Verfahren eine Prüfung vorgenommen. Hierzu wurden die Proben vom Standort LD, die für die Inkubations- und Mikrokosmenversuche verwandt wurden, ausgewählt. Es handelt sich hierbei um Proben aus den Tiefenstufen 5-20 und 20-40 cm. Die Auswahl erfolgte unter der Überlegung, dass diese Tiefenstufen im Grundwasserschwankungsbereich liegen (siehe auch Kapitel 3.3.3) und eine Untersuchung getrockneter Proben eventuell zu Verfälschungen der Feldbedingungen führt. Die Vermutung basiert auch auf der Annahme, dass eine Trocknung zu einer zusätzlichen Kristallisation von Fe, Al, und Mn führt. Damit würden die Befunde erwartungsgemäß niedriger ausfallen, da mit Oxalat selektiv die amorphen und schwach kristallinen Oxide und Hydroxide extrahiert werden.

Für die Untersuchung wurden die Proben frisch und nach Lufttrocknung extrahiert. Die luftgetrockneten Proben wurden vor der Extraktion noch gemahlen ( $< 0,125 \text{ mm}$ ). Für beide Probensätze ist der gravimetrische Wassergehalt bestimmt und bei der Berechnung der extrahierten Gehalte berücksichtigt worden. Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 26 dargestellt. Die Skalierung der Gehalte wurde logarithmisch vorgenommen, da die einzelnen Elemente in ihren Anteilen sehr unterschiedlich sind.



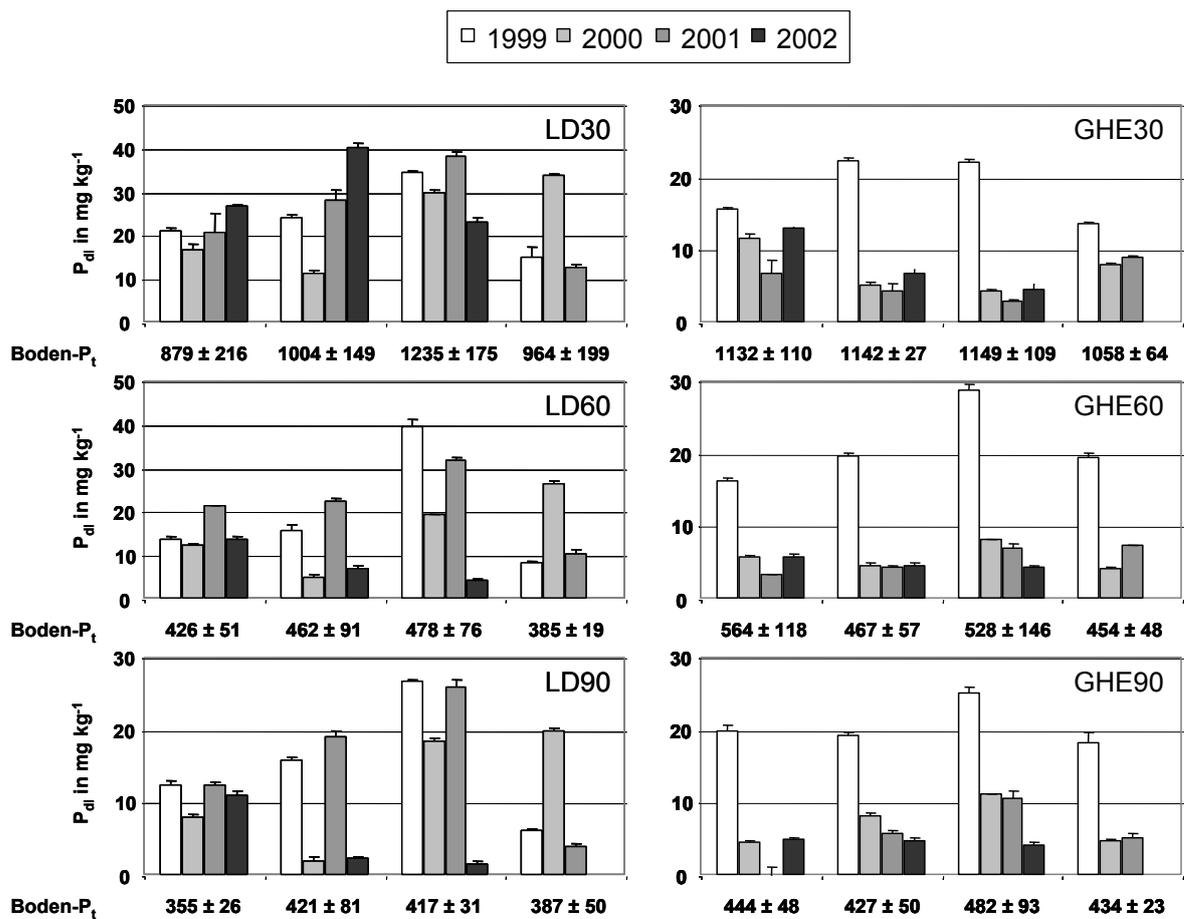
**Abbildung 26:** Einfluss der Probenvorbehandlung auf die Extrahierbarkeit von P, Al, Fe und Mn mit Ammoniumoxalat

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Gehalte für alle Elemente in den beiden Proben keine Unterschiede zwischen den frischen und getrockneten Proben aufweisen. Diese Aussage wird durch den T-Test bestätigt ( $P < 0,001$ ). Die Standardabweichungen der fünf parallelen Bestimmungen sind für beide Probenkollektive und für alle Elemente niedrig, wobei für die getrockneten Proben die geringeren Abweichungen ermittelt wurden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Proben noch homogener sind. Daraus ergibt sich die Empfehlung, für die Analysen der Oxalatrextraktion getrocknete und feingemahlene Proben zu verwenden.

### 3.2.2.2 Saisonale und mehrjährige Dynamik

Die Schwankungen der P-Gehalte im Boden innerhalb eines Jahres geben Auskunft über das Nährstoffdargebot über das Jahr hinweg und ermöglicht bei Zeitreihen eine durchschnittliche Abschätzung der jahreszeitlichen Veränderungen. Diese können durch den Boden-Pflanze-Kreislauf oder, bei Sorptionsprozessen, durch Ein- und Austräge erklärt werden. Die jahreszeitliche Periodizität wird hier für zwei der fünf Standorte aus dem Trebel- und Warnowtal, LD und GHE untersucht. Die beiden Standorte wurden ausgewählt, weil für diese auch Daten für die Grundwasserstände als Zeitreihen vorliegenden. Der Zusammenhang zwischen den P-Gehalten und den

Grundwasserständen wird im Abschnitt 3.3.3 diskutiert. Die Gehalte für den  $P_{dl}$  und Boden- $P_t$  wurden quartalsweise für die Jahre 1999 bis 2002 für die drei Profiltiefen geordnet und sind in Abbildung 27 dargestellt. Die  $P_{dl}$ -Gehalte (in  $mg\ kg^{-1}$ ) sind nach den Quartalen als Säulen gruppiert. Die dargestellten Standardabweichungen repräsentieren die aus den Analysenwerten (drei Parallelen) resultierenden Fehler. Die Boden- $P_t$ -Gehalte sind aus den Analysenmitteln der Quartale der einzelnen Jahre berechnet worden.



**Abbildung 27:** Saisonale Schwankungen der  $P_{dl}$ - und Boden- $P_t$ -Gehalte für die Standorte LD und GHE

In der Abbildung ist zunächst eine jährliche Variation innerhalb der gleichen Saison (= Quartal) und eine saisonale Variation innerhalb eines Jahres für die  $P_{dl}$ -Gehalte zu erkennen. Besonders auffällig sind die überdurchschnittlich hohen Gehalte aller Quartale und Horizonte am Standort GHE im Jahr 1999. In den übrigen Jahren sind die Quartalswerte jedoch relativ ähnlich. Vernachlässigt man die Werte aus dem Jahr 1999, kann man zunächst eine leichte Periodizität der Werte in den Profiltiefen 0-30 und 60-90 cm erkennen. Während im Oberboden die  $P_{dl}$ -Gehalte im zweiten und dritten Quartal niedriger als im ersten und vierten sind, ist es im Unterbodenhorizont

(60-90 cm) genau umgekehrt. Der dazwischen liegende Horizont weist nahezu gleichbleibende Gehalte auf. Die beiden Standorte unterscheiden sich deutlich in ihren  $P_{dl}$ -Gehalten. Am Standort LD sind sie mit 12,5 mg kg<sup>-1</sup> (LD90) bis 25,2 (LD30) mg kg<sup>-1</sup> im Durchschnitt wesentlich höher als bei GHE mit 9,6 mg kg<sup>-1</sup> (GHE90) bis 10,6 mg kg<sup>-1</sup> (GHE30).

**Tabelle 21:** Jährliche und quartalsbezogene Mittelwerte und Varianzen der  $P_{dl}$ -Gehalte für die einzelnen Horizonte der Standorte LD und GHE

	<b>LD30</b>	<b>LD60</b>	<b>LD90</b>	<b>GHE30</b>	<b>GHE60</b>	<b>GHE90</b>
Quartalsmittel						
1. Quartal	21,5a <sup>1)</sup>	15,3ab	11,0a	11,3a	7,9a	7,5a
2. Quartal	26,0ab	12,7a	9,9a	10,6a	8,3a	9,6a
3. Quartal	31,5b	23,7b	18,2a	9,9a	12,1a	12,9a
4. Quartal	20,5a	15,1ab	10,0a	10,3a	10,4a	9,4a
Jahresmittel						
1999	23,7a	19,4a	15,4a	18,5a	21,1a	20,7a
2000	22,9a	15,7ab	12,1a	7,4b	5,7b	7,3b
2001	25,1a	21,6a	15,4a	5,9b	5,7b	5,5b
2002	30,1a	8,3b	5,0b	10,5c	4,9b	4,8b

<sup>1)</sup> gleiche Buchstaben in den Spalten kennzeichnen Gruppen, deren Mittelwerte bei einem 5 %-Signifikanzniveau nicht signifikant voneinander verschieden sind

In Tabelle 21 sind die Mittelwerte der  $P_{dl}$ -Gehalte für die einzelnen Horizonte der Standorte, berechnet nach Quartalen und Jahren, dargestellt. Die Berechnung erfolgte auf der Basis der Analyseneinzelwerte. Zur Prüfung der jährlichen und quartalsbedingten Variabilität wurde eine einfaktorielle ANOVA (Student-Newman-Keuls-Test) genutzt. Als Ausschlusskriterium für eine Gleichheit der Mittelwerte wurde ein Signifikanzniveau von 5 % festgelegt. Die unterschiedlichen Gruppengrößen, bedingt durch die fehlenden Werte für das 4. Quartal 2002, wurden durch die Verwendung harmonischer Mittelwerte kompensiert. Die Analyse ergab, dass sich die Quartalsmittel der meisten Horizonte nicht signifikant unterscheiden. Für die Horizonte LD30 und LD60 hingegen sind signifikant höhere  $P_{dl}$ -Gehalte im 3. Quartal zu beobachten. Eine gleichbleibende Periodizität über die Jahre konnte demzufolge nur für die letztgenannten Horizonte nachgewiesen werden. Die Mittel der Jahre sind für den Horizont LD30 nicht signifikant verschieden. Für die tiefer gelegenen Horizonte am Standort LD sind im Jahr 2002 signifikant niedrigere Mittelwerte als in den vorangegangenen Jahren belegt. Am Standort GHE sind die  $P_{dl}$ -Gehalte des Jahres 1999 signifikant höher als in den Folgejahren.

Für einen Vergleich wurden zu den  $P_{dl}$ -Gehalten noch die Werte des Boden- $P_t$  hinzugezogen (Abbildung 27). In den beiden Oberböden sind die Schwankungen der

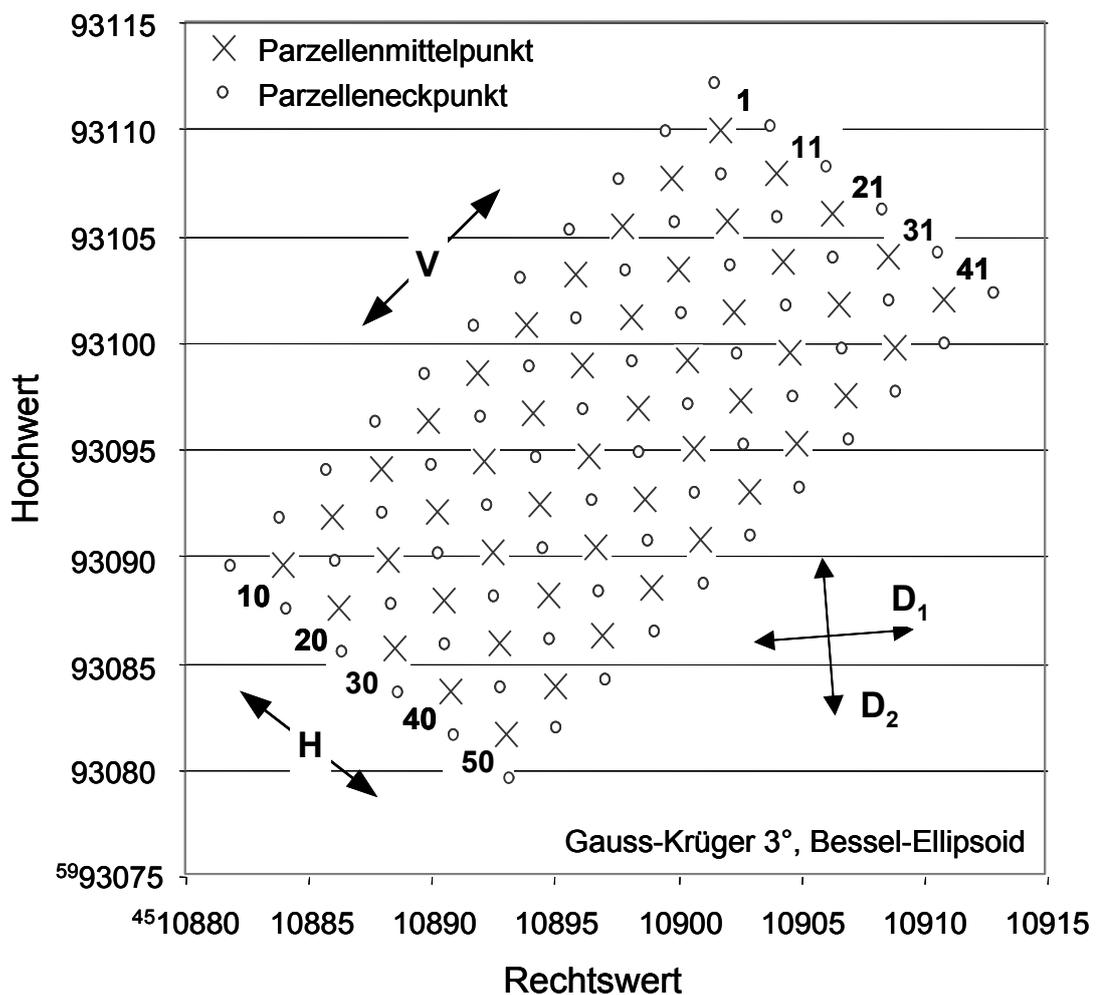
Quartalsmittel mit 879 bis 1235 mg kg<sup>-1</sup> für LD und 1058 bis 1149 mg kg<sup>-1</sup> für GHE sehr unterschiedlich. Zu den höheren saisonalen Schwankungen kommen aber bei LD auch noch die größeren Gehaltsspannen in den einzelnen Quartalen hinzu. Während die Standardabweichungen bei GHE zwischen 27 und 109 mg kg<sup>-1</sup> liegen, sind sie für LD zwischen 149 und 216 mg kg<sup>-1</sup>. In den Unterböden sind die Schwankungen sowohl saisonal als auch von Jahr zu Jahr gering.

Zur Erklärung der Fluktuationen der Werte kann nicht allein die Interaktion zwischen Pflanze und Boden herangezogen werden, da nur GHE im Oberboden eine erwartete Verringerung des P<sub>di</sub> in der Vegetationszeit aufweist. Demzufolge müssen noch andere entscheidende Einflussgrößen existieren, die den P<sub>di</sub>- und P<sub>t</sub>-Gehalt im Boden steuern beziehungsweise verändert erscheinen lassen. Eine Schlüsselstellung nehmen dabei vermutlich das Wasserregime und die räumliche Heterogenität ein, deren Einfluss in den nachfolgenden Abschnitten weiterführend diskutiert werden.

### 3.2.2.3 Räumliche Heterogenität

Wenn die zeitliche Variabilität untersucht werden soll ist eine Berücksichtigung der räumlichen Heterogenität meist unerlässlich, da sich beide Größen in ihren Effekten überschneiden beziehungsweise überlagern. Im folgenden Abschnitt wird daher der Einfluss der räumlichen Heterogenität auf die Schwankung chemischer Parameter für einen Standort betrachtet. Der analytische Aufwand, der zur Einschätzung der räumlichen Heterogenität betrieben werden muss, ist vergleichsweise hoch, da umfangreiche Probensätze notwendig sind. Für die Untersuchungen wurde aus diesem Grund nur ein Standort ausgewählt. Die Auswahl erfolgte nach der Überlegung, dass die zeitliche Variabilität an diesem Standort möglichst klein sein sollte. Es ist zudem unbedingt notwendig, Beprobungen zu mindestens zwei Zeitpunkten vorzunehmen, um überhaupt eine Überlagerung der räumlichen und zeitlichen Varianz beurteilen zu können. Aus diesem Grund und unter Berücksichtigung der nachfolgend beschriebenen Aspekte wurde der Standort GHE gewählt. In das Konzept dieser Untersuchung ging auch die Überlegung der zu betrachtenden räumlichen Dimensionen ein. Oft ist eine eindimensionale Betrachtung durch Untersuchungen von Transekten ausreichend. Diese Form der Studie ist allerdings nur für Gradientenanalysen geeignet. Da es in unserem Fall um den möglichen Einfluss des Beprobungsmusters auf die Zusammensetzung und Repräsentativität

einer Mischprobe geht, kommen nur zwei- oder dreidimensionale Betrachtungen in Frage. Letztere vergrößert natürlich den Aufwand erheblich und es ist zu prüfen, ob sich dieser rechtfertigen lässt. In unserem Fall wurde auf eine mehrschichtige, also dreidimensionale, Untersuchung verzichtet. Diese Entscheidung erfolgte wiederum auf der Basis der bis zu diesem Zeitpunkt (aus 6 Beprobungsterminen) beobachteten relativen (prozentualen) Schwankungen der chemischen Bodenparameter. Diese waren für den Oberboden am geringsten und sind es sogar bis zum Ende aller Untersuchungen geblieben (vergleiche hierzu auch Tabelle 9).



**Abbildung 28:** Beprobungsflächen für die Untersuchung der räumlichen Heterogenität am Standort GHE

Obwohl Umweltfaktoren, wie Klima, Hydrologie und Erosion, den Oberboden am stärksten überprägen, ist er trotzdem, im Vergleich zum Unterboden, von vorrangigem Interesse. Deshalb wurden die Proben aus den oberen 10 cm entnommen. Die Größe der Untersuchungsfläche orientierte sich an den lokalen Gegebenheiten. Es wurde eine homogene und unzerschnittene Fläche mit ähnlicher

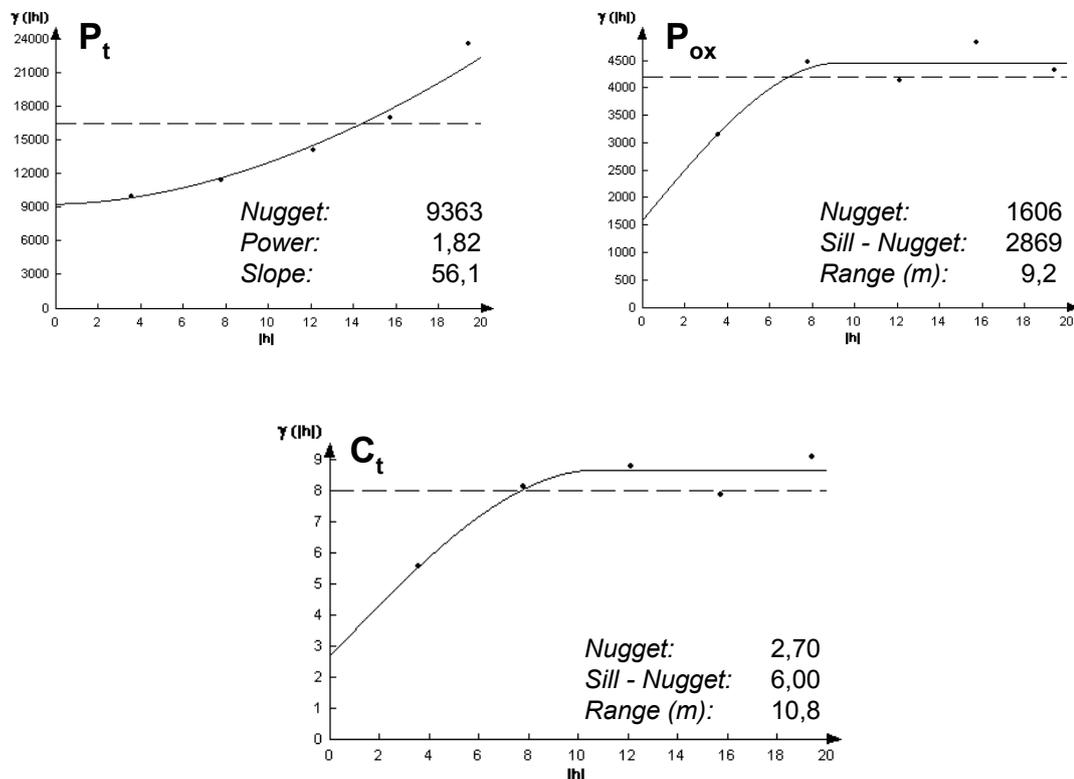
Zusammensetzung der Vegetation, gleicher Höhenlage (Höhendifferenz < 10 cm) und nahezu identischen Randbedingungen ausgewählt. So konnte eine Untersuchungsfläche mit den Seitenlängen von 30 × 15 m und der Unterteilung in 50 Beprobungsquadrate mit Flächen von jeweils 3 × 3 m ausgewiesen werden. Die Lage des Rasters ist in Abbildung 28 dargestellt. Die Parzellen sind fortlaufend (1 bis 50) und reihenweise (5 Reihen) durchnummeriert. Die Probenahmen erfolgten zu zwei Zeitpunkten - im August 2000 und Oktober 2001. Die Entnahme und -aufbereitung ist, wie im Kapitel 2 beschrieben, vorgenommen worden. Für jedes Beprobungsquadrat wurde, entsprechend den örtlichen Gegebenheiten, eine Mischprobe, bestehend aus 6 bis 11 Einstichen, zusammengestellt.

Das Analysenprogramm der beiden Probenkollektive umfasste neben bodenchemischen wurden auch bodenbiologische Kenngrößen. Hierzu gibt es auch entsprechende Arbeiten (SCHOMANN, 2002). Die im Rahmen dieser Studie betrachteten Parameter sind in der vorliegenden Form bislang noch nicht analysiert und ausgewertet worden. Für die Betrachtung der räumlichen Heterogenität wurden die Gehalte des Boden- $P_t$ ,  $P_{ox}$  und  $C_t$  gewählt. Der Boden- $P_t$  wurde aufgrund der Annahme, dass sich seine Gehalte im Zeitraum eines Jahres nicht wesentlich verändern, gewählt. Die Gehalte des  $P_{ox}$  und  $C_t$  wurden in die Analyse mit einbezogen, da sie eng mit dem Boden- $P_t$  gekoppelt sind. Für den Boden- $P_t$  und  $C_t$  wurden die Werte von 2000 und 2001, für  $P_{ox}$  nur für 2000 in die Statistik einbezogen. Zur generellen Übersicht sind für die chemischen Parameter die statistischen Eckdaten in Tabelle 22 dargestellt. Bei Vergleich der Mittelwerte ist deutlich zu erkennen, dass diese für das Jahr 2001 immer über denen von 2000 liegen, was auch bei den Medianen, Minima und Maxima zu beobachten ist. Die Standardabweichungen folgen diesem Trend allerdings nur für den Boden- $P_t$ . Die Gehalte des Boden- $P_t$  und  $P_{ox}$  sind nach dem Test von Shapiro-Wilk ideal normalverteilt, während die  $C_t$ -Gehalte eine leichte Rechtsschiefe im Histogramm (nicht dargestellt) aufweisen. Im Vergleich der Jahre 2000 und 2001 sind die jeweilige Gehalte von Boden- $P_t$  und  $C_t$  nach dem T-Test für gepaarte Stichproben untereinander signifikant verschieden ( $P < 0,001$ ). Andererseits waren für das Jahr 2000 die Gehalte des  $C_t$  und  $P_{ox}$  signifikant mit denen des Boden- $P_t$  korreliert ( $r = 0,420$  und  $0,618$ ,  $P < 0,01$ ).

**Tabelle 22:** Allgemeine Statistik zu den Boden- $P_t$ - und  $P_{ox}$ -Gehalten (in  $mg\ kg^{-1}$ ) und Anteilen an  $C_t$  in %

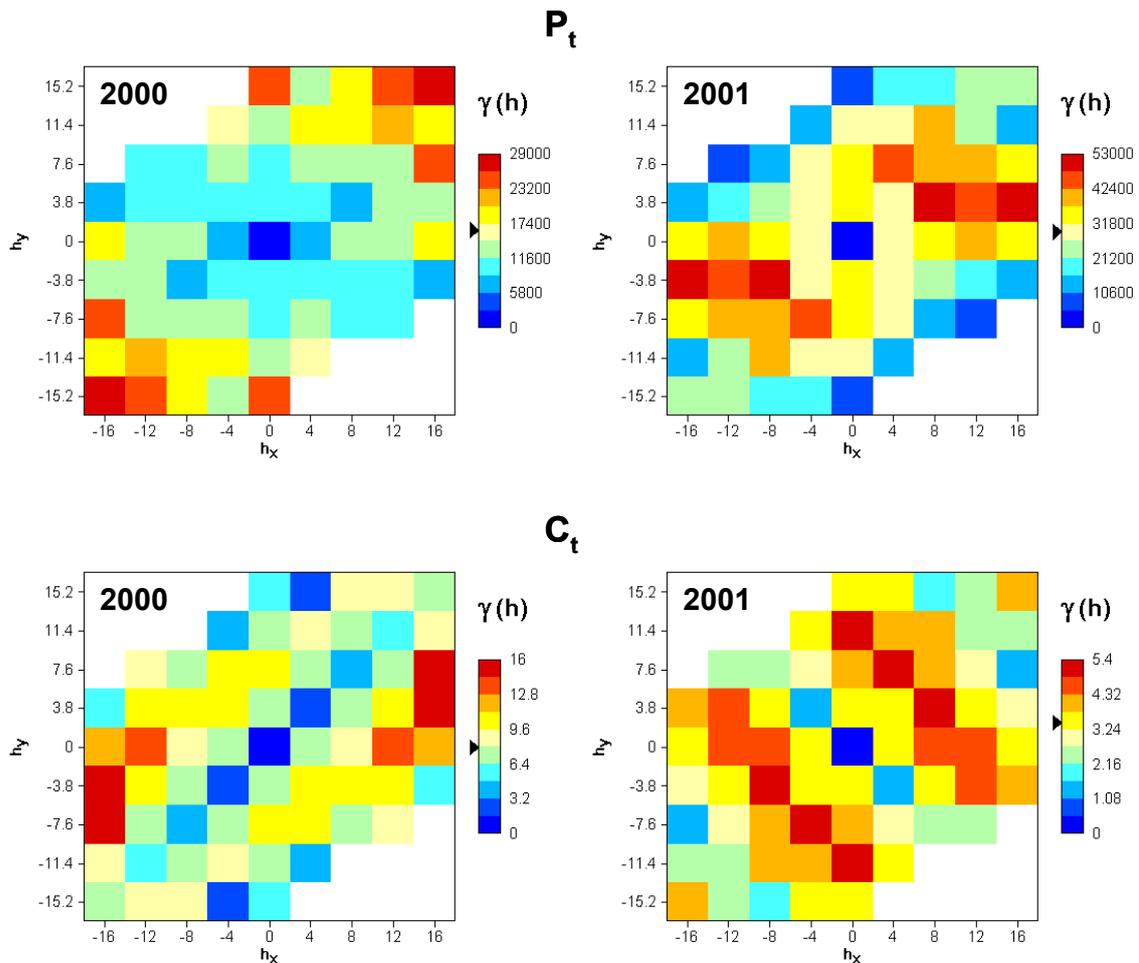
		Mittel	Median	SD	Min	Max
2000	$P_t$	1284	1282	128	892	1523
	$P_{ox}$	442	443	65	321	580
	$C_t$	32,1	32,5	2,8	24,5	36,2
2001	$P_t$	1860	1876	172	1113	2419
	$C_t$	35,8	36,2	1,9	28,5	38,8

Um die räumliche Abhängigkeit der Werte zu untersuchen, müssen geostatistische Methoden genutzt werden. Nur sie lassen Aussagen (1) zur Modellierbarkeit der räumlichen Abhängigkeit, (2) zur Vorhersage von nicht beobachteten Werten und (3) über die Häufigkeit der nötigen Werte für eine sichere Prognose zu (RASCH, 1998). Die Hauptverfahren der Geostatistik sind die Variographie und das Kriging. Für die Beschreibung der Verteilung der Messdaten werden in den vorliegenden Betrachtungen ausschließlich empirische Variogramme zur Darstellung der directionalen Verteilung genutzt, die hier mit VarioWin® (Version 2.21, PANNATIER, 1996) oder manuell nach AKIN & SIEMES (1988) und CRESSIE (1993) berechnet wurden.



**Abbildung 29:** Omnidirektionale Variogramme für Boden- $P_t$ ,  $P_{ox}$  und  $C_t$  der Probenahme des Jahres 2000

In Abbildung 28 sind zunächst die omnidirektionalen Variogramme für die Gehalte des Jahres 2000 dargestellt. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Distanz die Semivarianz für alle Gehalte steigt. Der Verlauf der Graphen für  $P_{ox}$  und  $C_t$  entspricht den allgemeinen Erwartungen und lässt sich durch ein sphärisches Varianzmodell beschreiben, welches einen Grenzwert anstrebt, während sich die Varianz für den Boden- $P_t$  mathematisch ausschließlich mit einer „Power-Funktion“ anpassen lässt.



**Abbildung 30:** Flächenvariogramme für die Verteilung der Gehalte von Boden- $P_t$  und  $C_t$  der Jahre 2000 und 2001

Aus den sphärisch angepassten Variogrammen können drei Parameter abgeleitet werden, (1) der Anteil der Varianz, der nicht durch das Modell beschrieben beziehungsweise nicht als räumliche Korrelation modelliert werden kann (Nugget), (2) der Wert, bei dem die räumliche Korrelation konstant ist (Sill) und (3) die Lag-Distanz, bei der dieser konstante Wert der räumlichen Korrelation erreicht wird (Range). Der Nugget-Wert, der für den Boden- $P_t$ , den  $C_t$  und  $P_{ox}$  als hoch einzuschätzen ist (siehe Abbildung 28), resultiert aus fehlenden Beobachtungen vor dem kleinsten untersuchten Lag und möglicherweise auch experimentellen Fehlern.

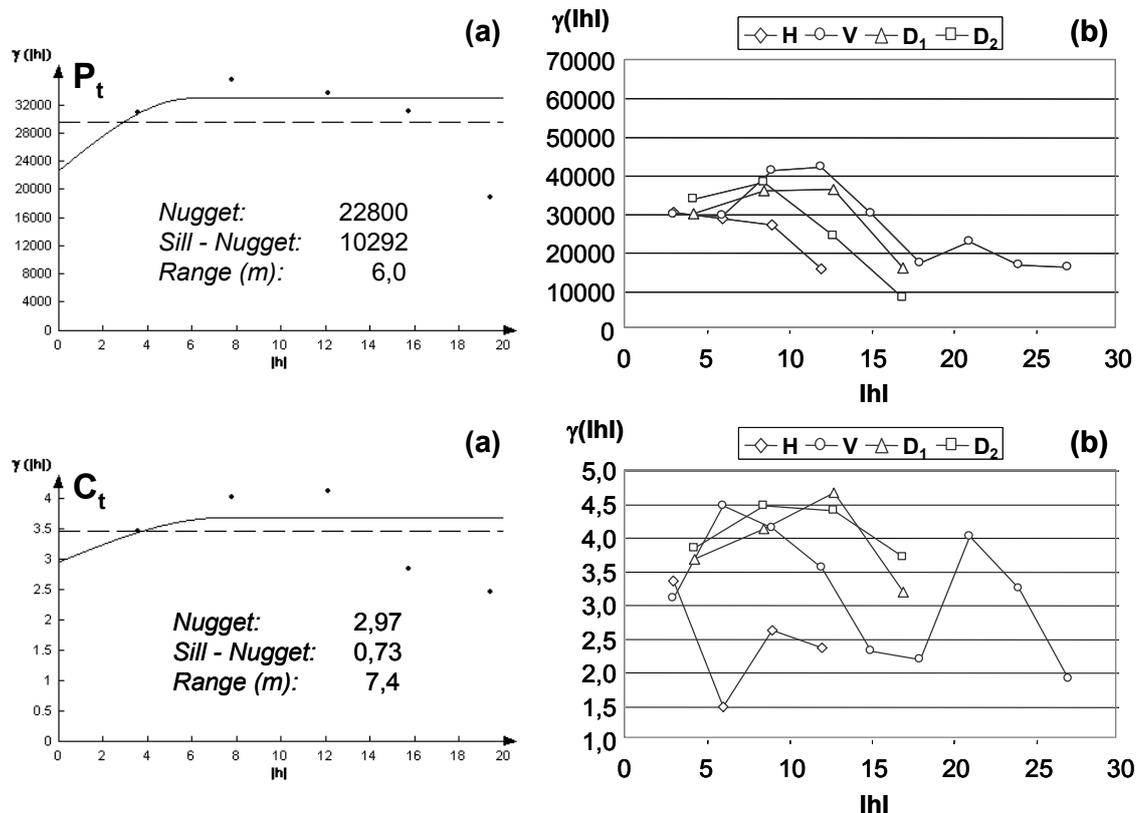
Um dies zu prüfen, müsste das Probenraster noch verfeinert werden. Aus den vorliegenden Ergebnisse kann gefolgert werden, dass die Heterogenität wesentlich kleinräumiger ist, als sie mit dem angelegten Beprobungsraster erfasst werden könnte. Für  $C_t$  und  $P_{ox}$  werden nach 10,8 m beziehungsweise 9,2 m konstante Werte für die Varianz (Sill) erreicht. Für den Boden- $P_t$  kann dieser Punkt auf den Distanzen im Beobachtungsraster nicht beschrieben werden. Für diesen Parameter lässt sich daher keine maximale Entfernung für die räumliche Korrelation ausweisen.

Zum Vergleich der Veränderung der räumlichen Heterogenität eines Parameters vom Jahr 2000 zu 2001 wurden Flächenvariogramme für die Gehalte des Boden- $P_t$  und  $C_t$  der beiden Jahre berechnet (Abbildung 30). Die Varianz ist in dieser Form der graphischen Visualisierung vom Mittelpunkt aus zu betrachten (Semi-Varianz = 0). Für das Jahr 2000 ist ein einheitliches Verteilungsmuster erkennbar. Die Semi-Varianz nimmt, betrachtet vom Mittelpunkt der Beprobungsfläche, mit zunehmender Distanz zu. Diese Beobachtung entspricht der allgemeinen Erwartung für die Verteilung der Gehalte. Für das Jahr 2001 ist diese Aussage nicht zutreffend, da die Semi-Varianz zunächst ansteigt, dann aber zu den Randbereichen des Beprobungsrasters hin, im Verhältnis zum Zentrum, wieder abnimmt.

Die Semi-Varianz der Werte im Jahr 2001 ist für den Boden- $P_t$  wesentlich höher und für  $C_t$  deutlich niedriger als in 2000 (vergleiche hierzu die Legendenskalierungen). Das Verteilungsmuster für die beiden chemischen Parameter ist in 2001 ähnlich. Vergleicht man dieses jedoch mit dem aus 2000, gibt es keine Übereinstimmung. Ausgehend von den Annahmen, dass (a) die Beprobungen auf den gleichen Flächen erfolgte, (b) die Probenahme in der gleichen Form erfolgte und (c) die Mischproben in der gleichen Art und Weise hergestellt wurden, gibt es fünf mögliche Erklärungen für diese Unterschiede. (1) Die kleinräumige Heterogenität in den einzelnen Parzellen ( $3 \times 3$  m) ist ähnlich hoch wie die großräumige. Diese Vermutung wird durch die Untersuchungen der bodenbiologischen Parameter auf diesem Standort (SCHOMANN, 2002) gestützt. (2) Zwischen den Beprobungen wurde die Fläche überflutet, sodass Nährstoffe aus externen Quellen in das Gebiet eingetragen wurden. Ähnliche Effekte wurden durch QUALLS & RICHARDSON (1995) in den Everglades nachgewiesen. Die Aussage ist auch hinsichtlich der in 2001 gegenüber 2000 gestiegenen Gehalte plausibel. (3) Während im Jahr 1999 eine Mahd der Fläche und ein Abtransport der geernteten Biomasse erfolgte, geschah dies im Jahr 2000 nicht. Dadurch konnte in den Jahren 2000 und 2001 zusätzlich P und C

akkumuliert werden. (4) Während die Beprobung 2000 im August, also in der Vegetationsperiode durchgeführt wurde, erfolgte sie 2001 im Oktober. Das bedeutet, das bereits abgestorbenes Pflanzenmaterial umgesetzt werden konnte und in den Boden gelangte. (5) Die Zusammensetzung der Vegetation hat sich, nach Einschätzung zu den Beprobungsterminen, in der Fläche insgesamt nicht geändert. Es erfolgte jedoch keine parzellenscharfe Aufnahme sodass sich die Struktur, Verteilung und Frequenz kleinräumig verändert hat. Das kann bei unterschiedlicher Vegetation zu abweichenden Nährstoffaufnahmearten und Rückführung in den Boden durch Mineralisation des abgestorbenen Pflanzenmaterials führen. Zur Erklärung der starken Unterschiede müssen prinzipiell alle 5 Hypothesen bestätigt werden. Generell lässt sich jedoch feststellen, dass die räumliche Heterogenität auf der vergleichsweise kleiner Fläche sehr hoch ist.

Das abweichende Verteilungsmuster der Varianzen wird auch durch die omnidirektionalen Variogramme widerspiegelt (Abbildung 31a). Zusätzlich wurden die eindirektionalen Variogramme dargestellt (Abbildung 31b).



**Abbildung 31:** (a) Omni- und (b) eindirektionale Variogramme für die Boden- $P_t$ - und  $C_t$ -Gehalte im Jahr 2001

Die Variogramme, die alle Richtungen (omnidirektional) berücksichtigen, können sowohl für den  $C_t$  als auch den Boden- $P_t$  über ein sphärisches Modell zur Beschrei-

bung der räumlichen Korrelation angepasst werden. Die qualitativen Anpassungen sind für  $C_t$  im Vergleich zu 2000 wesentlich schlechter. Während der Nugget-Wert sich nicht wesentlich von dem des Vorjahres unterscheidet (2,97 gegenüber 2,70) sind Sill (3,70) und Range (7,4 m) deutlich niedriger. Daraus kann zunächst gefolgert werden, dass die Varianz bei der Beprobung in 2001 bei wesentlich geringeren Distanzen einen konstanten Wert erreicht. Bei der Betrachtung der omnidirektionalen Variogramme fällt jedoch auf, dass bei höheren Lags die Varianz wieder abnimmt (dies war bereits aus den Flächenvariogrammen ersichtlich). Bei einer höheren Auflösung der Distanzen (Lags), speziell im unteren Bereich, könnte sich ein „Hole-Effect“-Modell eignen, welches Periodizitäten in der Varianz beschreiben kann. Dieser Effekt tritt besonders dann auf, wenn die Graphen der einzelnen Richtungsvarianzen verschieden sind. Dass diese richtungsabhängig sein können, zeigt das eindirektionale Variogramm für die  $C_t$ -Gehalte, während die Varianz der Boden- $P_t$ -Gehalte in allen Richtungen einem nahezu einheitlichen Trend folgt. Die Richtungen der Beobachtung sind in Abbildung 28, in der Rasterverteilung, abgetragen. Für die Diagonalen ( $D_1$  und  $D_2$ ) sind die Varianzen ähnlich. Für die Vertikale (V) ist eine Abnahme der Varianz von 6 bis 18 m zu beobachten, während sie bei 21 m noch einmal ein Maximum erreicht. Die horizontale Varianz (in Richtung H) weist ein Minimum bei 6 m auf und steigt dann wieder an. Aufgrund der Anzahl der Beobachtungen für die einzelnen Richtungen ( $D_1$ ,  $D_2$  = 6 bis 39; H = 10 bis 36 und V = 5 bis 45) ist die Vertikale bei getrennten eindimensionalen Analysen, besonders bei niedrigen Lags, stärker zu berücksichtigen. Es ist anzumerken, dass die Aussagekraft des Variogramms mit zunehmender Distanz abnimmt. Da in der Literatur Stichproben von mindestens 30 Messpunkten pro Lag gefordert werden (WELLMER, 1989), müssen die Varianzen ab 15 m daher mit Einschränkungen diskutiert werden. Aus den Ergebnissen können jedoch trotzdem optimale Beprobungsdistanzen und -umfänge abgeleitet werden. Die Distanz lässt sich am Punkt der halben Anstiegsgeraden bestimmen. Für eine chemische Gesamtanalyse ist ein Abstand der Beprobungspunkte von ca. 4 m zu empfehlen. Die Anzahl der Punkte basiert auf der Plausibilitätsprüfung der für die Untersuchung genutzten Beprobungshäufigkeiten. Diese lieferten reproduzierbare Ergebnisse. Eine Mischprobe sollte aus mindestens 6, günstiger Weise 10 Einzelproben bestehen. Den Beprobungsempfehlungen wurde im Rahmen dieser Arbeit durchweg entsprochen.

#### 3.2.2.4 Zusammenfassende Diskussion

Aus den Ergebnissen der Untersuchung zum Einfluss der Probenaufbereitung und ihrer Lagerung lassen sich generell anwendbare Protokolle für die diskutierten chemischen Analysen an Torfen ableiten. Für die Untersuchung von labilen P-Verbindungen sollte immer frisches Probenmaterial verwendet werden und eine Analyse möglichst kurz nach der Beprobung erfolgen. Wenn nötig, können die Proben im gefrorenen Zustand gelagert werden. Eine Analyse der P-Gehalte sollte immer auf Massensbasis erfolgen, da hierdurch die Bestimmungsfehler niedriger sind. Für die Oxalatextraktion ist eine Analyse sowohl an frischen als auch getrockneten Proben möglich, wobei für letztere eine Zerkleinerung des Materials ( $< 0,125$  mm) erfolgen muss. Die Analyse von getrockneten Torfen ergibt jedoch, wenn auch nur geringfügig, bessere Ergebnisse mit geringeren Standardabweichungen in den Parallelen.

Die räumliche Heterogenität und die zeitliche Variabilität sind in gleichsam bedeutend insbesondere für die P-Gehalte und lassen sich quantitativ nur schwer voneinander trennen. Bei einem Vergleich der Standardabweichungen ist die saisonale Schwankung, nach den vorliegenden Daten, für den Oberboden am Standort GHE mit  $92 \text{ mg kg}^{-1}$  kleiner als die räumliche Heterogenität ( $172 \text{ mg kg}^{-1}$ ) für den Boden- $P_t$ . Eine allgemeine Beprobungsstrategie kann dennoch empfohlen werden.

### 3.3 P-Bindungscharakteristik - Abschätzung der P-Mobilisierung

Bislang wurden die Analysenergebnisse zur allgemeinen chemischen und physikalischen Charakterisierung der Torfe sowie ihrer P-Bindungsformen auch im Zusammenhang mit anderen chemischen Bodenparametern diskutiert. In diesem Abschnitt werden nun die im Gelände erfassten P-Konzentrationen dargestellt und ihre Abhängigkeit von im Feld gemessenen Parametern für die Zeitreihe am Standort LD diskutiert. Nachdem eine Charakterisierung des P-Sorptionsvermögens der Torfe auf der Basis von Batchversuchen und den aus ihnen ermittelten Sorptionsparametern vorgenommen wurde, werden diese dann noch zur Einschätzung der im Feld gemessenen P-Konzentrationen genutzt. Anschließend erfolgt eine Prüfung der Ergebnisse der Feldmessungen durch Inkubations- und Mikrokosmenversuche. Diese werden auch zur Prognose von P-Austrägen bei einer vollständigen Wiedervernässung herangezogen. Der P-Entzug durch die Vegetation wird dabei ebenso berücksichtigt. Abschließend wird aus allen Ergebnissen eine Abschätzung der P-Mobilisierung vorgenommen.

#### 3.3.1 P-Konzentrationen in Bodenlösung, Grund- und Oberflächenwasser

Die P-Konzentrationen in den Wasserproben wurden in unterschiedlichem Umfang gemessen. Für alle Standorte sind Analysen des Oberflächenwassers aus nahegelegenen Gräben oder Torfstichen vorgenommen worden. Die Entnahme erfolgte zum Zeitpunkt der Bodenbeprobung, also vierteljährlich. Für LD, an dem durchschnittlich alle drei Wochen eine Beprobung erfolgte, ist die Probenzahl entsprechend höher. Tabelle 23 gibt einen Überblick der mittleren Konzentrationen an gelöstem reaktiven P (SRP), gesamtgelösten P (TSP) und Gesamt-P (TP).

Anhand der gemessenen SRP-Konzentrationen ist eine Differenzierung in zwei Gruppen möglich. Als Grenzkriterium wurde eine Konzentration von  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  gewählt. Die erste Gruppe, mit  $\text{SRP} < 0,1 \text{ mg l}^{-1}$ , umfasst alle Oberflächenwässer des Standortes LD. In die zweite Gruppe ( $\text{SRP} > 0,1 \text{ mg l}^{-1}$ ) lassen sich alle übrigen einordnen. Die erhöhten Werte für die Oberflächenwässer der zweiten Gruppe sind überwiegend auf bauliche und Pflegemaßnahmen zurückzuführen. So wurde im Poldergebiet Eichenthal (Standorte ETI und ETII) im Untersuchungszeitraum das Grabensystem durch teilweise Verfüllungen mit Torf stärker segmentiert, um das Wasserretentionsvermögen zu erhöhen. Zusätzlich wurden die Gräben regelmäßig durch Krautung beräumt und deren Randstreifen mittels Mahd freigehalten. Aufgrund

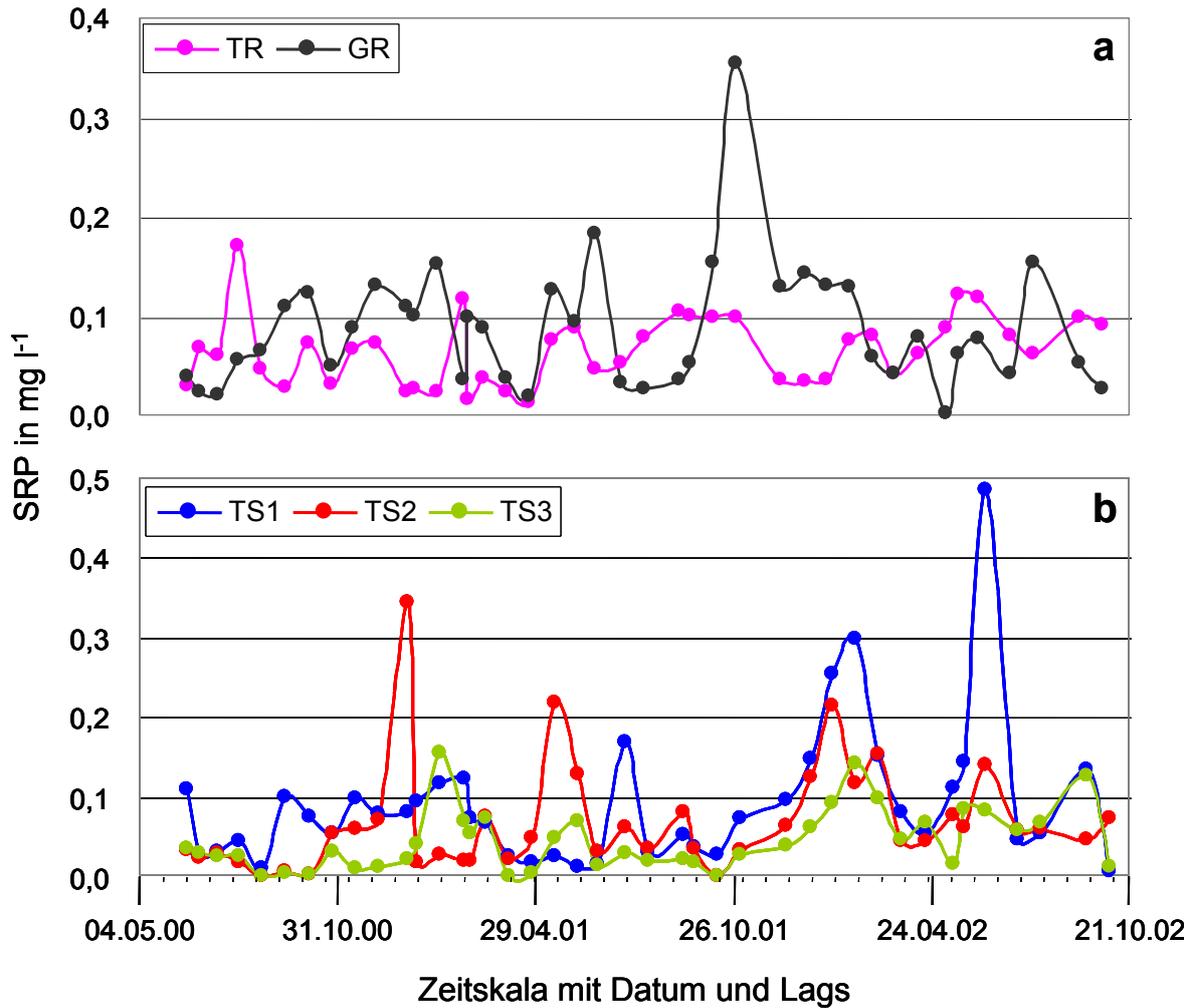
der Verfüllungen und den Krautungen wurde zum einen P aus dem eingebrachten Torf und zum anderen aus dem abgestorbenen und umgesetzten Pflanzenmaterial freigesetzt. Letzteres belegen die im Mittel hohen TP-Konzentrationen von 0,435 (ETIGR) und 0,378 mg l<sup>-1</sup> (ETIIGR) sowie die starke saisonale Schwankung, beschrieben durch die Standardabweichungen (0,413 und 0,197 mg l<sup>-1</sup>).

**Tabelle 23:** Mittelwerte und Standardabweichungen der P-Konzentrationen (SRP, TSP und TP in mg l<sup>-1</sup>) im Oberflächenwasser

Standort	Entnahme- punkt	SRP	TSP	TP
<b>LD</b>	TS1	0,090 ± 0,087	0,105 ± 0,092	0,180 ± 0,107
	TS2	0,067 ± 0,067	0,082 ± 0,110	0,137 ± 0,107
	TS3	0,044 ± 0,038	0,057 ± 0,034	0,123 ± 0,106
	GR	0,087 ± 0,062	0,190 ± 0,072	0,201 ± 0,142
	TR	0,067 ± 0,035	0,083 ± 0,041	0,114 ± 0,045
<b>ETI</b>	GR	0,186 ± 0,165	0,221 ± 0,198	0,435 ± 0,413
<b>ETII</b>	GR	0,241 ± 0,159	0,255 ± 0,147	0,378 ± 0,197
<b>GH</b>	GRI	0,197 ± 0,240	0,308 ± 0,252	0,497 ± 0,603
	GRII	0,481 ± 0,556	0,512 ± 0,561	1,423 ± 0,764
	TS	0,143 ± 0,256	0,160 ± 0,283	0,273 ± 0,539

Am Standort GH wurden ähnliche Pflegemaßnahmen durchgeführt und der Graben GRII durch Verfüllungen stark segmentiert. Als Material dazu diente neben Torf auch Pflanzenmaterial, das durch Verrottungsprozesse kontinuierlich P freisetzt. Die P-Konzentrationen sind dementsprechend hoch; sie erreichen beim TSP sogar im Mittel Werte von 0,512 mg l<sup>-1</sup>. Maximalwerte werden im Sommer erreicht, wenn die Umsetzungsprozesse am stärksten sind. Da der partikuläre P (PP = TP – TSP) mit 0,911 mg l<sup>-1</sup> enorm hoch ist, können höhere TSP-Konzentrationen auf längere Sicht prognostiziert werden. In GRI erreichten die Konzentrationen ebenfalls im Sommer ihr Maximum. Im wesentlichen sind sie auf eine Aufkonzentrierung zurückzuführen, denn der Graben fällt in dieser Zeit mitunter fast völlig trocken. Die hohen Mittelwerte der P-Konzentrationsschwankungen im Torfstich (TS) sind eine Folge saisonaler Überflutungen, bei denen es zu einem direkten oberflächlichen Austausch mit beiden Gräben (GRI und GRII) kommen kann.

Die Torfstiche (TS1, TS2 und TS3), der Graben (GR) und die Trebel (TR) im Untersuchungsgebiet LD weisen niedrigere P-Konzentrationen auf, aber auch hier schwanken die Werte in saisonaler Abhängigkeit und lassen sich aufgrund der höheren Beprobungsintensität sehr gut nachbilden (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** Zeitlicher Verlauf der SRP-Konzentrationen (in mg l<sup>-1</sup>) für (a) den Graben und die Trebel sowie (b) die Torfstiche am Standort LD

Da für den Standort LD Analysendaten für mehrere Beprobungsstellen erhoben wurden, können auch Nachbarschaftsbeziehungen untersucht werden. Bei einer ersten Betrachtung der Abbildung 32 zeigen die Zeitreihen für die SRP-Konzentrationen der Oberflächenwässer zum Teil sehr ähnliche Verteilungsmuster in den Amplituden. Es liegt also nahe, die Konnektivität zwischen den Wasserkörpern zu untersuchen.

Die Zeitreihen für die Torfstiche, den Graben und die Trebel wurden zuerst durch eine einfache Korrelationsanalyse auf direkte Beziehungen zueinander geprüft. Dabei ergaben sich signifikant positive Korrelationen zwischen TS1 und TS2 ( $P < 0,05$ ) sowie TS1 und TS3 ( $P < 0,01$ ). Diese lassen entweder auf eine enge Kopplung oder eine gemeinsame Eintragsquelle schließen. Zwischen TS1 und TS2 ist eine gute hydraulische Verbindung denkbar, zwischen TS1 und TS3 liegt jedoch ein

mächtigerer Torfkörper, sodass eine direkte Verbindung zwischen beiden nicht vorstellbar ist.

Im nächsten Schritt wurde durch Kreuzkorrelation untersucht, inwiefern eine Verschiebung der Zeitreihen gegeneinander vorliegt. Bei vorsichtiger Interpretation der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass (1) der Graben eine Barriere für den Austausch zwischen den Torfstichen und der Trebel darstellt und (2) überwiegend eine Senkenfunktion hat, (3) die Torfstiche untereinander hydraulisch gut verbunden sind, und (4) der Wasseraustausch, mit Ausnahme der Torfstiche untereinander, generell ausgesprochen langsam erfolgt. Unter Berücksichtigung der berechneten Lags (ein Lag = 1 Beprobungsintervall = drei Wochen) erfolgt der Austausch beziehungsweise Transport in einem Zeitfenster von sechs bis zwölf Wochen.

Am Standort LD wurden neben dem Oberflächenwasser auch Proben der Bodenlösung sowie des Grundwassers entnommen und analysiert.

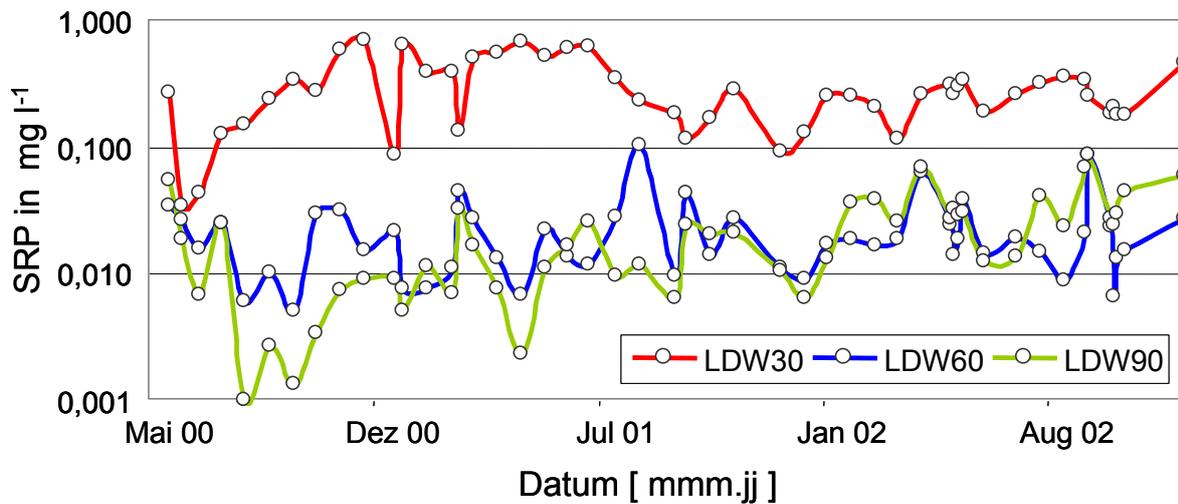
**Tabelle 24:** Gesamtstatistischer Überblick zu den SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung und im Grundwasser (in mg l<sup>-1</sup>) am Standort Langsdorf

	<b>LDW30</b>	<b>LDW60</b>	<b>LDW90</b>	<b>GW<sup>1)</sup></b>
<b>Mittel</b>	0,299	0,023	0,022	0,008
<b>Median</b>	0,174	0,015	0,013	0,007
<b>SD</b>	0,373	0,029	0,027	0,005
<b>Min</b>	0,003	0,000	0,000	0,000
<b>Max</b>	1,891	0,279	0,159	0,023

<sup>1)</sup> Beprobungen aus dem Pegelrohr

Zur Gesamteinschätzung der am Standort LD gemessenen SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung und im Grundwasser sind in Tabelle 24 die statistischen Eckdaten zusammengefasst. Bei Betrachtung der Mittelwerte und Mediane fällt zunächst auf, dass die SRP-Konzentrationen mit zunehmender Profiltiefe (also von links nach rechts) abnehmen. Das gleiche trifft für die Standardabweichung, als Maß für die zeitliche Variabilität, zu. Die Mittelwerte der SRP-Konzentrationen sind bis auf das Grundwasser bei allen anderen Beprobungstiefen deutlich höher als die Mediane. Nach statistischer Prüfung ist eine log-normale Verteilung für diese Konzentrationen festgestellt worden. Die Mittelwerte aus drei parallelen Bestimmungen der Konzentrationen der einzelnen Tiefenstufen sind zwischen LDW30 und den anderen (LDW60 und LDW90; P < 0,001) signifikant verschieden. Die Minima bewegen sich für alle Beprobungstiefen an der Nachweisgrenze (0,005 mg l<sup>-1</sup>). Die Maxima

ermöglichen eine noch schärfere Differenzierung des Profilgradienten für die SRP Konzentrationen als die Mittel und Mediane.

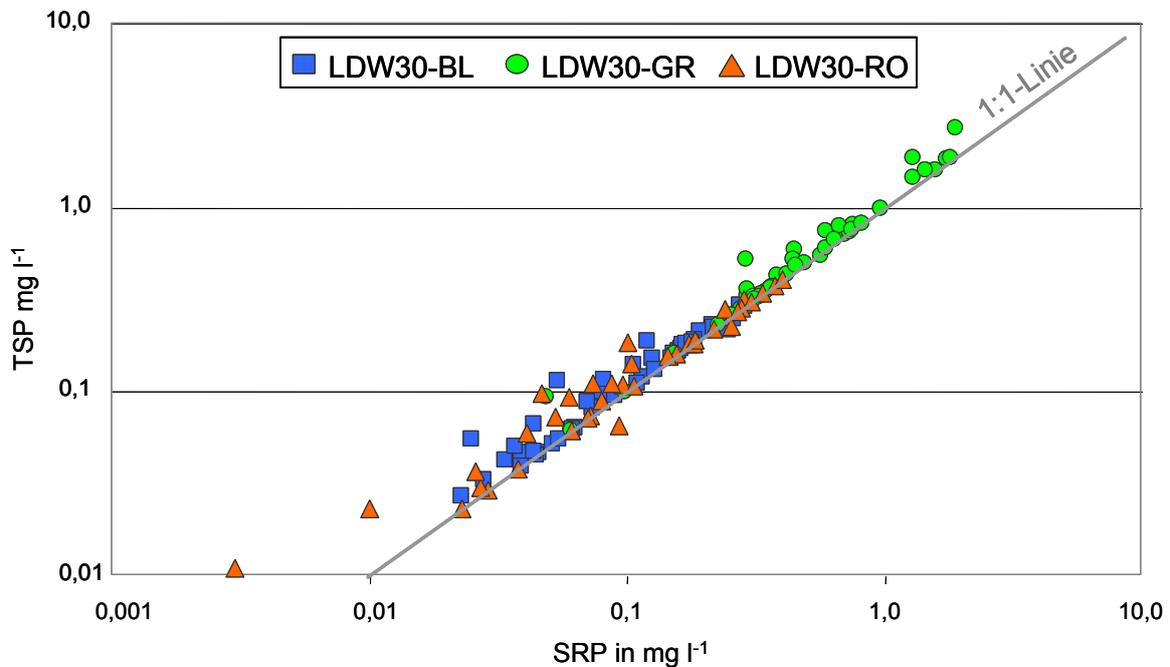


**Abbildung 33:** Zeitlicher Verlauf der SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung am Standort LD in 30, 60 und 90 cm Tiefe (Mittelwerte in  $\text{mg l}^{-1}$ )

Die Unterschiede in den SRP-Konzentrationen zwischen LDW30 und den beiden anderen Entnahmetiefen (LDW60 und LDW90), werden auch in Abbildung 33 deutlich. Die Fluktuationen der SRP-Konzentrationen sind saisonal- und ereignisbezogen. Es lässt sich demzufolge keine Diskussion anhand der P-Konzentrationen allein durchführen. Eine gesonderte Betrachtung der Einflüsse von hydrologischen und bodenchemischen Parametern wird für den Standort LD in Kapitel 3.3.3 erfolgen. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist auch eine Trendanalyse für die Prognose der P-Konzentrationen in der Bodenlösung nur eingeschränkt möglich. Sie muss für die Einzelwerte (Parallelen) separat vorgenommen werden. Eine einfache Trendanalyse über lineare Regression ist aufgrund der Konzentrationsverteilung und der unterschiedlichen Zeitschritte nicht zulässig. Eine Abschätzung erfolgt in der zusammenfassenden Diskussion.

Für die Oberflächenwässer konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationen des TSP zum Teil deutlich höher liegen als die des SRP (Tabelle 23). Ursache hierfür ist die Umsetzung von Pflanzenmaterial, die zu einer permanenten Nachlieferung in den gelösten  $\text{P}_o$ -Pool ( $\text{SOP} = \text{TSP} - \text{SRP}$ ) führt. Für die Bodenlösung ist dies nicht der Fall, denn TSP und SRP sind hier nicht signifikant verschieden ( $P < 0,001$ ), sodass der gesamte P in anorganischer, reaktiver Form vorliegt. Die Beziehung ist in Abbildung 34 bei Unterscheidung der Beprobungsparallelen dargestellt. Diese sind offensichtlich nicht immer identisch. Der T-Test für die SRP-Konzentrationen der

parallelen Beprobungen der einzelnen Tiefen ergab, dass in 30 cm eine Parallele (GR) signifikant verschieden von den anderen beiden (RO und BL;  $P < 0,001$ ) ist, ebenso wie sich in 90 cm die Parallele RO signifikant von GR und BL unterscheidet ( $P < 0,001$ ). Dies ist ein deutlicher Indikator für eine hohe räumliche Heterogenität in einzelnen Schichten.



**Abbildung 34:** Beziehung zwischen dem SRP und dem TSP (beide in  $\text{mg l}^{-1}$ ) in der Bodenlösung in 30 cm Tiefe am Standort LD

Aufgrund der zum Teil hohen SRP-Konzentrationen wurden die Zeitreihen für die Bodenlösungen ebenfalls durch Kreuzkorrelation auf Beziehungen zu den Oberflächenwässern untersucht um zu prüfen, ob aus dem Torfkörper P in die Torfstiche gelangt oder, für die tieferen Schichten mit niedrigeren SRP-Konzentrationen, P in den Torfkörper infiltriert. Dabei konnte für LDW30 kein signifikanter Zusammenhang mit den Konzentrationsverläufen der Oberflächenwässer nachgewiesen werden. Für LDW60 und LDW90 wurde jedoch festgestellt, dass es, bei einem Lag von 9 Wochen, mit TS1 eine direkte Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe gibt. Da die SRP-Konzentrationen zu diesen Zeitpunkten in TS1 größer sind, als in der Bodenlösung, kann davon ausgegangen werden, dass P in den Torfkörper transportiert wird oder dort hinein diffundiert. Ähnlich ist es für TS2, der, wie schon beschrieben, in direktem Austausch mit TS1 steht. Es gelangt demzufolge offensichtlich kein P aus dem Torfkörper sondern wird dort festgelegt. Dadurch werden die Aussagen von TIEMEYER (2003) für das Trebeltal, dass aufgrund

der niedrigen hydraulischen Gradienten die Transportraten entsprechend gering sind und eine P-Festlegung im Torf erfolgt, indirekt bestätigt.

Die bislang diskutierten P-Konzentrationen im Grundwasser, sind in Proben der Tiefe von 1,0 bis 1,5 m gemessen worden. Im Juli 2002 wurden zusätzlich noch sechs weitere Rohre in zwei Tiefenstufen eingebaut, jeweils drei mit einer Entnahmetiefe von 1 bis 2 m und 2 bis 3 m (Abbildung 10). Dadurch sollte geprüft werden, ob sich der Trend der Konzentrationsabnahme im Profil auch in tieferen Schichten fortsetzt. Die Wiederholungen dienten zudem zur Einschätzung und Berücksichtigung der räumlichen Heterogenität. Die Ergebnisse weisen deutlich darauf hin, dass die Konzentrationen im tieferen Torfkörper, entgegen den Vermutungen, wieder ansteigen. Im Grundwasser in 1 bis 2 m Tiefe lagen die SRP-Konzentrationen im Zeitraum von Juli bis Dezember ( $n = 8$ ) im Mittel bei  $0,472 \text{ mg l}^{-1}$  ( $SD = 0,031 \text{ mg l}^{-1}$ ) und in 2 bis 3 m bei  $0,112 \text{ mg l}^{-1}$  ( $SD = 0,011 \text{ mg l}^{-1}$ ). Dabei differierten die Konzentrationen des gleichen Beprobungstermins in den einzelnen Rohren um bis zu  $0,376 \text{ mg l}^{-1}$  (1 bis 2 m) beziehungsweise  $0,160 \text{ mg l}^{-1}$  (1 bis 2 m) und stützten damit die Aussagen der Ergebnisse der Saugsonden. Diese Ergebnisse können jedoch für eine statistische Betrachtung nicht berücksichtigt werden, da die Zeitreihe nur sehr kurz ist. Eine Nachlieferung von P aus den tieferen Torfschichten kann aufgrund des hohen Konzentrationsgradienten nicht ausgeschlossen werden.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden auch die P-Konzentrationen im Niederschlag erfasst, um den externen P-Eintrag auf diesem Weg zu quantifizieren. Hierzu wurden zu sechs Terminen Sammelproben von neun bis zwölf Wochen aus dem Auffangbehälter des Niederschlagsmessers entnommen und auf P analysiert. Dabei ergaben sich durchschnittliche P-Einträge von  $0,01$  bis  $0,03 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ . Verglichen mit der Literatur, die Werte von  $0,04$  bis  $0,69 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  ausweist (KOERSELMAN & VERHOEVEN, 1992; CRAFT & RICHARDSON, 1993; LIKENS & BORMANN, 1995), ist der Anteil sehr gering.

Eine wichtige Aussage, die aus den Messergebnissen abgeleitet werden kann, ist die Gewässergüte. Eine Einschätzung ist sowohl auf der Basis der TP-, als auch der SRP-Konzentrationen möglich. Letztere gelten jedoch als die verlässlicheren Werte, da die Schwankungen des TP wegen des miterfassten PP erfahrungsgemäß größer sind. Für die untersuchten Oberflächenwässer muss zunächst eine Differenzierung in Fließ- und stehende Gewässer vorgenommen werden, da für diese Kategorien unterschiedliche Gütekriterien bestehen. Die Trebel ist dabei das einzige

Fließgewässer. Aufgrund der Mittelwerte der Messreihe (SRP =  $0,067 \pm 0,035 \text{ mg l}^{-1}$ ; TP =  $0,114 \pm 0,045 \text{ mg l}^{-1}$ ) ist sie für diesen Zeitraum nach LAWA (1998) überwiegend in die Güteklasse II (mäßig belastet; Grenzwerte: SRP  $\leq 0,10 \text{ mg l}^{-1}$ , TP  $\leq 0,15 \text{ mg l}^{-1}$ ) einzustufen.

Für stehende Gewässer gelten andere, wesentlich niedrigere Grenzwerte (BAUR, 1998). Eine Einschätzung soll hier allerdings ausschließlich für die Torfstiche erfolgen, da die Gräben bezüglich ihrer linienförmigen Geometrie sowie ihres geringen Wasservolumens nicht als stehendes Gewässer im eigentlichen Sinne gelten. Die Kriterien der Oligotrophie (SRP:  $0,005 - 0,013 \text{ mg l}^{-1}$ ) erfüllt keiner der Torfstiche. Vielmehr bewegen sie sich an der Grenze zwischen Mesotrophie ( $0,014 - 0,049 \text{ mg l}^{-1}$ ) und Eutrophie ( $0,038 - 0,189 \text{ mg l}^{-1}$ ).

Neben der Einschätzung der Gewässergüte auf der Basis chemischer Parameter ist diese noch anhand von biologischen und physikalischen Kenngrößen als auch der Gewässerstrukturgüte möglich. Zudem hat eine Einschätzung der Gewässerqualität anhand eines einzigen chemischen Parameters nur orientierenden Charakter. Für eine korrekte Klassifikation wird ein auf chemischen und physikalischen Parametern basierender Index (BACH, 1980) empfohlen. In diesen geht das  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  mit einer Wichtung von 0,1 bei einer Parameterzahl von insgesamt acht ein und steht damit hinter dem Sauerstoffgehalt, dem biochemischen Sauerstoffbedarf (beide Wichtung 0,2) und dem Ammonium (0,15) auf gleicher Stufe wie etwa der pH-Wert und das Nitrat.

Bei einer generellen Einschätzung der Wasserqualität nach der EU-Trinkwasser-richtlinie (RAT DER EU, 1998) ist festzustellen, dass der Richtwert von  $0,56 \text{ mg l}^{-1}$  für  $\text{PO}_4^{3-}$  (entspricht  $0,18 \text{ mg l}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) an fast allen Beprobungsstellen (Ausnahme LDGW) im Mittel für den Untersuchungszeitraum überschritten, der Maximalwert von  $6,95 \text{ mg l}^{-1}$  ( $2,27 \text{ mg l}^{-1}$ ) aber nie erreicht wurde. Damit ist aus der Sicht der Trinkwasserqualität insgesamt eine positive Bewertung möglich.

### 3.3.2 Sorptionsuntersuchungen

#### 3.3.2.1 Statische P-Adsorption

Der Begriff der Sorption beschreibt die Bindung eines im Wasser gelösten Stoffes (Sorbit) an im Boden befindlichen Feststoffe (Sorbens) und lässt sich in zwei Hauptprozesse differenzieren (RYDEN *et al.*, 1977; BARROW, 1983; VAN RIEMSDIJK *et al.*, 1984; VAN DER ZEE *et al.*, 1988). Der erste Prozess ist die im allgemeinen sehr schnell erfolgende physikalische Bindung (Physisorption), die auf einem bestehenden Potentialgefälle zwischen fester und flüssiger Phase beruht und hinsichtlich der Kontaktstellen unspezifisch ist. Der zweite Prozess, die chemische Bindung (Chemisorption), läuft aufgrund energetischer Prozesse wesentlich langsamer ab. Die Chemisorption kann nur an bestimmten Kontaktstellen, die eine chemische Bindung ermöglichen, stattfinden. Die Bindung des gelösten Stoffes kann an Oberflächen oder im Inneren des Feststoffes erfolgen und wird demzufolge als Ad- beziehungsweise Absorption bezeichnet. Geht der Stoff wieder in die gelöste Phase über spricht man von einer Desorption. Die Vorgänge der Ad- und Absorption lassen sich in den meisten Fällen nicht scharf trennen.

Die Reaktion zwischen P und dem Boden wird oft mathematisch durch Adsorptionsisothermengleichungen beschrieben (GOLDBERG & SPOSITO, 1984a und b), wurden in vielfältiger Form genutzt (OLSEN & WATANABE, 1957; SYERS *et al.*, 1973a; HOLFORD *et al.*, 1974; FITTER & SUTTON, 1975; BARROW, 1978; BERKHEISER *et al.*, 1980; HARTER & SMITH, 1981; TRAVIS & ETNIER, 1981; MEAD, 1981) und sind Spezialfälle der Grundgleichung [3.3.1] in Tabelle 24, in der  $S(C_{eq})$  die Menge des sorbierten P je Bodenmasse ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung ( $\text{mg l}^{-1}$ ) und  $n$ ,  $b_i$ ,  $k_i$  sowie  $\beta_i$  empirische Parameter sind.

Die Adsorptionsfunktionen für P dienen der Beschreibung von Bindungsprozessen unter verschiedenen Gesichtspunkten, wie zum Beispiel ihrer Abhängigkeit von anderen Bodenparametern (OLSEN & WATANABE, 1957; BLANCHAR & HOSSNER, 1969, HOLFORD & MATTINGLY, 1976a) oder dem Düngbedarf für ein optimales Pflanzenwachstum (FOX & KAMPRATH, 1970; BARROW, 1975). In vielen Fällen soll anhand dieser Funktionen eine Untersuchung des Prozesses der Adsorption selbst und aus den gewonnenen Ergebnissen eine entsprechende Verbesserung durch Ableitung neuer Funktionen erfolgen (BARROW, 1978).

Sorptionsisothermen werden zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes zwischen gelöster und sorbierter Phase genutzt, wobei es für das P drei generell

geeignete Modelle gibt: (1) Langmuir, (2) Freundlich und (3) Tempkin. Ihre Eignung ergibt sich aus der relativ niedrigen Anzahl der Modellparameter. Dadurch wird auch bei einer moderaten Anzahl von Messpunkten eine Interkorrelation weitgehend ausgeschlossen. Die Modellgleichungen sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

**Tabelle 25:** Übersicht zu den genutzten Modellen (Gleichungen) zur Beschreibung der P-Adsorptionsisothermen

Gl.-Nr.	Gleichungsname und -formel	
<b>Allgemeine Langmuir-Freundlich-Gleichung:</b>		
[3.3.1]	$S(C_{eq}) = \sum_{i=1}^n \frac{b_i \times k_i^{\beta_i} \times C_{eq}^{\beta_i}}{1 + k_i^{\beta_i} \times C_{eq}^{\beta_i}}$	
<b>Langmuir:</b>		
[3.3.2] (a)	$S = S_{\max} \times \frac{k_L \times C_{eq}}{1 + k_L \times C_{eq}}$	<b>Langmuir, korrigiert:</b>
		[3.3.2] (b) $S = S_{\max} \times \frac{k_L \times C_{eq}}{1 + k_L \times C_{eq}} - S_0$
<b>two-site-Langmuir:</b>		
[3.3.2] (c)	$S = S_{\max 1} \times \frac{a_1 \times C_{eq}}{1 + a_1 \times C_{eq}} + S_{\max 2} \times \frac{a_2 \times C_{eq}}{1 + a_2 \times C_{eq}}$	
<b>Freundlich:</b>		
[3.3.3] (a)	$S = k_F \times C_{eq}^b$	<b>Freundlich, korrigiert:</b>
		[3.3.3] (b) $S = k_F \times C_{eq}^b - S_0$
<b>Tempkin:</b>		
[3.3.4]	$S = k_{T1} \times \ln(k_{T2} \times C_{eq})$	

Die Gleichung nach LANGMUIR (1918) basiert auf der Annahme, dass alle Sorptionsplätze gleichwertig sind und ihre Anzahl begrenzt ist (RICHTER, 1986; MOORE & HUMMEL, 1986; SCHULTHESS & SPARKS, 1991). Zudem werden Wechselwirkungen zwischen den sorbierten Atomen, Molekülen oder Ionen vernachlässigt. Auf der Basis dieser Annahmen (mit  $n = 1$  und  $\beta_1 = 1$ ) ergibt sich aus der Grundgleichung die Formel [3.3.2a], wobei  $b$  als  $S_{\max}$  ausgedrückt wird. Diese wurde erstmalig durch OLSEN & WATANABE (1957) genutzt. Sie wurde nicht zuletzt deshalb häufig angewandt, weil sie sich auch in eine lineare Form umwandeln lässt, die hier aber nicht diskutiert werden soll. Ein entscheidender Vorteil der Langmuir-Gleichung ist die Ableitbarkeit eines Sorptionsmaximums ( $S_{\max}$  in  $\text{mg P kg}^{-1}$  Boden), welches jedoch stark von dem untersuchten Konzentrationsbereich abhängt und bei Betrachtung höherer Konzentrationen ( $C_{eq}$  in  $\text{mg l}^{-1}$ ) auch zu höheren Maxima führt (GUNARY, 1970). Der Koeffizient  $k_L$  (in  $\text{l mg}^{-1}$ ) beschreibt die relative Ad-beziehungsweise Desorptionsrate und ist damit ein Ausdruck für die Affinität. Unter

dem Gesichtspunkt, dass mehr als ein Prozess (beziehungsweise eine Oberfläche) bei der P-Adsorption eine Rolle spielt, wurden bei weitergehenden Untersuchungen zwei beziehungsweise drei Oberflächen in der Gleichung berücksichtigt. SYERS *et al.* (1973a), HOLFORD *et al.* (1974) und HOLFORD & MATTINGLY (1976b) nutzten die zweiflächige (‘two-site’) Langmuir-Gleichung für Böden (Vereinfachung der Grundgleichung durch  $n = 2$  und  $\beta_1 = \beta_2 = 1$ ). Diese Gleichung enthält demzufolge jeweils zwei Affinitätskoeffizienten ( $k_{L1}$ ,  $k_{L2}$ ) und Sorptionsmaxima ( $S_{\max1}$ ,  $S_{\max2}$ ) zur Beschreibung der zwei Prozesse.

Die Freundlich-Gleichung ist das älteste Modell zur Beschreibung der P-Adsorption und wurde weit vor der Langmuir-Gleichung genutzt (RUSSELL & PRESCOTT, 1916). Sie enthält aufgrund der Annahmen für die Grundgleichung ( $n = 1$ ,  $0 < b_1 < 1$  und  $k_1^{\beta_1} c_1^{\beta_1} \ll 1$ ) zwei Koeffizienten ( $k_F$  und  $b$ ). Nach Aussagen in der Literatur, kann die Freundlich-Gleichung die Adsorption in einem begrenzten Konzentrationsbereich gut beschreiben (BARROW & SHAW, 1975). Die Gleichung wurde unter der Annahme abgeleitet, dass die Bindungsenergie bei zunehmender Adsorption logarithmisch abnimmt (SPARKS, 1986). Wie für die Langmuir-Gleichung, gibt es auch für diese eine linearisierte Form, erzielt durch Log-Transformation beider Diagrammachsen ( $S$  und  $C_{eq}$ ).

Die Tempkin-Gleichung basiert auf einem Modell, in dem die Bindungsenergie linear mit zunehmender Adsorption abnimmt (HAYWARD & TRAPNELL, 1964). Sie kann aus der Langmuir-Gleichung abgeleitet werden (BERKHEISER *et al.*, 1980). Die vereinfachte Gleichung [3.3.4] ergibt sich bei Vernachlässigung sehr hoher und sehr niedriger Sorptionswerte ( $S$ ).

Nach HINZ (2001) gehören die beschriebenen Gleichungen zu verschiedenen Klassen und lassen sich den rationalen Funktionen (einfache und die ‘two-site’-Langmuir-Gleichung), den sogenannten „Power-functions“ (Freundlich-Gleichung) und den transzendenten Funktionen (Tempkin-Gleichung) zuordnen. Hinsichtlich ihrer Anfangssteigung und Kurvenform werden jedoch alle vier Gleichungen nach GILES *et al.* (1974) als Langmuir-Grundtyp klassifiziert.

Alle drei genannten Grundmodelle beschreiben in ihrer ursprünglichen Form die Adsorption an sorbatfreie Oberflächen. Da unter realen Bedingungen im Boden (und hier speziell in den Oberböden) in den meisten Fällen schon P sorbiert ist, müssen entsprechende Korrekturen vorgesehen werden, um dies zu berücksichtigen. In der Literatur wird dann, unglücklicherweise, oft von einer „modifizierten“ Form

gesprochen (FITTER & SUTTON, 1975; SCHEINOST, 1995), richtig wäre es jedoch, diese Anpassung als „korrigierte“ Version zu bezeichnen, da es außer dieser einfachen Veränderung der Gleichungen, welche nicht die Kurvenform sondern nur die Lage auf der Abszissenachse verändert, auch „echte“ Modifikationen (GUNARY, 1970; KUO & LOTSE, 1974; BARROW & SHAW, 1975) gibt. In den Gleichungen (Tabelle 24) wird diese Korrektur in Form des initial sorbierten P ( $S_0$  in  $\text{mg P kg}^{-1}$  Boden) berücksichtigt.

Während die Gleichungen [3.3.2a,b], [3.3.3a,b] und [3.3.4] für alle Proben angepasst wurden, sind für die Gleichung [3.3.2c] nur die Proben des Standortes LD berücksichtigt, da für diese mit einer höheren Punkteauflösung gearbeitet wurde, die den Empfehlungen der Mindestpunktezahl für Isothermenberechnungen nach MEAD (1981) entspricht. Die Anpassung der Parameter erfolgte für die nichtlinearen Formen der Gleichungen durch Iteration mit dem Solver von Microsoft®-EXCEL auf der Basis der kleinsten Summe der Quadrate der vertikalen Abweichungen, also von  $S$  (in  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Sie wurde der von SCHULTHESS & DEY (1996) vorgeschlagenen Methode der kleinsten Summe der Quadrate der normalen Abweichungen aufgrund des vereinfachten Ansatzes vorgezogen. Auf eine Linearisierung der Isothermen durch Transformation wurde aufgrund der bekannten Fehlerquellen bei der Ableitung der Parameter (MEAD, 1981) bewusst verzichtet. Die Verwendung von weiteren modifizierten Gleichungen erschien aufgrund der Überparametrisierung und dadurch erschwerten Interpretation der einzelnen Größen (siehe auch BARROW, 1978) nicht sinnvoll.

Zunächst sind in Abbildung 35 die Ergebnisse der Batchversuche als ungefittete Sorptionsisothermen dargestellt, unterteilt in die Tiefenstufen. Danach ist eine klare Differenzierung möglich, denn die Oberböden weisen eine wesentlich höhere Sorptionskapazität und ein stärkeres Puffervermögen auf. Mit zunehmender Profiltiefe nehmen diese deutlich ab. Bei den Oberböden liegen beide für den stark degradierten Horizont des Standortes LD weit über den anderen Oberbodenhorizonten. Es ist ebenfalls auffällig, dass die Horizonte des Standortes GHH immer die unterste Kurve der jeweiligen Profiltiefe bilden. Die Isothermenpunkte repräsentieren Mittelwerte aus drei Bestimmungen. Die Standardabweichungen für jeden Isothermenpunkt wurde für die Proben jeder Profiltiefe zusammengefasst und beträgt vom Oberbodenhorizont abwärts 3 %, 7 % und 11 %.

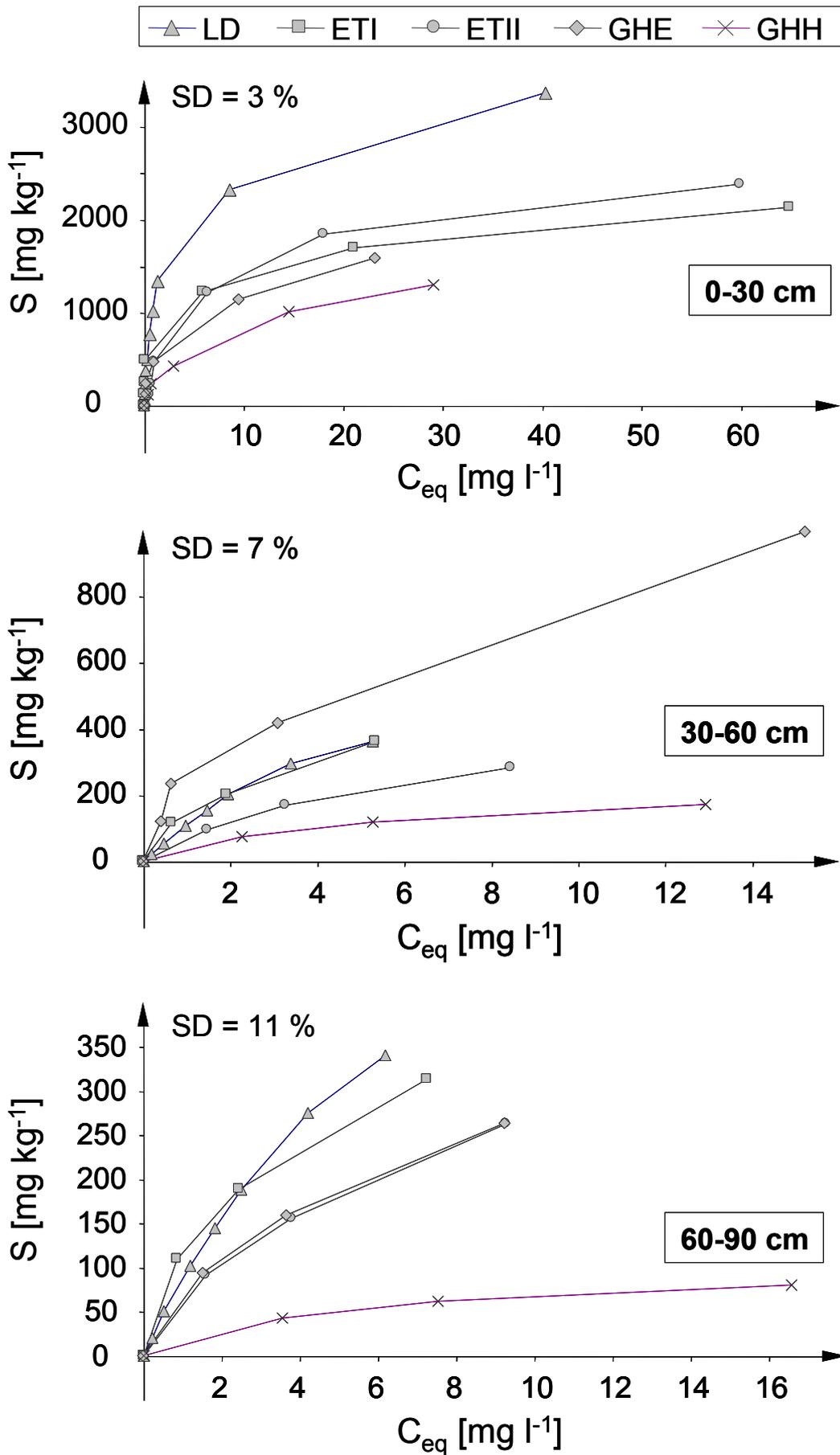


Abbildung 35: P-Sorptionsisothermen für die Standorte des Trebel- und Warnowtals in den einzelnen Tiefenstufen

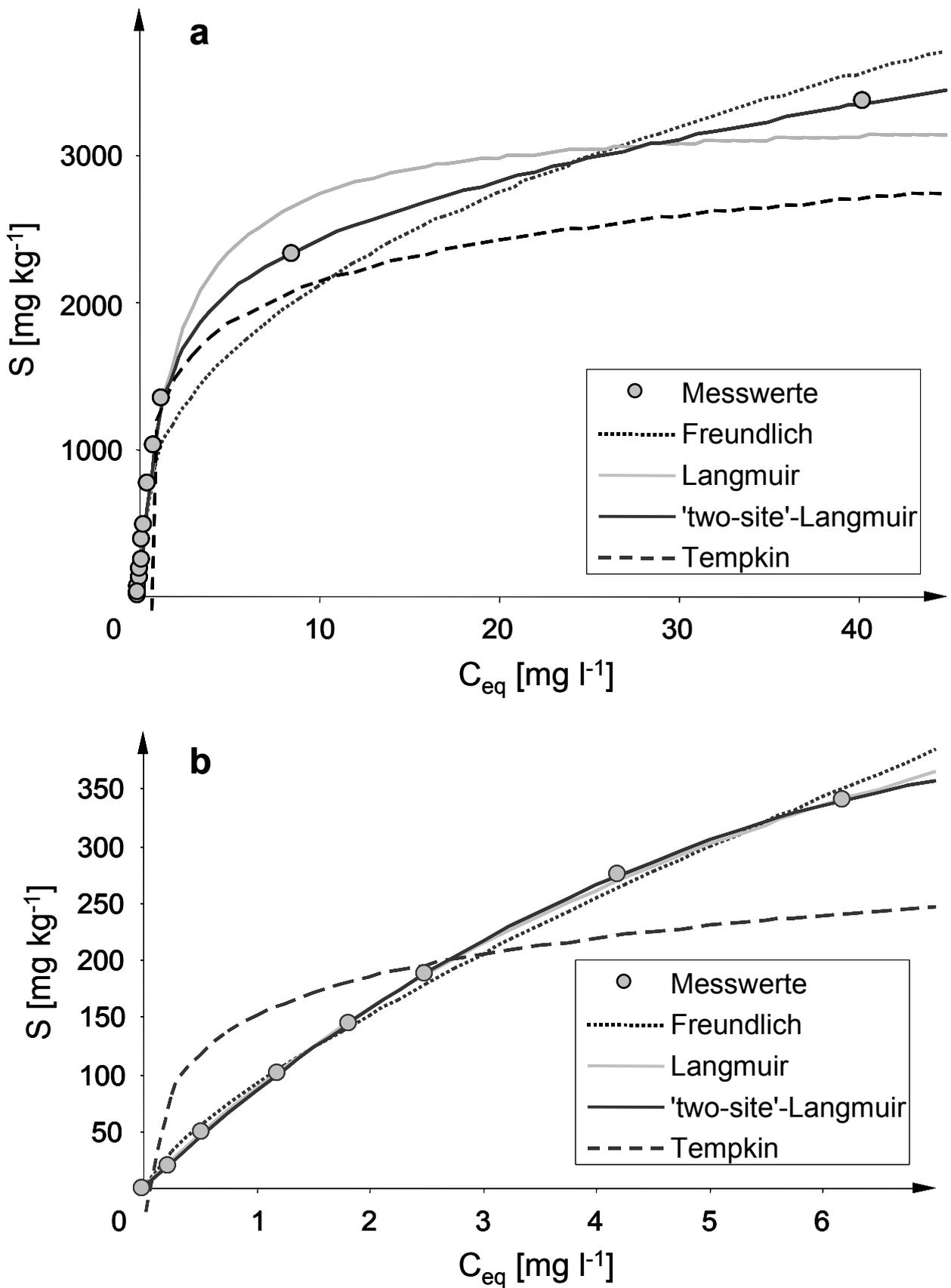
Die Anpassung nach der Methode der kleinsten Summe der Quadrate der vertikalen Abweichungen (Tabelle 26) hat für alle Isothermen die gleiche Qualität wie die nach der Methode der mittleren Quadrate (nicht dargestellt). Dies ist, wie auch bei BARROW (1978) beschrieben, auf eine Normalverteilung der Abweichungen zurückzuführen.

**Tabelle 26:** Anpassungsgüten ( $r^2$ ) der Freundlich-, Langmuir- und Tempkin-Isothermen

		Langmuir		Freundlich		Tempkin
		einfach	korrigiert	einfach	korrigiert	
<b>Oberboden</b>	<b>Mittel</b>	0,983	0,985	0,977	0,989	0,865
	<b>Median</b>	0,985	0,985	0,981	0,991	0,911
	<b>SD</b>	0,010	0,009	0,017	0,008	0,105
	<b>Min</b>	0,967	0,970	0,954	0,977	0,661
	<b>Max</b>	0,994	0,994	0,994	0,998	0,958
<b>Unterboden</b>	<b>Mittel</b>	0,997	0,997	0,994	0,995	0,825
	<b>Median</b>	0,998	0,998	0,996	0,998	0,819
	<b>SD</b>	0,005	0,005	0,009	0,008	0,068
	<b>Min</b>	0,982	0,983	0,968	0,972	0,693
	<b>Max</b>	1,000	1,000	1,000	1,000	0,931

Die Anpassungsgüte für die Isothermen, die nach der einfachen Langmuir-Gleichung berechnet wurden, liegt zwischen 0,967 und 0,994 in den Oberböden sowie 0,982 und 1,000 in den Unterböden. Durch die korrigierte Form ist für keine der beiden Gruppen eine entscheidende Verbesserung der Anpassung erzielt worden. Das gleiche gilt für die Freundlich-Gleichung, allerdings nur für die Unterböden. Die Anpassung für die Oberböden verbesserte sich von  $0,977 \pm 0,017$ , in der einfachen, zu  $0,989 \pm 0,008$ , in der korrigierten Form. Für die Tempkin-Gleichung ergaben sich mit  $0,865 \pm 0,105$  in den Ober- und  $0,825 \pm 0,068$  in den Unterböden die schlechtesten Anpassungen. Die Graphen der gefitteten Isothermen sind in Abbildung 36 beispielhaft für den Oberboden (0 bis 30 cm) und Unterboden (60 bis 90 cm) des Standortes LD dargestellt.

Für die Unterböden beschreiben die Kurven nach den Gleichungen von Freundlich und Langmuir einen nahezu identischen Verlauf, was die Aussagen von BARROW & SHAW (1975) für Mineralböden auch für Torfe bestätigt.



**Abbildung 36:** Vergleich der Anpassungsgüte der Sorptionsmodelle für den Ober- und Unterboden: (a) 0-30 und (b) 60-90 cm des Standortes LD

Eine Ableitung der Sorptionsparameter auf der Basis der linearisierten Form der Langmuir-Gleichung wurde ausschließlich für das Profil des Standortes Langsdorf vorgenommen, da nur für diesen entsprechend viele Punkte aufgenommen wurden. Wie bereits in der Literatur berichtet (HARTER, 1984; HARTER & BAKER, 1977; MEAD, 1981), liefert diese Form im Vergleich zu den anderen Langmuir-Gleichungen Überbefunde für das  $S_{max}$ . Im Oberboden beträgt dieser Wert 234,2 mg kg<sup>-1</sup>, was einem Fehler von 6,6 % entspricht. Für die Unterbodenhorizonte sind es bis zu 90,1 mg kg<sup>-1</sup> (10,5 %).

Die Anpassung über die 'two-site'-Langmuir-Gleichung wurde ebenfalls nur für Langsdorf berechnet. Sie erzielt, aufgrund der höheren Anzahl der Schätzparameter, erwartungsgemäß die beste Anpassung (Oberboden:  $r^2 = 0,999$ ; Unterboden:  $r^2 = 1,000$ ). Unter statistischer Berücksichtigung dieses Aspekts, durch Berechnung der Extrasummen der Quadrate nach dem Prinzip von MEAD & PIKE (1975), weisen die Gleichung von Freundlich und die einfache Langmuir-Gleichung bessere Anpassungen auf (nicht dargestellt).

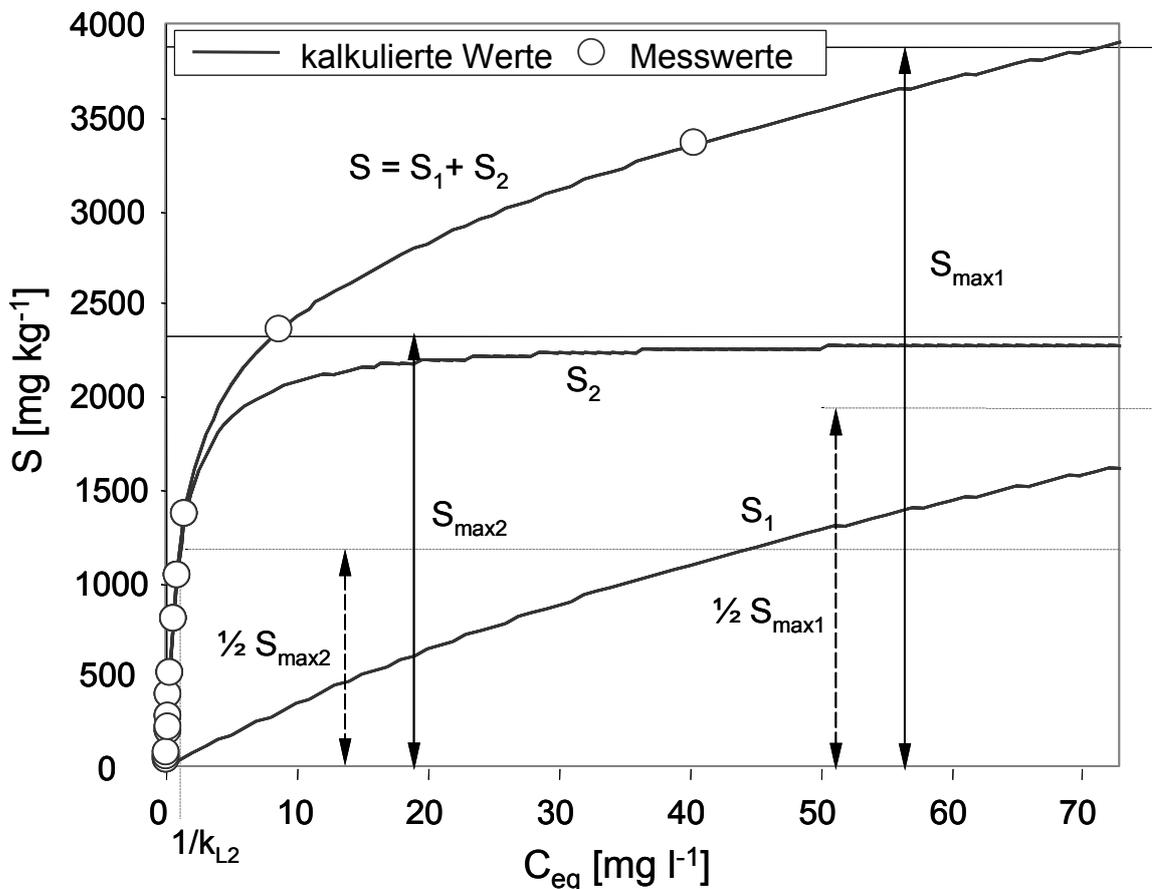


Abbildung 37: Anpassung der 'two-site'-Langmuir-Isotherme für den Oberboden des Standortes LD mit Teilprozessdifferenzierung

Zur Ableitung der Parameter und damit zur Unterscheidung der zwei Sorptionsprozesse gibt es zwei Ansätze (NYCHAS, 1983). Der erste basiert auf der graphischen Darstellung der Verteilungskoeffizienten über die sorbierte Menge an P und der Differenzierung der linearen Abschnitte über Regressionsgeraden durch das sogenannte Scatchard-Diagramm (SCATCHARD, 1949; SPOSITO, 1982). Die Kapazitäten ( $S_{\max 1}$ ,  $S_{\max 2}$ ) und Affinitäten ( $a_1$ ,  $a_2$ ) müssen dann über die STIELTJES-Transformation aus den Schnittpunkten und Steigungen der Geraden berechnet werden. Eine Prozesstrennung kann andererseits auf der Basis der nichtlinearen Darstellung erfolgen (FLÜHLER & JURY, 1983). Die Bestimmung der Parameter wird dabei iterativ vorgenommen. Zur Bestimmung der Parameter für die eigenen Daten wurde letzteres Verfahren angewandt.

Die beiden Teilprozesse lassen sich sehr gut aus der nichtlinearen Form der Isothermen ableiten (Abbildung 37). Für den dargestellten Oberboden am Standort Langsdorf (0 bis 30 cm) sind die Prozesse sehr gut aufgrund der bereits genannten Unterscheidungsmerkmale zu differenzieren. Die Affinitäten  $k_{L1}$  und  $k_{L2}$  der beiden Teilisothermen unterscheiden sich um den Faktor 89,2, wobei  $k_{L2}$  größer als  $k_{L1}$  ist. Das Sorptionsmaximum  $S_{\max 1}$  ist 1,7-mal höher als  $S_{\max 2}$ . Allerdings steigt für Teilprozess 1 die Sorption nur allmählich an und erreicht die Hälfte seines Sorptionsmaximums ( $1995 \text{ mg kg}^{-1}$ ) erst bei einer Gleichgewichtskonzentration von  $c_{\text{eq}} \approx 108 \text{ mg l}^{-1}$ . Der Schnittpunkt der Graphen von  $S_1$  und  $S_2$ , an dem beide Isothermen die gleichen Anteile an der Gesamt-P-Sorption aufweisen, liegt bei  $C_{\text{eq}} \approx 148 \text{ mg l}^{-1}$ .

Die Koeffizienten der Modellparameter für Profilproben der einzelnen Standorte sind in Tabelle 27 zusammengestellt. Für das initial sorbierte P ( $S_0$ ) wurden bei der iterativen Ermittlung durch die korrigierte Langmuir-Gleichung zum Teil negative Werte bestimmt. In diesen nicht plausiblen Fällen wurden die Parameter der einfachen Langmuir-Gleichung genutzt. Es wird deutlich, dass die Sorptionsmaxima ( $S_{\max}$ ) aus der Langmuir-Gleichung und die Parameter für die Bindungsintensität aus den Gleichungen von Freundlich ( $k_F$ ) und Tempkin ( $k_{T1}$ ) für die Oberböden wesentlich höhere Werte ergeben. Während  $S_{\max}$  in den Oberböden (0 bis 30 cm) zwischen  $1603$  und  $3289 \text{ mg kg}^{-1}$  beträgt, liegt es im Unterboden zwischen  $106$  und  $770 \text{ mg kg}^{-1}$  und ist damit im oberen Profilabschnitt 2- bis 30-mal höher als in den Unterbodenhorizonten. Ähnliches ist für  $k_F$  (bis zu 50-mal höher) und  $k_{T1}$  (bis zu 40-mal höher) zu beobachten. Der Affinitätsterm  $k_L$  weist hingegen, ebenso wie  $b$  und  $k_{T2}$ , keinen einheitlichen Trend in Profil auf. Die Bestimmung des initial sorbierten P

( $S_0$ ) führte bei der Langmuir-Gleichung, abgesehen von den negativen Werten, stets zu Schätzungen nahe Null. Bei der Freundlich-Gleichung ergab sich hingegen eine deutliche Differenzierung zwischen den Oberböden, mit 31,8 bis 808,8 mg kg<sup>-1</sup>, und den Unterböden, mit 2,7 bis 37,5 mg kg<sup>-1</sup>.

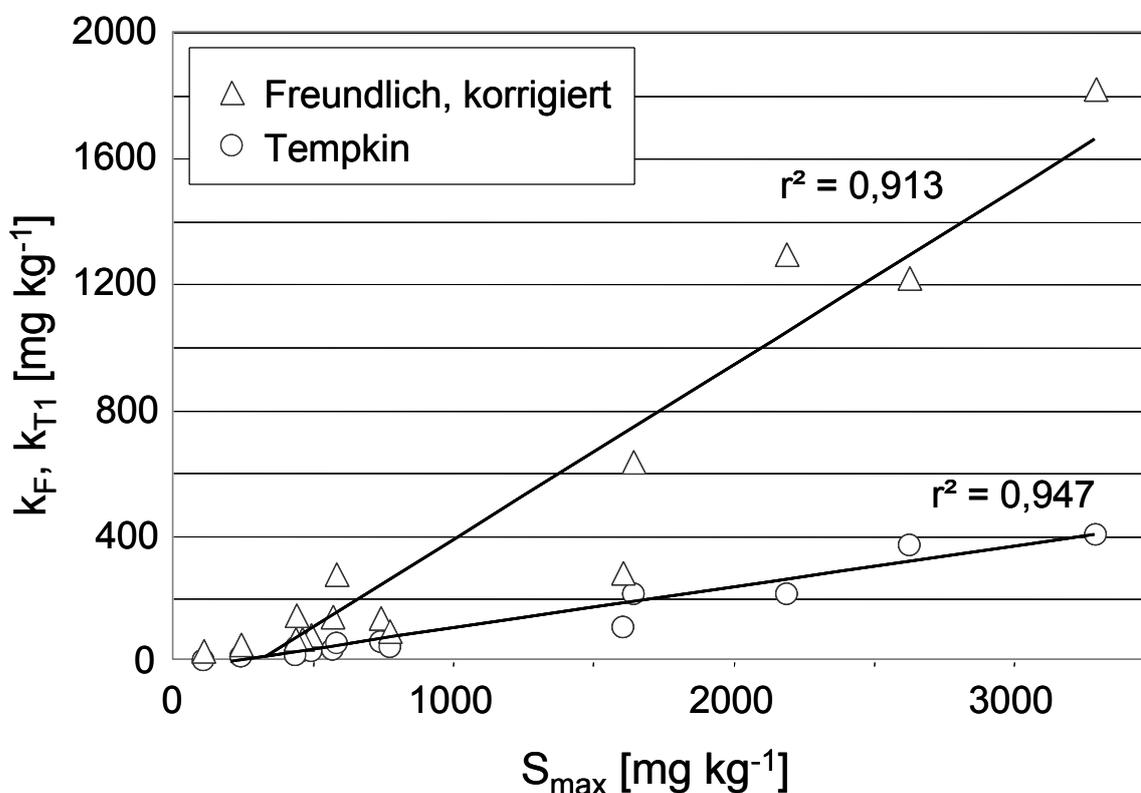
**Tabelle 27:** Ermittelte Koeffizienten der Modellparameter für die Langmuir-, Freundlich- und Tempkin-Isotherme<sup>1)</sup>

Standort	Profiltiefe	Langmuir			Freundlich			Tempkin	
		$S_{max}$	$k_L$	$S_0$	$k_F$	$b$	$S_0$	$k_{T1}$	$k_{T2}$
		mg kg <sup>-1</sup>	l kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	l kg <sup>-1</sup>	-	mg kg <sup>-1</sup>	l kg <sup>-1</sup>	-
LD	0-30	3289	0,491	0,0 <sup>2)</sup>	1822	0,230	808,8	409,0	22,8
	30-60	737	0,195	7,0	144	0,613	25,8	65,3	13,0
	60-90	770	0,131	2,5	103	0,687	12,2	49,1	21,1
ET I	0-30	2187	0,220	0,0 <sup>2)</sup>	1296	0,170	506,5	219,9	99,3
	30-60	567	0,298	0,0 <sup>2)</sup>	148	0,540	6,0	40,5	174,6
	60-90	436	0,339	0,3	151	0,417	32,0	49,9	27,6
ET II	0-30	2625	0,140	0,0 <sup>2)</sup>	1224	0,238	763,2	373,6	5,4
	30-60	491	0,163	1,4	88	0,565	9,8	38,9	37,2
	60-90	456	0,144	0,0 <sup>2)</sup>	77	0,564	8,8	36,5	32,0
GHH	0-30	1603	0,130	0,0 <sup>2)</sup>	287	0,462	31,8	115,0	101,4
	30-60	240	0,192	0,4	61	0,427	9,5	21,4	60,8
	60-90	106	0,189	0,6	37	0,322	10,3	10,5	49,9
GHE	0-30	1641	0,388	0,0 <sup>2)</sup>	637	0,322	165,6	216,9	23,8
	30-60	581	0,912	8,8	283	0,427	37,5	62,2	80,9
	60-90	432	0,167	0,0 <sup>2)</sup>	77	0,557	2,7	25,5	278,0

<sup>1)</sup> korrigierte Formen der Freundlich- und Langmuir-Gleichungen; <sup>2)</sup> Iteration ohne Nebenbedingung  $S_0 \geq 0$  führte zu negativen Werten

Ein Vergleich der Koeffizienten  $S_{max}$ ,  $k_F$  und  $k_{T1}$  zeigt, dass diese in einer engen Beziehung zueinander stehen (Abbildung 38). Für eine statistische Analyse mussten die Daten, aufgrund ihrer Verteilung, logarithmisch transformiert werden. Auf der Basis des Tests nach Shapiro-Wilk wurden dann Normalverteilungen für alle drei Parameter bestätigt. Die Korrelationen untereinander sind für alle hoch signifikant (Tabelle 28). Damit sind sowohl  $k_F$  als auch  $k_{T1}$  als Parameter für ein relatives Maß der maximalen P-Sorptionskapazität einzuschätzen. Diese Zusammenhänge wurden auch von SANYAL *et al.* (1990) und SCHEINOST (1995) gefunden. SCHEINOST (1995) begründete den Zusammenhang von  $S_{max}$  und  $k_{T1}$  damit, dass dieser Parameter neben der Temperatur und dem Sorptionsmaximum auch von der Bindungsenergie (Q) abhängt und bezieht sich dabei auf SPARKS (1986). Im Umkehrschluss folgerte

er, dass  $Q$  für alle betrachteten Böden gleich sein muss. Er stützt seine Aussage durch die in der Praxis angewandte Annahme eines konstanten Exponenten ( $b = 0,4$ ) in der Freundlich-Gleichung (BARROW, 1978), da dieser Wert bei konstanter Temperatur ebenfalls nur noch von  $Q$  abhängt.



**Abbildung 38:** Beziehungen zwischen dem Sorptionsmaximum ( $S_{max}$ ) und den Parametern  $k_{T1}$  und  $k_F$

**Tabelle 28:** Gleichungen und Korrelationskoeffizienten der linearen Beziehung zwischen den log-normalen Modellparametern  $k_L$ ,  $k_F$  und  $k_{T1}$

	Gleichung	Anpassung
[3.3.5]	$S_{max} = 0,718 \times k_F + 2,767$	$r^2 = 0,86^{**}$
[3.3.6]	$S_{max} = 0,854 \times k_{T1} + 3,005$	$r^2 = 0,95^{**}$
[3.3.7]	$k_F = 1,103 \times k_{T1} + 0,692$	$r^2 = 0,95^{**}$

\*\* Die Korrelation ist auf dem Niveau von  $P < 0,01$  (2-seitig) signifikant

Neben den Modellparametern lassen sich aus den Isothermengleichungen weitere Kenngrößen ableiten, die zur Charakterisierung der Sorptionseigenschaften der Böden genutzt werden können und in der Literatur weitestgehend übereinstimmend bezeichnet werden: (1) die Gleichgewichtslösungskonzentration, bei der sich die Ad- und Desorptionsprozesse gegeneinander aufheben (WOLF *et al.*, 1985;  $EPC_0 =$

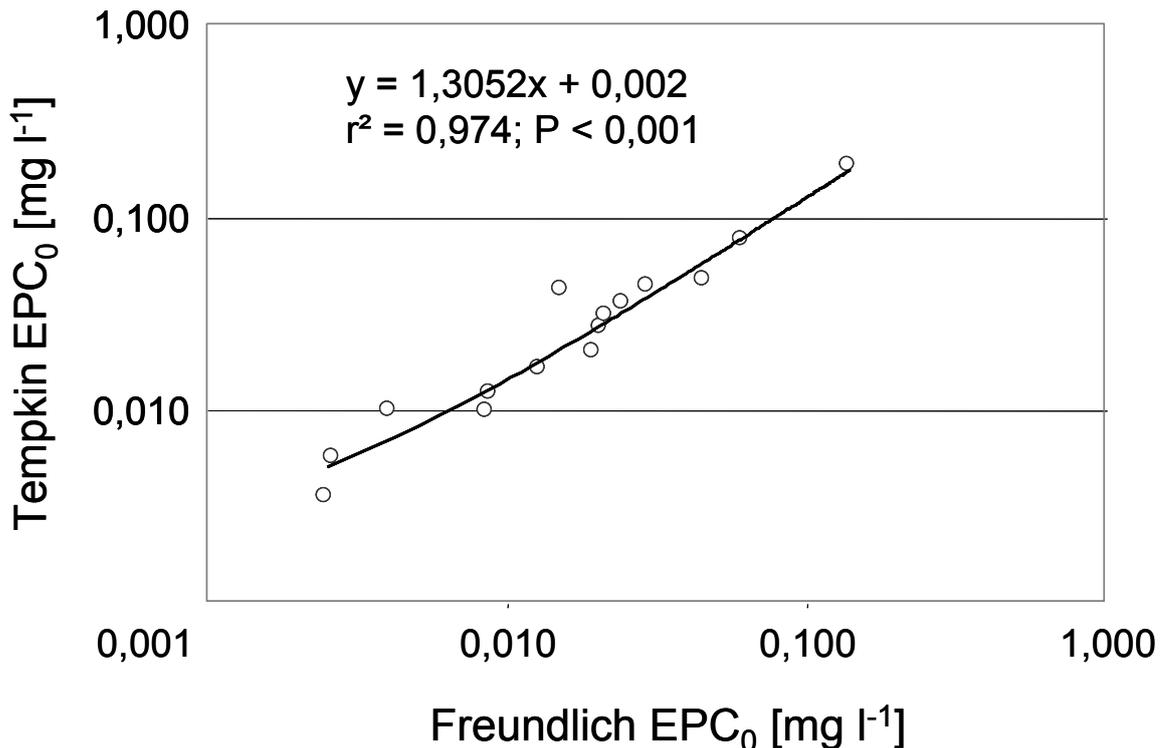
equilibrium P concentration at zero sorption point), (2) die Bindungskapazität (PSC = P sorption capacity) und (3) der P-Sättigungsgrad (DPS = degree of P saturation). Gegenüber den Modellparametern besitzen diese Kenngrößen praktische Relevanz, da sie konkrete Maßzahlen darstellen, insbesondere in Bezug auf eine Abschätzung des P-Retentionsvermögens (NIEMIENEN & JARVA, 1996; AXT & WALBRIGDE, 1999; BEHRENDT & PÖTHIG, 1999) und von diffusen P-Austrägen aus Einzugsgebieten (LOOKMAN *et al.*, 1995; REDDY *et al.*, 1995; RICHARDSON & VAITHIYANATHAN, 1995; LEINWEBER *et al.*, 1997b; YOUNG & ROSS, 2001; ZHOU & LI, 2001;).

Die  $EPC_0$ -Werte wurden aus den korrigierten Gleichungen von Langmuir und Freundlich und der Tempkin-Gleichung iterativ durch Approximation an  $S_0 \rightarrow 0$  abgeleitet. In Tabelle 29 sind nur die für die letzten beiden Isothermen ermittelten Werte dargestellt, da eine Berechnung der  $EPC_0$ -Werte aus der korrigierten Langmuir-Gleichung nur eingeschränkt möglich war. Für die Torfe, bei denen die  $S_0$ -Werte aufgrund der Iterationsbedingung ( $S_0 \geq 0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) zwangsläufig 0 waren, ergaben sich demzufolge für die  $EPC_0$ -Werte  $0 \text{ mg l}^{-1}$ . Zudem ist für die Langmuir-Isotherme generell zu beobachten, dass diese bei niedriger Desorption zur Null-Schätzung von  $S_0$  tendiert und die  $EPC_0$ -Werte dementsprechend zu niedrig ausfallen. Eine Ableitung dieser Größe ist deshalb nicht sinnvoll.

**Tabelle 29:** Aus den Sorptionsisothermen abgeleitete  $EPC_0$ -Werte (in  $\text{mg l}^{-1}$ )

Standort	Profiltiefe cm	$EPC_0$ mg l <sup>-1</sup>	
		Freundlich	Tempkin
LD	0-30	0,029	0,044
	30-60	0,061	0,077
	60-90	0,045	0,047
ET I	0-30	0,004	0,010
	30-60	0,003	0,006
	60-90	0,024	0,036
ET II	0-30	0,137	0,186
	30-60	0,021	0,027
	60-90	0,021	0,031
GHH	0-30	0,009	0,010
	30-60	0,013	0,016
	60-90	0,019	0,020
GHE	0-30	0,015	0,042
	30-60	0,009	0,012
	60-90	0,002	0,004

Beim Vergleich der durch die Freundlich- und die Tempkin-Gleichung ermittelten  $EPC_0$ -Werte ist festzustellen, dass auf der Basis letzterer immer höhere Konzentrationen kalkuliert wurden. Diese Abweichung war im Trend einheitlich und es ergab sich folglich ein signifikanter Zusammenhang ( $r^2 = 0,974$ ;  $P < 0,001$ ), der in Abbildung 39 dargestellt ist. Da die Konzentrationswerte log-normal verteilt sind, wurden die Diagrammachsen entsprechend skaliert. Die angegebene Gleichung für die Beziehung zwischen den beiden Größen ist für die Normalwerte gültig.



**Abbildung 39:** Beziehung zwischen den abgeleiteten  $EPC_0$ -Werten der Freundlich- und Tempkin-Gleichung

Die  $EPC_0$ -Werte weisen in den Profilen der untersuchten Standorte keinen einheitlichen Trend auf. Für die natürlichen bis weniger stark degradierten Untersuchungsgebiete (ETI, GHH und GHE) sind die berechneten Konzentrationen mit 0,002 bis 0,042  $mg\ l^{-1}$  deutlich niedriger als für die stark degradierten Niedermoorflächen (LD und ETII) mit 0,021 bis 0,186  $mg\ l^{-1}$ . Nach den Qualitätskriterien für Trinkwasser (RAT DER EU, 1998) liegen die Gleichgewichtskonzentrationen unterhalb des Richtwertes von 0,18  $mg\ l^{-1}$ , mit Ausnahme des Oberbodenhorizontes von ETII, in dem die Tempkin-Gleichung 0,186  $mg\ l^{-1}$  ergab. Unter Berücksichtigung des Aspektes, dass das Wasser aus dem Torfkörper in die anliegenden Torfstiche gelangen könnte, sind die Werte zum Teil als kritisch einzuschätzen, da die meisten im mesotrophen und zum Teil sogar eutrophen

Bereich für stehende Gewässer liegen (BAUR, 1998). Demzufolge ist das Risiko der Eutrophierung potentiell gegeben.

**Tabelle 30:** P-Sorptionskapazität (PSC) und P-Sättigungsgrade (DPS)

Standort	Profiltiefe cm	PSC <sub>a</sub>	PSC <sub>t</sub>	DPS
		[3.3.8] ----- kg ha <sup>-1</sup>	[3.3.9b] -----	[3.3.10] %
LD	0-30	2565	3530	27,3
	30-60	354	573	38,3
	60-90	300	455	34,0
ET I	0-30	1050	1969	46,7
	30-60	238	562	57,7
	60-90	144	314	54,2
ET II	0-30	1969	3258	39,6
	30-60	192	406	52,8
	60-90	151	288	47,8
GHH	0-30	1347	2237	39,8
	30-60	115	388	70,4
	60-90	45	250	82,1
GHE	0-30	1871	3082	39,3
	30-60	262	596	56,1
	60-90	194	431	54,9

Die P-Sorptionskapazitäten wurden auf der Basis der experimentell bestimmten S<sub>max</sub>-Werte der Langmuir-Isothermen berechnet (NIEMIENEN & JARVA, 1996; AXT & WALBRIGDE, 1999; BEHRENDT & PÖTHIG, 1999). Dabei wurde in aktuelle (PSC<sub>a</sub> [3.3.8]) und gesamte (PSC<sub>t</sub> [3.3.9a,b]) P-Sorptionskapazität unterschieden, wobei PSC<sub>a</sub> das zum Zeitpunkt der Probenahme vorhandene und PSC<sub>t</sub> das gesamte Sorptionsvermögen darstellt. Der P-Sättigungsgrad wurde nach BEHRENDT & PÖTHIG, (1999) aus S<sub>max</sub> und dem Boden-P<sub>t</sub> berechnet [3.3.10]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 dargestellt.

$$[3.3.8] \quad PSC_a = 3 \times S_{max} [mg \text{ kg}^{-1}] \times \rho_d [g \text{ cm}^{-3}] \quad [kg \text{ ha}^{-1}]$$

$$[3.3.9a] \quad PSC_t = S_{max} + \text{Boden-P}_t \quad [mmol \text{ kg}^{-1}]$$

$$[3.3.9b] \quad PSC_t = 3 \times (S_{max} + \text{Boden-P}_t) [mg \text{ kg}^{-1}] \times \rho_d [g \text{ cm}^{-3}] \quad [kg \text{ ha}^{-1}]$$

$$[3.3.10] \quad DPS = \text{Boden-P}_t / (S_{max} + \text{Boden-P}_t) \times 100 \quad [\%]$$

Die PSC-Werte sind an allen Standorten im Profil differenziert und weisen im Oberboden deutlich höhere Werte als im Unterboden auf. Sowohl PSC<sub>a</sub> als auch PSC<sub>t</sub> lassen sich im Oberboden in die Rangfolge LD > ETII > GHE > GHH > ETI ordnen und folgen damit dem Trend der Degradierung.

Der P-Sättigungsgrad, die ein Maß für die prozentuale Ausschöpfung der insgesamt verfügbaren Bindungskapazität darstellt, ist in den Oberböden mit 27,3 % (LD) bis 46,7 % (ETI) erheblich niedriger als in den Unterböden mit 34,0 bis 82,1. Alle berechneten DPS-Werte liegen in einem Bereich, der als kritisch eingeschätzt werden muss, wobei die Unterbodenhorizonte am Standort GHH mit 70,4 und 82,1 % Extremwerte darstellen.

### 3.3.2.2 P-Desorption bei wiederholter Extraktion mit Doppellactat

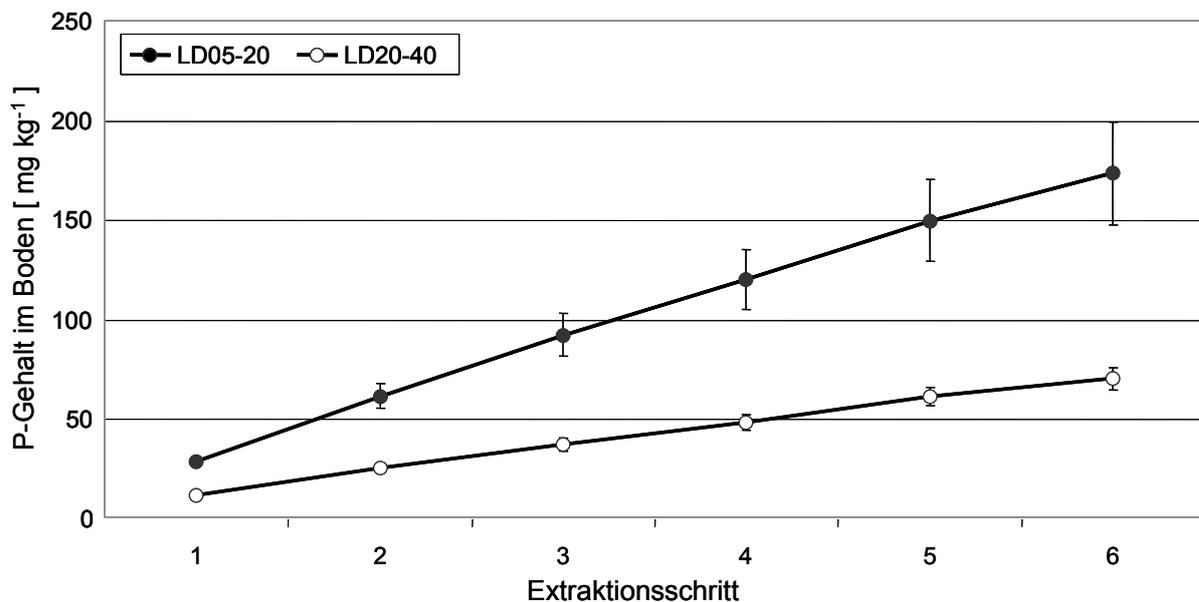
Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass der Gehalt an  $P_{dl}$  in allen untersuchten Moorböden niedrig ist (Abschnitt 3.2.1.1). Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass das P-Sorptionsvermögen der Ober- im Vergleich zu den Unterböden sehr hoch ist und die Sättigungsgrade generell als kritisch zu bewerten sind. Ungeklärt ist die Frage, wie schnell P aus den Torfen nach einem Entzug beziehungsweise Austrag in labiler, pflanzenverfügbarer Form nachgeliefert werden kann. Für die Abschätzung wurde, in Anlehnung an AUSBORN *et al.* (1997), eine mehrfache Extraktion mit Doppellactat vorgenommen.

**Tabelle 31:**  $P_{dl}$ -Gehalte bei mehrfacher Extraktion und Residual-P in ausgewählten Torfen des Standortes LD

Profil- tiefe	Extraktionsschritt						Residual-P
	1	2	3	4	5	6	
cm	----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
<b>5-20</b>	28,4 ± 1,3	33,1 ± 5,1	30,6 ± 4,8	27,7 ± 4,4	29,9 ± 6,1	23,6 ± 5,4	1087,5 ± 32,7
<b>20-40</b>	11,8 ± 1,1	13,4 ± 0,9	12,1 ± 1,5	11,0 ± 1,5	12,9 ± 0,9	9,2 ± 1,2	627,7 ± 57,5

Für die Untersuchung wurden zwei Torfe aus den oberen Horizonten (5 bis 20 und 20 bis 40 cm unter GOK) des Standortes LD ausgewählt. Diese Proben wurden auch für die Inkubations- und Mikrokosmenversuchen verwandt (Abschnitt 3.3.4). Ausschlaggebend für die Auswahl waren die Unterschiede im Boden- $P_t$ -Gehalt. Für den Torf des oberen Horizontes ist der Boden- $P_t$  1276 mg kg<sup>-1</sup>, während er im darunter liegenden Horizont mit 692 mg kg<sup>-1</sup> nur noch nahezu die Hälfte beträgt. Die frischen Torfe wurden sechs unmittelbar aufeinander folgenden Extraktionen unterzogen. Nach der Ausschüttelung von 0,5 g Boden (Trockenäquivalent) mit 25 ml DL-Lösung in 50-ml-Zentrifugenröhrchen, wurden Torf und Extraktionsmittel durch Zentrifugation (20 min, 6000×g) und Dekantation getrennt, bevor erneut DL-Lösung zugesetzt und ausgeschüttelt wurde. Die Analyse der P-Konzentrationen im Extrakt

erfolgte wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. Fehler durch die Verdünnung im ersten Extraktionsschritt, bedingt durch den Wassergehalt der Torfe, und in den nachfolgenden Schritten durch Verschleppung infolge von Lösungsrückständen in den Torfen wurden quantitativ erfasst und in der Kalkulation entsprechend korrigiert. Nach der letzten (sechsten) Extraktion wurden die Torfe getrocknet und der Masseverlust berechnet. Dieser betrug im Durchschnitt 5,3 mg, was einer Rückgewinnung von  $98,9 \pm 0,1$  % entspricht. Abschließend wurden die Proben gemörsert und eine Bestimmung des Residual-P nach Hypobromidaufschluss vorgenommen, um den Analysenfehler zu bestimmen. Die Summe der  $P_{dl}$ -Gehalte und des Residual-P für die beiden Torfe ergaben mit 1,2 % (5 bis 20 cm) und 0,8 % (20 bis 40 cm) akzeptable Abweichungen zu den Boden- $P_t$ -Gehalten.



**Abbildung 40:** Summenkurven der  $P_{dl}$ -Gehalte bei mehrfacher Extraktion für zwei Torfe vom Standort LD

Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 31 und die Summenkurven in Abbildung 40 dargestellt. Wie auch bei AUSBORN *et al.* (1997) blieben die extrahierbaren P-Mengen nahezu konstant. Der obere Torfhorizont weist mit 23,6 bis 33,1  $mg\ kg^{-1}$  deutlich höhere  $P_{dl}$ -Gehalte gegenüber den darunter befindlichen Horizont (9,2 bis 13,4  $mg\ kg^{-1}$ ) auf. In der Summe wurden 173,3  $mg\ kg^{-1}$  beziehungsweise 70,5  $mg\ kg^{-1}$  aus den Torfen extrahiert. Dies entspricht Anteilen von 13,6 % beziehungsweise 10,2 % des jeweiligen Boden- $P_t$ , die innerhalb weniger eines Tages mobilisiert wurden. Erst beim sechsten Extraktionsschritt konnte für den Torf des unteren Horizontes mit 9,2  $mg\ kg^{-1}$  ein signifikanter Abfall im  $P_{dl}$ -Gehalt gegenüber den vorangegangenen

Extraktionsschritten mit durchschnittlich  $12,3 \text{ mg kg}^{-1}$  beobachtet werden, während im Oberbodenhorizont zwar ein leichter, jedoch nicht signifikanter, Rückgang ( $23,6 \text{ mg kg}^{-1}$  gegenüber  $30,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) bestimmt wurde. Für beide Horizonte sind die  $P_{\text{dl}}$ -Gehalte zwar im einzelnen als gering einzustufen, es kann aber aufgrund der Ergebnisse auf ein hohes Nachlieferungsvermögen geschlossen werden. Das bedeutet, dass bei Entzug dieses labilen Anteils, sowohl durch die Vegetation als auch durch Verlagerung dieser Pool sehr schnell wieder aufgefüllt werden kann. Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt wurde, erfolgt eine Nachlieferung aus nahezu allen P-Fractionen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass dieser Pool fast unerschöpflich ist. Bei entsprechenden hydraulischen Gradienten ist der Torfkörper in den oberen, mit P angereicherten Horizonten, eine permanente P-Quelle. Die dadurch verursachten P-Austräge können damit durchaus zu einer Eutrophierung der anliegenden Gewässer führen.

### 3.3.2.3 Zusammenfassende Diskussion

Aus den Anpassungsgüten der Isothermengleichungen ( $r^2$ ) und den Sättigungsgraden der Böden (DPS) lassen sich Aussagen über generelle Gültigkeitsbereiche der verwandten Modelle ableiten. Danach sind die Langmuir- und die Freundlichgleichung sowohl zur Beschreibung der P-Sorption in den Ober- als auch in den Unterböden geeignet, während die Tempkingleichung bessere Anpassungen für die Oberböden lieferte, qualitativ aber gegenüber den beiden erstgenannten Modellen deutlich schlechter abschneidet. Die von POLYZOPOULOS & PAVLATOU (1991) vorgenommene Zuordnung, dass (1) die Freundlichgleichung zur Beschreibung der P-Sorption im Bereich geringer Sättigung, (2) die Tempkingleichung für mittlere und (3) die Langmuirgleichung für hohe Sättigungsbereiche Gültigkeit haben, konnte für die eigenen Ergebnisse nur eingeschränkt geprüft werden, da die Sättigungsgrade durchweg niedrig waren. Es ist jedoch festzustellen, dass die Langmuirgleichung, entgegen den Aussagen von POLYZOPOULOS & PAVLATOU (1992), auch für Böden mit geringer P-Sättigung sehr gute Anpassungen liefert. Dabei treten allerdings höhere Anpassungsfehler im unteren Konzentrationsbereich der Isothermen auf. Für die Ableitung von bodenspezifischen Sorptionseigenschaften ist die Langmuir-Gleichung ausschließlich für eine Beschreibung der Sorptionsprozesse im oberen Konzentrationsbereich und damit sehr gut zur Bestimmung der Sorptionsmaxima geeignet, während die Tempkin-Gleichung die Sorptionsprozesse

im unteren Konzentrationsbereich sehr gut beschreibt und sich damit für die Ableitung des  $EPC_0$ -Wertes eignet. Die Freundlich-Gleichung in korrigierter Form beschreibt den gesamten Konzentrationsbereich sehr gut, was auch durch RICHARDSON & VAITHIYANATHAN (1995) für organische Böden bestätigt wurde.

Den größten Einfluss auf die P-Adsorption weisen die oxalateextrahierbaren Anteile des Aluminiums auf. Hierfür kommen amorphe Al-Hydroxide in Frage, da sie eine große Oberfläche (BORGGAARD *et al.*, 1990) und eine hohe Ladung (BOLAN *et al.*, 1985 und 1986) aufweisen. Außerdem kann durch eine Al-Substitution von Fe-Oxiden deren Kristallgröße verkleinert und folglich die sorptionsfähige Oberfläche vergrößert werden (SCHWERTMANN, 1985). Die enge Beziehung zwischen  $Al_{ox}$  sowie  $Fe_{ox}$  und der Sorptionskapazität wird durch eine Vielzahl von Literatur bestätigt. So ist dieser Zusammenhang sowohl in Mineralböden (BALLARD & FISKELL, 1974; BORGGAARD *et al.*, 1990; FREESE *et al.*, 1992 und SINGH & GILKES, 1991) als auch für Feuchtgebiete (AXT & WALBRIDGE, 1999) und Moore (RICHARDSON, 1985; NIEMINEN & JARVA, 1996) statistisch durch hohe Korrelationskoeffizienten aus Regressionsanalysen bestätigt.

In den eigenen Untersuchungen waren die linearen Beziehungen (Pearson'sche Korrelationskoeffizienten) zwischen  $PSC_t$  und  $Fe_{ox}$  (beide in  $mmol\ kg^{-1}$ ) waren mit  $r = 0,93$  ( $P < 0,001$ ) ebenso hoch signifikant wie für das  $Al_{ox}$  mit  $r = 0,80$  ( $P < 0,001$ ). Die Gleichung der multiplen Regression [3.3.11] führte zu einer deutlichen Verbesserung der Koeffizienten ( $r = 0,959$ ;  $P < 0,001$ ). Für die einzelnen Einflussvariablen war die Signifikanz für  $Fe_{ox}$  am höchsten ( $P < 0,001$ ), gefolgt von  $Al_{ox}$  ( $P < 0,01$ ) und der Konstante (nicht signifikant).

$$[3.3.11] \quad PSC_t = 0,865 \times Al_{ox} + 0,255 \times Fe_{ox} - 8,196 \quad [mmol\ kg^{-1}]$$

Der Gehalt an organischer Substanz und der pH-Werte zeigten keine signifikanten Beziehungen zum  $PSC_t$ , vermutlich aufgrund der geringen Wertespannen. Zudem liegt der Boden-pH in dem Bereich der geringen pH-Sensitivität der P-Sorption (VAN DER ZEE *et al.*, 1989).

Für Feuchtgebiete beziehungsweise Moore gab es zahlreiche Untersuchungen zur P-Sorptionskapazität. NIEMINEN & JARVA (1996) bestimmten in Oberböden (0-30 cm) entwässerter Niedermoore Finnlands  $PSC$ -Werte im Bereich von 82 bis 673  $kg\ ha^{-1}$  und LOPEZ-HERNANDEZ & BURNHAM (1974) in organischen Böden Grossbritanniens 0 bis 58,7  $kg\ ha^{-1}$ . In mineralischen und organischen Oberböden (0-30 cm) von

Feuchtgebieten Nordamerikas ermittelten RICHARDSON (1995) und AXT & WALBRIDGE (1999) PSC-Werte von 8 bis 163 kg ha<sup>-1</sup> beziehungsweise 3300 bis 6300 kg ha<sup>-1</sup>. Die von AXT & WALBRIDGE (1999) angegebenen Werte entsprechen den Ergebnissen der eigenen Untersuchungen, mit PSC<sub>t</sub> von 1969 bis 3530 kg ha<sup>-1</sup> am ehesten, obwohl die Autoren überwiegend mineralische Böden mit relativ geringen Gehalten an organischer Substanz (3,3 bis 23,4 %) untersuchten. BEHRENDT & PÖTHIG (1999) gaben in einer Studie über Torfe des Nordostdeutschen Tieflandes PSC<sub>t</sub>-Werte für den Oberboden (0-30 cm) von durchschnittlich 1550 mg kg<sup>-1</sup> und für die Unterbodenhorizonte Mittelwerte von 750 mg kg<sup>-1</sup> (30-60 cm) und 850 mg kg<sup>-1</sup> (60-90 cm) an. Während die Werte für die Oberböden der eigenen Ergebnisse diese Angaben im Mittel mit 3667 mg kg<sup>-1</sup> deutlich überschritten, lagen sie bei den Unterböden mit 1029 mg kg<sup>-1</sup> weniger stark über den Referenzwerten.

In den Untersuchungen von BEHRENDT & PÖTHIG, (1999) wurde außerdem festgestellt, dass unter Einbeziehung der gesamten Profiltiefe nur ca. 10 % aller Torfe DPS-Werte unter 50 % und sogar noch 32 % höhere DPS als 80 % aufwiesen. Im Vergleich hierzu lagen in den eigenen Untersuchungen 53 % (8 Proben) der analysierten 15 Torfproben unter 50 % und nur 7 % (1 Probe) über 80 %. Als kritischen Wert für eine P-Freisetzung gaben BEHRENDT & PÖTHIG (1999) DPS > 75 % an. In deren Untersuchungen stiegen ab diesem Prozentsatz die EPC<sub>0</sub>-Werte stark an (> 0,25 mg l<sup>-1</sup>). Dieser Schwellenwert wurde in den Torfen der Trebel- und Warnowniederung nur einmal überschritten (GHH, 30-60 cm), ein kritischer EPC<sub>0</sub>-Wert dort jedoch nicht erreicht. Eine Regressionsanalyse ergab keinen signifikanten Zusammenhang zwischen DPS und EPC<sub>0</sub>.

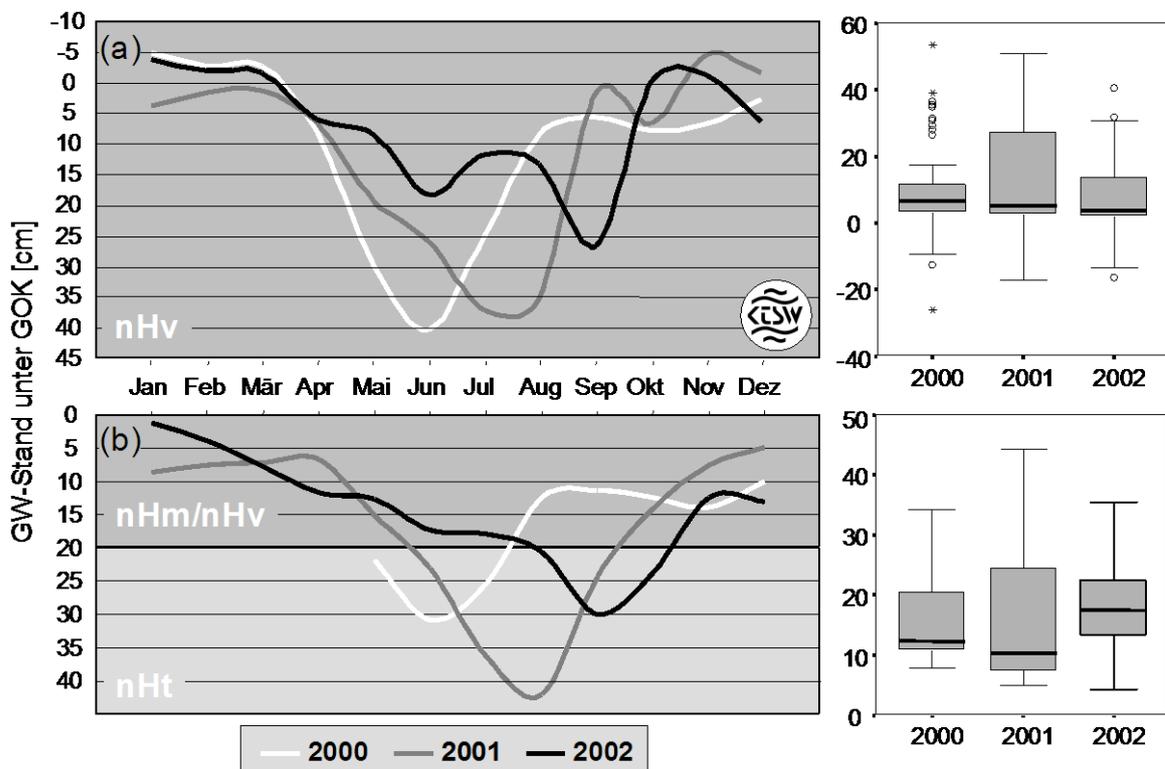
Die experimentell bestimmten EPC<sub>0</sub>-Werte unterscheiden sich zum Teil deutlich von den im Feld bestimmten SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung. Während sie in 30 cm Tiefe mit 0,029 (Freundlich) beziehungsweise 0,044 mg l<sup>-1</sup> (Tempkin) unter den mittleren Konzentrationen der Feldmessungen mit 0,299 mg l<sup>-1</sup> lagen, waren sie im Unterboden durchschnittlich doppelt so hoch. Die Abweichungen werden überwiegend darauf zurückgeführt, dass die Sorptionsanalysen an getrockneten Torfen vorgenommen wurden. Unter anaeroben Bedingungen ist die P-Adsorption höher als im aeroben Milieu (KHALID *et al.*, 1977), was EPC<sub>0</sub>-Werte < SRP erklären würde. Zudem ist die Wasserbewegung durch die Bodenporen in Mooren unter Feldbedingungen gering und der Kontakt von SRP mit der Bodenmatrix eingeschränkt (RICHARDSON & VAITHIYANATHAN, 1995).

### 3.3.3 Einschätzung der Einflusses von Feldparametern auf die P-Mobilisierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Ergebnisse der untersuchten P-Konzentrationen im Oberflächen- und Grundwasser sowie in der Bodenlösung und die Sorptionseigenschaften der Torfe dargestellt und diskutiert. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss des Grundwasserstandes und des Redoxpotentials auf die P-Mobilisierung in Verbindung mit den P-Konzentrationen in Wasser und Boden untersucht.

#### 3.3.3.1 Grundwasserstand

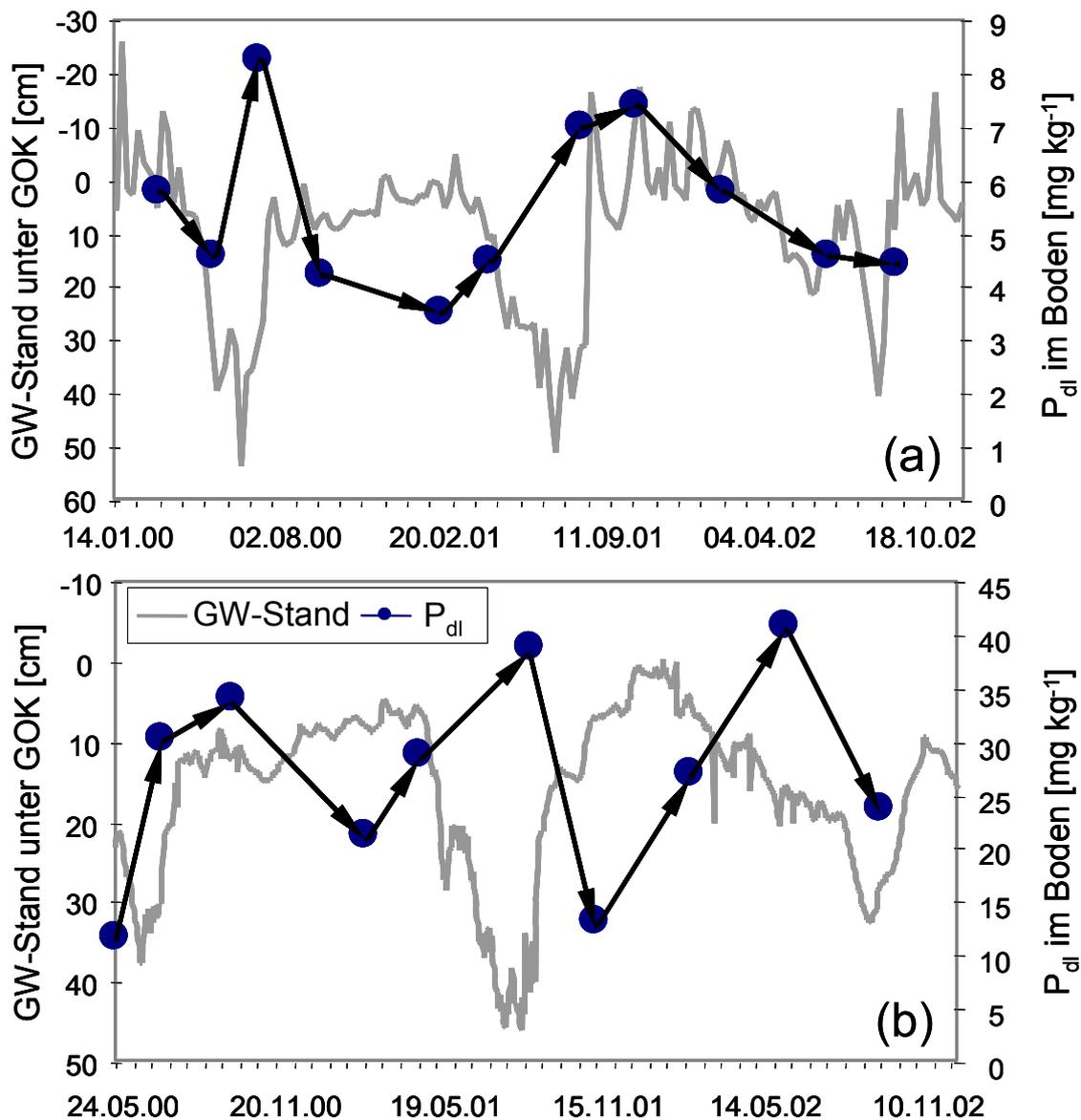
An den Standorten Langsdorf (LD) und Gragetopshof (GHE) erfolgte eine regelmäßige Erfassung des GW-Standes über Pegelmessungen in Beobachtungsrohren. Die Messung wurde am Standort Langsdorf im Intervall von drei Wochen und am Standort GHE wöchentlich vorgenommen. Durch die signifikanten Korrelationen der Matrixpotentiale (Tensiometerdaten, nicht dargestellt) mit den GW-Ständen, konnten letztere für LD in Tagesauflösung berechnet werden.



**Abbildung 41:** Jahresgang der Grundwasserstände für die Standorte GHE (a) und LD (b) – Monatsmittel und Verteilung der Einzelwerte (Boxplots)

Der jährliche Verlauf (Abbildung 41) ist für die beiden Standorte sehr ähnlich. So wurden die niedrigsten GW-Stände jeweils im Juni (2000), August (2001) und

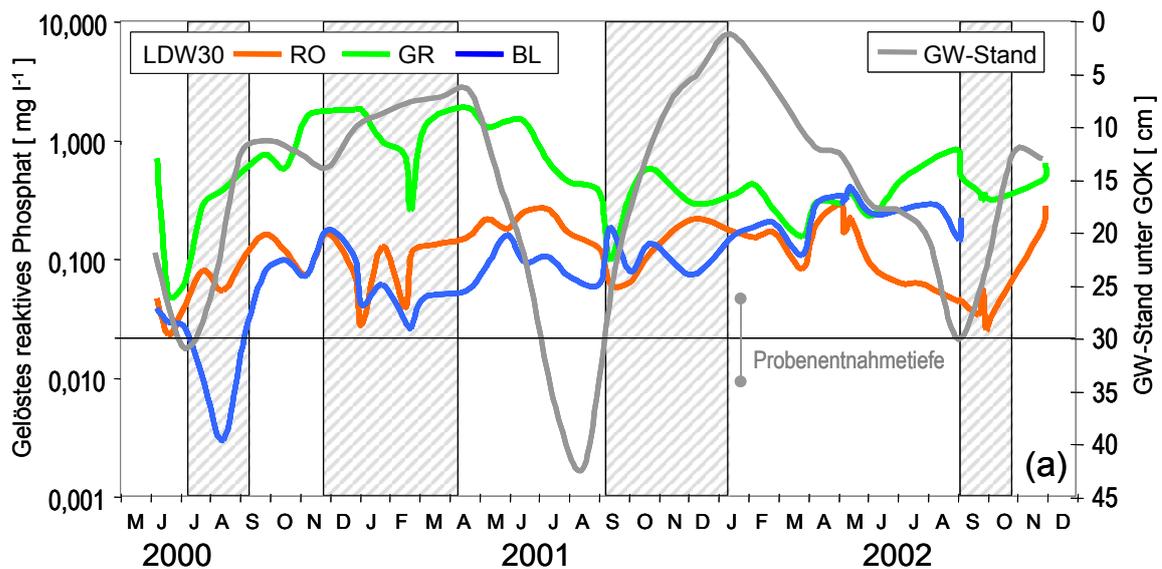
September (2002) und die Maxima im Dezember beziehungsweise Januar erreicht. Während die Monatsmittel am Standort LD stets unter GOK lagen, kam es bei GHE auch zu Überstauereignissen. Diese, meist bedingt durch Überflutungen, treten in den Boxplots (Abbildung 41) als Extremwerte oder Ausreißer auf. Die Mediane der GW-Stände waren für GHE in den Untersuchungsjahren, trotz unterschiedlicher Schwankungsbreiten, nahezu identisch. Am Standort LD lagen die Mediane deutlich niedriger. Die Schwankungen waren generell höher als am Standort GHE.



**Abbildung 42:** Zusammenhang zwischen den Grundwasserständen und dem  $P_{dl}$ -Gehalt im Oberboden (0-30 cm): (a) GHE, (b) LD

Im Vergleich zu den GW-Ständen vor den Wiedervernässungsmaßnahmen kann durchschnittlich ein deutlicher Anstieg verzeichnet werden, wobei die angestrebten, gleichbleibend hohen Wasserstände nicht erzielt werden konnten.

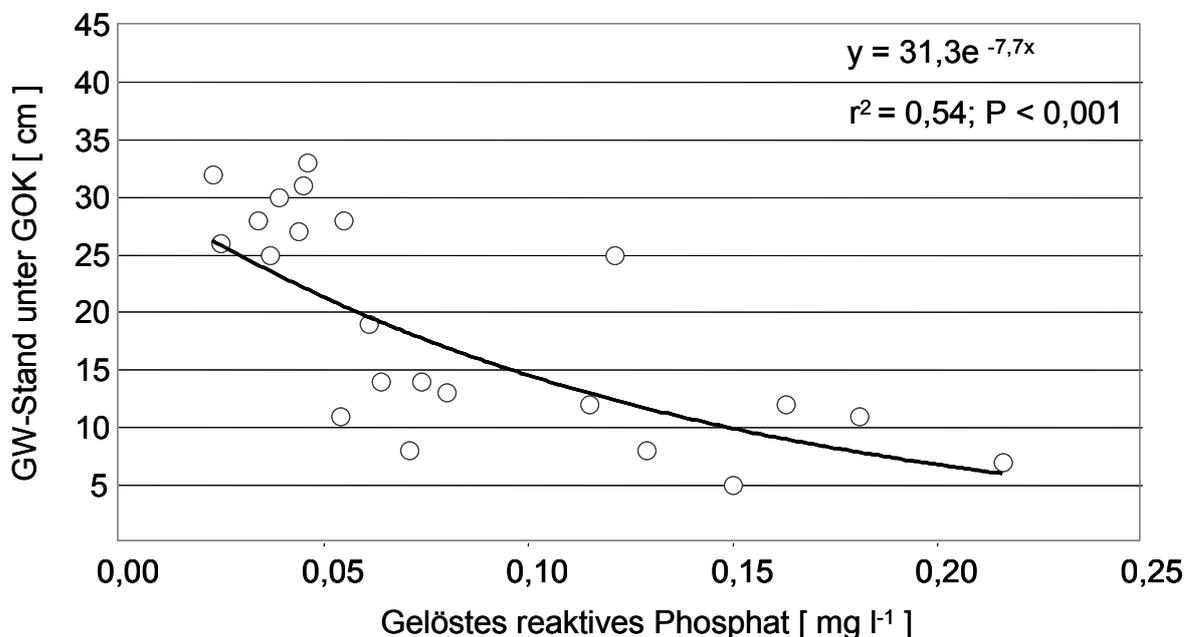
Der GW-Stand ist eine Steuergröße für die P-Mobilisierung (RUBIO *et al.*, 1995; MARTIN *et al.*, 1997; OLILA *et al.*, 1997; VILLAPANDO & GRAETZ, 2001). So zeigten  $P_{dl}$ -Gehalte im Oberboden zum Teil deutliche Reaktionen auf die Fluktuationen des GW-Standes (Abbildung 42), wobei ein Anstieg zu einer kurzzeitigen Erhöhung des  $P_{dl}$  führte. Die Zunahme war dabei für den Standort GHE signifikant ( $r^2 = 0,49$  bei  $P < 0,05$ ). Im Gegenzug stiegen bei absinkenden GW-Ständen an beiden Standorten die  $P_{dl}$ -Gehalte in der Tiefenstufe 60 bis 90 cm signifikant an (GHE:  $r^2 = 0,62$  bei  $P < 0,05$ ; LD:  $r^2 = 0,62$  bei  $P < 0,05$ ). Während der Anstieg des  $P_{dl}$  im Oberboden auf eine in-situ-P-Mobilisierung schließen lässt, ist die Zunahme im Unterboden bei absinkenden GW-Stand auf eine P-Verlagerung zurückzuführen. Diese Aussagen werden durch die nicht signifikanten Zusammenhänge zwischen den GW-Ständen und dem  $P_{dl}$ -Gehalt in 30 bis 60 cm Tiefe bestätigt, da diese Tiefenstufe als Austauschschicht zwischen dem mit P angereicherten Oberboden und dem P-armen Unterboden dient.



**Abbildung 43:** Zeitliche Dynamik der SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung (30 cm) und des Grundwasserstandes

Für die P-Konzentrationen in der Bodenlösung wurden am Standort LD ähnliche Zusammenhänge beobachtet. Die zeitliche Dynamik des GW-Standes und der SRP-Konzentrationen aus der Entnahmetiefe 30 cm ist in Abbildung 43 dargestellt. Die SRP-Konzentrationen (LDW30RO, -GR und -BL) sind parallele Bestimmungen aus drei Saugsonden. Zunächst fällt auf, dass diese offensichtlich Schwankungen unterliegen, die unabhängig vom GW-Stand sind. Deshalb wurde in einer Fallstudie geprüft, inwiefern die P-Konzentrationen auf die Fluktuationen des GW-Standes

reagieren. Dazu wurden die SRP-Konzentrationen bei (1) fallenden, (2) steigenden und (3) anhaltend anaeroben Bedingungen separat betrachtet. Dabei wiesen die SRP-Konzentrationen aus den Entnahmetiefen 60 und 90 cm (hier nicht dargestellt) sowohl bei Einzelwert-, als auch Mittelwertbetrachtung in keinem der Fälle signifikante Korrelationen zum GW-Stand auf. Für die Saugsonden in 30 cm Beprobungstiefe konnte bei Fallbetrachtung festgestellt werden, dass sich die SRP-Konzentrationen von LDW30RO bei stetig steigendem GW-Stand signifikant erhöhen (Abbildung 44), während bei den anderen beiden Saugsonden dieser Trend nur schwach (nicht signifikant) ausgeprägt war (nicht dargestellt). Die entsprechenden Perioden sind in Abbildung 40 durch grau-schattierte Flächen hervorgehoben. SRP-Konzentrationen bei GW-Ständen > 35 cm wurden außer Betracht gelassen, da die Saugsonde aus dieser Tiefe keine Lösung bezieht. In Abbildung 44 ist deutlich zu erkennen, dass bis zum Erreichen des GW-Standes von 25 cm, die SRP-Konzentrationen um die  $0,04 \text{ mg l}^{-1}$  schwankten. Bei weiterem Anstieg des GW-Spiegels erhöhten sich die SRP-Konzentrationen exponentiell, was auf eine Freisetzung aus dem mit P angereicherten Oberboden (0 bis ca. 25 cm) zurückzuführen ist.

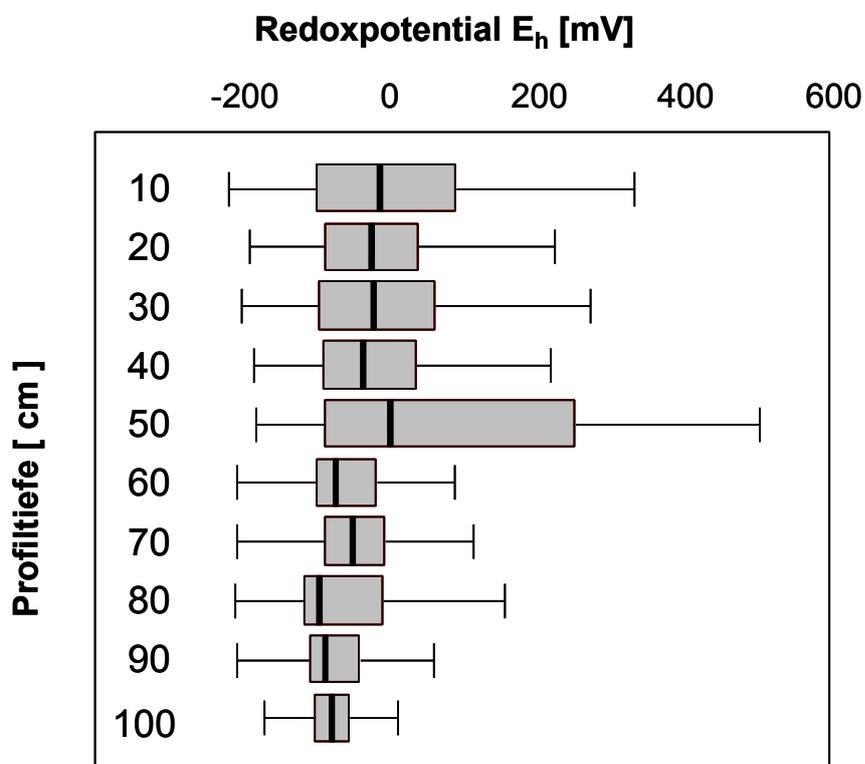


**Abbildung 44:** Abhängigkeit der SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung (30 cm) vom Grundwasserstand für die Saugsonde LDW30RO

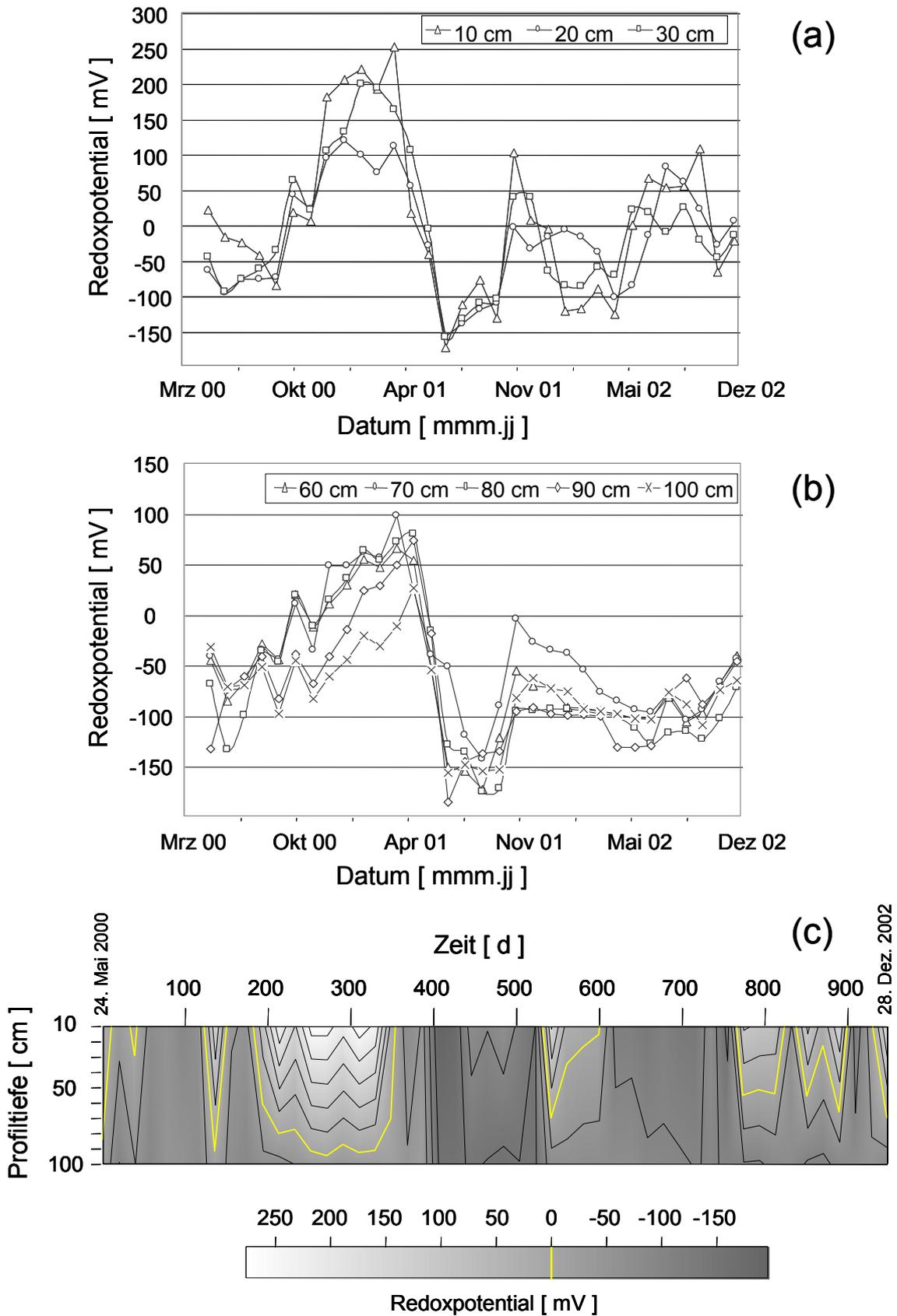
## 3.3.3.2 Redoxpotential im Boden

Die Redoxpotentiale ( $E_H$ ) im Boden wurden am Standort LD automatisch in stündlicher Auflösung im Zeitraum vom 24. Mai 2000 bis 28. Dezember 2002 erfasst. Die gegen eine Ag/AgCl-Bezugselektrode gemessenen Werte sind nach KÖLLING (2000) auf das Bezugssystem der Standardwasserstoffelektrode mit Temperaturkorrektur umgerechnet worden. Hierzu wurden die permanent erfassten Bodentemperaturen (nicht dargestellt) verwandt.

Die statistische Verteilung der Tagesmittel über den gesamten Messzeitraum ist in Abbildung 45 bei Ausschluss von Ausreißern und Extremwerten dargestellt. Die Mediane der Redoxpotentiale nehmen mit zunehmender Profiltiefe tendenziell ab. Dabei verringern sich die Spannweiten ebenso wie die Perzentilverteilungen (25 % und 75 %). Eine Ausnahme bildet die Redoxelektrode in 50 cm Tiefe, welche den höchsten Medianwert und die mit Abstand größte Spannweite aufweist. Das Messverhalten der Elektrode lässt sich durch die vorliegenden bodenchemischen und -physikalischen Eigenschaften nicht eindeutig erklären. Ein Messfehler kann jedoch weitgehend ausgeschlossen werden, wie die nachfolgenden Ergebnisse zeigen.



**Abbildung 45:** Tiefenstufenverteilung der Redoxpotentiale (Boxplots berechnet aus den Tagesmitteln) am Standort LD



**Abbildung 46:** Dynamik der Redoxpotentiale in (a) 10, 20 und 30 cm sowie (b) 60, 70, 80, 90 und 100 cm Profiltiefe (Monatsmittelwerte); (c) interpoliertes Profil (Surfer® 6) am Standort LD

Die Dynamik der Monatsmittel des  $E_H$  wird in Abbildung 46 gezeigt. Redoxelektroden mit ähnlichem  $E_H$ -Verlauf wurden jeweils zu Messgruppen in einer Abbildung zusammengefasst. So sind die Redoxpotentiale in Abbildung 46a dargestellt. Die Spannweite der  $E_H$ -Werte reicht hier von  $-150$  bis  $250$  mV. Die Maxima der Redoxpotentiale wurden im Zeitraum Januar bis März 2001 und ihre Minima im Juni 2001 beobachtet. Ein saisonaler Trend ist teilweise erkennbar obwohl die bereits genannten Extremwerte die Messreihe stark überprägen. Die  $E_H$ -Werte waren während Vegetationsperioden am niedrigsten und stiegen zum Winter hin kontinuierlich an. Die Messelektroden in den Einbautiefen von  $60$  bis  $100$  cm (Abbildung 46b) zeigen niedrigere Maxima (bis  $100$  mV); die Minima sind ähnlich den Redoxelektroden im Oberboden bei ca.  $-150$  mV. Die Extremwerte traten im selben Zeitraum auf. Die zeitliche Variabilität ist abgesehen von diesem Ereignis deutlich schwächer ausgeprägt.

Eine Gesamtstatistik für die  $E_H$ -Werte ist in Tabelle 32 zusammengestellt, wobei Ausreißer und Extremwerte mit berücksichtigt wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Dynamik der GW-Stände wurden die Redoxpotentiale nach Jahren ausgewertet. Wie bereits in Abbildung 45 gezeigt wurde, nehmen die  $E_H$ -Werte mit zunehmender Profiltiefe tendenziell ab (siehe Mittelwerte). Zudem ist in den Messtiefen ab  $40$  cm eine kontinuierliche Abnahme der Redoxpotentiale von 2000 bis 2002 zu beobachten. Im Jahr 2002 passte sich die davor vom Trend abweichende Redoxelektrode in  $50$  cm an den allgemeinen Profilverlauf an. Die Spannweiten der  $E_H$ -Werte waren im letzten Untersuchungsjahr am niedrigsten. Extremwerte bei den Minima ( $70$  cm,  $-715$  und  $-717$  mV), Maxima (alle Elektroden in 2000), die folglich zu hohen Spannweiten führten, sind vermutlich auf Spannungsspitzen im Datenlogger zurückzuführen.

Die gemessenen Redoxpotentiale sind in natürlichen Milieus wie dem Boden bedingt durch die Leistungsfähigkeit der Pt-Elektroden und das thermodynamische Verhalten der Umgebung meist nur von qualitativer Aussagekraft (WHITFIELD, 1969; MANSFELDT, 2003). Deshalb wurde zum Beispiel durch MANSFELDT (2003) neben einer Interpretation der numerischen Zahlenwerte auf die Einteilung in Redoxstufen zurückgegriffen. Er verwendete eine in der Literatur übliche Klassifikation (PATRICK & MAHAPATRA, 1969; BRÜMMER, 1974; ZHI-GUANG, 1985), nach welcher der Redoxstatus von Böden durch (I) oxidierende ( $> 400$  mV,  $O_2$ -dominiert), (II) schwach reduzierende ( $400$  bis  $200$  mV, Reduktion von Nitrat und  $Mn(III,IV)$ ), (III)

durchschnittlich reduzierende (200 bis -100 mV, Fe(III)-Reduktion) und (IV) stark reduzierende (< -100 mV, Reduktion von Sulfat und Kohlendioxid) Bedingungen definiert wurde. Unter Verwendung dieser Klassifikation liegen, mit Ausnahme der Profiltiefe 80 cm im Jahr 2002 mit stark reduzierenden Bedingungen, durchschnittlich reduzierende Verhältnisse im gesamten Torfkörper vor.

**Tabelle 32:** Statistik der Redoxpotentiale als Einzelmessung von permanent installierten Pt-Elektroden im Profil des Standortes LD

<b>Jahr</b>	<b>Mittel<sup>1)</sup></b>	<b>Minimum</b>	<b>Maximum</b>	<b>Spannweite</b>	<b>WS<sup>2)</sup></b>	<b>Redoxstatus</b>
	----- mV -----				%	
<b>10 cm</b>						
<b>2000</b>	6 ± 100 <sup>3)</sup>	-175	298	473	9	III
<b>2001</b>	35 ± 157	-232	628	860	52	III
<b>2002</b>	-21 ± 101	-175	234	408	26	III
<b>20 cm</b>						
<b>2000</b>	-25 ± 89	-185	199	384	70	III
<b>2001</b>	-14 ± 110	-220	591	811	68	III
<b>2002</b>	-11 ± 66	-152	236	388	81	III
<b>30 cm</b>						
<b>2000</b>	-13 ± 83	-202	220	422	85	III
<b>2001</b>	26 ± 138	-242	669	911	81	III
<b>2002</b>	-33 ± 58	-155	167	322	95	III
<b>40 cm</b>						
<b>2000</b>	-5 ± 56	-233	142	374	100	III
<b>2001</b>	-22 ± 99	-222	597	819	90	III
<b>2002</b>	-35 ± 62	-206	190	396	100	III
<b>50 cm</b>						
<b>2000</b>	168 ± 145	-170	393	563	100	III
<b>2001</b>	124 ± 176	-218	958	1176	100	III
<b>2002</b>	-80 ± 60	-190	173	363	100	III
<b>60 cm</b>						
<b>2000</b>	-30 ± 44	-162	78	240	100	III
<b>2001</b>	-47 ± 93	-256	572	828	100	III
<b>2002</b>	-88 ± 21	-193	12	205	100	III
<b>70 cm</b>						
<b>2000</b>	-29 ± 58	-715	218	933	100	III
<b>2001</b>	-18 ± 94	-717	479	1195	100	III
<b>2002</b>	-72 ± 26	-153	-2	151	100	III
<b>80 cm</b>						
<b>2000</b>	-43 ± 59	-464	68	531	100	III
<b>2001</b>	-46 ± 101	-580	611	1191	100	III
<b>2002</b>	-104 ± 17	-250	-39	211	100	IV
<b>90 cm</b>						
<b>2000</b>	-60 ± 32	-153	91	244	100	III
<b>2001</b>	-58 ± 90	-288	605	605	100	III
<b>2002</b>	-95 ± 30	-228	12	240	100	III
<b>100 cm</b>						
<b>2000</b>	-67 ± 30	-169	75	244	100	III
<b>2001</b>	-77 ± 69	-259	558	558	100	III
<b>2002</b>	-88 ± 17	-187	3	189	100	III

<sup>1)</sup> Berechnung aus Tageswerten, <sup>2)</sup> Wassersättigung als zeitlicher prozentualer Anteil der Messperiode, <sup>3)</sup> Standardabweichung

Die reduzierenden Bedingungen sind eine Folge der überwiegend hohen GW-Stände, auf deren Basis die Dauer der vollständigen Wassersättigung (WS) berechnet wurde, die ebenfalls in Tabelle 32 dargestellt ist. Angegeben wurde der prozentuale Anteil dieses Zeitraumes an der Messperiode. Ab einer Profiltiefe von 50 cm war der Torfkörper stets vollständig wassergesättigt. Ausschließlich in 10 cm Tiefe war der Zeitraum ungesättigter Bedingungen größer als 50 %. Die niedrigen Redoxpotentiale sind demnach eine klare Folge der hydrologischen Bedingungen, bei der die GW-Stände eine entscheidende Rolle spielen.

**Tabelle 33:** Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman zur Prüfung der Nachbarschaftsbeziehung zwischen den gemessenen Redoxpotentialen im Profil des Standortes LD

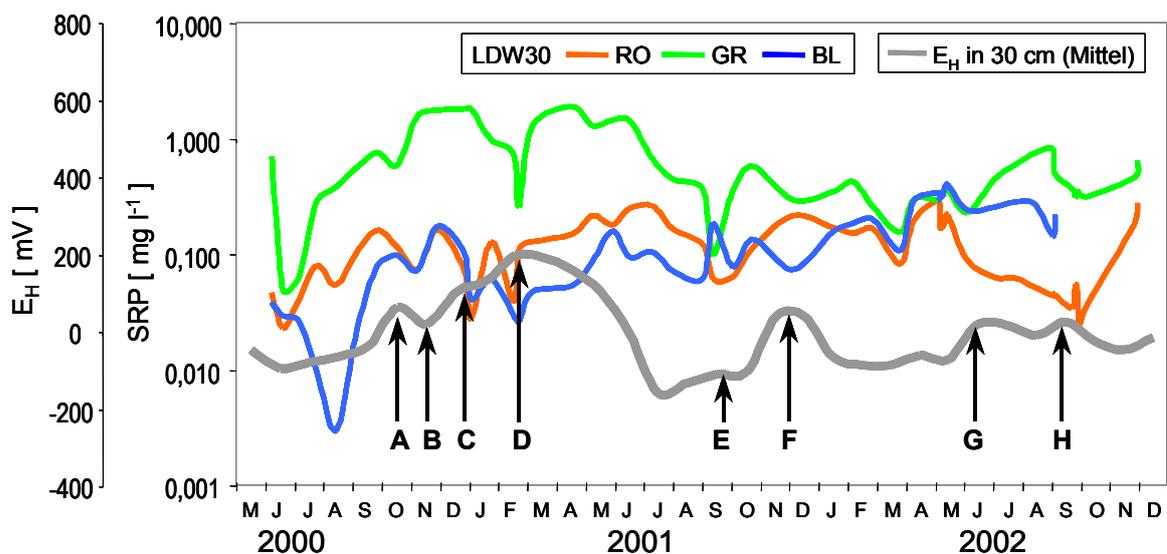
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10	<b>0,716</b>	<b>0,803</b>	0,355	0,585	0,573	0,415	0,447	0,581	0,531
20	-	<b>0,782</b>	0,603	0,429	0,622	0,474	0,586	0,668	0,633
30		-	0,491	0,612	0,692	0,504	0,649	0,677	0,651
40			-	0,438	<b>0,744</b>	0,565	<b>0,783</b>	<b>0,727</b>	<b>0,744</b>
50				-	0,664	0,470	0,599	0,604	0,500
60					-	<b>0,776</b>	<b>0,925</b>	<b>0,856</b>	<b>0,861</b>
70						-	<b>0,761</b>	0,592	<b>0,703</b>
80							-	<b>0,803</b>	<b>0,831</b>
90								-	<b>0,867</b>

Tagesmittel mit einem Time-Lag von 2 Tagen (n = 307); alle Korrelationen sind auf dem Niveau von P < 0,01 (2-seitig) signifikant

Einzelmessungen des E<sub>H</sub> ohne Wiederholungen sind in der Literatur generell umstritten (FIEDLER, 1997; STOLT *et al.*, 2000; MANSFELD, 2003), da aufgrund des geringen Messraumes der Pt-Elektroden der räumlichen Heterogenität mit Einzelwerten nicht entsprechend Rechnung getragen wird. Deshalb wurden die Elektroden für diese Untersuchung in geringen, äquidistanten Abständen von 10 cm eingebaut. Es wurde davon ausgegangen, dass benachbarte Elektroden vergleichbare E<sub>H</sub>-Werte liefern. Aus den vorangegangenen Abbildungen (45 und 46) und Tabelle 32 konnten bereits Ähnlichkeiten im Messverhalten der Pt-Elektroden in 10 bis 30 cm und 60 bis 100 cm festgestellt werden. Eine statistische Prüfung der Nachbarschaftsbeziehungen kann über die Berechnung von Rangkorrelationen nach Spearman vorgenommen werden. Dazu wurden die Messwerte zunächst auf Autokorrelationen geprüft. Eine Unabhängigkeit der Messungen ist hiernach bereits bei einem Intervallabstand von zwei Tagen gegeben. Die Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Für die Messwerte aller Elektroden ergaben sich untereinander hoch signifikante Korrelationen (P < 0,01). Zur schärferen Differenzierung wurde als Ausschlusskriterium ein Korrelationskoeffizient von r > 0,7

(in Tabelle 33 fettgedruckte Werte) definiert. Dabei zeigte sich, dass die visuell vorgenommene Aggregation der  $E_H$ -Messungen (Gruppe 1: 10 bis 30 cm und Gruppe 2: 60 bis 100 cm) zu Wiederholungen zulässig ist. Die Messwerte der Pt-Elektrode in 50 cm Tiefe lässt sich nach dem Ausschlusskriterium keiner der beiden Gruppen zuordnen. Die Elektrode in 40 cm Tiefe, die das Kriterium für vier der fünf Elektrodenmessreihen erfüllte (60, 80, 90 und 100 cm), wurde aufgrund der Distanz zum Kollektiv ausgeschlossen.

Die beiden Gruppen lassen sich phänomenologisch durch chemische und hydrologische Eigenschaften unterscheiden. Die Elektroden der Gruppe 1 sind im GW-Fluktuationsbereich des mit P-angereicherten, degradierten Oberbodens installiert, während die Elektroden der Gruppe 2 im permanent wassergesättigten Unterboden mit geringen P-Gehalten lokalisiert sind.



**Abbildung 47:** Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials und SRP-Konzentrationen in 30 cm Tiefe am Standort LD

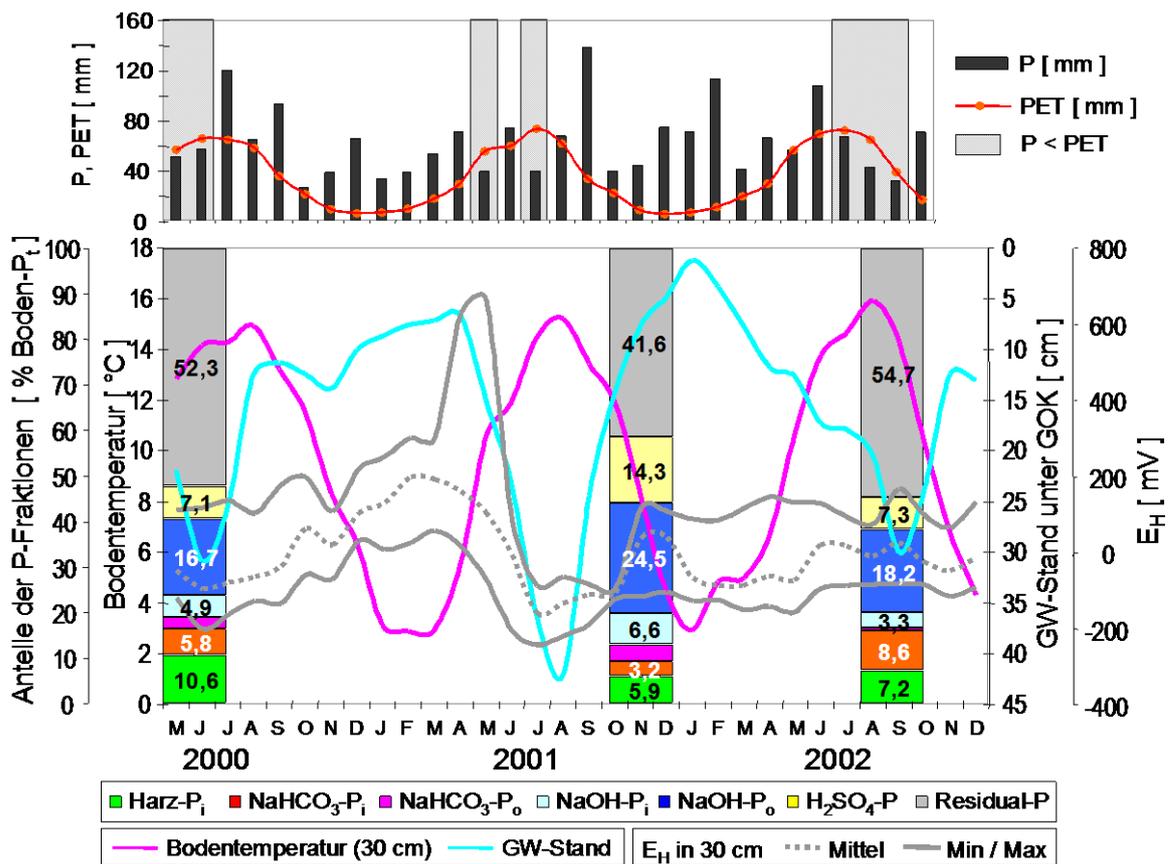
Die GW-Stände zeigten signifikante Korrelationen mit den SRP-Konzentrationen. Ähnliche Zusammenhänge sind auch für das Redoxpotential zu erwarten. Bei dessen Absinken unter etwa 200 mV kommt es zur Reduktion von amorphen Fe(III)-Oxiden zu  $Fe^{2+}$ -Ionen (BRÜMMER, 1974; ZHI-GUANG; 1985) und durch Fe gebundenes P geht in Lösung. Abbildung 47 zeigt den zeitlichen Verlauf der  $E_H$ -Werte und der SRP-Konzentrationen in 30 cm Tiefe. Es wird deutlich, dass die Schwankungen des Redoxpotentials nicht immer die gleichen Auswirkungen auf die SRP-Konzentrationen haben. Es kommt sowohl zu unterschiedlichen Reaktionszeiten, als auch zu abweichenden Intensitäten der Reaktion. Außerdem sind die Konzentrationsverläufe

für das SRP in den Wiederholungen zum Teil deutlich differenziert. In Abbildung 47 sind einige Reaktionszeitpunkte, gekennzeichnet durch Pfeile mit Buchstaben, dargestellt. An den Punkten (A), (C), (D), (G) und (H) ist ein Absinken des SRP bei Anstieg des  $E_H$  für alle Wiederholungen ebenso erkennbar, wie bei (B) mit der Verringerung des  $E_H$  die SRP-Konzentrationen durchgängig ein Anstieg zu beobachten ist. Die Reaktionszeiten sind jedoch zum Teil deutlich verschoben und die Intensitäten (Konzentrationsabnahme beziehungsweise –zunahme) unterschiedlich. An den Punkten (E) und (F) ist keine Übereinstimmung in den Konzentrationsänderungen der Wiederholungen infolge einer  $E_H$ -Verschiebung erkennbar. Eine statistische Auswertung über Kreuzkorrelation ergab keine signifikanten Zusammenhänge zwischen dem Redoxpotential und den Einzelwerten der SRP-Konzentrationen. Der Mittelwert der Wiederholungen für die Konzentrationen konnte aufgrund der signifikanten Unterschiede zwischen den Parallelen nicht verwandt werden. Die Heterogenität der Beziehungen zwischen den beiden Größen ist vermutlich auf die natürlichen Bedingungen im Feld zurückzuführen. So beschrieb BRÜMMER (1974) die Komplexität der Redoxreaktionen in Böden als erschwerendes Kriterium bei der quantitativen Charakterisierung. Insbesondere für Fe-Oxide ist der nicht genau erfassbare Kristallisationsgrad, der variierende Anteil an Fremdionen im Gitter und die Bildung von Komplexen mit organischen Substanzen problematisch. Neben den Redoxreaktionen werden die Aktivitäten des  $Fe^{2+}$  auch durch Sorptionsvorgänge und Fällungsreaktionen bestimmt. Zudem kann die Reduktion von Fe-Oxiden durch reduzierend und komplexierend wirkende, mikrobiell gebildete organische Substanzen weitgehend unbekannter Struktur zu organischen  $Fe^{2+}$ -Komplexen führen (BRÜMMER, 1974), für die es derzeit keine quantitativen Beschreibungen gibt.

Trotz dieser Einschränkungen kann festgestellt werden, dass die  $E_H$ -Werte, auch als Mischpotential einer Vielzahl von Redoxsystemen, Aussagen über eine mögliche P-Freisetzung zulassen. Unter den am Standort LD vorliegenden reduktiven Bedingungen ist das Risiko einer Auflösung von Fe-P-Verbindungen potentiell gegeben.

3.3.3.3 Zusammenfassende Diskussion

Die im Rahmen der Wiedervernässung am Standort LD erreichten GW-Stände liegen über denen zum Zeitpunkt der intensiven Nutzung und der damit verbundenen Entwässerung, welche bei 0,5 bis 0,7 m lagen und sogar noch regelmäßig unterschritten wurden (MINISTERIUM FÜR BAU, LANDESENTWICKLUNG UND UMWELT M-V, 1998). Ein gleichbleibend hohes Niveau konnte allerdings nicht erzielt werden. In den Jahren 2000 bis 2002 wurden starke Absenkungen des GW-Standes in der Vegetationsperiode beobachtet. Da durch den Rückbau der Schöpfwerke keine künstliche Wasserregulierung mehr möglich ist, werden die GW-Stände ausschließlich durch das natürliche Wasserdargebot (klimatische Wasserbilanz, Oberflächenwasserzulauf und Grundwasserzstrom) reguliert, was bezüglich der P-Mobilisierung als problematisch angesehen werden muss.



**Abbildung 48:** Dynamik von hydrologischen Parametern (P und PET), GW-Stand,  $E_H$  und Bodentemperatur (in 30 cm) sowie Ergebnisse der sequentiell extrahierbaren P-Fraktionen (20-40 cm) am Standort LD

Der GW-Stand sinkt stets in den Perioden mit negativer klimatischer Wasserbilanz ab ( $KWB = P - PET < 0$ ; Abbildung 48; grau-schattiert). Die KWB wurde aus eigenen Daten und denen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) ermittelt. Der Niederschlag

(P) wurde kontinuierlich am Standort erfasst und korrigiert. Die potentielle Evapotranspiration (PET) wurde unter Einbeziehung weiterer Wetterdaten (DWD, 2002) nach Turc-Wendling (DVWK, 1996) berechnet.

Die Redoxpotentiale lagen im gesamten Profil des Standortes LD, trotz der Fluktuationen des GW-Standes, über den gesamten Untersuchungszeitraum im reduktiven Bereich. In Abbildung 48 sind die gemessenen  $E_H$ -Werte in 30 cm Tiefe und hydrologische Parameter sowie die Bodentemperatur und die Veränderung der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen im Boden dargestellt. Eine deutliche Abhängigkeit der  $E_H$ -Werte vom GW-Stand, wie in einer Vielzahl von Untersuchungen in Feuchtgebieten und hydromorphen Böden (JENKINSON *et al.*, 2002; KARATHANASIS *et al.*, 2003; REUTER & BELL, 2003) konnte nicht beobachtet werden. SEYBOLD *et al.* (2002) bestimmten fast durchgängig niedrige Redoxpotentiale in einem Feuchtgebiet in Virginia und führten dies auf eine ganzjährige mikrobielle Aktivität im Boden zurück. MEGONIGAL *et al.* (1996) definierten den Zeitraum der signifikanten mikrobiellen Aktivität als die Periode, in der die Bodentemperatur  $> 5^\circ\text{C}$  ist. Wie in Abbildung 48 ersichtlich, wird diese im gesamten Untersuchungszeitraum nur 4 Monate lang unterschritten (Januar bis März 2000 sowie Januar 2001). Im Zeitraum von Januar bis März 2000 ist diese Unterschreitung mit einem deutlichen Anstieg des Redoxpotentials verbunden. STOLT *et al.* (2000) fanden heraus, dass in Bodenhorizonten eines Feuchtgebietes in Virginia teilweise Redoxpotentiale im reduktiven Bereich vorlagen, obwohl diese Tiefen nie direkt vom GW-Stand beeinflusst wurden. Sie führten dieses Verhalten auf den kapillaren Wasseraufstieg zurück. Es ist bekannt, dass dieser aufgrund der Porenverteilung und der damit verbundenen Wasserretention in Torfen sehr hoch ist (SCHWEIKLE, 1990). Die eigenen Ergebnisse bestätigen diese Aussage. So zeigten die volumetrischen Wassergehalte im Oberboden unter Feldbedingungen, trotz deutlicher Fluktuationen des GW-Standes, nur minimale Schwankungen (siehe Abschnitt 3.3.4, Tabelle 35). Der Verlauf der  $E_H$ -Werte kann folglich, sowohl auf die mikrobielle Aktivität, als auch auf die anhaltend anaeroben Bedingungen durch den GW-Stand, unter Berücksichtigung des kapillaren Wasseraufstiegs, zurückgeführt werden.

Der GW-Stand hat einen entscheidenden Einfluss auf die Bodentemperatur, deren Monatsmittel in 30 cm Tiefe signifikant mit denen des GW-Standes korreliert sind ( $T_{\text{Boden}30} = 4,83 \times \ln(\text{GW-Stand}) + 2,65$ ;  $r^2 = 0,617$ ;  $P < 0,001$ ).

Die sequentiell extrahierbaren P-Fractionen, die für drei Beprobungstermine bestimmt wurden, sind im wesentlichen vom GW-Stand abhängig. Bei niedrigen GW-Ständen ist der Anteil der extrahierbaren P-Fractionen im Oberboden (0-20 cm) mit 47,7 % des Boden- $P_t$  (Mai 2000) und 45,3 % (September 2002) deutlich niedriger als bei Wiederanstieg mit 58,4 % (November 2001). Dabei konnten für das  $\text{NaOH-P}_{i,o}$  und das  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-P}$  signifikante Erhöhungen der Anteile bei Wiederanstieg beobachtet werden ( $P < 0,05$ ). Die  $E_H$ -Werte differierten zu den Beprobungsterminen nur minimal und lagen alle in einem engen Bereich von -50 und 50 mV. Eine unmittelbare Redoxsensitivität konnte, entgegen den Untersuchungsergebnissen von MOORE & REDDY (1994) für das  $\text{NaOH-P}_i$  in Sedimenten, für keine der P-Fractionen nachgewiesen werden.

**Tabelle 34:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationen an gelöstem Fe, Al und Mn, der pH-Werte und elektrischen Leitfähigkeit in der Bodenlösung an Standort LD in den verschiedenen Tiefenstufen

	LDW30	LDW60	LDW90
<b>pH</b>	7,2 ± 0,4 (71) <sup>1)</sup>	7,1 ± 0,5 (67)	6,8 ± 0,5 (73)
<b>LF</b> [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	492 ± 73 (76)	516 ± 63 (73)	690 ± 90 (90)
<b>Fe</b> [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	1,55 ± 0,62 (101)	1,29 ± 0,41 (103)	1,28 ± 0,71 (120)
<b>Fe<sup>2+</sup></b> [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	2,06 ± 0,18 (4) <sup>2)</sup>	2,11 ± 0,31 (6)	2,75 ± 0,51 (6)
<b>Al</b> [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	1,54 ± 0,72 (101)	1,45 ± 0,41 (103)	1,95 ± 0,70 (120)
<b>Mn</b> [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	0,13 ± 0,03 (101)	0,16 ± 0,01 (103)	0,25 ± 0,01 (120)

<sup>1)</sup> Anzahl der Messungen im Zeitraum 16.06.2000 bis 07.12.2002 mit Ausnahme von  $\text{Fe}^{2+}$ ; <sup>2)</sup> Anzahl der Messungen im Zeitraum 10.10.2002 bis 04.12.2002

Die quantitativen Zusammenhänge zwischen dem GW-Stand und dem  $P_{\text{dl}}$ -Gehalt sowie den SRP-Konzentrationen zeigten, dass die Hydrologie einen entscheidenden Einfluss auf die P-Mobilisierung hat. Die Zusammenhänge zwischen den P-Bindungspartnern und den P-Fractionen sowie die Interaktion zwischen den P-Pools wurde in den vorangegangenen Abschnitten bereits diskutiert. Ähnliche Beziehungen zeigten sich jedoch auch im Bodenwasser.

Neben den Bestimmungen des SRP wurden in der Bodenlösung auch der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit (LF) sowie die Fe-, Mn und Al-Konzentrationen über den gesamten Untersuchungszeitraum analysiert (Tabelle 34). Die pH-Werte lagen für die Saugsondenproben im neutralen Bereich (6,8 bis 7,2) bei einer leichten Abnahme im Profil. In diesem Bereich ist vorrangig eine Bindung an Fe(III)oxyhydroxide zu erwarten, da bei Werten unter  $\approx 8,0$  amorphes  $\text{FeOOH}$  positive Oberflächenladungen aufweist, an denen primär P sorbiert werden kann (GOLDBERG & SPOSITO, 1984a).

Die Fe-Konzentrationen in der Lösung waren im Mittel in 30 cm am höchsten und nahmen mit zunehmender Profiltiefe ab. Die Korrelationen zwischen Fe und SRP waren für die Bestimmungen in 30 cm Tiefe teilweise signifikant (LDW30RO:  $r^2 = 0,36$ ;  $P < 0,001$ ; LDW30BL:  $r^2 = 0,58$ ;  $P < 0,001$ ). Im Gegensatz zu Fe war bei den Al- und Mn-Konzentrationen eine Zunahme im Profil zu beobachten.

Im Zeitraum Oktober bis Dezember wurden bei steigendem GW-Stand (25 bis 12 cm) zusätzlich Bestimmungen des  $\text{Fe}^{2+}$  in der Bodenlösung im Felde vorgenommen (Tabelle 33). In 30, 60 und 90 cm Tiefe wurden dabei Fe-Konzentrationen von  $2,63 \pm 0,41 \text{ mg l}^{-1}$  (Gesamt-Fe =  $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ ) und  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationen von  $2,40 \pm 0,32 \text{ mg l}^{-1}$  gemessen. Der Anteil des  $\text{Fe}^{2+}$  betrug damit  $91,6 \pm 4,9 \%$ . Im tieferen Grundwasser (1,0 bis 3,0 m) lagen die Konzentrationen des Gesamt-Fe in einem Bereich von 0,36 bis 7,19  $\text{mg l}^{-1}$ , mit einem Anteil des  $\text{Fe}^{2+}$  von 63,8 bis 96,5 %. Die hohen Anteile im gesamten Profil sind eine qualitative Bestätigung der gemessenen  $E_H$ -Werte.

### 3.3.4 Abschätzung der P-Mobilisierung durch Ergebnisse von Mikrokosmen- und Inkubationsversuchen

#### 3.3.4.1 Einführung und Charakterisierung der Torfe

Die bisher dargestellten und diskutierten Ergebnisse bezogen sich auf die aktuellen Bedingungen im Felde der Jahre 1999 bis 2002. Aufgrund der Vielfalt der wirksamen Parameter ist eine exakte Differenzierung des Einflusses im einzelnen nicht immer möglich. Zudem wurden durch die klimatischen Bedingungen der untersuchten Jahre die angestrebten Grundwasserstände für eine Wiedervernässung nicht durchgehend erreicht. Es ergibt sich somit ein Bedarf der Abschätzung beziehungsweise Quantifizierung des Einflusses einzelner Parameter und der Auswirkungen langzeitlicher Vernässungsperioden.

Im folgenden Abschnitt werden nach einer allgemeinen Begriffsdefinition der Versuche, die Ausgangsproben charakterisiert. Danach erfolgt zu den einzelnen Experimenten, nach einer Beschreibung des Versuchsaufbaus, die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse.

Die **Begriffe** Inkubations- und Mikrokosmenversuch werden oft synonym genutzt. Dabei ist der Terminus Inkubationsversuch eine allgemeine Umschreibung für die experimentelle Bebrütung im Labor - in unserem Fall von Boden - die meist unter höheren Temperaturen als sie natürlich anzutreffen sind, erfolgt. Das Ziel ist im allgemeinen eine Prozessbeschleunigung. Der Aufbau dieser Versuche ist meist sehr einfach gestaltet und reflektiert selten die natürlichen Umweltbedingungen. Ein Mikrokosmos hingegen ist in seiner Art wesentlich komplexer und meist als Säulenversuch angelegt. Er widerspiegelt weitestgehend die natürlichen Bedingungen im Feld wobei ausgewählte Parameter variiert werden, um deren Einfluss auf bestimmte Prozesse zu untersuchen. Ein Mikrokosmos, manchmal auch in etwas größerer Form als Mesokosmos bezeichnet, ist somit auf der Skalenebene der Modellierung zwischen den Schüttel- beziehungsweise Batchversuchen und den Lysimetern einzuordnen.

Die Mikrokosmen- und Inkubationsversuche wurden an zwei Horizontbeprobungen es Standortes LD durchgeführt. Die Beprobung erfolgte im November 2001. Die Torfe wurden aus diagnostischen Horizonten, dem vererdeten bis vermulmten (nHv/nHm) und dem Torfschrumpfungshorizont (nHt), entnommen.

Der Ansatz aller Versuche erfolgte aus einer Mischprobe von ca. 20 kg feldfrischem Torf für jeden der beiden Horizonte. Eine physikalische und chemische

**Charakterisierung des Ausgangsmaterials** ist in Tabelle 34 zusammengestellt. Die meisten Eigenschaften der beiden Torfe sind deutlich differenziert. Übereinstimmungen oder nicht signifikante Unterschiede liegen nur bei den Feuchtrohdichten ( $\rho_f$  in  $\text{g cm}^{-3}$ ), den gravimetrischen Wassergehalten ( $\theta_{gr}$  in %) und den pH-Werten vor.

**Tabelle 34:** Physikalische und chemische Eigenschaften der Torfe des Standortes LD, die in den Inkubations- und Mikrokosmenversuchen eingesetzt wurden

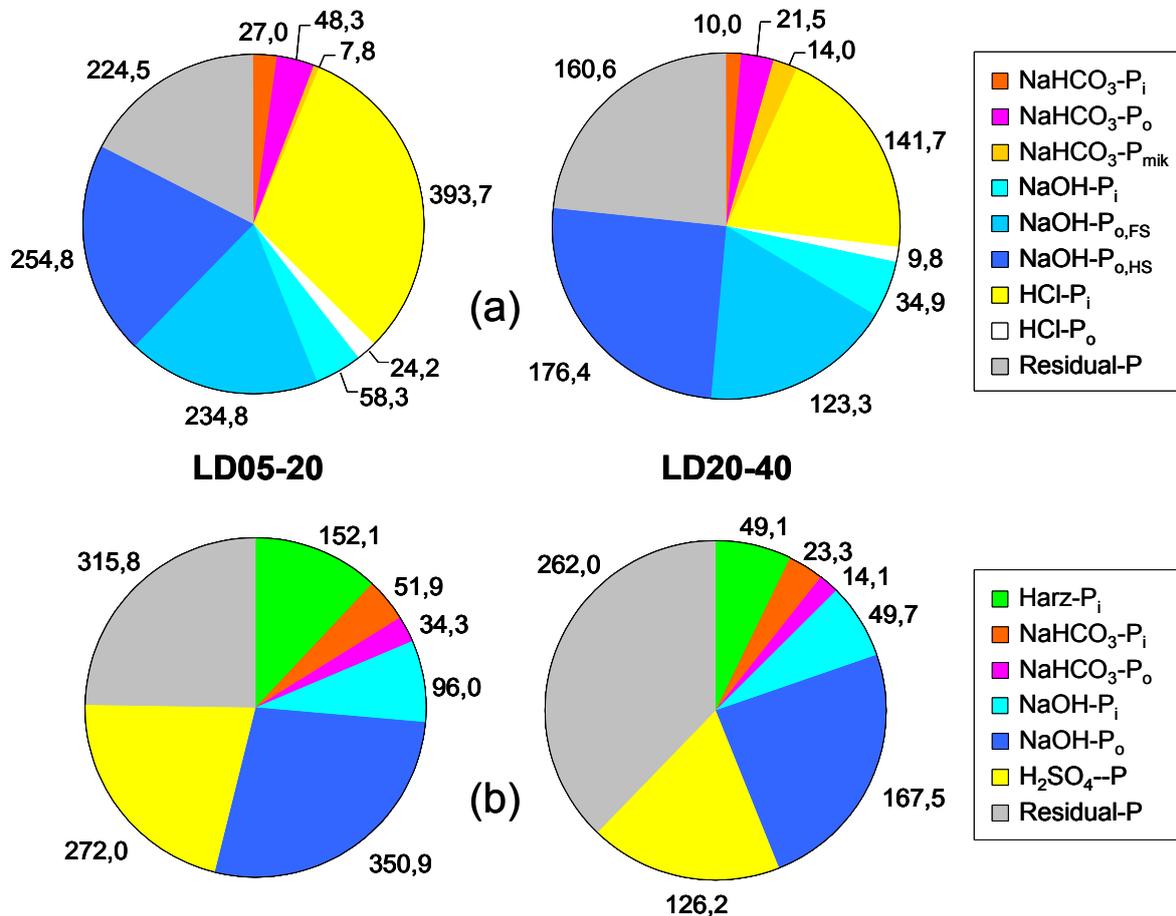
	Einheit	5–20 cm	20–40 cm
$\rho_d^{1)} / \rho_f^{1)}$	$\text{g cm}^3$	$0,312 \pm 0,050 / 1,047 \pm 0,046$	$0,207 \pm 0,045 / 1,027 \pm 0,034$
$\rho_s^{2)}$	$\text{g cm}^3$	$1,584 \pm 0,043$	$1,479 \pm 0,018$
$\theta_{gr} / \theta_v^{1)}$	%	$72,5 \pm 0,0 / 73,4 \pm 2,4$	$78,5 \pm 0,1 / 81,9 \pm 3,5$
<b>pH</b>	-	$5,65 \pm 0,20$	$5,74 \pm 0,11$
<b>GV</b>	%	$80,1 \pm 0,1$	$83,8 \pm 0,1$
<b>C<sub>t</sub></b>	%	$37,9^{3)}$	$41,0^{3)}$
<b>N<sub>t</sub></b>	%	$2,77^{3)}$	$2,73^{3)}$
<b>P<sub>t</sub></b>	$\text{mg kg}^{-1}$	$1276 \pm 12$	$692 \pm 8$
<b>P<sub>dl</sub></b>	$\text{mg kg}^{-1}$	$30,7 \pm 0,9$	$11,6 \pm 1,3$
<b>P<sub>ox</sub></b>	$\text{mg kg}^{-1}$	$607 \pm 5,1$	$226 \pm 8,2$
<b>Fe<sub>ox</sub></b>	$\text{mg kg}^{-1}$	$18862 \pm 307$	$14255 \pm 273$
<b>Al<sub>ox</sub></b>	$\text{mg kg}^{-1}$	$808 \pm 5,1$	$521 \pm 14,6$
<b>Mn<sub>ox</sub></b>	$\text{mg kg}^{-1}$	$247 \pm 3,0$	$133 \pm 0,8$

Analysenergebnisse des Ausgangsmaterials, außer: <sup>1)</sup> Mittelwerte mehrmaliger Stechzylinderbeprobungen im Feld; <sup>2)</sup> Mittelwert der Stechzylinderbeprobungen eines Beprobungstermins; <sup>3)</sup> Standardabweichung (SD) < 0,01

Die Torfe der beiden Horizonte wurden neben den allgemeinen physikalischen und chemischen Analysen einer sequentiellen P-Fraktionierung nach zwei Verfahren unterzogen. Neben der Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a) wurde das speziell für organische Böden entwickelte Verfahren von IVANOFF *et al.* (1998) genutzt. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Methoden bestehen (1) in der Reihenfolge der Extraktionsschritte, (2) der Konzentration der Lösungen, (3) dem Verhältnis der Bodenmasse zur Extraktionslösung und (4) der Extraktionsdauer. Nähere Informationen hierzu können dem Kapitel Material und Methoden entnommen werden.

Die Ergebnisse der beiden P-Fraktionierungsverfahren sind in den Abbildungen 49 (Gehalte der P-Fractionen in  $\text{mg kg}^{-1}$ ) und 50 (Anteile am Boden-P<sub>t</sub> in %) dargestellt. Zunächst ist auffällig, dass es nur wenige Übereinstimmungen in der Extrahierbarkeit von Verfahren zu Verfahren gibt. Während durch die Methode nach HEDLEY *et al.* (1982a) insgesamt höhere Gehalte in den labilen P-Fractionen und für das NaOH-P<sub>i</sub>

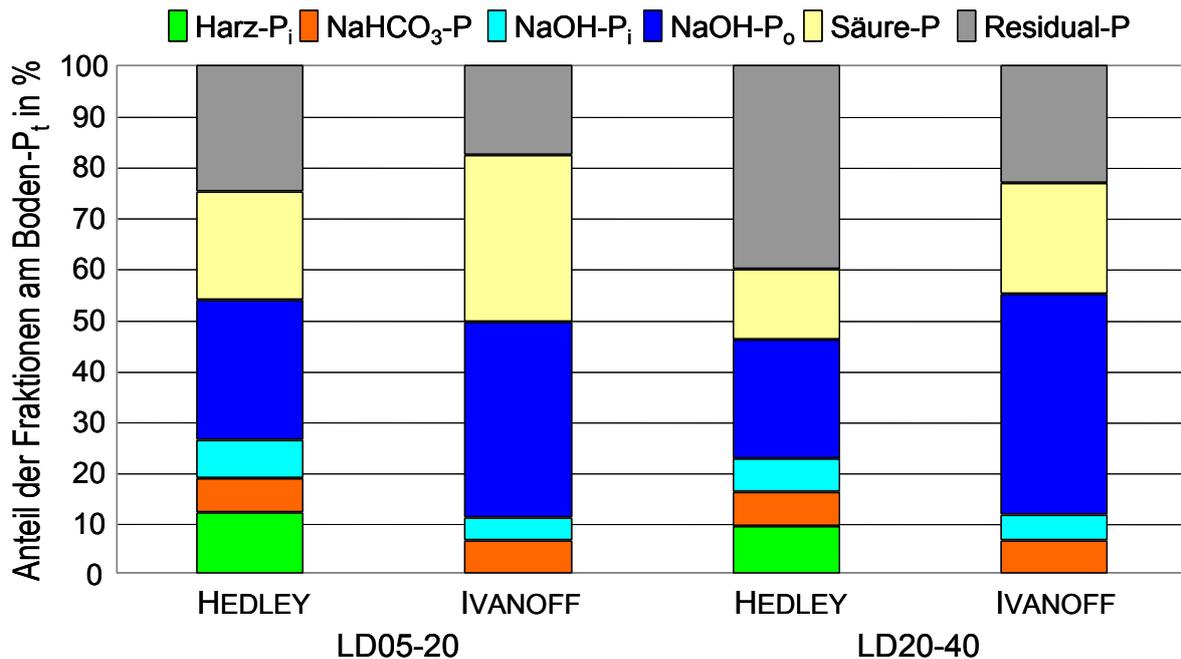
bestimmt wurden, sind sie bei der Ivanoff-Fraktionierung für das NaOH-P<sub>o</sub> und das säurelösliche P größer. Das Gesamtextraktionsvermögen ist für das Verfahren nach IVANOFF *et al.* (1998) am größten. Es weist mit 18 % (LD05-20) und 24 % (LD20-40) für beide Proben die niedrigsten Residual-P-Anteile gegenüber der Fraktionierung nach HEDLEY *et al.* (1982a) mit 74 und 60 % auf.



**Abbildung 49:** Gehalte (mg kg<sup>-1</sup>) der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen nach den Verfahren von (a) IVANOFF *et al.* (1998) und (b) HEDLEY *et al.* (1982a) für die Oberböden des Standortes LD

Der Pool des labilen P setzt sich für die zwei Verfahren aus jeweils drei Fraktionen zusammen. Beide enthalten das NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>i</sub> und NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>o</sub>. Bei der Hedley-Fraktionierung geht das Harz-P<sub>i</sub> und bei IVANOFF *et al.* (1998) das NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>mik</sub> zusätzlich mit ein. Durch die Harzbehandlung wurden P-Gehalte von 152,1 mg kg<sup>-1</sup> (LD05-20) beziehungsweise 49,1 mg kg<sup>-1</sup> (LD20-40) extrahiert, was jeweils mehr als der Summe der mit NaHCO<sub>3</sub>-extrahierbaren P-Fractionen beider Verfahren entspricht. Die Summe der Anteile des NaHCO<sub>3</sub>-P sind jedoch bei beiden Verfahren nahezu identisch (Abbildung 50). Die erhöhte Extrahierbarkeit des labilen P durch die Hedley-Fraktionierung lässt sich durch bereits diskutierte Ergebnisse erklären. Wie die mehrfache Extraktion mit Doppellactat ergab, ist der Boden in der Lage, auf den

Entzug von labilem P durch sehr kurzfristige Nachlieferung in diesen Pool schnell zu reagieren. Die Nachlieferung kann durch P-Desorption von schwach kristallinen Fe-Oxiden und zum anderen durch P-Mineralisation aus der NaOH-P<sub>o</sub>-Fraktion erfolgen. Der P-Entzug durch die Extraktion mit Harz bewirkt eben dies. Wie schon durch die Regressionsanalysen zwischen den sequentiell extrahierten P-Fractionen gezeigt werden konnte, erfolgt die Nachlieferung aus nahezu allen Fraktionen, auch dem Residual-P.



**Abbildung 50:** Anteile (% Boden-P<sub>t</sub>) der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen nach den Verfahren von IVANOFF *et al.* (1998) und HEDLEY *et al.* (1982a) für die Oberböden des Standortes LD

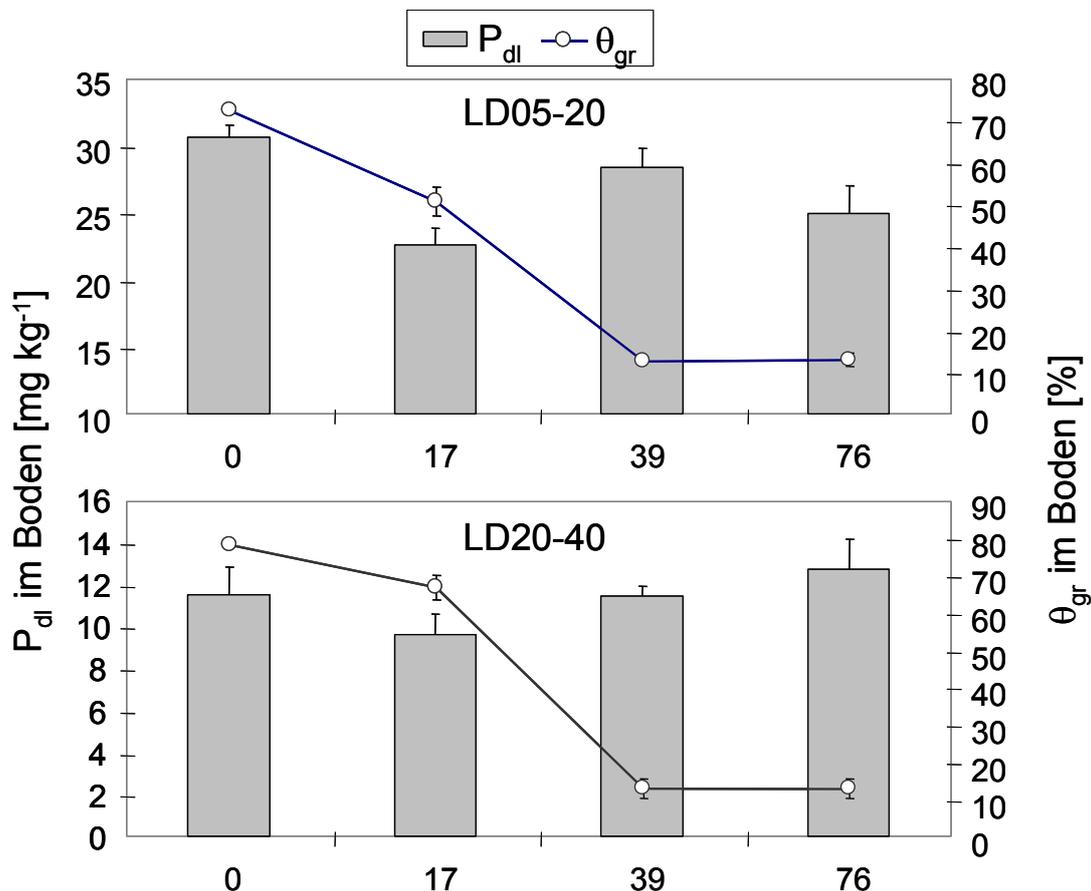
Durch die Ivanoff-Fraktionierung wurden signifikant höhere Gehalte beziehungsweise Anteile an NaOH-P<sub>o</sub> ( $P < 0,001$ ) und HCl-P ( $P < 0,001$ ) extrahiert. Eine Erhöhung in der HCl-Fraktion ist (1) auf das stärkere Extraktionsvermögen gegenüber der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der Hedley-Fraktionierung bei (2) gleichzeitig verstärkter Hydrolyse organischer P-Verbindungen zurückzuführen. (3) Zudem wurden durch den Tausch der Reihenfolge der Extraktionen Teile des anorganischen P, der sonst der NaOH-P<sub>i</sub>-Fraktion zugeordnet worden wäre, mit der HCl extrahiert. Dies erklärt auch die generell geringeren Anteile des NaOH-P<sub>i</sub> bei der Ivanoff-Fraktionierung gegenüber dem Verfahren von HEDLEY *et al.* (1982a).

**Abbildung 51:** Übersicht: (a) aerober (l.u.) und (b) anaerober Inkubationsversuch (l.o.) sowie (c) Versuchsaufbau (r.u.) und (d) Redoxmessungen für den Mikrokosmos (r.o.)



## 3.3.4.2 Aerobe Inkubationsversuche

Im aeroben Inkubationsversuch wurde feldfrischer Torf (3 g TÄ) in eine Eindampfschale eingewogen und durch Platzierung in einem unabgedichteten Deckelglas (Füllvolumen ca. 1,2 l) vor übermäßiger Verdunstung geschützt. Der **Versuchsaufbau** ist in Abbildung 51a (Foto) dargestellt. Die Inkubation erfolgte bei Umgebungsluftdruck und -luftfeuchtigkeit sowie einer Temperatur von konstant 20 °C in einer Dunkelkammer. Der Ansatz bestand aus 18 Gläsern (jeweils 9 je Probe). Nach 17, 39 und 76 Tagen wurden jeweils 3 Proben aus dem Versuch entnommen und auf ihre  $P_{dl}$ -Gehalte analysiert. Außerdem wurde durch Rückwaage die Veränderung des Wassergehaltes bestimmt. **Ziel** des Versuches war die Untersuchung der Veränderung der  $P_{dl}$ -Verfügbarkeit bei allmählicher Austrocknung der Proben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 52 zusammengefasst.



**Abbildung 52:** Veränderungen der  $P_{dl}$ -Gehalte und des gravimetrischen Wassergehaltes durch aerobe Inkubation bei 20 °C

Für beide Horizontproben wurden nach 17 Tagen niedrigere  $P_{dl}$ -Gehalte als zu Inkubationsbeginn bestimmt, die nach 39 Tagen wieder anstiegen. Die Gehaltsveränderungen waren allerdings nur für LD05-20 signifikant (jeweils  $P < 0,001$ ). Nach 76

Tagen fiel hier der Gehalt wieder ab, während er für LD20-40 weiter anstieg. Die Veränderung des  $P_{di}$  für LD20-40 war über den gesamten Inkubationsversuch hinweg nicht signifikant. Der Abfall der Gehalte in beiden Proben zu Beginn des Versuches ist, vermutlich auf eine verschlechterte Extrahierbarkeit durch Bildung von Krümelstrukturen und die Veränderung der organischen Substanz infolge der Austrocknung zurückzuführen. Bei weiterer Verringerung des Wassergehaltes kann die erneute Zunahme der  $P_{di}$ -Gehalte über eine Abnahme der mikrobiellen Aktivität erklärt werden. Insgesamt ist die Veränderung der P-Mobilität als gering einzuschätzen.

### 3.3.4.3 Anaerobe Inkubations- und Mikrokosmenversuche

#### *Inkubationsversuch*

Der **Versuchsaufbau** für den anaeroben Inkubationsversuch ist in Abbildung 51b dargestellt. In luftdicht verschließbare Nalgene<sup>®</sup>-Weithalsflaschen (30 ml) aus Polyethylen wurde feldfrisches Bodenmaterial (2 g TÄ) eingewogen, zur Schaffung anaerober Verhältnisse mit 20 ml Reinstwasser überstaut und bei 6 °C (Kühlschrank) und 20 °C (Dunkelkammer) inkubiert. Analysen erfolgten nach 17, 39, 76 und 486 Tagen. Dazu wurden zuerst das Redoxpotential und der pH-Wert gemessen und anschließend 10 ml der überstehenden Lösung abpipettiert, welche auf ihre TSP-, Fe- und Al-Konzentrationen untersucht wurde. Der Rückstand im Gefäß (Torf + Restlösung) wurden mit DL-Lösung extrahiert und auf P analysiert.

**Tabelle 36:** Spannweiten der Analysenwerte im anaeroben Inkubationsversuch

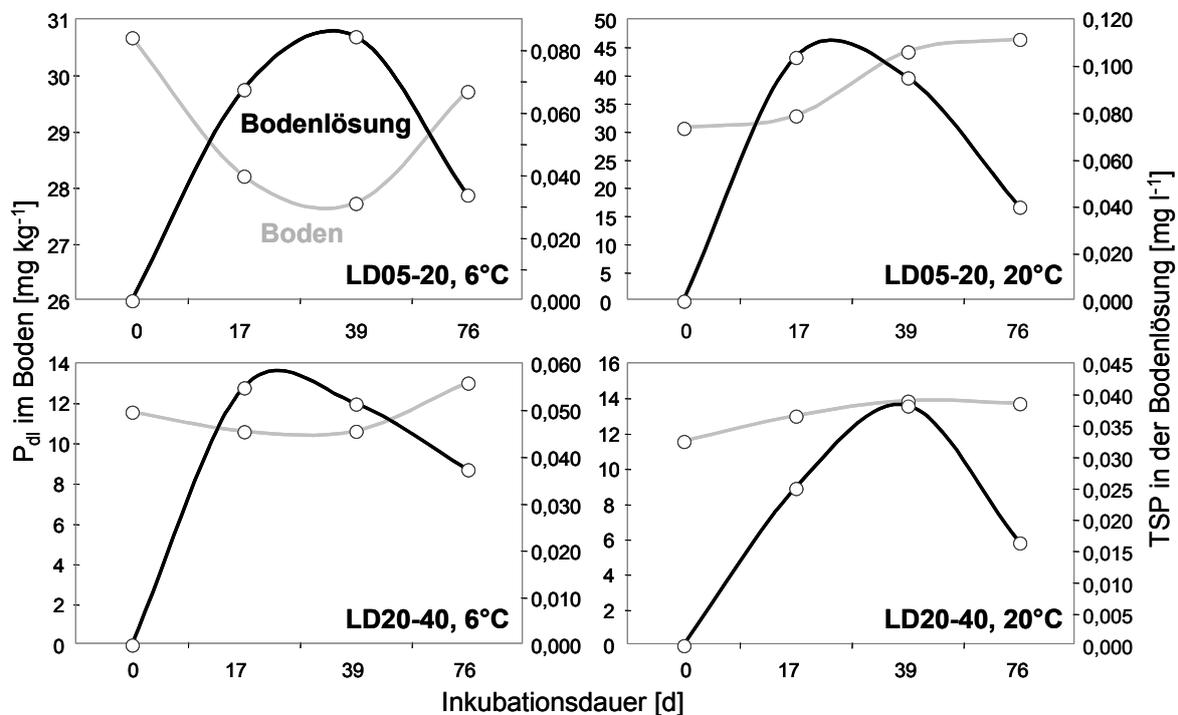
	LD05-20		LD20-40	
	6 °C	20 °C	6 °C	20 °C
$P_{di}$ [mg kg <sup>-1</sup> ]	25,0 – 33,5	30,1 – 49,2	8,7 – 15,1	7,3 – 14,8
TSP [mg l <sup>-1</sup> ]	0,010 – 0,099	0,026 – 0,120	0,003 – 0,074	0,000 – 0,056
Fe [mg l <sup>-1</sup> ]	0,321 – 1,105	0,637 – 2,150	0,122 – 0,306	0,157 – 0,288
Al [mg l <sup>-1</sup> ]	0,329 – 1,099	0,662 – 2,173	0,132 – 0,392	0,168 – 0,309
pH	5,58 – 5,84	5,79 – 6,19	5,85 – 6,23	6,04 – 6,41
$E_H$ [mV]	250 - 370	150 - 260	200 - 360	120 - 240

Kursivdruck: Mittelwerte der Bestimmungen für die beiden Temperaturen einer Horizontprobe sind nicht signifikant verschieden ( $P < 0,05$ )

Dieser Inkubationsversuch hatte zum **Ziel**, (1) die Interaktionen zwischen dem  $P_{di}$  und dem TSP, (2) die Abhängigkeit beider vom pH-Wert und dem Redoxpotential

sowie (3) den Konzentrationen an gelöstem Fe und Al unter zunehmend reduktiven Bedingungen und bei unterschiedlichen Temperaturen zu untersuchen.

Die **Ergebnisse** der Messungen sind als Spannweitenangaben durch die Minima und Maxima in Tabelle 36 dargestellt. Zunächst sind zum Teil signifikante substrat- und temperaturspezifische Unterschiede zwischen den Analysendaten festzustellen. So lagen die  $P_{dl}$ -Gehalte und pH-Werte für die Proben von LD05-20 während der Inkubation bei 20 °C höher als bei 6 °C, während die  $E_H$ -Werte bei geringeren Temperaturen niedriger waren. Für die Proben von LD20-40 gab es keine signifikanten Unterschiede zwischen den Mittelwerten der bestimmten Parameter während der Inkubation bei 6 und 20 °C.



**Abbildung 52:** Veränderungen der  $P_{dl}$ -Gehalte und der TSP-Konzentrationen im anaeroben Inkubationsversuch bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Interaktion zwischen den  $P_{dl}$ -Gehalten im Boden und der TSP-Konzentration in der umgebenden Lösung ist in Abbildung 52 für den Zeitraum von 0 bis 76 Tagen dargestellt. Dabei ist ein generell ähnliches Verhalten für beide Böden bei gleichen Temperaturen zu beobachten. Während bei 6 °C die Verläufe der TSP-Konzentrationen und der  $P_{dl}$ -Gehalten ein entgegengesetztes Verhalten zeigen, ist bei 20 °C ein allmählicher Anstieg des  $P_{dl}$  zu beobachten, wobei sich die TSP-Konzentrationen ähnlich wie bei 6 °C verändern. Die Maxima der TSP-Konzentrationen wurden in allen Versuchen zwischen dem 17 und 29 Inkubationstag erreicht. Zum Ende des Versuches lagen die Konzentrationen für LD05-20 bei 0,046 mg l<sup>-1</sup> (6 °C) und bei

0,047 mg l<sup>-1</sup> (20 °C) und für LD20-40 entsprechend bei 0,012 und 0,001 mg l<sup>-1</sup>. Die P<sub>dl</sub>-Gehalte zu Versuchsende waren bei fast allen Ansätzen mit Abnahmen zwischen 5 und 26 % zum Teil deutlich niedriger als die zu Beginn ermittelten Werte. Nur bei der Inkubation von LD05-20 bei 20 °C wurde der Anfangsgehalt mit 34,5 mg kg<sup>-1</sup> um 12 % überstiegen. In den meisten Fällen ist demnach eine P-Immobilisierung nach Langzeitinkubation festzustellen.

**Tabelle 37:** Matrix der Pearson'schen Korrelationskoeffizienten für die lineare Beziehungen zwischen den gemessenen chemischen Größen im anaeroben Inkubationsversuch

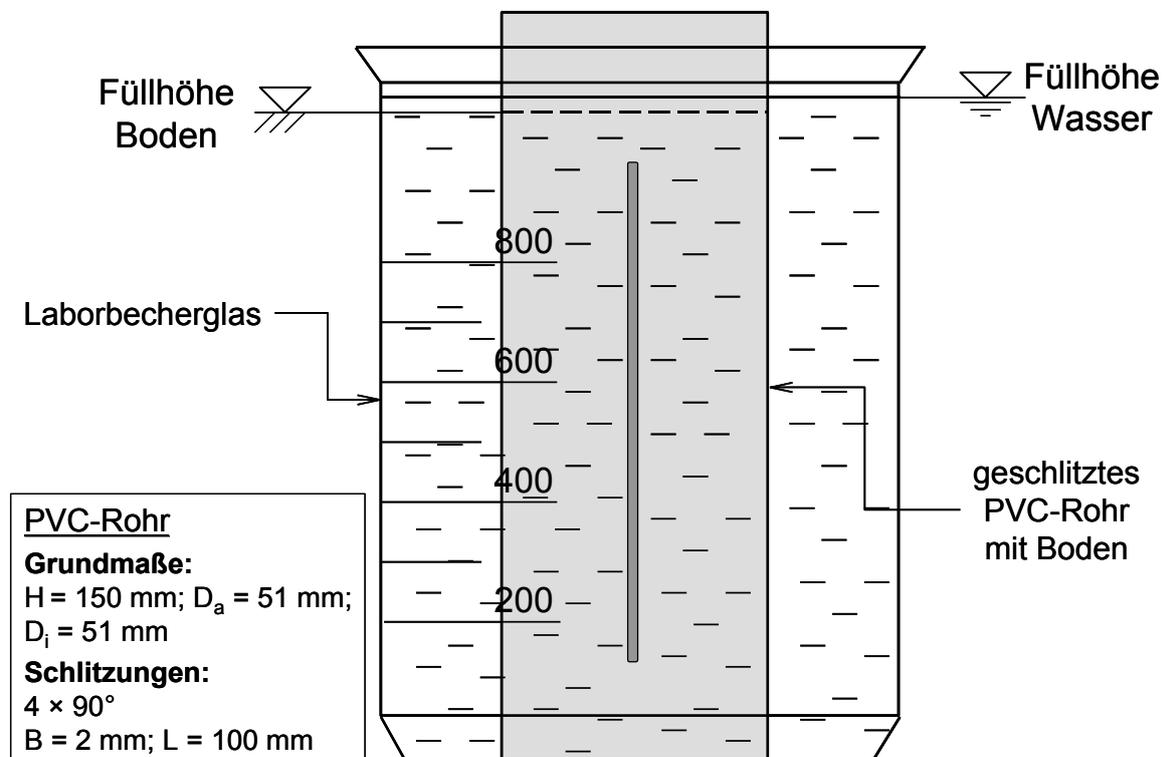
		P <sub>dl</sub>	TSP	Fe	Al	pH	E <sub>H</sub>	
		<b>LD05-20</b>						
P <sub>dl</sub>	<b>LD20-40</b>	-	0,031	<b>0,675**</b>	<b>0,636**</b>	<b>0,533*</b>	<b>-0,822**</b>	<b>LD05-20</b>
TSP		0,077	-	<b>0,479**</b>	<b>0,528**</b>	-0,085	-0,083	
Fe		<b>0,440*</b>	<b>0,593**</b>	-	<b>0,990**</b>	0,215	<b>-0,616**</b>	
Al		0,104	<b>0,596**</b>	<b>0,672**</b>	-	0,248	<b>-0,646**</b>	
pH		-0,228	<b>-0,623**</b>	-0,436	<b>-0,479*</b>	-	-0,460	
E <sub>H</sub>		-0,232	0,267	0,061	0,022	-0,415	-	
		<b>LD20-40</b>						

Die Korrelation ist auf dem Niveau von \*\* 0,01 bzw. \* 0,05 (2-seitig) signifikant

Zur Untersuchung der Beziehungen zwischen den P<sub>dl</sub>-Gehalten und Konzentrationen von TSP, Fe und Al in der Lösung, sowie deren Abhängigkeit vom Redoxpotential und dem pH-Wert wurden die Messwerte zu zwei Probenkollektiven zusammengefasst. Hierzu sind die Daten für die Horizontbeprobungen jeweils zusammengeführt und lineare Korrelationskoeffizienten berechnet worden (Tabelle 37). Die P<sub>dl</sub>-Gehalte und TSP-Konzentrationen sind demnach für beide Proben signifikant positiv mit dem Fe in der Bodenlösung korreliert. Eine Steuerung der P-Freisetzung durch Fe-Reduktion bei Verringerung des Redoxpotentials konnte nur für die Inkubation von LD05-20 durch eine signifikante Korrelation (r = -0,616) belegt werden. Die signifikant negative Beziehung zwischen der TSP-Konzentration und dem pH-Wert für LD20-40 (r = -0,623), sowie die signifikant positive Korrelation zwischen dem P<sub>dl</sub>-Gehalt und dem pH (r = 0,533) lassen vermuten, dass die im Laufe der Inkubation angestiegenen pH-Werte zu Ausfällungen von Calciumphosphaten führten und damit eine entscheidende Rolle bei der P-Immobilisierung spielen. Die pH-Werte lagen zu Versuchsbeginn bei 5,6 (LD05-20, 6 °C) bis 6,0 (LD20-40, 20 °C) und stiegen bis zum Inkubationsende durchschnittlich um 0,2 für LD05-20 und 0,4 für LD20-40.

*Mikrokosmenversuch*

Die Mikrokosmenversuche unterscheiden sich insofern von den anaeroben Inkubationsversuchen, dass sie den natürlichen Bedingungen wesentlich besser entsprechen. In ihrer Dimensionierung lassen sie zudem eine kontinuierliche Erfassung des Redoxpotentials zu. Die **Ziele** dieses Versuches waren, (1) den Einfluss des Torfsubstrates und der Temperatur auf die P-Freisetzung und (2) den Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential und den SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung unter anaeroben Bedingungen quantitativ zu beschreiben. Es wird dabei unterstellt, dass keine Wasserbewegung im Torfkörper auftritt, was annähernd den Bedingungen am Standort Langsdorf bei vollständiger Wiedervernässung entspricht.



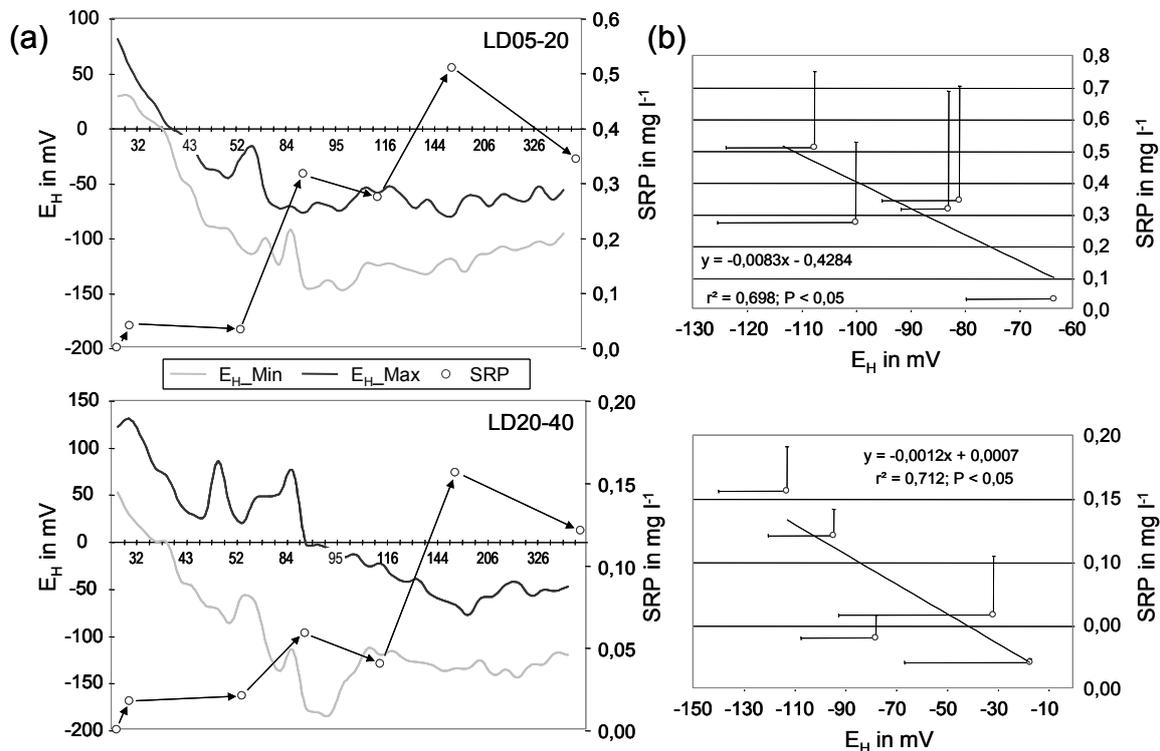
**Abbildung 54:** Schematischer Aufbau des Mikrokosmenversuches

Für die Mikrokosmen wurde der in den Abbildungen 51c,d und 53 dargestellte **Versuchsaufbau** gewählt. Die feldfrischen Torfe der beiden Horizonte wurden dabei in geschlitzte PVC-Rohre in ihrer natürlichen Trockenrohddichte eingesetzt. Die Rohre standen in Bechergläsern (1 l Füllvolumen), die mit Reinstwasser bis zum vollständigen Überstau der Torfe befüllt worden sind. Der Ansatz erfolgte, wie beim anaeroben Inkubationsversuch, für zwei Temperaturen (6 und 20 °C), jedoch in jeweils 5 Wiederholungen. Für den Versuch bei 20 °C sind außerdem für jeden Torf 5

weitere Ansätze für eine separate Messung der Redoxpotentiale vorbereitet worden. Für die Redoxmessungen wurden Platinelektroden vertikal 5 cm tief in das Torfsubstrat eingeschoben. Als Referenz diente eine Bezugselektrode, wie sie auch für die Feldmessungen genutzt wurde. Diese ist in einem gesonderten Gefäß mit einem Mischsubstrat der beiden verwandten Torfe (Mischungsverhältnis 1:1) platziert worden. Die elektrochemische Kopplung der Torfsubstrate des Bezugselektrodengefäßes mit denen der Platinelektroden erfolgte parallel über Koaxialkabel. Deren Enden wurden in Rhizon®-Bodenfeuchte-Probennehmer eingeschoben, die in die Torfe gesteckt waren. Die Redoxpotentiale sind mit einem handelsüblichen Spannungsmessgerät manuell über den gesamten Versuchsablauf jedoch nicht permanent erfasst worden. Für die Messungen wurden in den ersten vier Wochen tägliche Intervalle gewählt, die zum Ende des Versuches bis auf 14-tägige Messungen ausgedehnt worden sind. Aus den wässrigen Lösungen der Gefäße wurden mittels einer Pipette zu sechs Terminen 10 ml Probenaliquote entnommen und auf ihre SRP-Konzentrationen analysiert. Die entnommene Lösungsmenge wurde durch Zugabe von Reinstwasser ausgeglichen. Zum Schutz gegen Verdunstung wurden alle Gefäße mit Parafilm® abgedichtet, welche zur Entnahme der Lösung kurzzeitig entfernt wurden. Die Gefäße mit den Redoxelektroden sind nicht beprobt worden. Die Inkubationsdauer betrug 405 Tage.

Die **Ergebnisse** der Versuchsreihen der zwei Torfproben unterschieden sich deutlich. So lagen die SRP-Konzentrationen für LD05-20 im Mittel bei  $0,077 \pm 0,072 \text{ mg l}^{-1}$  ( $6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und  $0,253 \pm 0,307 \text{ mg l}^{-1}$  ( $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sowie für LD20-40 bei  $0,024 \pm 0,017 \text{ mg l}^{-1}$  ( $6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und  $0,069 \pm 0,058 \text{ mg l}^{-1}$  ( $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Der T-Test für unabhängige Stichproben ergab sowohl bei  $6 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $P < 0,001$  als auch bei  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $P < 0,005$ ), bei Varianzgleichheit (Levene-Test;  $P < 0,001$ ), signifikante Unterschiede in den Einzelwerten ( $n = 30$ ) der gemessenen SRP-Konzentrationen. In Abbildung 55a ist der zeitliche Verlauf der SRP-Konzentrationen (Mittelwerte in  $\text{mg l}^{-1}$ ) und der Redoxpotentiale (Minima und Maxima in mV) bei  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  für die beiden Torfe dargestellt. Die Schwankungen in den Messwiederholungen der  $E_{\text{H}}$ -Werte waren durchschnittlich bei LD20-40 am größten. Für beide Torfe sanken die Redoxpotentiale zunächst kontinuierlich in den ersten 90 Tagen ab. Gleichzeitig stiegen die SRP-Konzentrationen allmählich an. Fluktuationen in den  $E_{\text{H}}$ -Werten führten im weiteren Verlauf des Versuches zu entsprechenden Änderungen in den P-Konzentrationen. Die Beziehung zwischen den beiden Größen ist in Abbildung 55b

durch Mittelwerte und Standardabweichungen dargestellt. Für beide Torfe ergaben sich signifikante Korrelationen ( $P < 0,05$ ).



**Abbildung 55:** Verlauf der Redoxpotentiale und der SRP-Konzentrationen während des Mikrokosmenversuches

Neben den Messungen des Redoxpotentials und den Bestimmungen der SRP-Konzentrationen wurden die Torfproben vor und nach der Versuchsdurchführung auf ihre  $P_{\text{dl}}$ -Gehalte und die Verteilung der P-Fractionen durch sequentielle Extraktion nach HEDLEY *et al.* (1982a) untersucht. Dabei war für alle Ansätze ein Anstieg der  $P_{\text{dl}}$ -Gehalte zum Ende des Versuchs festzustellen, welcher zwischen 36 und 44 % lag. Die größten Veränderungen ergaben sich für die Mikrokosmenversuche bei 6 °C. Die P-Fractionen nach sequentieller Extraktion veränderten sich während der anaeroben Inkubation zum Teil signifikant. Mit Ausnahme des Versuchsansatzes für LD20-40 bei 20 °C war für alle Experimente eine relative Mobilisierung infolge der Wiedervernässung festzustellen. Die relative Mobilisierung äußert sich in einer Zunahme der extrahierbaren P-Fractionen, was folglich zu einer Abnahme des Residual-P führt (Abbildung 56). Die Summe der Anteile der labilen P-Fractionen ging in allen Versuchen leicht zurück. Dabei kam es zu Verschiebungen innerhalb dieser Fractionen. Während das Harz- $P_i$  deutlich abnahm und die Anteile des  $\text{NaHCO}_3\text{-P}_0$  bis auf ein Minimum zurückgingen, kam es in der  $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ -Fraktion zu einer Erhöhung um das bis zu Zwei- bis Dreifache. Zu starken Veränderungen kam

es auch in den stabileren P-Fractionen. So waren zum Teil erhebliche Anstiege für das NaOH-P<sub>o</sub> von bis zu 9,2 % und für das H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P von 6,7 % (beide Angaben zu LD20-40, 6 °C) zu beobachten.

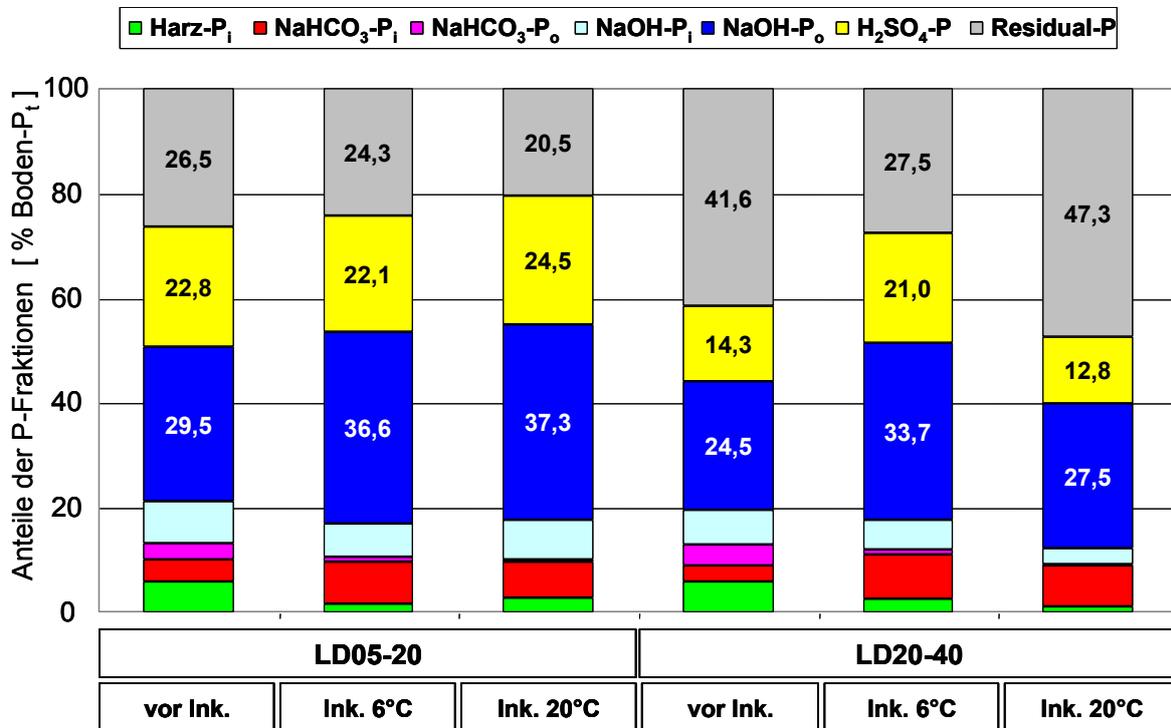


Abbildung 56: Änderung der Anteile der sequentiell extrahierbaren P-Fractionen im Mikrokosmenversuch bei 6 °C und 20 °C

### 3.3.4.4 Zusammenfassende Diskussion

Zur Charakterisierung der P-Fractionen in den zur Inkubation eingesetzten Torfen wurden zwei Methoden genutzt. Während für das sequentielle Extraktionsverfahren nach HEDLEY *et al.* (1982a) mittlerweile zahlreiche Ergebnisse zur Fraktionierung von Torfen vorliegen (QUALLS & RICHARDSON, 1995; PARENT *et al.*, 1996; LEVY & SCHLESINGER, 1999; THOMAS *et al.*, 1999; SCHLICHTING & LEINWEBER, 2002; SCHLICHTING *et al.*, 2002), gab es für die Methode nach IVANOFF *et al.* (1998) bislang nur wenige Anwendungen (NEWMAN & REDDY, 1993; MARTIN *et al.*, 1997; NEWMAN & PIETRO, 2001). Die beiden Verfahren wurden bislang noch nie direkt auf Unterschiede in ihrer Extrahierbarkeit untersucht.

Für die Fraktionierung nach IVANOFF *et al.* (1998) konnte eine erhöhte Extrahierbarkeit für die Fractionen des NaOH-P<sub>o</sub> und HCl-P beobachtet werden. Während bei der NaOH-P<sub>o</sub>-Fraktion die höhere Konzentration der Extraktionslösung ausschlaggebend ist (0,5 M gegenüber 0,1 M), ist es bei der HCl-P-Fraktion die Verwendung einer anderen Säure und Reihenfolge in der Extraktionssequenz.

Durch die Ivanoff-Fraktionierung wurden gegenüber dem Verfahren nach HEDLEY *et al.* (1982a) weitere P-Fractionen bestimmt. Der durch Fumigation und  $\text{NaHCO}_3$  extrahierte mikrobielle P beschreibt mit 0,6 % (LD05-20) beziehungsweise 2,0 % (LD20-40) nur einen minimalen Anteil des Boden- $P_t$ . Die säurelösliche Fraktion (hier HCl) ist mit einem Anteil des  $P_i$  am  $P_t$  von jeweils 94 % (beide Proben) nahezu vollständig anorganischer Natur. Die  $\text{NaOH-P}_o$ -Fraktion wurde durch eine Ausfällungstechnik differenziert in P, dass an Fulvosäure- und Huminsäurekomplexe gebunden ist. Dabei lagen die Anteile der Huminsäurefraktion in Bezug auf das  $\text{NaOH-P}_o$  bei 52 % (LD05-20) und 59 % (LD20-40).

Durch den Verfahrensvergleich stellen sich prinzipielle Fragen hinsichtlich der Gewinnung neuer Informationen durch zusätzliche Fraktionsdifferenzierung und der Rechtfertigung zusätzlichen Arbeitsaufwandes. Ausgehend von der ursprünglichen Hedley-Fraktionierung, bei der ebenfalls der mikrobiell gebundene P bestimmt wurde, gibt es durch das Verfahren nach IVANOFF *et al.* (1998) keinen entscheidenden Informationszuwachs. Die Interpretierbarkeit der Differenzierung der  $\text{NaOH-P}_o$ -Fraktion in Fulvo- und Huminsäureverbindungen ist begrenzt.

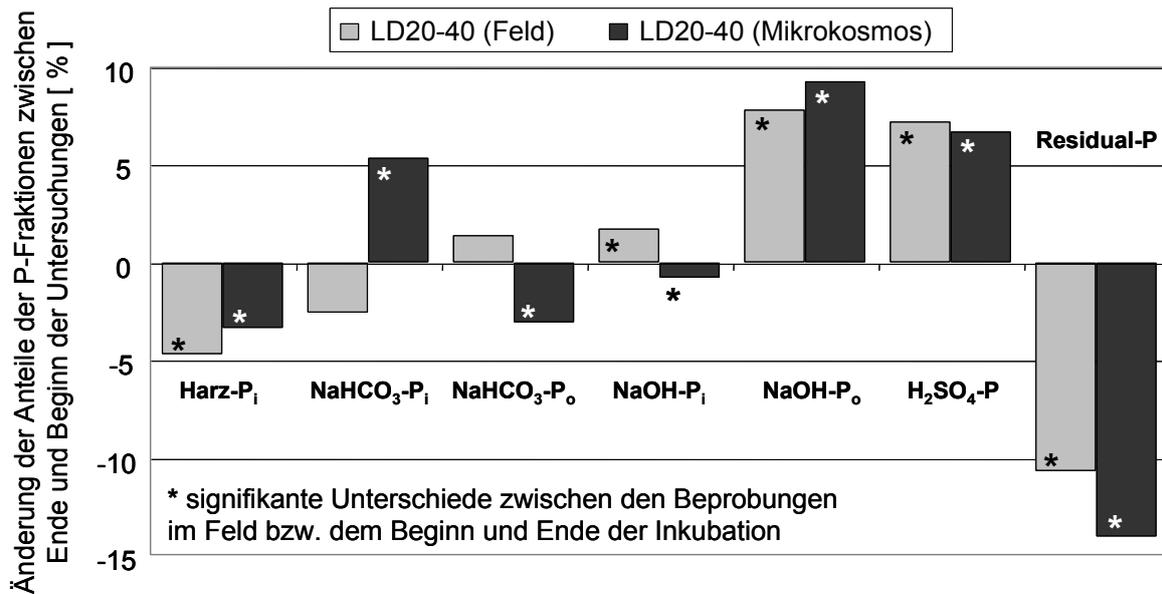
Die aerobe Inkubation ergab zum Teil signifikante Veränderungen der  $P_{di}$ -Gehalte infolge der abnehmender Wassergehalte. Der Abfall des  $P_{di}$  in beiden Proben zu Beginn des Versuches ist vermutlich auf die Kristallisation von Fe-Oxiden infolge der Austrocknung zurückzuführen. Zudem kann durch mikrobielle Aktivität ein Teil des leicht verfügbaren P in die Biomasse inkorporiert worden sein. Die erneute Zunahme der  $P_{di}$ -Gehalte kann über das Absterben von Mikroorganismen bei zunehmender Austrocknung (LUND & GOKSØYR, 1980) erklärt werden. Insgesamt ist die Veränderung der P-Mobilität als gering einzuschätzen. Hingegen konnte SCHIELE (2000) in Inkubationsversuchen mit Torf-Mineralboden-Gemischen eine mit C-Freisetzung gekoppelte verstärkte P-Mobilisierung feststellen, was auf eine bessere Belüftung des Torfes zurückgeführt werden kann, die eine verstärkte Mineralisation fördert.

Die Ergebnisse der anaeroben Inkubations- und der Mikrokosmenversuchen bestätigten durch signifikante Korrelationen, dass das Redoxpotential einen entscheidenden Einfluss auf die P-Freisetzung und damit auf die P-Konzentration in der Bodenlösung hat. Eine Ausnahme bildeten nur die Resultate der anaeroben Inkubation von LD05-20. Das Redoxpotential wird durch die Temperatur beeinflusst. Im Vergleich der zwei Torfsubstrate zueinander ergaben sich während der Inkubation

keine signifikanten Unterschiede in den  $E_H$ -Werten. Ähnliches wurde von KOERSELMAN *et al.* (1993) bei anaerober Inkubation bei Seggen- und Moostorfen beobachtet. Hingegen konnten SAH *et al.* (1989) und PHILLIPS (1998) zeigen, dass die Abnahme des Redoxpotentials vom Gehalt der organischen Substanz abhängt.

Eine Stabilisierung der  $E_H$ -Werte in den anaeroben Experimenten erfolgte nur langsam (vergleiche Abbildung 55) und ist mit nahezu 5 Wochen sehr viel länger als bislang berichtet (MARTIN *et al.*, 1997; PONNAMPERUMA, 1972). Die verlangsamte Reaktion kann möglicherweise auf eine verminderte Zufuhr von leicht verfügbaren C für die mikrobielle Aktivität und/oder die Redox-Pufferkapazität von Nitrat zurückgeführt werden. Die Schwankungen in den Messwiederholungen waren in allen Versuchen relativ hoch. In der Literatur wurden für solche Variationen oft Fehler der Messelektroden verantwortlich gemacht, wie potentialbestimmende Beläge (BAILEY & BEAUCHAMP; 1971; BOHN, 1971), Undichtigkeiten (MANN & STOLZY, 1972) sowie die Porosität und Rissbildung in der Epoxidharzdichtung (MUELLER *et al.*, 1985). Zur Prüfung möglicher Abweichungen infolge der permanenten Installation wurden die Redoxelektroden vor und nach der Nutzung auf ihre Funktionalität geprüft. Hierzu wurde ein Redoxpuffer mit Hexacyanoferrat (II) und Hexacyanoferrat(III) nach FUNK & SCHÄR (1998) unter schrittweiser Verdünnung (bis auf 5 % der Originalkonzentration des Puffers) verwandt. Die maximale Differenz zwischen den Elektroden betrug vor der Inkubation 5 mV und nach der Nutzung 21 mV. Die Variation der  $E_H$ -Werte ist damit nicht auf Elektrodenfehler, sondern auf die Heterogenität des Bodens auf Mikroskalenebene zurückzuführen. Ähnliches wurde bereits für die Feldmessungen beobachtet.

Neben dem Redoxpotential hat auch die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die P-Freisetzung unter anaeroben Bedingungen. Ähnlich wie bei BARROW & SHAW (1975) führten höhere Temperaturen fast immer (Ausnahme: LD20-40, anaerobe Inkubation) zu einem Anstieg der P-Konzentrationen in der Bodenlösung. Zudem waren bei den Versuchen bei 20 °C die  $P_{di}$ -Gehalte im Vergleich den 6°C zu den KOERSELMAN *et al.* (1993) konnten in 6-wöchigen anaeroben Inkubationsversuchen mit Seggentorfen bei zunehmenden Temperaturen höhere Gehalte an pflanzenverfügbarem P (Ammoniumlactatextraktion) feststellen. Nach MEHADI & TAYLOR (1988), BARROW (1990) sowie SAH *et al.* (1989) können erhöhte Temperaturen zu einer erhöhten P-Sorption im Boden führen, wie sie für LD20-40 ermittelt wurden.



**Abbildung 57:** Vergleich der Veränderungen der Anteile der P-Fractionen zwischen dem Ende und Beginn der Untersuchungen im Feld und im Labor

Die in den Mikrokosmenversuchen beobachteten Veränderungen in den P-Fractionen stimmen unter vergleichbaren Bedingungen im wesentlichen mit den Untersuchungsergebnissen aus den Feldstudien überein. Zum Vergleich wurden die Analysendaten für die Profiltiefe 20-40 cm herangezogen. Der Abstand zwischen den Beprobungen betrug 18 Monate. Die mittlere Bodentemperatur in 30 cm Tiefe lag im Feld bei durchschnittlich 10,4 °C und der mittlere GW-Stand bei 17,6 cm unter Flur. Eine vollständige Wassersättigung des Horizontes war für über 2/3 der gesamten Periode gegeben. In Abbildung 57 sind die prozentualen Veränderungen der P-Fractionen aus dem Mikrokosmenversuch und den Feldanalysen dargestellt. Signifikante Unterschiede ( $P < 0,05$ ) wurden entsprechend gekennzeichnet. In den Mikrokosmen (LD20-40, 6 °C) und den Felduntersuchungen waren die Veränderungen in den Anteilen nahezu aller P-Fractionen signifikant. Ausnahmen bildeten nur das  $\text{NaHCO}_3\text{-P}_{i,o}$  bei den Feldstudien. Die für diese P-Fractionen beobachteten Abweichungen sind möglicherweise die leichten Schwankungen des GW-Standes verantwortlich. So stellten SALEQUE *et al.* (1996) in Mineralböden fest, dass im Gegensatz zu fluktuierenden Wasserständen eine permanente Wassersättigung zu einem signifikanten Anstieg des  $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$  im Boden führt.

Aus der Darstellung wird deutlich, dass der wesentliche Teil der Änderungen in den P-Fractionen aus den Feldstudien sehr gut durch die anaerobe Inkubation im Mikrokosmenversuch wiedergespiegelt wird und aus diesen die entscheidenden

Trends in der P-Transformation infolge einer Wiedervernässung abgeleitet werden können.

Bei Vergleich der  $P_{dl}$ -Gehalte nach aerober und den anaerober Inkubation ist eine deutlich höhere P-Mobilisierung unter anaeroben Bedingungen festzustellen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von AUSBORN *et al.* (1997) gemacht. Zudem wurden auch von PATRICK & KHALID (1974) deutlich höhere P-Freisetzungen in Inkubationsversuchen wurden unter anaeroben Bedingungen als im aeroben Milieu ermittelt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von RUBIO *et al.* (1995) hatte eine Wiedervernässung starke Auswirkungen auf die Verteilung des  $P_o$ .

### 3.3.5 P-Entzug durch die Vegetation

Die Aushagerung von Niedermoorstandorten, die infolge intensiver Grünlandnutzung mit residualem P angereichert sind, ist eine Bewirtschaftungsstrategie zum P-Entzug aus dem Nährstoffkreislauf und somit zur Verminderung des Austragsrisikos. Sie erfolgt über eine extensive Schnittnutzung (meist mehrfach), bei der die Vegetation geerntet und somit P aus dem System entnommen wird. Am Standort LD wurde dies durch Ernten von Pflanzenmaterial auf drei Planquadraten mit repräsentativer Vegetation vorgenommen. Die Vegetationszusammensetzung sowie die Analysendaten für das Pflanzenmaterial sind in Tabelle 35 zusammengestellt.

**Tabelle 35:** Analysendaten des beprobten Pflanzenmaterials der drei Parzellen

	Parzelle 1	Parzelle 2	Parzelle 3
<b>Dominierende Vegetation</b> <sup>1)</sup>	Juncus articulátus, Deschámpsia cespitósa, Lythrum salicária	Deschámpsia cespitósa Ranunculus répens, Hydrocótyle vulgáris	Typha arundinácea, Alopecúrus geniculátus, Ranunculus répens
<b>m<sub>frisch</sub></b> [ g m <sup>-2</sup> ]	4206	1940	2288
<b>m<sub>trocken</sub></b> [ g m <sup>-2</sup> ]	1573	506	821
<b>GV</b> [ % ] <sup>2)</sup>	96,4	95,9	97,1
<b>C<sub>t</sub></b> [ mg g <sup>-1</sup> ] <sup>3)</sup>	445	442	446
<b>P<sub>t</sub></b> [ mg kg <sup>-1</sup> ]	1754 ± 60	2359 ± 48	1843 ± 44
<b>N<sub>t</sub></b> [ mg g <sup>-1</sup> ] <sup>4)</sup>	14,0	16,9	11,8
<b>K<sub>t</sub></b> [ mg g <sup>-1</sup> ]	4,63 ± 0,17	3,71 ± 0,11	4,20 ± 0,15

<sup>1)</sup> Aufzählung in der Rangfolge der Verbreitung; Standardabweichungen der Bestimmungen <sup>2)</sup> < 0,0 %, <sup>3)</sup> < 0,4 mg g<sup>-1</sup> und <sup>4)</sup> < 0,3 mg g<sup>-1</sup>

Die drei Beprobungsquadrate unterscheiden sich deutlich in der Zusammensetzung ihrer Vegetation und der Biomasse des geernteten oberirdischen Pflanzenmaterials. Die Trockenbiomasse ( $m_{\text{trocken}}$ ) liegt mit 506 und 821 g m<sup>-2</sup> (Parzellen 2 und 3) im Bereich der Angaben aus der Literatur für Niedermoorvegetation. Parzelle 1 hingegen weist mit 1573 g m<sup>-2</sup> eine überdurchschnittlich hohe Biotrockenmasse auf. So lagen die Werte für vergleichbare Niedermoorflächen in den Niederlanden zwischen 50 und 1000 g m<sup>-2</sup> (BOEYE *et al.*, 1997; VERHOEVEN *et al.*, 1983; VERHOEVEN & SCHMITZ, 1991) und in Grossbritannien zwischen 300 und 1000 g m<sup>-2</sup> (TALLOWIN *et al.*, 1998). Erhöhte Trockenmasseerträge sind dabei immer ein deutlicher Beleg für die intensive Bewirtschaftung der Standorte, insbesondere hinsichtlich einer Düngerapplikation.

Die Ergebnisse der chemischen Analysen differieren von Parzelle zu Parzelle zum Teil deutlich ( $P_t$ ,  $N_t$  und  $K_t$ ), doch auch für die weniger differenzierten Analysenwerte wie die Glühverluste (GV) und  $C_t$ -Gehalte konnten signifikante Unterschiede festgestellt werden ( $P < 0,01$ ). Auf der Basis der bestimmten Elementgehalte in der Trockenmasse können nach DE WIT *et al.* (1963), KOERSELMAN (1992) und WASSEN *et al.* (1995) Nährstofflimitierungen ausgewiesen werden. Diese geben für N als kritische Werte 13 bis 14 mg g<sup>-1</sup>, für 0,7 mg g<sup>-1</sup> für P und 8 mg g<sup>-1</sup> für K an. Danach liegen die Gehalte für  $N_t$  durchschnittlich innerhalb und für  $K_t$  generell deutlich unterhalb des kritischen Wertes, während sie sich für  $P_t$  deutlich darüber befinden. Eine generelle Limitierung wird auch durch die Nährstoffzahl nach ELLENBERG *et al.* (1992) ausgewiesen. So sind die angegebenen Spezies den N-Magerkeitszeigern oder nährstoffindifferenten Arten zuzuordnen.

Nach VERHOEVEN (1986) lassen die Gesamtelementgehalte von Nährstoffen wie N, P und K im Torf keine Aussage über deren Verfügbarkeit für Pflanzen zu. KOERSELMAN & MEULEMAN (1996) leiteten aus Düngeexperimenten auf 40 europäischen Moorstandorten einen Quotienten aus dem Massegehalten von  $N_t$  und  $P_t$  in der geernteten Biomasse ab, der eine Aussage über die Nährstofflimitierung für Pflanzengesellschaften liefert. Demnach sind Pflanzen mit einem  $N_t:P_t$ -Verhältnis von  $< 14$  N-limitiert,  $> 14$  und  $< 16$  N und P-co-limitiert und  $> 16$  P-limitiert. In den meisten Fällen kann bei einem  $N_t:P_t$ -Verhältnis von  $< 14$  sogar von einer Co-Limitierung von N und K ausgegangen werden. Bei Verhältniszahlen von 6,4 bis 8,0 trifft diese Aussage für alle beprobten und analysierten Parzellen zu.

Die K-Limitierung in wiedervernässten Niedermoorgrünland führen VAN DUREN & VAN ANDEL (1997) in erster Linie auf die vorangegangene Entwässerung zurück. Die Wiedervernässung hat allerdings keine positive Wirkung auf die K-Verfügbarkeit. Vielmehr führt ein Anstieg des Grundwassers zu einer Verringerung des verfügbaren N und erhöht die N-Limitierung.

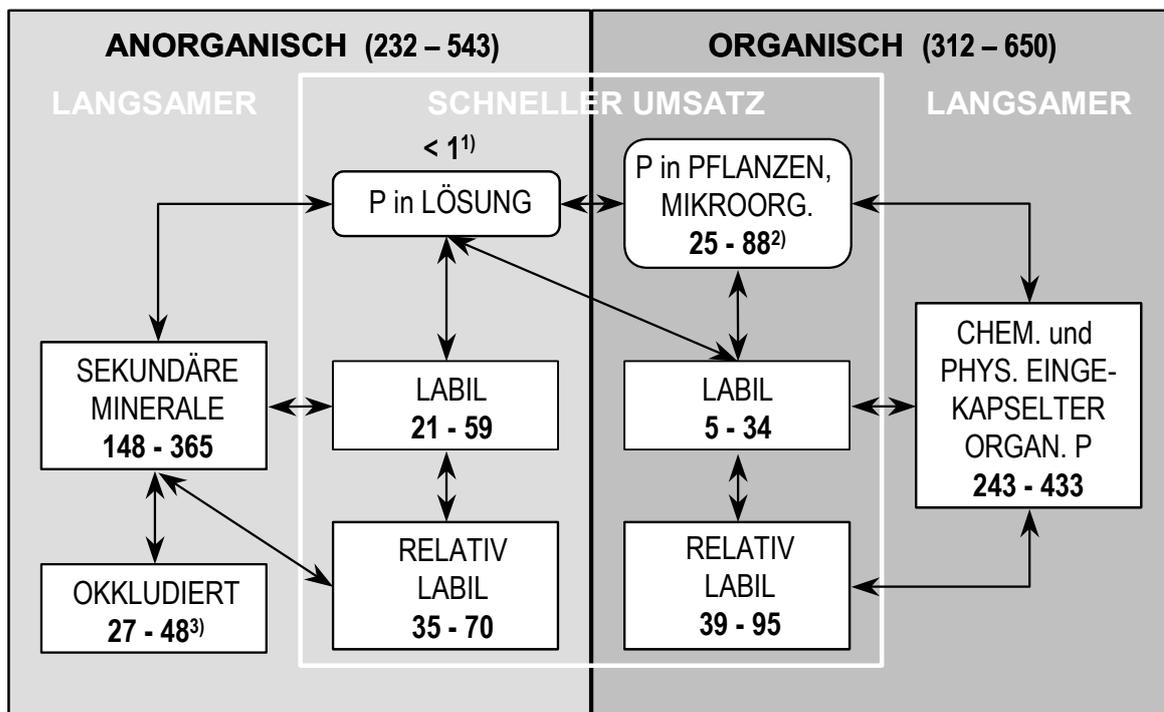
Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass der pflanzenverfügbare P im Boden im Überschuss vorhanden sein muss und die Vegetation nur zu einem bestimmten Grad in der Lage ist, diesen aufzunehmen. Da das  $P_i$  in der Bodenlösung, bestimmt als SRP, die primäre P-Quelle für das Pflanzenwachstum ist (STEVENSON & COLE, 1999) und die Konzentrationen im Oberboden im Durchschnitt 0,222 mg l<sup>-1</sup> betragen, ist davon auszugehen, dass der Vegetation ausreichend P zur Verfügung steht.

Die bei intensiver Bewirtschaftung gegebene erhöhte Verfügbarkeit von Nährstoffen begrenzt bei einer Extensivierung die Möglichkeiten zur Wiederherstellung der floristischen Artendiversität (BAKKER, 1989). Die Verminderung der Nährstoffverfügbarkeit kann, wenn sie allein vom Pflanzenentzug abhängt, einen inakzeptabel langsamen Prozess darstellen, besonders in Bezug auf P (TALLOWIN *et al.*, 1998). Bei Umrechnung der P-Gehalte in der Trockenbiomasse auf die Fläche ergeben sich für die Parzellen 1 bis 3 Mittel ( $\pm$  Standardabweichung) von  $2558 \pm 85$ ,  $1111 \pm 23$  und  $1428 \pm 34$  mg m<sup>-2</sup>. Im Durchschnitt ergäbe sich damit bei einmaliger Mahd pro Jahr ein P-Entzug von  $16,9$  kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>. Dieser ist im Vergleich zu beispielsweise KÄDING (1994), der für Niedermoorstandorte im Havelländischen Luch  $11,7$  kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> ermittelte, deutlich höher und können vermutlich auf die hohe Düngung bei intensiver Grünlandnutzung zurückgeführt werden. TALLOWIN *et al.* (1998) beobachtete auf Niedermoorgrünland in Großbritannien signifikante Residual-Effekte, die durch hohe P-Düngung ausgelöst wurde. Dies führte zu erhöhten Biomasseerträgen und P-Entzügen, selbst zwei bis drei Jahre nach Einstellung der Düngung. Nach vier Jahren P-Applikation über Dünger sind nach deren Prognosen mindestens 13 Jahre notwendig, um die erhöhte P-Verfügbarkeit am Standort zu reduzieren. Doch selbst danach ist eine Wiederherstellung der Artenvielfalt nicht garantiert. Wenn man von ähnlichen Effekten und vergleichbaren Düngemengen am Standort Langsdorf ausgeht, hätte dies, bei fast 30 Jahren intensiver Nutzung entscheidende Konsequenzen für den Zeitrahmen einer P-Aushagerung. Nach BERENDSE *et al.* (1992) stellen Bewirtschaftungssysteme, die sich ausschließlich auf eine Reduzierung oder Einstellung der Düngerzufuhr und eine Anpassung zu traditionellen Nutzungen, wie Heuproduktion beschränken, langsame und unsichere Mittel zur Wiederherstellung der Artenvielfalt auf Feuchtgrünland dar.

Es stellt sich vielmehr die Frage, wie die hohen P-Überschüsse im Torf mittelfristig reduziert werden können, denn eine P-Mobilisierung in Feuchtgebieten kann zu einem Auftreten invasiver Pflanzenarten sowie deren Expansion und letztendlich sogar zu einer weiteren Verringerung der Artenvielfalt führen (TILMAN & WEDIN, 1991; MIAO & SKLAR, 1998). WOO & ZEDLER (2002) konnten in Düngeexperimenten in einem Feuchtgebiet bereits bei geringer Applikation von N, P und K eine erhöhte Expansion von *Typha*  $\times$  *glauca* in eine durch Seggen dominierte Feuchtwiese beobachten.

#### 4. ABSCHLIEßENDE BETRACHTUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Für den **P-Status** der untersuchten Niedermoorstandorte in Deutschland und europaweit konnten vergleichbare Beobachtungen gemacht werden. Infolge der landwirtschaftlichen Nutzung vor der Renaturierung, kam es zu einer relativen Anreicherung von P im Ober- und, zum Teil, auch im Unterboden. Die Anreicherung im Oberboden ist auf eine verstärkte Degradierung der Niedermoore, bedingt durch die tiefe Entwässerung bei vormaliger intensiver Acker- beziehungsweise Grünlandnutzung mit Vollumbruch und Neuansaat, gekoppelt mit mineralischer Düngung, zurückzuführen. Die P-Vorräte (Boden-P<sub>t</sub>) in den Oberböden der Trebel- und Warnowniederung betragen im Durchschnitt zwischen 799 bis 1282 kg ha<sup>-1</sup> und liegen deutlich über den Gehalten für natürliche und ungestörte Moore mit 135 bis 225 kg ha<sup>-1</sup> (REDDY *et al.*, 1999).



<sup>1)</sup> Bestimmung am Standort LD; <sup>2)</sup> P<sub>mik</sub> + oberirdische und unterirdische Biomasse;

<sup>3)</sup> abgeleitet aus Total-P<sub>o</sub>-Bestimmung im Residual-P

**Abbildung 58:** Verteilung der P-Pools in Niedermooren – Spannen der mittleren Gehalte (kg ha<sup>-1</sup>) der Standorte in der Trebel- und Warnowniederung

Zur Charakterisierung der **P-Pools** und **P-Verbindungen** in Niedermooren wurden die Verfahren der sequentiellen P-Fraktionierung und der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie separat und in Kombination genutzt.

Die Ergebnisse der **sequentiellen P-Fraktionierung** nach HEDLEY *et al.* (1982a) zeigten, dass die bestimmenden P-Fractionen in Niedermoor torfen das NaOH-P<sub>o</sub> und

das Residual-P sind. Während in den degradierten Oberböden beide in gleichwertigen Anteilen vorkommen, überwiegt in den Unterböden das Residual-P. Die Erhöhung des Anteils des NaOH-P<sub>o</sub> im Oberboden ist eine Folge der Humifizierung. Die Gehalte (in mg kg<sup>-1</sup> Boden) und Anteile des Residual-P (% Boden-P<sub>t</sub>) nach sequentieller Extraktion sind in Niedermoor torfen im Durchschnitt deutlich höher als in Mineralböden. Eine P-Anreicherung in den untersuchten Mooren erfolgte in allen P-Fraktionen, jedoch besonders in den stabileren organischen Pools.

Bei der Charakterisierung der P-Fraktionen bestätigten sich die Untersuchungsergebnisse von SCHLICHTING *et al.* (2002) weitgehend, die sich, wie in Abbildung 58 ersichtlich, in das konzeptionelle Modell von TIESSEN *et al.* (1984) und hier beispielhaft für die Oberböden aus der Trebel- und Warnowniederung übertragen lassen. Dabei wurden die labilen und relativ labilen Fraktionen direkt nach der Modelldefinition übernommen, ebenso, wie das P in der Bodenlösung, welches aus der mittleren P-Konzentration am Standort Langsdorf errechnet wurde. Der P-Pool für Pflanzen wurde aus den Bestimmungen der P-Gehalte der Vegetation berechnet. Die unterirdische Biomasse wurde nach VERHOEVEN & SCHMITZ (1991) aus der oberirdischen Biomasse abgeleitet. Der P-Gehalt in Mikroorganismen wurde aus den eigenen Ergebnissen der P-Fraktionierung nach IVANOFF *et al.* (1998) und denen von BAUM *et al.* (2003) berechnet. Der Pool des stabilen organischen P wird durch das Residual-P<sub>o</sub> repräsentiert. Zu seiner Berechnung wurden die mittleren Anteile der P<sub>o</sub>-Bestimmungen im Residual-P nach SOLTANPOUR *et al.* (1987) genutzt. Der anorganische Anteil wurde dem okkludierten P<sub>i</sub> zugeordnet. Der Pool der sekundären Minerale wird durch die NaOH-P<sub>i</sub> und die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P-Fraktionen gebildet. Dabei wird davon ausgegangen, dass im Torf keine primären Minerale mehr vorliegen. In der Summe bilden die organischen P-Fraktionen den größeren Anteil am Boden-P<sub>t</sub>. Der Anteil des schnell umsetzbaren P ist mit 125 bis 347 kg ha<sup>-1</sup> unter ökologischen Gesichtspunkten als hoch einzuschätzen.

Die entscheidenden Nachteile der Verfahren zur sequentiellen P-Fraktionierung sind die Hydrolyse von P<sub>o</sub>-Verbindungen während der Extraktion und die eingeschränkte Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des P<sub>o</sub> (IVANOFF *et al.*, 1998; ROBINSON *et al.*, 1998).

Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an gefriergetrockneten und rückgelösten NaOH/EDTA-Extrakten liefern wertvolle, detaillierte Ergebnisse zur Verteilung der anorganischen und organischen P-Verbindungen in Torfen

degradierter Niedermoore und ermöglichen Aussagen über deren Stabilität. Dabei sind das Ortho-P<sub>i</sub>, die Ortho-P-Monoester und die Ortho-P-Diester die dominierenden P-Verbindungen. Eine stärkere Degradierung der Torfe führt zu einer relativen Zunahme der Anteile der Ortho-P-Monoester, bedingt durch die Abnahme der weniger stabilen Ortho-P-Diester, was durch ähnliche Beobachtungen für Mineralböden bestätigt wird (GUGGENBERGER *et al.*, 1996; MAGID *et al.*, 1996). Zudem wird eine Anreicherung von Ortho-P-Monoestern und insbesondere der Inositol-P-Verbindungen langfristig durch eine Wiedervernässung begünstigt (ROBINSON *et al.*, 1998). Die Analyse und Synthese der Ergebnisse **beider Verfahren** ermöglichte eine verbesserte Differenzierung der P-Pools, da die Daten komplementär zueinander auswertbar sind. Danach bildet die NaHCO<sub>3</sub>-P<sub>o</sub>-Fraktion der sequentiellen Extraktion nicht allein den labilen Pool des P<sub>o</sub> im Boden (ROBINSON *et al.*, 1998). Vielmehr wird dieser Pool besser durch den Anteil der Ortho-P-Diester beschrieben. Die Anreicherung des P<sub>o</sub> im Boden erfolgt hauptsächlich durch die Akkumulation von Ortho-P-Monoestern, die in den Fraktionen der NaOH-P<sub>o</sub> und des Residual-P vertreten sind. Das NaOH-P<sub>o</sub> setzt sich sowohl aus den Ortho-P-Mono- als auch – Diestern zusammen. Folglich ist eine allgemeine Einschätzung dieser Fraktion hinsichtlich seiner Stabilität nur eingeschränkt möglich.

Der **mikrobiell gebundene P** (P<sub>mik</sub>) spielt eine entscheidende Rolle bei den Transformationsprozessen in natürlichen Niedermooren (QUALLS & RICHARDSON, 1995). Er repräsentiert den durch Mikroorganismen fixierten P (TATE, 1984; KUO 2000) und setzt sich neben dem anorganischen auch aus organischen P-Verbindungen, wie RNA, DNA, Polyphosphaten und Inositolphosphaten zusammen. Die Umwandlung dieser organischen Verbindungen in eine anorganische Form, die zur P-Versorgung der Pflanzen beiträgt, erfolgt relativ schnell. Die Bestimmung des P<sub>mik</sub> erfolgt überwiegend durch Messung der veränderten P-Konzentration nach Extraktion mit und ohne Chloroformbegasung nach der Fumigationsmethode, die durch verschiedene Autoren detailliert beschrieben wurde (BROOKES *et al.*, 1982; HEDLEY & STEWART, 1982; WALBRIDGE & VITOUSEK, 1987). Nach Aussagen von BAUM *et al.* (2003) sind die durch Fumigation und Extraktion bestimmten Anteile des P<sub>mik</sub> in den Torfen der Trebelniederung nur relativ gering, insbesondere in stärker degradierten. Diese Ergebnisse wurden durch die Bestimmung mittels sequentieller Fraktionierung nach IVANOFF *et al.* (1998) in den eigenen Untersuchungen bekräftigt. In Übereinstimmung mit der Literatur (QUALLS & RICHARDSON, 1995; BAUM *et al.*,

2003) kann gefolgert werden, dass mit zunehmender P-Anreicherung und Degradierung der  $P_{\text{mik}}$ -Anteil am Boden- $P_t$  abnimmt, was auf eine Sättigung dieses P-Pools zurückzuführen ist (RICHARDSON, 1985; RICHARDSON & MARSHALL, 1986). Die relative Bedeutung der Mikroorganismen innerhalb des P-Kreislaufes nimmt demnach mit zunehmender P-Anreicherung ab (RICHARDSON & MARSHALL, 1986). Der durch die Fumigations-Extraktionsmethode bestimmte Anteil von  $P_{\text{mik}}$  ist nach HEDLEY *et al.* (1982a,b) nur von begrenzter Aussagekraft, da er in Mineralböden nur einen Bruchteil (37 %) des gesamten  $P_{\text{mik}}$  ausmacht. Vielmehr ist er in nahezu allen P-Fractionen vertreten. Durch die Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass der Anteil des  $P_{\text{mik}}$  durchaus höher ist, als durch die konventionelle Extraktionsmethode ermittelt wird.

Das **P-Sorptionsvermögen** an den untersuchten Standorten in der Trebel- und Warnowniederung ist im Vergleich zur vorliegenden Literatur über Torfe (RICHARDSON, 1985; RICHARDSON & MARSHALL, 1986; MCKERCHER & ANDERSON, 1989; PORTER & SANCHEZ, 1992; NIEMINEN & JARVA, 1996; BEHRENDT & PÖTHIG, 1999) sehr hoch. Die Bindungskapazität ist in den Oberböden mit 1969 bis 3530 kg ha<sup>-1</sup> deutlich höher als in den tieferen Schichten mit 250 bis 596 kg ha<sup>-1</sup> und wird durch den Grad der Humifizierung und Degradierung sowie durch die Gehalte an schwach kristallinen Fe- und Al-Oxiden beeinflusst und gesteuert.

Die Nutzung der  $S_0$ -Werte aus Sorptionsexperimenten zur Prognose des aus dem Torf **mobilisierbaren P** führt zu einer Überbewertung des anfänglich desorbierbaren aber zu einer Unterbewertung des langfristig freisetzbaren P. Untersuchungen haben ergeben, dass das  $P_{\text{ox}}$  das bessere Maß für das potentiell mobilisierbare P ist und über einen mittel- bis längerfristigen Zeitraum (100 Tages bis mehrere Jahre) praktisch vollständig desorbiert werden kann (LOOKMAN *et al.*, 1995). Die schnelle Nachlieferung von labilem, leicht desorbierbarem P wurde auch durch sukzessive Extraktion mit DL-Lösung bestätigt. Innerhalb eines Tages konnten über sechs direkt aufeinander folgende Desorptionsschritte aus den Oberböden des Standortes Langsdorf 28,6 % (5-20 cm) beziehungsweise 31,2 % (20-40 cm) des  $P_{\text{ox}}$  extrahiert werden. Durch die Untersuchung getrockneter homogenisierter Torfproben werden die **EPC<sub>0</sub>-Werte** als Maß für die erreichbaren SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung unter Gleichgewichtsbedingungen für die Unterböden wie auch bei den eigenen Ergebnissen oft überschätzt, da durch anaerobe Bedingungen das P-

Sorptionsvermögen meist höher ist, was auf die Veränderung der Kristallinität von Eisenoxiden und –hydroxiden zurückzuführen ist (QUI & McCOMB, 2002).

Die Pufferkapazität als Maß für das **P-Retentionsvermögen** ist, ebenso wie die Bindungskapazität, in den Oberböden deutlich höher als in den unteren Torfschichten, was als Folge der relativen Anreicherung von Eisen- und Aluminiumoxiden und –hydroxiden angesehen werden kann.

Die **P-Sättigungsgrade (DPS)** wurden für die untersuchten Niedermoorstandorte nach BEHRENDT & PÖTHIG (1999) auf der Basis der experimentell über die Sorptionsisothermen ermittelten Parameter berechnet. Dabei wurde davon ausgegangen, dass der gesamte Boden- $P_t$  langfristig desorbierbar ist. Nach den von VAN DER ZEE *et al.* (1990) aus den Gehalten von  $P_{ox}$ ,  $Al_{ox}$  und  $Fe_{ox}$  abgeleiteten P-Sättigungsklassen für Sandböden lassen sich über 53 % der untersuchten Torfhorizonte als P-gesättigt (25 % < DPS < 50 %), 40 % als stark gesättigt (50 % < DPS < 75 %) und 7 % als sehr stark gesättigt (DPS > 75 %) einstufen. Die Eignung dieser Sättigungsklassen zur Prognose von P-Konzentrationen in der Bodenlösung wurde bislang allerdings nur umfassend für Mineralböden geprüft (VAN DER ZEE *et al.*, 1987; VAN DER ZEE *et al.*, 1990; D'ANGELO *et al.*, 2003). Nach der vorliegenden Einstufung wären alle in die Untersuchungen einbezogenen Niedermoorstandorte eutrophierungsgefährdet, da bei Überschreitung des Schwellenwertes von DPS < 25 % P-Konzentrationen in der Bodenlösung von > 0,1 mg l<sup>-1</sup> zu erwarten wären. Unter Nutzung der Gleichung von VAN DER ZEE *et al.* (1990) mit  $DPS = P_{ox} / (\alpha \times (Al_{ox} + Fe_{ox})) \times 100 \%$  und  $\alpha = 0,5$  würden sich für alle Torfe Sättigungsgrade unter 25 % ergeben. Die P-Konzentrationen am Standort Langsdorf sowie die Mikrokosmenexperimente zeigen jedoch, dass der Grenzwert für die P-Konzentration im Oberboden mit über 0,2 mg l<sup>-1</sup> deutlich überschritten werden. Zur sicheren Einschätzung der Sättigungsgrade ist folglich eine Überprüfung der Eingangsparameter vorzunehmen. Die Regressionsanalysen zur Abhängigkeit der experimentell bestimmten Sorptionskapazitäten und der Gehalte an  $Fe_{ox}$  und  $Al_{ox}$  zeigten, dass die gleichmäßige Gewichtung beider Gehalte nach VAN DER ZEE (1990) über  $\alpha = 0,5$  nicht zutrifft. Vielmehr würde dessen Verwendung zu einer Überbewertung der Sorptionskapazität und folglich einer Unterbewertung des DPS führen. REDDY *et al.* (1999) ermittelten für Böden in Feuchtgebieten und Sedimente aus statischen Isothermen ein  $\alpha$  von 0,24. Da der Faktor aber auch zeitabhängig ist, kann aus den statischen Adsorptionsisothermen normalerweise keine sichere Vorhersage gemacht werden. RICHARDSON & MARSHALL

(1986) schlagen daher vor, das nachhaltige Retentionsvermögen von Mooren nach dem im organischen Pool fixierbaren P einzuschätzen.

Der durchschnittliche P-Gehalt in der Bodenlösung des Torfkörpers bis in 30 cm Tiefe beträgt am Standort Langsdorf  $0,52 \text{ kg ha}^{-1}$ . Bezogen auf das Projektkerngebiet mit einer Fläche von 3000 ha würde sich unter Annahme einer gleichverteilten P-Konzentration in der Bodenlösung in dieser Tiefe ein Austragspotential von 1,56 t ergeben. Berechnungen von P-Transportraten in der Trebelniederung durch TIEMEYER (2003), basierend auf den aktuell gemessenen hydraulischen Gradienten, ergaben mit  $0,003 \text{ kg SRP ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  eine geringe **P-Austragsgefährdung** über das Grundwasser. Für Überschwemmungsperioden ist das Potential der P-Austräge jedoch als ähnlich kritisch wie bei KIECKBUSCH (2003) einzuschätzen. Im Untersuchungszeitraum wurden regelmäßige Überflutungen an den Standorten ETI, ETII und GHE im Frühjahr beobachtet. Die Austragsgefahr ist demnach für diese Standorte durchaus gegeben.

Die SRP-Konzentrationen der stehenden **Oberflächengewässer** in den Untersuchungsgebieten lagen im meso- bis eutrophen Bereich. Es ist davon auszugehen, dass durch Oxidations- und Sedimentationsprozesse P ausgefällt wurde. Dies ist insofern als problematisch einzuschätzen, als dass die mit P angereicherten Sedimente auch bei Verringerung der P-Konzentrationen im Torfkörper langfristig als P-Puffer wirken (SCHEFFER, 1998).

Aufgrund der umfassenden Untersuchungen am Standort Langsdorf kann davon ausgegangen werden, dass P nicht der limitierende Nährstoff in diesem Untersuchungsgebiet ist. Dies wird durch (1) die hohen SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung mit durchschnittlich  $0,222 \text{ mg l}^{-1}$ , (2) die meso- bis eutrophe Einstufung der anliegenden Oberflächengewässer und (3) die N/P-Verhältnisse der Elementgehalte im untersuchten Pflanzenmaterial mehrfach belegt. Vielmehr wird die Produktivität durch eine Co-Limitierung von N und K eingeschränkt.

Ein Hauptziel dieser Arbeiten war die Untersuchung der **Steuergrößen der P-Mobilisierung**. Dabei wurde davon ausgegangen, dass der GW-Stand und das Redoxpotential den größten Einfluss auf die P-Freisetzung haben.

Dem **GW-Stand** ist eine Schlüsselrolle bei der P-Mobilisierung zuzuordnen. Nach jahreszeitlich bedingten Abfällen des GW-Standes erhöhten sich bei Wiederanstieg und Erreichen des mit P angereicherten Oberbodens die Gehalte an labilem P und die P-Konzentrationen in der Bodenlösung und bestätigen damit die Aussagen von

REDDY (1983), MARTIN *et al.* (1997), OLILA *et al.* (1997) und VILLAPANDO & GRAETZ (2001). Ebenso ist eine P-Mobilisierung unter langfristig anaeroben Bedingungen gegeben (REDDY, 1983).

Das **Redoxpotential** in Moorböden unterliegt räumlich differenzierten saisonalen und ereignisbezogenen Schwankungen. Diese Schwankungen werden im wesentlichen durch den Grundwasserstand beeinflusst. Trotz des Absinkens der GW-Stände bis auf 42 cm unter Flur im Sommer lagen die  $E_H$ -Werte überwiegend im reduktiven Bereich. Deshalb konnten tageszeitliche (diurnale) Fluktuationen nicht differenziert werden. Eine Quantifizierung des Einflusses des Redoxpotentials auf die P-Freisetzung konnte anhand der Felddaten nicht vorgenommen werden. Im Gegensatz hierzu wurden in den Inkubations- und Mikrokosmenversuchen signifikante Zusammenhänge festgestellt.

Aus den Zeitreihe der Messungen der SRP-Konzentrationen in der Bodenlösung ist eine allgemeine **Trendprognose** für die Entwicklung der P-Konzentrationen im Torfkörper für den Standort Langsdorf möglich. Die Trends wurden über die Methode nach VON SEN (STOYAN *et al.*, 1997) abgeschätzt und sind bei gleichbleibenden Fluktuationen des GW-Standes gültig. Dabei ergaben sich bei Abnahme der P-Konzentrationen in 30 cm Profiltiefe von  $20 \mu\text{g l}^{-1} \text{a}^{-1}$  Zunahmen des SRP in 60 und 90 cm von 6 und  $15 \mu\text{g l}^{-1} \text{a}^{-1}$ . Der Rückgang im Oberboden ist möglicherweise auf eine Verlagerung in den Unterboden zurückzuführen. Da die P-Sättigung im unteren Torfkörper mit 34,0 bis 38,3 % höher als im Oberboden (27 %) ist, kann diese Verlagerung zwangsläufig zu P-Austrägen über das Grundwasser führen.

Eine generelle **Abschätzung der P-Mobilisierung** bei Wiedervernässung war über die Mikrokosmenversuche möglich. Diese lieferten unter feldähnlichen Bedingungen nahezu identische Werte für die P-Konzentrationen in der Bodenlösung. Auch für die Veränderung der Anteile der P-Fractionen konnten auf der Basis dieser Laborversuche gute Prognosen vorgenommen werden.

Das **Hauptziel der Renaturierung** aus der Sicht der Projektträger (LAUN M-V, StAUN Stralsund) ist ein umfassender Moorschutz. Als gleichrangige Ziele wurden (1) Arten- und Biotopschutz, (2) Boden- und Gewässerschutz sowie (3) Klimaschutz definiert (MINISTERIUM FÜR BAU, LANDESENTWICKLUNG UND UMWELT M-V, 1998). Diese Zielstellungen sind als Einheit nicht konsequent durchsetzbar, da die Vorstellungen für die einzelnen Schutzkategorien untereinander konkurrieren. Der **Arten- und**

**Biotopschutz** zielt auf hohe GW-Stände ab, da diese den natürlichen Gegebenheiten in Mooren entsprechen und eine Ansiedlung beziehungsweise Etablierung der moorspezifischen Flora und Fauna fördern. Niedrige GW-Stände können unter den Voraussetzungen in der Trebelniederung keine oder eine nur sehr langsame natürliche Sukzession zur den gewünschten Leitformen bewirken. Aus der Sicht des **Bodenschutzes** sind zur Torfkonservierung und eventuellen Neubildung ebenfalls hohe GW-Stände notwendig. Für den **Gewässerschutz** sind GW-Stände unterhalb der degradierten und mit P stark angereicherten Oberböden anzustreben, um eine P-Freisetzung und Verlagerung in das Grund- und Oberflächenwasser zu vermeiden. Die Anhebung der GW-Stände nahe unter Flur führen bei Freisetzung von P zu einer „internen“ Eutrophierung, die aus der Sicht des Arten- und Biotopschutzes nicht erwünscht ist, da sie negative Auswirkungen auf die Artendiversität durch Eindringen invasiver Spezies und Monokulturbildung zur Folge hat. Ein Überstau würde zur verstärkten Eutrophierung der anliegenden Gewässer und eventuell sogar zum Austrag aus dem Einzugsgebiet über die Vorflut führen. Für den **Klimaschutz** haben sowohl hohe, als auch niedrige GW-Stände positive beziehungsweise negative Auswirkungen auf die Emission klimarelevanter Gase (MEYER *et al.*, 2001).

Auf der Basis vorliegender Studien wurden Konzepte für eine **nachhaltige Renaturierung von Niedermooren** in Deutschland erarbeitet. PFADENHAUER *et al.* (2001) veränderten und ergänzten einen Entscheidungsrahmen für die Entwicklung eines artenreichen Niedermoorgrünlandes nach KAPFER (1997). Das hierarchische Konzept beinhaltet vier Entscheidungsebenen die sukzessiv durchlaufen werden und nach Erfüllung aller Kriterien eine Renaturierung als realisierbar einstufen. In der obersten beiden Ebenen wird auf ein **zielartenkonformes Bewirtschaftungssystem** und die Möglichkeit der Etablierung von Zielarten geprüft. Dies ist nach VEGELIN & NIJHOF (1996) in der Trebelniederung überwiegend nur durch Einbringung von Samen möglich. Eine natürliche Sukzession wurde nicht empfohlen. Die Flächen in der Warnowniederung bei Gragetopshof befinden sich bereits in einem Naturschutzgebiet mit hohem ökologischen Wert. In der dritten Ebene wird der **Status der Vernässung** beziehungsweise die Möglichkeit einer Wiedervernässbarkeit eingeschätzt, da die Existenz von artenreichen Feuchtwiesen von den GW-Ständen abhängig ist (PFADENHAUER *et al.*, 2001). Diese sollten nach KLÖTZLI (1969) im Winter bis in den April hinein an oder über der Bodenoberfläche stehen und im

Sommer nur in Ausnahmefällen tiefer als 40 cm unter Flur anstehen. Diese Bedingungen werden im Untersuchungsgebiet der Warnowniederung und für die Standorte in der Trebelniederung im Poldergebiet Eichenthal weitestgehend erfüllt. Für den Standort Langsdorf ist die Entwicklung der GW-Stände jedoch kritisch einzuschätzen. Trotz baulicher Maßnahmen zur Erhöhung der Wasserretention und Minimierung der Amplituden der Grundwasserstände kam es zum Teil zu drastischen Absenkungen in den Sommermonaten, die bis in den Winter hinein nicht durch das System kompensiert werden konnten. In der vierten Entscheidungsebene muss geprüft werden, inwiefern die Nährstoffverhältnisse den Bedürfnissen der Zielarten entsprechen und, wenn diese nicht optimal sind, geeignete **Maßnahmen zur Aushagerung** gewählt werden. Im Untersuchungsgebiet der Warnowniederung sind die Nährstoffbedingungen günstiger als in der Trebelniederung einzuschätzen. Über eine einmalige Mahd pro Jahr werden kontinuierlich Überschüsse entzogen. In der Trebelniederung sind die Bedingungen für die Aushagerung nach den eigenen Ergebnissen und denen von VEGELIN & NIJHOF (1996) wesentlich schlechter. Eine extensive Bewirtschaftung der Untersuchungsflächen wird kurz- und mittelfristig nicht zu einer Verbesserung der Nährstoffverhältnisse führen. Nach KÄDING (1994) sind auf Niedermoorflächen ohne N-Düngung über kombinierte extensive Bewirtschaftung mit Rinderaufzucht und Mahd  $14 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  und ausschließlich durch Mahd  $11,7 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  aus der Fläche entziehbar. Die im Rahmen dieser Arbeit abgeschätzten Entzüge bei einmaliger Mahd lagen für Langsdorf bei  $11,1$  bis  $25,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ . Durch die Wiedervernässung wird eine P-Aushagerung begünstigt, da unter wassergesättigten Bedingungen (1) die P-Verfügbarkeit zunimmt, (2) die Wurzeln eine höhere P-Affinität aufweisen und (3) die P-Aufnahme über die Wurzel schneller erfolgt (RUBIO *et al.*, 1997). Eine stoffliche beziehungsweise energetische Verwertung der abgeführten Biomasse ist möglich (WICHTMANN *et al.*, 2000). Allerdings wären zur Erreichung von Boden- $P_t$ -Gehalten wie sie in natürlichen Niedermooren vorkommen Zeiträume von 20 bis 40 Jahren notwendig. Unter Berücksichtigung dieses zeitlichen Aspekts ist Alternative zur Aushagerung ein Abtrag der oberen Torfschicht durchaus in Betracht zu ziehen. Für Teile der Trebelniederung wurde dies auch durch VEGELIN & NIJHOF (1996) vorgeschlagen.

Aus den vorliegenden Ergebnissen können allgemeine Empfehlungen für ein **Monitoringkonzept** zur Risikoabschätzung der P-Mobilisierung abgeleitet werden.

Dieses Konzept basiert auf der Erfassung von Bestandsgrößen einerseits und auf der anderen Seite von Steuergrößen. Bestandsgrößen stellen Klimadaten, phänomenologische Eigenschaften sowie bodenchemische und bodenphysikalische Analysenergebnisse dar, während die Steuergrößen Feldmessparameter sind. Das Monitoring sollte auf die wesentlichen und mit möglichst geringen Aufwand erfassbaren Größen reduziert werden. Die entscheidenden **Steuergrößen** sind (1) der GW-Stand, (2) das Redoxpotential, (3) der pH-Wert und (4) die Temperatur im Boden. Unter den Bedingungen der Standorte in der Trebel- und Warnowniederung können diese aufgrund der engen Beziehungen untereinander auf die Erfassung des GW-Standes reduziert werden. Die wichtigsten **Bestandsgrößen** sind die Profilansprache zur Einschätzung des Grades der Degradierung, die Trockenrohdichte und die Porosität der einzelnen Torfschichten sowie ausgewählte bodenchemische Parameter. Der P-Status wird durch den Boden- $P_t$ -Gehalt charakterisiert. Der Anteil des mittelfristig desorbierbaren P kann anhand des  $P_{ox}$  eingeschätzt werden. Zudem ist durch die Bestimmung von  $Al_{ox}$  und  $Fe_{ox}$  eine Abschätzung des Sorptionsvermögens der Torfe möglich. Eine Prognose der P-Mobilisierung infolge einer vollständigen Wiedervernässung ist anhand von Mikrokosmenversuchen prognostizierbar.

## LITERATURVERZEICHNIS

- ADAMS, M.A. & BYRNE, L.T. 1989.  $^{31}\text{P}$ -NMR analysis of phosphorus compounds in extracts of surface soils from selected karri (*eucalyptus diversicolor f. muell.*) forests, *Soil Biol. Biochem.* 21: 523-528.
- ADAMS, M.A. 1990.  $^{31}\text{P}$ -NMR analysis of phosphorus compounds in extracts of surface soils from selected karri (*eucalyptus diversicolor f. muell.*) forests, *Soil Biol. Biochem.* 22: 419-421.
- AG BODEN 1994. *Bodenkundliche Kartieranleitung*, Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, Hannover.
- AKIN, H. & SIEMES, H. 1988. *Praktische Geostatistik*, Springer Verlag, Berlin.
- ALI, M.W., ZOLTAI, S.C. & RADFORD, F.G. 1988. A comparison of dry and wet ashing methods for the elemental analysis of peat, *Can. J. Soil Sci.* 68: 443-447.
- ALTMANN, H.J., FÜRSTENAU, E., GIELEWSKI, A. & SCHOLZ, L. 1971. Photometrische Bestimmung kleiner Phosphatmengen mit Malachitgrün, *Z. Anal. Chem.* 256: 274-276.
- AMELUNG, W., RODIONOV, A., URUSEVSKAJA, I.S., HAUMAIER, L. & ZECH, W. 2001. Forms of organic phosphorus in zonal steppe soils of Russia assessed by  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy, *Geoderma* 103: 335-350.
- ANDERSON, G. 1980. Assessing organic phosphorus in soils, S. 411-431. In F.E. Khasawneh, E.C. Sample, & E.J. Kamprath (Hrsg.), *The role of phosphorus in agriculture*. American Society of Agronomy, Madison.
- AUSBORN, R., PIEZUNKA, T. & SCHEFFER, B. 1997. Zur Phosphatfreisetzung an einem staunassen Moormarschstandort, *Mitt. Deutsch. Bodenk. Ges.* 85: 201-204.
- AXT, J.R. & WALBRIDGE, M.R. 1999. Phosphate removal capacity of palustrine forested wetlands and adjacent uplands in Virginia, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 1019-1031.
- BACH, E. 1980. Ein chemischer Index zur Überwachung der Wasserqualität von Fließgewässern in DGM 24.
- BACHE, B.W. & WILLIAMS, E.G. 1971. A phosphate sorption index for soils, *J. Soil Sci.* 22: 289-301.
- BAILEY, L.D. & BEAUCHAMP, E.G. 1971. Nitrate reduction, and redox potentials measured with permanently and temporarily placed platinum electrodes in saturated soils, *Can. J. Soil Sci.* 51: 51-58.
- BAKKER, J.P. 1989. *Nature management by grazing and cutting*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht.
- BALLA, D. & GENSIOR, A. 2000. Fließpfade für wassergelöste Stoffe in wiedervernässten Niedermooren Nordostdeutschlands, *Wasser & Boden* 52: 17-23.
- BALLA, D. & QUAST, J. 2001. Wassergüte in Niedermooren, S. 111-124. In R. Kratz & J. Pfadenhauer (Hrsg.), *Ökosystemmanagement für Niedermoore*. Verlag Eugen Ulmer GmbH & Co. KG, Stuttgart.
- BALLARD, R. & FISKELL, J.G.A. 1974. Phosphorus retention in coastal plain forest soils: I. Relationship to soil properties, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 250-255.
- BARBANTI, A., BERGAMINI, M.C., FRASCARI, F., MISEROCCHI, S. & ROSSO, G. 1994. Critical aspects of sedimentary phosphorus chemical fractionation, *J. Environ. Qual.* 23: 1093-1102.

- BARROW, N.J. 1975. The response to phosphate of two annual pasture species. 1. Effect of the soil's ability to adsorb phosphate on comparative phosphate requirement, *Aust. J. Agric. Res.* 26: 137-143.
- BARROW, N.J. & SHAW, T.C. 1975. The slow reactions between soil and anions. 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution, *Soil Sci.* 119: 167-177.
- BARROW, N.J. 1978. The description of phosphate adsorption curves, *J. Soil Sci.* 29: 447-462.
- BARROW, N.J. 1983. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil, *J. Soil Sci.* 34: 733-750.
- BAUM, C., LEINWEBER, P. & SCHLICHTING, A. 2003. Effects of chemical conditions in rewetted peats on temporal variation in microbial biomass and acid phosphatase activity within the growing season, *Appl. Soil Ecol.* 22: 167-174.
- BAUR, W.H. 1998. *Gewässergüte bestimmen und beurteilen*, Parey Buchverlag, Berlin.
- BECK, M.A. & SÁNCHEZ, P.A. 1994. Soil phosphorus fraction dynamics during 18 years of cultivation on a Paleudult, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1424-1431.
- BEDROCK, C.N., CHESHIRE, M.V., CHUDEK, J.A., GOODMAN, B.A. & SHAND, C.A. 1994. Use of <sup>31</sup>P-NMR to study the forms of phosphorus in peat soils, *Sci. Tot. Environ.* 152: 1-8.
- BEDROCK, C.N., CHESHIRE, M.V., CHUDEK, J.A., FRASER, A.R., GOODMAN, B.A. & SHAND, C.A. 1995. Effect of pH on precipitation of humic acid from peat and mineral soils on the distribution of phosphorus forms in humic and fulvic acid fractions, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 1411-1425.
- BECHTOLD, I. 2003. Bodenhydrologische Eigenschaften von Niedermooren – Experimentelle Untersuchungen am Standort „Trebelniederung“. Diplomarbeit, Universität Rostock.
- BEHRENDT, H. & PÖTHIG, R. 1999. Zusammenhänge zwischen Phosphorgehalt in Böden und Grundwasser im Nordostdeutschen Tiefland, *Mitteilungen des Institutes für Grundwasserwirtschaft der Technischen Universität Dresden*, Heft 2, 41-48.
- BERENDSE, F., OOMES, M.J.M., ALTENA, H.J. & ELBERSE, W.T. 1992. Experiments on the restoration of species-rich meadows in The Netherlands, *Biological Conservation* 62: 59-65.
- BERGER, J.J. 1990. *Environmental restoration*, Island Press, Washinton, D.C.
- BERGER, S., BRAUN, S. & KALINOWSKI, H.-O. 1993. *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- BERKHEISER, V.E., STREET, J.J., RAO, P.S.C. & YUAN, T.L. 1980. Partitioning of inorganic orthophosphate in soil-water systems, *Crit. Rev. Environ. Contol.* 10: 179-224.
- BERNARD, J.M. & SOLSKY, B.A. 1977. Nutrient cycling in a *Carex lacustris* wetland, *Can. J. Bot.* 55: 631-638.
- BLANCHAR, R.W. & HOSSNER, L.R. 1969. Hydrolysis and sorption of ortho, pyro, tripoly and trimetaphosphate in 32 midwestern soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33: 622-625.
- BLOOM, P.R. 1981. Phosphorus adsorption by an aluminum-peat complex, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 267-272.

- BOCKHOLT, R., DUTY, J., BERENS, M. 1987. Nährstoffgehalte von Drän- und Grabenwasser unterschiedlicher Graslandstandorte im Einzugsgebiet der Warnow und Möglichkeiten zur Reduzierung des Nährstoffaustrags, *Wiss. Z. der W.-P.-Universität Rostock* 36: 77-82
- BOCKHOLT, R., KOCH, G., EBERT, W., FEDDERWITZ, E. 1992. Nährstoffgehalte von Drän- und Grabenwasser landwirtschaftlich genutzter Flächen im Trinkwassereinzugsgebiet der Kösterbeck, *Z. Kulturtechn. Landentwickl.* 33: 178-185.
- BOCKHOLT, R., KAPPES, K., KÖNKER, H. 1996. Stoffaustrag über Entwässerungssysteme im Einzugsgebiet der Warnow – ein aktueller Vergleich zwischen Mineralbodenackerland und Niedermoorgrünland, *Rostocker Agrar- und Umweltwissenschaftliche Beiträge* 5: 145-149.
- BOEYE, D., VERHAGEN, B., VAN HAESBROECK, V. & VERHEYEN, R.F. 1997. Nutrient limitation in species-rich lowland fens, *J. Veg. Sci.* 8: 415-424.
- BOHN, H.L. 1971. Redox potentials, *Soil Sci.* 112: 39-45.
- BOLAN, N.S., BARROW, N.J. & POSNER, A.M. 1985. Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminum hydroxides, *J. Soil Sci.* 36: 187-197.
- BOLAN, N.S., SYERS, J.K. & TILLMAN, R.W. 1986. Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulfate by soils, *J. Soil Sci.* 37: 379-388.
- BORGGAARD, O.K., JØRGENSEN, S.S., MØBERG, J.P., RABEN-LANGE, B. 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminum and iron oxides in sandy soils, *J. Soil Sci.* 41: 443-449.
- BOTTCHER, A.B., MILLER, L.W. & CAMPBELL, K.L. 1984. Phosphorus adsorption in various soil-water extraction cup material: Effect of acid wash, *Soil Sci.* 137: 239-244.
- BOWMAN, R.A. & COLE, C.V. 1978. Transformations of organic phosphorus substances in soils as evaluated by  $\text{NaHCO}_3$ -extraction, *Soil Sci.* 125: 49-54.
- BOWMAN, R.A., OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. 1978. Greenhouse evaluation of residual phosphate by four phosphorus methods in neutral and calcareous soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 451-454.
- BRAY, R.H. & KURTZ, L.T. 1945. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils, *Soil Sci.* 59: 39-45.
- BRIELMANN, H. 2001. Sequentiell extrahierte Phosphor-Fractionen von Phosphorangereicherten Moorböden in Israel und Deutschland. Diplomarbeit, Universität Rostock.
- BROOKES, P.C., POWLSON, D.S., & JENKINSON, D.S. 1982. Measurement of microbial biomass phosphorus in soil, *Soil Biol. Biochem.* 14: 319-329.
- BROSIUS, F. 2002. *SPSS11*, mitp Verlag, Bonn.
- BRÜMMER, G. 1974. Redoxpotentiale und Redoxprozesse von Mangan-, Eisen- und Schwefelverbindungen in hydromorphen Böden und Sedimenten, *Geoderma* 12: 207-222.
- CADE-MENUN, B. J. 1995. Phosphorus forms of podzolic soils of northern Vancouver Island and their use by western red cedar. Dissertation, University of British Columbia.
- CADE-MENUN, B.J. & PRESTON, C.M. 1996. A comparison of soil extraction procedures for  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, *Soil Sci.* 161: 770-784.

- CADE-MENUN, B.J., LIU, C.W., NUNLIST, R. & MCCOLL, J.G. 2002. Soil and litter phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Environ. Qual.* 31: 457-465.
- CARMAN, R., EDLUND, G. & DAMBERG, C. 2000. Distribution of organic and inorganic phosphorus compounds in marine and lacustrine sediments: A  $^{31}\text{P}$  NMR study, *Chem. Geol.* 163: 101-114.
- CHANG, S.C. & JACKSON, M.L. 1957. Fractionation of soil phosphorus, *Soil Sci.* 84: 133-144.
- CHANG, S.C. & JACKSON, M.L. 1958. Soil phosphorus fractions in some representative soils, *J. Soil Sci.* 9: 109-119.
- CHATFIELD, C. 1996. *The analysis of time series*, Chapman & Hall, London.
- CHAUHAN, B.S., STEWART, J.W.B. & PAUL, E. 1981. Effect of labile inorganic phosphate status and organic carbon additions on the microbial uptake of phosphorus in soils, *Can. J. Soil Sci.* 61: 373-385.
- CHEN, M. & MA, L.Q. 2001. Taxonomic and geographic distribution of total phosphorus in Florida surface soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1539-1547.
- COGGER, C. & DUXBURY, J.M. 1984. Factors affecting phosphorus losses from cultivated organic soils, *J. Environ. Qual.* 13: 111-114.
- CONDRON, L.M., GOH, K.M. & NEWMAN, R.H. 1985. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance, *J. Soil Sci.* 36: 199-207.
- CONDRON, L.M., FROSSARD, E., TIESSEN, H., NEWMAN, R.H. & STEWART, J.W.B. 1990. Chemical nature of organic phosphorus in cultivated and uncultivated soils under different environmental conditions, *J. Soil Sci.* 41: 41-50.
- CONDRON, L.M., DAVIS, M.R., NEWMAN, R.H. & CORNFORTH, L.S. 1996. Influence of conifers on the forms of phosphorus in selected New Zealand grassland soils, *Biol. Fertil. Soils* 21: 37-42.
- COYNE, M.S. 1999. The phosphorus cycle, S. 195-207. In M.S. Coyne (Hrsg.), *Soil Microbiology: An exploratory approach*. Delmar Publishers, Albany.
- CRAFT, C.B. & RICHARDSON, C.J. 1993. Peat accretion and N, P and organic C accumulation in nutrient-enriched and unenriched Everglades peatlands, *Ecol. Appl.* 3: 446-458.
- CRAFT, C.B., VYMAZAL, J., & RICHARDSON, C.J. 1995. Response of Everglades plant communities to nitrogen and phosphorus additions, *Wetlands* 15: 258-271.
- CRAFT, C.B. & RICHARDSON, C.J. 1998. Recent and long-term organic soil accretion and nutrient accumulation in the Everglades, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 834-843.
- CRESSIE, N.A.C. 1993. *Statistics for spatial data*. Revised, John Wiley & Sons, Inc. Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics, New York.
- CROSS, A.F. & SCHLESINGER, W.H. 1995. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems, *Geoderma* 64: 197-214.
- CROUSE, D.A., SIERZPUTOWSKA-GRACZ, H. & MIKKELSON, R.L. 2000. Optimization of sample pH and temperature for phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31: 229-240.
- D'ANGELO, E.M. & REDDY, K.R. 1999. Regulators of heterotrophic microbial potentials in wetland soils, *Soil Biol. Biochem.* 31: 815-830.

- D'ANGELO, E.M., CRUTCHFIELD, J. & VANDERVIERE, M. 2001. Rapid, sensitive, microscale determination of phosphate in water and soil, *J. Environ. Qual.* 30: 2206-2209.
- D'ANGELO, E.M., VANDIVIERE, M.V., THOM, W.O. & SIKORA, F. 2003. Estimating soil phosphorus requirements and limits from oxalate extract data, *J. Environ. Qual.* 32: 1082-1088.
- DAI, K.H., DAVID, M.B., VANCE, G.F. & KRZYSZOWSKA, A.J. 1996. Characterization of phosphorus in a spruce-fir spodosol by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 1943-1950.
- DALAL, R.C. 1977. Soil organic phosphorus, *Adv. Agron.* 29: 83-117.
- DAVIS, S.M. 1991. Growth, decomposition and nutrient retention of *Cladium jamaicense* Crantz and *Typha domingensis* Pers. in the Florida Everglades, *Aquatic Bot.* 40: 203-224.
- Dean, L.A. 1938. An attempted fractionation of the soil phosphorus, *J. Agri. Sci.* 28: 234-246.
- DE WIT, C.T., DIJKSHOORN, W. & NOGGLE, J.C. 1963. *Ionic balance and growth of plants*. Verslagen van Landbouwkundige Onderzoeken 69,15. Pudoc, Wageningen.
- Diaz, O.A., Anderson, D.L. & Hanlon, E.A. 1993. Phosphorus mineralization from Histosols of the Everglades Agricultural Area, *Soil Sci.* 156: 178-185.
- DICK, W.A. & TABATABAI, M.A. 1977. An alkaline oxidation method for determination of total phosphorus in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 511-514.
- DUXBURY, J.M. & PEVERLY, J.H. 1978. Nitrogen and phosphorus losses from organic soils, *J. Environ. Qual.* 7: 566-570.
- DVWK 1990. Gewinnung von Bodenwasserproben mit Hilfe der Saugkerzen-Methode, Merkblätter zur Wasserwirtschaft, Heft 217.
- DVWK 1996. Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen, Merkblätter zur Wasserwirtschaft, Heft 238.
- DWD 2003. Klimadaten (in elektronischer Form), Deutscher Wetterdienst, Offenbach.
- ECKSTEIN, P.P. 2000. *Angewandte Statistik mit SPSS*, Gabler Verlag, Wiesbaden.
- EGNÉR, H., RIEHM, H. & DOMINGO, W.R. 1960. Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. 2. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kaliumbestimmung, *Kungl. Landsbrukshögskolans Annaler* 26: 199-215.
- ELLENBERG, H., WEBER, H.E., DÜLL, R., WIRTH, V., WERNER, W. & PAULIßEN, D. 1992. *Zeigerwerte von Pflanze in Mitteleuropa*, *Scripta Geobotanica* 18, Verlag Erich Goltze KG, Göttingen.
- FEIGE, W. 1977. Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen in organischen Böden. *Geol. Jahrbuch*, Reihe F4, 175-201.
- FERREIRO, E.A., DE BUSETTI, S.G., & HELMY, A.K. 1992. Effect of montmorillonite on phosphate sorption by hydrous Al-oxides, *Geoderma* 55: 111-118.
- FIEDLER, S. 1997. In-situ-Langzeitmessungen des Redoxpotentials in hydromorphen Böden einer Endmoränenlandschaft im württembergischen Alpenvorland. Dissertation, Universität Hohenheim.
- FITTER, A.H. & SUTTON, C.D. 1975. The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data, *J. Soil Sci.* 26: 241-246.

- FLÜHLER, H. & JURY, W.A. 1983. Estimating solute transport using nonlinear, rate dependent, two site adsorption models. *Eidg. Anst. Forstl. Versuchswesen, Bericht* 245.
- FORSTER, J.C. & ZECH, W. 1993. Phosphorus status of a soil catena under Liberian evergreen forest: results of  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy and phosphorus adsorption experiments, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 156: 61-66.
- FOX, R.L. & KAMPRATH, E.J. 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34: 902-907.
- FOX, T.R., COMERFORD, N.B., & MCFEE, W.W. 1990. Kinetics of phosphorus release from Spodosols: Effects of oxalate and formate, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 1441-1447.
- FREESE, D., VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., & VAN RIEMSDIJK, W.H. 1992. Comparison of different models for phosphate sorption as a function of the iron and aluminum oxides of soils, *J. Soil Sci.* 43: 729-738.
- FRINK, C.R. 1969. Fractionation of phosphorus in lake sediments: Analytical evaluation, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33: 326-328.
- FROELICH, P.N. 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanism, *Limnol.Oceanogr.* 33: 649-668.
- FUNK, W. & SCHÄR, P. 1998. *Praktikerwissen - Analysenmeßtechnik*, J. Mainz GmbH, Aachen.
- GELBRECHT, J., KOPPISCH, D & LENGSELD, H. 2000. Nordostdeutsche Niedermoore als Akkumulationsräume, S. 38-40. In M. Succow & H. Joosten (Hrsg.), *Landschaftsökologische Moorkunde*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- GELBRECHT, J. & KOPPISCH, D. 2000. Phosphor-Umsetzungsprozesse, S. 24-26. In M. Succow & H. Joosten (Hrsg.), *Landschaftsökologische Moorkunde*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- GENSOR, A. & ZEITZ, J. 1999. Einfluss einer Wiedervernässungsmaßnahme auf die Dynamik chemischer und physikalischer Bodeneigenschaften eines degradierten Niedermoores, *Arch. Natursch. Landschaftsforsch.* 38: 267-302.
- GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical, *J. Colloid Interface Sci.* 47: 755-765.
- GIL-SOTRES, F.W., ZECH, W., & ALT, H.G. 1990. Characterization of phosphorus fractions in surface horizons of soils from Galicia (N.W. Spain) by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, *Soil Biol. Biochem.* 22: 75-79.
- GOLDBERG, S. & SPOSITO, G. 1984a. A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 772-778.
- GOLDBERG, S. & SPOSITO, G. 1984b. A chemical model of phosphate adsorption by soils: II. Noncalcareous soils., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 779-782.
- GOLTERMAN, H.L. & BOOMAN, A. 1988. Sequential extraction of iron-phosphate and calcium phosphate from sediments by chelating agents, *Verh. Int. Ver. Limnol.* 23: 904-909.
- GRESSEL, N., MCCOLL, J.G., PRESTON, C.M., NEWMAN, R.H., & POWERS, R.F. 1996. Linkages between phosphorus transformations and carbon decomposition in a forest soil, *Biogeochem.* 33: 97-123.
- GROSSE-BRAUCKMANN, G. 1997. Moore und Moor-Naturschutzgebiete in Deutschland - eine Bestandsaufnahme, *Telma* 27: 183-215.

- GUGGENBERGER, G., CHRISTENSEN, B.T., RUBÆK, G.H. & ZECH, W. 1996. Land-use and fertilization effects on P forms in two European soils: resin extraction and <sup>31</sup>P-NMR analysis, *Eur. J. Soil Sci.* 47: 605-614.
- GUNARY, D. 1970. A new adsorption isotherm for phosphate in soil, *J. Soil Sci.* 21: 72-77.
- GUO, F. & YOST, R.S. 1999. Quantifying the available soil phosphorus pool with the acid ammonium oxalate method, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 651-656.
- GUO, F., YOST, R.S., HUE, N.V., EVENSEN, C.I. & SILVA, J.A. 2000. Changes in phosphorus fractions in soils under intensive plant growth, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 1681-1689.
- GUPPY, C.N., MENZIES, N.W., MOODY, P.W., COMPTON, B.L. & BLAMEY, F.P.C. 2000. A simplified, sequential, phosphorus fractionation method, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31: 1981-1991.
- HACCOU, P. & MEELIS, E. 1995. *Statistical analysis of behavioural data*, Oxford University Press, Oxford.
- HANSCHKE, T. 1996. Erfassung und Bewertung der hydrologischen Verhältnisse im Niedermoor bei Gragetopshof. Diplomarbeit, Universität Rostock.
- HANSEN, E.A. & HARRIS, R.H. 1975. Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39: 528-536.
- HARKER, D., LIBBY, G., HARKER, K., EVANS, S. & EVANS, M. 1999. *Landscape restoration handbook*, Lewis Publishers, Boca Raton.
- HARRISON, A.F. 1987. *Soil organic phosphorus - A review of world literature*, CAB International, Wallingford.
- HARTER, R.D. & BAKER, D.E. 1977. Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 1077-1080.
- HARTER, A. & LUTHARDT, V. 1997. Revitalisierungsversuche in zwei degradierten Niedermooren in Brandenburg – Eine Fallstudie zur Reaktion von Boden und Vegetation auf Wiedervernässung, *Telma* 27: 147-169.
- HARTER, R.D. & SMITH, G. 1981. Langmuir equation and alternate methods of studying „adsorption“ reactions in soils, S. 167-182. In R.H. Dowdy (Hrsg.), *Chemistry in the soil environment*. Spec. publ. no. 40, Am. Soc. Agron., Madison.
- HARTER, R.D. 1984. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 749-752.
- HARTMANN, M. 1999. Species dependent root decomposition in rewetted fen soils, *Plant Soil* 213: 93-98.
- HAWKES, G.E., POWLSON, D.S., RANDALL, E.W., & TATE, K.R. 1984. Linkages between phosphorus transformations and carbon decomposition in a forest soil, *J. Soil Sci.* 35: 35-45.
- HAYWARD, D.O. & TRAPNELL, B.M.W. 1964. *Chemisorption*, Butterworth & Co. Ltd., London.
- HEDLEY, M.J., STEWART, J.W.B., & CHAUHAN, B.S. 1982a. Changes in inorganic and organic phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 970-976.
- HEDLEY, M.J., WHITE, R.E., & NYE, P.H. 1982b. Plant-induced changes in the rhizosphere of rape seedlings. III. Changes in L-value, soil phosphate fractions and phosphatase activity, *New Phytol.* 91: 45-56.

- HIJLTJES, A.H.M. & LIJKLEMA, L. 1980. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments, *J. Environ. Qual.* 9: 405-407.
- HINEDI, Z.R., CHANG, A.C., & LEE, R.W.K. 1988. Mineralization of phosphorus in sludge-amended soils monitored by phosphorus-31-nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1593-1596.
- HINGSTON, F.J.A., POSNER, A.M., & QUIRK, J.P. 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes, *J. Soil Sci.* 23: 177-192.
- HINGSTON, F.J.A., POSNER, A.M., & QUIRK, J.P. 1974. Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces, *J. Soil Sci.* 25: 16-26.
- HINZ, C. 2001. Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma* 99: 225-243.
- HOFFMANN, G. 1997. *Die Untersuchung von Böden - Methodenbuch*, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
- HÖHNE, L. 2000. Auswirkungen der Überstauung einer Niedermoorfläche auf die Wasserbeschaffenheit eines angrenzenden Fließgewässersystems, DGL-Tagungsbericht 1999, Tautzing, 449-452.
- HOLFORD, I.C.R. & MATTINGLY, G.E.G. 1976a. Phosphate adsorption and plant availability of phosphate, *Plant Soil* 44: 377-389.
- HOLFORD, I.C.R. & MATTINGLY, G.E.G. 1976b. A model for the behaviour of labile phosphate in soil, *Plant Soil* 44: 219-229.
- HOLFORD, I.C.R., WEDDERBURN, R.W.M., & MATTINGLY, G.E.G. 1974. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils, *J. Soil Sci.* 25: 242-255.
- HSU, P.H. 1977. Aluminum oxides and oxyhydroxides, S. 99-144. In J.B. Dixon & S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in soil environments*. Soil Science Society of America, Madison.
- HUE, N.V. 1991. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies, *Soil Sci.* 152: 463-471.
- HUPFER, M., GÄCHTER, R., & RÜEGGER, H. 1995. Polyphosphate in lake sediments: <sup>31</sup>P NMR spectroscopy as a tool for its identification, *Limnol. Oceanogr.* 40: 610-617.
- ISSS-ISRIC-FAO. 1998. *World Reference Base for Soil Resources*. FAO, World Soil Resources Report, ISSS-ISRIC-FAO, 84, Rome.
- IVANOFF, D.B., REDDY, K.R., & ROBINSON, S. 1998. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected Histosols, *Soil Sci.* 163: 36-45.
- IYAMUREMYE, F., DICK, R.P., & BAHAM, J. 1996. Organic amendments and phosphorus dynamics: I. Phosphorus chemistry and sorption, *Soil Sci.* 161: 426-435.
- JENKINSON, B.J., FRANZMEIER, D.P., & LYNN, W.C. 2002. Soil Hydrology on an end moraine and a dissected till plain in west-central Indiana, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 1367-1376.
- JOHNSON, A.H., FRIZANO, J., & VANN, D.R. 2003. Biogeochemical implications of labile phosphorus in forest soils determined by the Hedley fractionation procedure, *Oecologia* 135: 487-499.
- JOOSTEN, H. & COUWENBERG, J. 2000. Zur anthropogenen Veränderung der Moore; Das Beispiel Europa, S. 406-409. In M. Succow & H. Joosten (Hrsg.),

- Landschaftsökologische Moorkunde*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- JUO, A.S.R. & FOX, R.L. 1977. Phosphate sorption characteristics of some benchmark soils of West Africa, *Soil Sci.* 124: 370-376.
- KADLEC, R.H. 1999. The limits of phosphorus removal in wetlands, *Wetlands Ecol. Manage.* 7: 165-175.
- KÄDING, H. 1994. Ökologische Bewirtschaftung von Niedermoorgrünland unter Berücksichtigung der Nährstoffbilanzen, *Arch. Nat. Lands.* 33: 187-194.
- KALBITZ, K., RUPP, H., MEISSNER, R., & BRAUMANN, F. 1999. Folgewirkungen der Renaturierung eines Niedermoores auf die Stickstoff-, Phosphor- und Kohlenstoffgehalte im Boden- und Grundwasser, *Z. Kulturtechn. Landentwickl.* 40: 22-28.
- KAPFER, A. 1997. Ein Entscheidungsrahmen zur Abschätzung des Erfolgs der Regeneration von artenreichem Feuchtgrünland, *Veröff. PAÖ* 22: 195-202.
- KARAM, A. 1993. Chemical properties of organic soils, S. 459-471. In M.R.Carter (Hrsg.), *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis Publishers, New York.
- KARATHANASIS, A.D., THOMPSON, Y.L., & BARTON, C.D. 2003. Long-term evaluation of seasonally saturated "wetlands" in western Kentucky, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 662-673.
- KHALID, R.A., PATRICK, W.H., & DELAUNE, R.D. 1977. Phosphorus sorption characteristics of flooded soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 305-310.
- KHIN, A. & LEEPER, G.W. 1960. Modifications in Chang and Jackson's procedure for fractionation of soil phosphorus, *Agrochim.* 4: 246-254.
- KLÖTZLI, F. 1969. Die Grundwasserbeziehungen der Streu- und Moorwiesen im nördlichen Schweizer Mittelland, *Beitr. Geobot. Landesaufnahme Schweiz* 52.
- KOCH, M.S. & REDDY, K.R. 1992. Distribution of soil and plant nutrients along a trophic gradient in the Florida Everglades, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 1492-1499.
- KOERSELMAN, W. 1992. The nature of nutrient limitation in Dutch dune slacks, S. 189-199. In R.W.G. Carter, T.G.F. Curtis & M.J. Sheehy-Skeffington (Hrsg.), *Coastal dunes – geomorphology, ecology and management for conservation*. Balkema, Rotterdam.
- KOERSELMAN, W. & VERHOEVEN, J.T.A. 1992. Nutrient dynamics in mires of various trophic status: nutrient inputs and outputs and the internal nutrient cycle, S. 397-432. In J.T.A. Verhoeven (Hrsg.), *Fens and bogs in the Netherlands: vegetation, history, nutrient dynamics and conservation*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht.
- KOERSELMAN, W., VAN KERKHOVEN, M.B., & VERHOEVEN, J.T.A. 1993. Release of inorganic N, P and K in peat soils; effect of temperature, water chemistry and water level, *Biogeochem.* 20: 63-81.
- KOERSELMAN, W. & MEULEMAN, A.F.M. 1996. The vegetation N:P ratio: a new tool to detect the nature of nutrient limitation, *J.Appl.Ecol.* 33: 1441-1450.
- KÖLLING, M. 2000. Comparison of different methods for redox potential determination in natural waters, S. 42-54. In J. Schüring, H.D. Schulz, W.R. Fischer, J. Böttcher, W.H.M. Duijnvisveld (Hrsg.), *Redox: fundamentals, processes and applications*. Springer-Verlag, Berlin.
- KUO, S. 1996. Phosphorus, S. 869-919. In J.M. Bartels (Hrsg.), *Methods of Soil Analysis (3 - Chemical Methods)*. Soil Science Society of America, Inc., American Society of Agronomy, Madison.

- KUO, S. & LOTSE, E.G. 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite, *Soil Sci.* 116: 400-406.
- KURMIES, B. 1972. Zur Fraktionierung der Bodenphosphate, *Die Phosphorsäure* 29: 118-151.
- LANGMUIR, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40: 1361-1382.
- LAUER, W. & RAFIQPOOR, M.D. 2002. *Die Klimate der Erde - Eine Klassifikation auf der Grundlage der ökophysiologischen Merkmale der realen Vegetation*, Franz Steiner Verlag, Stuttgart.
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Hrsg.) 1998. Bewertung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – chemische Gewässergüteklassifikation, Kulturbuchverlag Berlin GmbH, Berlin.
- LEE, D., HAN, X.G., & JORDAN, C.F. 1990. Soil phosphorus fractions, aluminum, and water retention as affected by microbial activity in an Ultisol, *Plant Soil* 121: 125-136.
- LEINWEBER, P. 1996. Phosphorus fractions in soils from an area with high density of livestock population, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 159: 251-256.
- LEINWEBER, P., HAUMAIER, L., & ZECH, W. 1997a. Sequential extractions and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy of phosphorus forms in animal manures, whole soils and particle size separates from a densely populated livestock area in northwest Germany, *Biol. Fertil. Soils* 25: 89-94.
- LEINWEBER, P., LÜNSMANN, F., ECKHARDT, K.U. 1997b. Phosphorus sorption capacities and saturation of soils in two regions with different livestock densities in northwest Germany, *Soil Use Management* 13: 82-89.
- LENSCHOW, U. 2000. Zur anthropogenen Veränderung der Moore; Das Beispiel Mecklenburg-Vorpommern, S. 411-415. In M. Succow & H. Joosten (Hrsg.), *Landschaftsökologische Moorkunde*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- LEOPOLD, A. 1949. *A sand county almanac and sketches here and there*, Oxford University Press, New York.
- LEVY, E.T. & SCHLESINGER, W.H. 1999. A comparison of fractionation methods for forms of phosphorus in soils, *Biogeochem.* 47: 25-38.
- LIBBERT, E. 1991. Die Zelle als Struktureinheit, pp. 78-148. In E.Libbert, editor, *Allgemeine Biologie*. Gustav Fischer Verlag, Jena.
- LIKENS, G.E. & BORMANN, F.H. 1995. *Biogeochemistry of a forested ecosystem*, Springer-Verlag, Berlin.
- LOOKMAN, R., FREESE, D., MERCKX, R., VLASSAK, K., & VAN RIEMSDIJK, W.H. 1995. Long-term kinetics of phosphate release from soil, *Environ. Sci. Technol.* 29: 1569-1575.
- LOPEZ-HERNANDEZ, I.D. & BURNHAM, C.P. 1974. The effect of pH on phosphate adsorption on soils, *J. Soil Sci.* 25: 207-216.
- LUND, V. & GOKSØYR, J. 1980. Effects of water fluctuations on microbial mass and activity in soil, *Microb. Ecol.* 6: 115-123.
- MAHIEU, N., OLK, D.C., & RANDALL, E.W. 2000. Analysis of phosphorus in two humic acid fractions of intensively cropped lowland rice soils by <sup>31</sup>P NMR, *Eur.J. Soil Sci.* 51: 379-389.

- MAKAROV, M.I., MALYSHEVA, T.I., HAUMAIER, L., ALT, H.G., & ZECH, W. 1997. The forms of phosphorus in humic and fulvic acids of a toposequence of alpine soils in the northern Caucasus, *Geoderma* 80: 61-73.
- MAKAROV, M.I. 1998. Organic phosphorus compounds in alpine soils of the northwest Caucasus, *Eurasien Soil Sci.* 31: 854-863.
- MAKAROV, M.I., HAUMAIER, L., & ZECH, W. 2002a. Nature of soil organic phosphorus: An assessment of peak assignment in the diester region of  $^{31}\text{P}$  NMR spectra, *Soil Biol. Biochem.* 34: 1467-1477.
- MAKAROV, M.I., HAUMAIER, L., & ZECH, W. 2002b. The nature and origins of diester phosphates in soils: A  $^{31}\text{P}$ -NMR study, *Biol. Fertil. Soils* 35: 136-146.
- MANN, D.L. & STOLZY, L.H. 1972. An improved construction method for platinum microelectrodes, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36: 853-854.
- MANSFELDT, T. 1993. Redoxpotentialmessungen mit dauerhaft installierten Platinelektroden unter reduzierenden Bedingungen, *Z.Pflanzenernähr.Bodenk.* 156: 287-292.
- MANSFELD, T. 2003. *In situ* long-term redox potential measurements in a dyked marsh soil, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166: 210-219
- MARIËN, F. 1998. European perspective on phosphorus and agriculture, pp. 329-337. In H.Tunney, O.T.Carton, P.C.Brookes, & A.E.Johnston, editors, *Phosphorus loss from soil to water*. CAB International, Wallingford.
- MARTIN, H.W., IVANOFF, D.B., GRAETZ, D.A., & REDDY, K.R. 1997. Water table effects on Histosol drainage water carbon, nitrogen, and phosphorus, *J. Environ. Qual.* 26: 1062-1071.
- MARTIN, M., CELI, L., & BARBERIS, E. 1999. Determination of low concentrations of organic phosphorus in soil solution, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30: 1909-1917.
- MCDOWELL, R.W., MAHIEU, N., & TRUDGILL, S.T. 1998. Sequential extraction and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy of whole soil and soil extracts. Proc. of the 16th Congress of the ISSS. CD-ROM.
- MCDOWELL, R.W. & CONDRON, L.M. 2000. Chemical nature and potential mobility of phosphorus in fertilized grassland soils, *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 57: 225-233.
- MCKERCHER, R.B. & ANDERSON, G. 1989. Organic phosphate sorption by neutral and basic soils, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 20: 723-732.
- MEAD, J.A. 1981. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils, *Aust. J. Soil Res.* 19: 333-342.
- MEAD, R. & PIKE, D.J. 1975. A review of response surface methodology from a biometric viewpoint, *Biometrics* 31: 803-851.
- MEGONIGAL, J.P.; FAULKNER, S.P.; PATRICK, W.H. 1996. The microbial activity season in southeastern hydric soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 1263-1266.
- MEHADI, A.A. & TAYLOR, R.W. 1988. Phosphate sorption by two highly-weathered soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 627-632.
- MEISSNER, R., RUPP, H., SEEGER, J., & SCHONERT, P. 1996. Folgewirkungen der Wiedervernässung eines Niedermoorgebietes auf Nährstoff- und DOC-Gehalte im Boden, *Wasserwirtschaft* 86: 88-92.
- MEISSNER, R., RUPP, H., & KLAPPER, H. 2001. Erfahrungen bei der Wiedervernässung von Niedermooren in Nordostdeutschland, *KA - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall* 48: 1127-1134.

- MEULEMAN, A.F.M., BEEKMAN, J.H.P., & VERHOEVEN, J.T.A. 2002. Nutrient retention and nutrient-use efficiency in *Phragmites australis* stands after wastewater application, *Wetlands* 22: 712-721.
- MEYER, K., HÖPER, H. & BLANKENBURG, J. 2001. Spurengashaushalt und Klimabilanz bei Vernässung, S. 104-111. In R. Kratz & J. Pfadenhauer (Hrsg.), *Ökosystemmanagement für Niedermoore*. Verlag Eugen Ulmer GmbH & Co. KG, Stuttgart.
- MIAO, S.L. & SKLAR, F.H. 1998. Biomass and nutrient allocation of sawgrass and cattail along a nutrient gradient in the Florida Everglades, *Wetlands Ecol. Manage.* 5: 245-263.
- MINISTERIUM FÜR BAU, LANDWIRTSCHAFT UND UMWELT M-V 1998. *Renaturierung des Flußtalmoores "Mittlere Trebel"*, Ministerium für Bau, Landesentwicklung und Umwelt M-V, Schwerin.
- MINISTERIUM FÜR LANDWIRTSCHAFT, ERNÄHRUNG FORSTEN UND FISCHEREI M-V 2003. Agrarbericht 2003 des Landes Mecklenburg-Vorpommern. Schwerin.
- MITSCH, W.J. & GOSSELINK, J.G. 2000. *Wetlands*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- MOORE, W.J. & HUMMEL, D.O. 1986. *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin.
- MOORE, P.A. & REDDY, K.R. 1994. Role of Eh and pH on phosphorus geochemistry in sediments of lake Okeechobee, Florida, *J. Environ. Qual.* 23: 955-964.
- MOSHI, A.O., WILD, A., & GREENLAND, D.J. 1974. Effect of organic matter on the charge and phosphate adsorption characteristics of Kikuyu red clay from Kenya, *Geoderma* 11: 275-285.
- MÖLLER, A., KAISER, K., AMELUNG, W., NIAMSKUL, C., UDOMSRI, S., PUTHAWONG, M., HAUMAIER, L., & ZECH, W. 2000. Forms of organic C and P extracted from tropical soils as assessed by liquid-state <sup>13</sup>C- and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy, *Aust. J. Soil Res.* 38: 1017-1035.
- MÜLLER, J.C.; STOLZY, L.H. & FICK, G.W. 1985. Constructing and screening platinum microelectrodes for measuring soil redox potential, *Soil Sci.* 139: 558-560.
- MUNSELL, A.H. 1954. Soil Color Charts. revised.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Anal.Chim.Acta* 27: 31-36.
- NAIR, V.D., LOGAN, T.J., SHARPLEY, A.N., SOMMERS, L.E., TABATABAI, M.A., & YUAN, T.L. 1984. Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure, *J. Environ. Qual.* 13: 591-595.
- NAIR, V.D., GRAETZ, D.A., & PORTIER, K.M. 1995. Forms of phosphorus in soil profiles from dairies of south Florida, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59: 1244-1249.
- NAUCKE, W. 1958. Neue Untersuchungen über die Torfpyrolyse, *Brennstoffchemie* 39: 21-26.
- NAUCKE, W. 1968. Torf, S. 597-619. In *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Band 17)*. Urban & Schwarzenberg, München.
- NAUCKE, W. 1990. Chemie von Moor und Torf, S. 237-261. In K. Göttlich (Hrsg.), *Moor- und Torfkunde*. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- NEWMAN, R.H. & TATE, K.R. 1980. Soil phosphorus characterisation by <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 11: 835-842.
- NEWMAN, S. & PIETRO, K. 2001. Phosphorus storage and release in response to flooding: implications for Everglades stormwater treatment areas, *Ecol. Eng.* 18: 23-38.

- NIEMIENEN, M. & JARVA, M. 1996. Phosphorus adsorption by peat from drained mires in southern Finland, *Scand. J. For. Res.* 11: 321-326.
- NYCHAS, E.A. 1984. On the determination of the constant parameters of the "two-surface" Langmuir equation, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 147: 584-591.
- OBERSON, A., BESSON, J.M., MAIRE, N., & STICHER, H. 1996. Microbiological processes in soil organic phosphorus transformations in conventional and biological cropping systems, *Biol. Fertil. Soils* 21: 138-148.
- OHNO, T. & ZIBILSKE, L.M. 1991. Determination of low concentrations of phosphorus in soil extracts using malachite green, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 892-895.
- OLILA, O.G., REDDY, K.R., & HARRIS, W.G. 1995. Forms and distribution of inorganic phosphorus in sediments of two shallow eutrophic lakes in Florida, *Hydrobiologia* 302: 147-161.
- OLILA, O.G., REDDY, K.R., & STITES, D.L. 1997. Influence of draining on soil phosphorus forms and distribution in a constructed wetland, *Ecol. Eng.* 9: 157-169.
- OLSEN, S.R., COLE, C.V., & WATANABE, F.S. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. 939. U.S. Department of Agriculture. U.S. Department of Agriculture Circular.
- OLSEN, S.R., WATANABE, F.S. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21: 144-149.
- PAAVILAINEN, E & PÄIVÄNEN, J. 1995. *Peatland forestry: Ecology and principles*, Springer-Verlag. Berlin.
- PALUDAN, C. & JENSEN, H.S. 1995. Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: significance of humic acids, *Wetlands* 15: 365-373.
- PANIAGUA, A., MAZZARINO, M.J., KASS, D., SZOTT, L., & FERNANDEZ, C. 1995. Soil phosphorus fractions under five tropical agroecosystems on a volcanic soil, *Aust. J. Soil Res.* 33: 311-320.
- PANNATIER, Y. 1996. *VarioWin. Software for spatial data analysis in 2D* (Version 2.21), Springer-Verlag, New York.
- PANT, H.K. & REDDY, K.R. 2001. Hydrologic influence on stability of organic phosphorus in wetland detritus, *J. Environ. Qual.* 30: 668-674.
- PANT, H.K., NAIR, V.D., REDDY, K.R., GRAETZ, D.A., & VILLAPANDO, R.R. 2002. Influence of flooding on phosphorus mobility in manure-impacted soil, *J. Environ. Qual.* 31: 1399-1405.
- PARENT, L.E., SASSEVILLE, L., NDAYEGAMIYE, A., & KARAM, A. 1992. The P status of cultivated organic soils in Quebec, *Proceedings International Peat Congress* 4: 400-410.
- PARFITT, R.L., FARMER, V.C., & RUSSEL, J.D. 1977. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite, *J. Soil Sci.* 28: 289-296.
- PARFITT, R.L. 1977. Phosphate adsorption on an Oxisol, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 1064-1067.
- PARKIN, T.B. & ROBINSON, J.A. 1992. Analysis of lognormal data, *Adv. Soil Sci.* 20: 194-235.
- PATRICK, W.H. & MAHAPATRA, I.C. 1968. Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils, *Adv. Agron.* 20: 323-359.

- PATRICK, W.H. & KHALID, R.A. 1974. Phosphate release and sorption by soils and sediments: effect of aerobic and anaerobic conditions, *Science* 186: 53-55.
- PETTERSON, K. & ISTVANOVICS, V. 1988. Sediment phosphorus in Lake Balaton - forms and mobility, *Arch.Hydrobiol.Beih.Ergebn.Limnol.* 30: 25-41.
- PFADENHAUER, J. 1981. Grundlagen, Möglichkeiten und Grenzen der Moorrenaturierung, *Daten und Dokumente zum Umweltschutz* 31: 75-81.
- PFADENHAUER, J.; HÖPER, H.; BORKOWSKY, O.; ROTH, S.; SEEGER, T. & WAGNER, C. 2001. Entwicklung pflanzenartenreichen Niedermoorgrünlands, S. 134-155. In R. Kratz & J. Pfadenhauer (Hrsg.), *Ökosystemmanagement für Niedermoore*. Verlag Eugen Ulmer GmbH & Co. KG, Stuttgart.
- PHILLIPS, I.R. 1998. Phosphorus availability and sorption under alternating waterlogged and drying conditions, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29: 3045-3059.
- PHILLIPS, I.R. & GREENWAY, M. 1998. Changes in water-soluble and exchangeable ions, cation exchange capacity, & phosphorus<sub>max</sub> in soils under alternating waterlogged and drying conditions, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29: 51-65.
- PIHL, U. 2000. Bodenchemische Parameter als Prognosekriterien des potentiellen Phosphataustrags in Drän- und Grundwasser. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- POLYZOPOULOS, N.A. & PAVLATOU, A. 1992. Phosphate sorption isotherms revisited, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 155: 71-72.
- PONNAMPERUMA, F.N. 1972. The chemistry of submerged soils, *Adv. Agron.* 24: 29-95.
- PORTER, P.S. & SANCHEZ, C.A. 1992. The effect of soil properties on phosphorus sorption by Everglades Histosols, *Soil Sci.* 154: 387-398.
- POTTER, R.L., JORDAN, C.F., GUEDES, R.M., BATMANIAN, G.J., & HAN, X.G. 1991. Assessment of a phosphorus fractionation method for soils: problems for further investigation, *Agric. Ecosystems Environ.* 34: 453-463.
- PRESTON, C.M., RIPMEESTER, J.A., MATHUR, S.P., & LÉVESQUE, M. 1986. Application of solution and solid-state multinuclear NMR to a peat-based composting system for fish and crab scrap, *Can. J. Spectroscopy* 31: 63-69.
- PRESTON, C.M. & TROFYMOW, J.A. 1998. Chemical and <sup>31</sup>P NMR characterization of soil P in coastal forest chronosequences of southern Vancouver Island: effects of climate and disturbance, *Northwest Sci.* 72: 46-47.
- PRESTON, C.M. & TROFYMOW, J.A. 2000. Characterization of soil P in coastal forest chronosequences of southern Vancouver Island: effects of climate and harvesting disturbance, *Can. J. Soil Sci.* 80: 633-647.
- PSENNER, R., PUCSKO, R., & SAGER, M. 1984. Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten, *Arch.Hydrobiol.Suppl.* 70: 111-155.
- PSENNER, R. & PUCSKO, R. 1988. Phosphorus fractionation: Advantages and limits of the method for study of sediment P origins and interactions, *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 30: 43-59.
- PUUSTJÄRVI, V. 1970. Degree of humification, *Peat Plant News* 3: 48-52.
- QUALLS, R.G. & RICHARDSON, C.J. 1995. Forms of phosphorus along a nutrient enrichment gradient in the Northern Everglades, *Soil Sci.* 160: 183-198.

- QUALLS, R.G. & RICHARDSON, C.J. 2000. Phosphorus enrichment affects litter decomposition, immobilization, and soil microbial phosphorus in wetland mesocosms, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 799-808.
- QUALLS, R.G., RICHARDSON, C.J., & SHERWOOD, L.J. 2001. Soil reduction-oxidation potential along a nutrient-enrichment gradient in the Everglades, *Wetlands* 21: 403-411.
- QUI, S. & MCCOMB, A.J. 2002. Interrelations between iron extractability and phosphate sorption in reflooded air-dried sediments, *Hydrobiologia* 472: 39-44.
- RAMSAR CONVENTION BUREAU 1971. The Ramsar Convention on wetlands - Übereinkommen über Feuchtgebiete.
- RASCH, D., HERRENDÖRFER, G., BOCK, J., VICKTOR, N., & GUIARD, V. 1998. *Verfahrensbibliothek*, Oldenbourg-Verlag, München.
- RASMUSSEN, N., LLOYD, D., RATCLIFFE, R.G., HANSEN, P.E., & JAKOBSEN, I. 2000. <sup>31</sup>P NMR for the study of P metabolism and translocation in arbuscular mycorrhizal fungi, *Plant Soil* 226: 245-253.
- RAT DER EU 1998. Trinkwasser-Richtlinie – Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch.
- REDDY, K.R. 1983. Soluble phosphorus release from organic soils, *Agric. Ecosystems Environ.* 9: 373-382.
- REDDY, K.R. & D'ANGELO, E.M. 1997. Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands, *Wat. Sci. Technol.* 35: 1-10.
- REDDY, K.R., DIAZ, O.A., SCINTO, L.J., & AGAMI, M. 1995. Phosphorus dynamics in selected wetlands and streams of the lake Okeechobee Basin, *Ecol. Eng.* 5: 183-207.
- REDDY, K.R., KADLEC, R.H., FLAIG, E., & GALE, P.M. 1999. Phosphorus retention in streams and wetlands: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 29: 83-146.
- RHUE, R.D. & HARRIS, W.G. 1999. Phosphorus sorption/desorption reactions in soils and sediments, S. 187-206. In K.R. Reddy, G.A. O'Connor, & C.L. Schelske (Hrsg.), *Phosphorus biogeochemistry in subtropical ecosystems*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- RICHARDSON, C.J. 1985. Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands, *Science* 228: 1424-1427.
- RICHARDSON, C.J. & MARSHALL, P.E. 1986. Processes controlling movement, storage, and export of phosphorus in a fen peatland, *Ecol. Monogr.* 56: 279-302.
- RICHARDSON, C.J. & VAITHIYANATHAN, P. 1995. Phosphorus sorption characteristics of Everglades soils along a eutrophication gradient, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59: 1782-1788.
- RICHARDSON, C.J. & QIAN, S.S. 1999. Long-term phosphorus assimilative capacity in freshwater wetlands: a new paradigm for sustaining ecosystem structure and function, *Environ. Sci. Technol.* 33: 1545-1551.
- RICHTER, J. 1986. *Der Boden als Reaktor – Modelle für Prozesse im Boden*, F. Enke Verlag, Stuttgart.
- RIECKEN, U., RIES, U., & SSYMANK, A. 1994. Rote Liste der gefährdeten Biotoptypen der Bundesrepublik Deutschland, Heft 41. Bundesamt für Naturschutz (Hrsg.), *Schriftenreihe für Landschaftspflege und Naturschutz*. Bonn-Bad Godesberg.
- RIEHM, H. 1948. Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Phosphorsäure und des Kaliums nach Lactatverfahren., *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd.* 40: 61-74.

- ROBINSON, J.A., JOHNSTON, C.T., & REDDY, K.R. 1998. Combined chemical and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopic analysis of phosphorus in wetland organic soils, *Soil Sci.* 163: 705-713.
- ROTH, S. 2000. Etablierung von Schilfröhrichten und Seggenriedern auf wiedervernässtem Niedermoor. Dissertation, Philipps-Universität Marburg.
- RUBÆK, G.H., GUGGENBERGER, G., ZECH, W., & CHRISTENSEN, B.T. 1999. Organic phosphorus in soils size separates characterized by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance and resin extraction, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 1123-1132.
- RUBIO, G., LAVADO, R.S., RENDINA, A., BARGIELA, M., PORCELLI, C., & DE IORIO, A.F. 1995. Waterlogging effects on organic phosphorus fractions in a toposequence of soils, *Wetlands* 15: 386-391.
- RUBIO, G.; OESTERHELD, M., ALVAREZ, C.R., LAVADO, R.S. 1997. Mechanisms for the increase in phosphorus uptake of waterlogged plants: soil phosphorus availability, root morphology and uptake kinetics, *Oecologia* 112: 150-155.
- RUSSELL, E.J. & PRESCOTT, J.A. 1916. The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil, *J. Agric. Sci.* 8: 65-110.
- RUTTENBERG, K.C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments, *Limnol. Oceanogr.* 37: 1460-1482.
- RYDEN, J.C., MCLAUGHLIN, J.R., & SYERS, J.K. 1977. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel, *J. Soil Sci.* 28: 72-92.
- SAH, R.N., MIKKELSEN, D.S. & HAFEZ, A.A. 1989. Phosphorus behaviour in flooded-drained soils. II. Iron transformation and phosphorus sorption, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1723-1729.
- SALEQUE, M.A., ABEDIN, M.J., & BHUIYAN, N.I. 1996. Effect of moisture and temperature regimes on available phosphorus in wetland rice soils, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27: 2017-2023.
- SANYAL, S.K., DE DATTA, S.K., & CHAN, P.Y. 1993. Phosphate sorption-desorption behaviour of some acidic soils of south and southeast Asia, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 937-945.
- SAVANT, N.K. & RACZ, G.J. 1973. Reaction products of applied pyrophosphates in some Manitoba soils, *Can. J. Soil Sci.* 53: 111-117.
- SCATCHARD, G. 1949. The attractions of proteins for small molecules and ions, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 51: 660-672.
- SCHAFMEISTER, M.-T. 1999. *Geostatistik für die hydrogeologische Praxis*, Springer Verlag, Berlin.
- SCHÄFER, W. 1996. Changes in physical properties of organic soils induced by land use., *Proceedings International Peat Congress* 4: 77-84.
- SCHEFFER, B. & BLANKENBURG, J. 1983. Phosphorausstrag aus Niedermoorböden - Ergebnisse eines Lysimeterversuches ohne Pflanzenbewuchs, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 146: 275-284.
- SCHEFFER, B. & FOERSTER, P. 1991. Zum Phosphorausstrag aus einem vererdeten Niedermoorstandort bei Gülleanwendung, *LUFASchriftenreihe* 33: 158-163.
- SCHEFFER, M. 1998. *Ecology of shallow lakes*. Population and Community Biology Series 22, Kluwer Academic Publ., Dordrecht.
- SCHEINOST, A. 1995. Pedotransfer-Funktionen zum Wasser- und Stoffhaushalt einer Bodenlandschaft - FAM-Bericht 5. Erfassung, Prognose und Bewertung nutzungs-

- bedingter Veränderungen in Agrarökosystemen und deren Umwelt, Verlag Shaker, Aachen.
- SCHIELE, S. 2001. Zur Einschätzung des Umsetzungsverhaltens der organischen Substanz von Niedermoor torfen auf der Grundlage von Laborversuchen. Diplomarbeit, Universität Rostock.
- SCHLICHTING, A. & LEINWEBER, P. 2002. Effects of pretreatment on sequentially-extracted phosphorus fractions from peat soils, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33: 1617-1627.
- SCHLICHTING, A., LEINWEBER, P., MEISSNER, R., ALTERMANN, M. 2002. Sequentially extracted phosphorus fractions in peat-derived soils, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165: 290-298.
- SCHMIDT, G. 1964. Zur landschaftsökologischen Kartierung im norddeutschen Jungmoränenland - Die Sildemower Lieps bei Rostock., *Peterm. geogr. Mitt.* 108: 193-200.
- SCHMIDT, W. 1992. Untersuchungen zur Bestimmung der Reindichte von Torfen und Mudden, *Arch. Acker- Pfl. Boden* 36: 259-265.
- SCHOENAU, J.J., STEWART, J.W.B., & BETTANY, J.R. 1989. Forms and cycling of phosphorus in prairie and boreal forest soils, *Biogeochem.* 8: 223-237.
- SCHOMANN, W. 2002. Räumliche Heterogenität mikrobieller Parameter auf einem Niedermoorstandort bei Gragetopshof. Diplomarbeit, Universität Rostock.
- SCHOPP-GUTH, A. 1999. Renaturierung von Moorlandschaften, Schriftenreihe für Landschaftspflege und Naturschutz, Heft 57, Bundesamt für Naturschutz, Bonn-Bad Godesberg.
- SCHULTHESS, C.P. & DEY, D.K. 1996. Estimation of Langmuir constants using linear and nonlinnaer least squares regression analysis, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 433-442.
- SCHULTHESS, C.P. & SPARKS, D. 1991. Equilibrium based modeling of chemical sorption on soils and soil constituents, *Adv. Soil Sci.* 16: 121-163.
- SCHWEDER, P., KAPE, E., & NEUBAUER, W. 1998. Hinweise und Richtwerte für die landwirtschaftliche Praxis und Beratung, LMS Landwirtschaftsberatung M-V & Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei M-V (Hrsg.), Schwerin.
- SCHWEIKLE, V. 1990. Physik des Torfes und der Moorböden, S. 272-283. In K. Göttlich (Hrsg.), *Moor- und Torfkunde*, Schweitzerbart'sche Verlagbuchhandlung, Stuttgart.
- SCHWERTMANN, U. 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung, *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd.* 105: 194-202.
- SCHWERTMANN, U. 1985. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals, *Adv. Soil Sci.* 1: 171-200
- SEYBOLD, C.A., MERSIE, W., HUANG, J., & MCNAMEE, C. 2002. Soil redox, pH, temperature, and water-table patterns of a freshwater tidal wetland, *Wetlands* 22: 149-158.
- SHAND, C.A., CHESHIRE, M.V., BEDROCK, C.N., CHAPMAN, P.J., FRASER, A.R., & CHUDEK, J.A. 1999. Solid-phase <sup>31</sup>P NMR spectra of peat and mineral soils, humic acids and soil solution components: influence of iron and manganese, *Plant Soil* 214: 153-163.
- SHANG, C., STEWART, J.W.B., & HUANG, P.M. 1992. pH effect on kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short range ordered aluminum and iron precipitates, *Geoderma* 53: 1-14.

- SHARPLEY, A.N. 1999. Global issues of phosphorus in terrestrial ecosystems, S. 15-46. In K.R. Reddy, G.A. O'Connor, & C.L. Schelske (Hrsg.), *Phosphorus biogeochemistry in subtropical ecosystems*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- SIBANDA, H.M. & YOUNG, S.D. 1986. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils, *J. Soil Sci.* 37: 197-204.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. 1991. Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil types of south-western Australia, *Aust. J. Soil Res.* 29: 603-618.
- SINGH, B.B. & JONES, J.P. 1976. Phosphorus sorption and desorption characteristics of soil as affected by organic residues, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 40: 389-394.
- SMECK, N.E. 1985. Phosphorus dynamics in soils and landscapes, *Geoderma* 36: 185-199.
- SOIL SURVEY STAFF 1992. *Keys to Soil Taxonomy*, Pocahontas Press Inc., Blacksburg, Virginia.
- SOLTANPOUR, P.N., FOX, R.L., & JONES, R.C. 1987. A quick method to extract organic phosphorus from soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 255-256.
- SPARKS, D. 1986. *Soil physical chemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton.
- SPIEGEL, M.R. & STEPHENS, L.J. 1999. *Statistik*, McGraw-Hill International (UK) Ltd., London.
- SPOSITO, G. 1982. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1147-1152.
- STEVENSON, F.J. & COLE, M.A. 1999. The phosphorus cycle, S. 279-329. In F.J. Stevenson and M.A. Cole (Hrsg.), *Cycles of soil*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- STEWART, J.W.B. & TIESSEN, H. 1987. Dynamics of soil organic phosphorus, *Biogeochem.* 4: 41-60.
- STEWART, J.W.B. & SHARPLEY, A.N. 1987. Controls on dynamics of soil and fertilizer phosphorus and sulfur, S. 101-121. In R. F. Follet, J.W.B. Stewart & C.V. Cole (Hrsg.), *Soil fertility and organic matter as critical components of production*. SSSA Special Publication, American Society of Agronomy, Madison.
- STOLT, M.H., GENTHNER, M.H., DANIELS, W.L., GROOVER, V.A., NAGLE, S., HAERING, K.C. 2000. Comparison of soil and other environmental conditions in constructed and adjacent palustrine reference wetlands, *Wetlands* 20: 671-683.
- STOYAN, D, STOYAN, H., & JANSEN, U. 1997. *Umweltstatistik - Statistische Verarbeitung und Analyse von Umweltdaten*, B.G.Teubner Verlagsgesellschaft. Leipzig.
- STRÄßER, M. 1998. *Klimadiagramme zur Köppenschen Klimaklassifikation*, Justus Perthes Verlag Gotha GmbH, Gotha.
- SUBBARAO, Y.V., ELLIS, R., JR., PAULSON, G.M., & PAUKSTELIS, J.V. 1977. Kinetics of pyro- and tripolyphosphate hydrolyses in the presence of corn and soybean roots as determined by NMR spectroscopy, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 316-318.
- SUCCOW, M. 1988. *Landschaftsökologische Moorkunde*, Gustav Fischer Verlag, Jena.
- SUCCOW, M. & RUNZE, K. 2000. Nutzung der Moore - Schutz der Moore; Revitalisierung von Flusstalmooren, S. 504-509. In M. Succow & H. Joosten (Hrsg.), *Landschaftsökologische Moorkunde*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

- SUMANN, M., AMELUNG, W., HAUMAIER, L., & ZECH, W. 1998. Climatic effects on soil organic phosphorus in the North America Great Plains identified by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 1580-1586.
- SYERS, J.K., BROWMAN, M.G., SMILLIE, G.W., & COREY, R.B. 1973a. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir equation, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 358-382.
- SYERS, J.K., HARRIS, R.F., & ARMSTRONG, D.E. 1973b. Phosphate chemistry in lake sediments, *J. Environ. Qual.* 2: 1-14.
- SZILAS, C.P., BORGGAARD, O.K., HANSEN, H.C.B., & RAUER, J. 1998. Potential iron and phosphate mobilization during flooding of soil material, *Water Air Soil Poll.* 106: 97-109.
- TALLOWIN, J., KIRKHAM, F., SMITH, R. & MOUNTFORD, O. 1998. Residual effects of phosphorus fertilization on the restoration of floristic diversity to wet grassland, S. 249-263. In C.B. Joyce & M. Wade (Hrsg.), *European wet grasslands: Biodiversity*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- TARANTO, M.T., ADAMS, M.A., & POLGLASE, P.J. 2000. Sequential fractionation and characterisation (<sup>31</sup>P-NMR) of phosphorus-amended soils in *Banksia integrifolia* (l.f.) woodland and adjacent pasture, *Soil Biol. Biochem.* 32: 169-177.
- TATE, K.R. & NEWMAN, R.H. 1982. Phosphorus fractions of a climosequence of soils in New Zealand tussock grassland, *Soil Biol. Biochem.* 14: 191-196.
- TATE, K.R. & SALCEDO, I. 1988. Phosphorus control of soil organic matter accumulation and cycling, *Biogeochem.* 5: 99-107.
- THOMAS, S.M., JOHNSON, A.H., FRIZANO, J., VANN, D.R., ZARIN, D.J., & JOSHI, A. 1999. Phosphorus fractions in montane forest soils of the Cordillera de Piuchué, Chile: biogeochemical implications, *Plant Soil* 211: 139-148.
- TIEMEYER, B. 2003. Wasserhaushalt des renaturierten Niedermooses „Mittleres Trebeltal“ sowie Abschätzung des Stoffaustrags am Beispiel des Phosphors. Diplomarbeit, Universität Rostock.
- TIESSEN, H., STEWART, J.W.B., & MOIR, J.O. 1983. Changes in organic and inorganic phosphorus composition of two grassland soils and their particle size fractions during 60-70 years of cultivation, *J. Soil Sci.* 34: 815-823.
- TIESSEN, H., STEWART, J.W.B., & COLE, C.V. 1984. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 853-858.
- TIESSEN, H. & MOIR, J.O. 1993. Characterisation of available P by sequential extraction, S. 75-86. In M.R. Carter (Hrsg.), *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis Publishers, New York.
- TILMAN, D. & WEDIN, D. 1991. Dynamics of nitrogen competition between successional grasses, *Ecology* 72: 1038-1049.
- TISCHNER, T. 2000. Untersuchungen zur Phosphatverlagerung und Phosphatbindung im Boden und Grundwasser einer landwirtschaftlich genutzten Fläche. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- TOWNEND, J. 2002. *Practical statistics for environmental and biological scientists*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- TRASAR-CEPEDA, M.C., GIL-SOTRES, F.W., ZECH, W., & ALT, H.G. 1989. Chemical and spectral analysis of organic P forms in acid high organic matter soils in Galicia (N.W. Spain), *Sci. Tot. Environ.* 81/82: 429-436.
- TRAVIS, C.C. & ETNIER, E.L. 1981. A survey of sorption relationships for reactive solutes in soils, *J. Environ. Qual.* 10: 8-17.

- TRÜBGER, E.-R. 2003. Grundwasserstände am Standort Gragetopshof. Persönliche Mitteilung.
- TURNER, B.L., CADE-MENUN, B.J., & WESTERMANN, D.T. 2003. Organic phosphorus composition and potential bioavailability in semi-arid arable soils of the Western United States, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 1168-1179.
- TURNER, B.L., MAHIEU, N., & CONDRON, L.M. 2003. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral assignments of phosphorus compounds in soil NaOH-EDTA extracts, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 497-510.
- TURNER, B.L., MAHIEU, N., & CONDRON, L.M. 2003. Quantification of myo-inositol hexakisphosphate in alkaline soil extracts by solution <sup>31</sup>P NMR spectroscopy and spectral deconvolution, *Soil Sci.* 168: 469-478.
- TURNER, R.C. & RICE, H.M. 1954. Role of fluoride ion in release of phosphorus adsorbed by Al and Fe hydroxide, *Soil Sci.* 74: 141-148.
- TURRIÓN, M.B., GLASER, B., SOLOMON, D., NI, A., & ZECH, W. 2000. Effects of deforestation on phosphorus pools in mountain soils of the Alay Range, Khyrgyzia, *Biol. Fertil. Soils* 31: 134-142.
- TURRIÓN, M.B., GALLARDO, J.F., HAUMAIER, L., GONZÁLEZ, M.-I., & ZECH, W. 2001. <sup>31</sup>P-NMR characterization of phosphorus in natural and fertilized forest soils, *Ann. For. Sci.* 58: 89-98.
- UMWELTMINISTERIUM M-V 2003. Moorschutzkonzept. Internet-Website unter <http://www.um.mv-regierung.de/moore/moorkonzept/index.htm>
- VAITHIYANATHAN, P. & RICHARDSON, C.J. 1997. Nutrient profiles in the Everglades: examination along the eutrophication gradient, *Sci. Tot. Environ.* 205: 81-95.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., FOKKINK, L.G.J., & VAN RIEMSDIJK, W.H. 1987. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 599-604.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. & VAN RIEMSDIJK, W.H. 1988. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil, *J. Environ. Qual.* 17: 35-41.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., LEUS, F., & LOUER, M. 1989. Prediction of phosphate transport in small columns with an approximate sorption kinetics model, *Water Resour. Res.* 25: 1353-1365.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. & VAN RIEMSDIJK, W.H. & DE HAAN, F.A.M. 1990. Het protocol fosfaatverzadigde gronde, Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Wageningen, Agricultural University.
- VAN DUREN, I.C. & VAN ANDEL, J. 1997. Nutrient deficiency in undisturbed, drained and rewetted peat soils tested with *Holcus lanatus*, *Acta Bot. Neerl.* 46: 377-386.
- VAN ECK, G.T.M. 1982. Forms of phosphorus in particulate matter from the Holland Diep/Haringvliet, The Netherlands, *Hydrobiologia* 91: 655-681.
- VAN RIEMSDIJK, W.H., BOUMANS, L.J.M., & DE HAAN, F.A.M. 1984. Phosphate sorption by soils: I. A model for phosphate reactions with metal-oxides in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 537-548.
- VANCE, G.F., STEVENSON, F.J., & SIKORA, F. 1996. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes, S. 169-220. In G. Sposito (Hrsg.), *The environmental chemistry of aluminum*. Lewis Publishers, Boca Raton.

- VEGELIN, K. & NIJHOF, B. 1996. *Landschaftsanalyse zur Renaturierung des Tales der (Blinden) Trebel*. Botanisches Institut, E.M.A. Universität Greifswald.
- VENEMAN, P.L.M. & PICKERING, E.W. 1983. Salt bridge for field redox potential measurements, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 47: 280-285.
- VERHOEVEN, J.T.A. 1986. Nutrient dynamics in minerotrophic peat mires, *Aquat. Bot.* 25: 117-137.
- VERHOEVEN, J.T.A., VAN BEEK, S., DEKKER, M., & STORM, W. 1983. Nutrient dynamics in small mesotrophic fens surrounded by cultivated land, *Oecologia* 60: 25-33.
- VERHOEVEN, J.T.A. & SCHMITZ, M.B. 1991. Control of plant growth by nitrogen and phosphorus in mesotrophic fens, *Biogeochem.* 12: 135-148.
- VILLAPANDO, R.R. & GRAETZ, D.A. 2001. Water table effects on phosphorus reactivity and mobility in a dairy manure-impacted spodosol, *Ecol. Eng.* 18: 77-89.
- VOGEL, T. 2002. Nutzung und Schutz von Niedermooren. Dissertation, Universität Hohenheim.
- WAGAR, B.I., STEWART, J.W.B., & MOIR, J.O. 1986. Changes with time in the form and availability of residual fertilizer phosphorus on chernozemic soils, *Can. J. Soil Sci.* 66: 105-119.
- WALBRIDGE, M.R., RICHARDSON, C.J., & SWANK, W.T. 1991. Vertical distribution of biological and geochemical phosphorus subcycles in two southern Appalachian forest soils, *Biogeochem.* 13: 61-85.
- WALBRIDGE, M.R. & VITOUSEK, P.M. 1987. Phosphorus mineralization potentials in acid organic soils: processes affecting  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  isotope dilution measurements. *Soil Biol. Biochem.* 19: 709-717.
- WALKER, T.W. & SYERS, J.K. 1976. The fate of phosphorus during pedogenesis, *Geoderma* 15: 1-19.
- WANG, T. & PEVERLY, J.H. 1998. Screening a selective chelator pair for simultaneous determination of iron(II) and iron(III), *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 611-617.
- WASSEN, M.J., VETERINK, H.G.M.O. & DE SWART, E.O.A.M. 1995. Nutrient concentrations in mire vegetation as a measure of nutrient limitation in mire ecosystems, *J. Veg. Sci.* 6: 5-16.
- WELLMER, F.-H. 1989. *Rechnen für Lagerstättenkundler und Rohstoffwissenschaftler, Teil 2: Lagerstättenstatistik, Explorationsstatistik einschließlich geostatistischer Methoden*, Clausthaler tektonische Hefte, Heft 26, Clausthal-Zellerfeld.
- WELP, G., HERMS, U., & BRÜMMER, G.W. 1983. Einfluß der Bodenreaktion, Redoxbedingungen und organischer Substanz auf die Phosphatgehalte der Bodenlösung, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 146: 38-52.
- WHITFIELD, M. 1969. Eh as an operational parameter in estuarine studies, *Limnol. Oceanogr.* 14: 547-558.
- WICHTMANN, W., KNAPP, M. & JOOSTEN, H. 2000. Verwertung der Biomasse aus der Offenhaltung von Niedermooren, *Z. Kulturtechn. Landentwickl.* 41: 32-36.
- WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K., & WALKER, T.W. 1967. Fractionation of inorganic phosphate by modification of Chang and Jackson's procedure, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31: 736-739.
- WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K., SHUKLA, S.S., HARRIS, R.F., & ARMSTRONG, D.E. 1971a. Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters, *Environ. Sci. Technol.* 5: 1113-1120.

- WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K., HARRIS, R.F., & ARMSTRONG, D.E. 1971b. Fractionation of soil inorganic phosphate in calcareous lake sediments, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 250-255.
- WOLF, A.M., BAKER, D.E., PIONKE, H.B., & KUNISHI, H.M. 1985. Soil tests for estimating labile, soluble, and algae-available phosphorus in agricultural soils, *J. Environ. Qual.* 14: 341-348.
- WOO, I. & ZEDLER, J.B. 2002. Can nutrients alone shift a sedge meadow towards dominance by the invasive *Typha x glauca?*, *Wetlands* 22: 509-521.
- YOUNG, E.O. & ROSS, D.S. 2001. Phosphate release from seasonally flooded soils: A laboratory microcosm study, *J. Environ. Qual.* 30: 91-101.
- ZALEWSKI, M. 2000. Ecohydrology - the scientific background to use ecosystem properties as management tools toward sustainability of water resources, *Ecol. Eng.* 16: 1-8.
- ZECH, W., ALT, H.G., ZUCKER, A., & KÖGEL, I. 1985. <sup>31</sup>P-NMR-spectroscopic investigations of NaOH-extracts from soils with different land use in Yucatan (Mexico), *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 148: 626-632.
- ZECH, W., ALT, H.G., HAUMAIER, L., & BLASEK, R. 1987. Characterization of phosphorus fractions in mountain soils of the Bavarian Alps by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 150: 119-123.
- ZEITZ, J. 1992. Bodenphysikalische Eigenschaften von Substrat-Horizont-Gruppen in landwirtschaftlich genutzten Niedermooren., *Z. Kulturtechn. Landentwickl.* 33: 301-307.
- ZEITZ, J. 1997. Zur Geochemie von Torfen, S. 74-94. In J. Matschulat, H.J. Tobschall, & H.-J. Voigt (Hrsg.), *Geochemie und Umwelt*. Springer-Verlag, Berlin.
- ZHANG, T.Q., MACKENZIE, A.F., & SAURIOL, F. 1999. Nature of soil organic phosphorus as affected by long-term fertilization under continuous corn (*Zea mays* L.): A <sup>31</sup>P NMR study, *Soil Sci.* 164: 662-670.
- ZHI-GUANG, L. 1985. Oxidation-reduction potential, S. 1-26. In Y. Tian-ren (Hrsg.), *Physical chemistry of paddy soils*. Springer-Verlag, Berlin.
- ZHOU, M. & LI, Y. 2001. Phosphorus-sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the southern Everglades and adjacent farmlands, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1404-1412.
- ZOLTAI, S.C. 1988. Wetland environments and classification, S. 1-26. In National Wetlands Working Group (Hrsg.), *Ecological land classification*. Polyscience Publication, Montreal.

## **DANKSAGUNG**

Herrn Prof. Dr. agr. habil. Peter Leinweber danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, die Betreuung dieser Promotionsarbeit und seine hilfreichen Anregungen und Ratschläge sowie die ständige Diskussionsbereitschaft und das allzeit große Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Einen entscheidenden Einfluss auf den Werdegang der Arbeit hatte das Arbeitsumfeld an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät. Für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit im Institut für Bodenkunde und Pflanzenernährung danke ich allen Mitarbeitern ganz herzlich. Einen entscheidenden Anteil bei der Durchführung der umfangreichen Labor- und Feldarbeiten hatte Rotraut Henkel, die mir durch ihre intensiven und unermüdlichen Bemühungen stets zur Seite stand. Ohne ihren persönlichen Einsatz und ihre Hilfe wäre das Arbeitspensum in dieser Form mit Sicherheit nicht zu schaffen gewesen. Es liegt mir daher sehr am Herzen, das an dieser Stelle besonders hervorzuheben und ihr nachdrücklich hierfür zu danken. Auch Frau Monika Hopp, Frau Renate Nüßler und Frau Uta Grunzel möchte ich für ihre Unterstützung bei den chemischen Analysen meinen Dank aussprechen.

Ebenso danke ich den Projektpartnern der Forschungsstation Falkenberg des Umweltforschungszentrums Halle-Leipzig GmbH für die kooperative Zusammenarbeit, Prof. Dr. Ralph Meissner und Dr. Holger Rupp für den wissenschaftlichen Austausch und Robert Lüdtko für die technische Unterstützung. Durch die Bereitstellung von Redoxelektroden und die konstruktive Hilfeleistung bei der Diskussion der erhobenen Daten hat Dr. Sabine Fiedler von der Universität Hohenheim einen enormen Anteil am Gelingen der Feld- und Laborstudien über die Redoxprozesse im Boden.

Bei meiner Familie und meinen Freunden möchte ich mich ganz herzlich für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Niederschrift und Korrektur der Arbeit bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Lebensgefährtin und meiner Tochter, die mich durch ihre unermüdliche Geduld während der gesamten Zeit bestärkt, durch ihre Unterstützung in vielfältiger Form entscheidend entlastet und ihren stetigen Ansporn zur Fertigstellung dieser Arbeit motiviert haben.

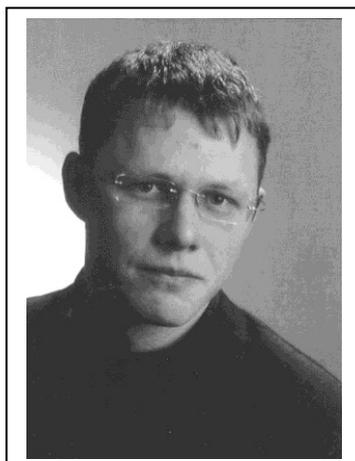
Der Europäischen Union und dem Land Mecklenburg-Vorpommern danke für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des EU-Projektes PROWATER und der Landesgraduiertenförderung.

## **SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG**

Ich erkläre, dass ich die hier vorgelegte Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, den 12.02.2004

## LEBENS LAUF



Name : André Schlichting  
Geburtsdatum : 27.01.1971  
Geburtsort : Erfurt  
Staatsangehörigkeit : deutsch  
Familienstand : in eheähnlicher Gemeinschaft lebend, eine Tochter

### Schulbildung

---

09/1977 – 07/1987 Zehnklassige allgemeinbildende polytechnische Oberschule, 47. POS  
Erfurt „Ho-Chi-Minh“

### Berufsausbildung

---

08/1987 – 07/1990 Berufsausbildung mit Abitur als Maschinenbauer Betriebsberufsschule „Ernst Thälmann“ des VEB Kombines Umformtechnik „Herbert Warnke“ in Erfurt,

### Studium

---

10/1990 – 09/1991 Allgemeiner Maschinenbau / Schiffstechnik, Universität Rostock, Fachbereich Schiffstechnik  
10/1991 – 07/1996 Landeskultur & Umweltschutz, Universität Rostock, Agrarwissenschaftliche Fakultät, Fachbereich Landeskultur & Umweltschutz, Abschluß als Diplomingenieur  
10/1998 – 02/2000 Promotionsstudent mit Landesgraduiertenförderung, Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, Institut für Bodenkunde & Pflanzenernährung

## **Beruflicher Werdegang**

---

- 07/1990 – 10/1990 *Technologe*, Umformtechnik GmbH Erfurt
- 07/1996 – 05/1998 *Maschinenbauer*, Graeber & Partner Fachpersonal GmbH Münster
- 03/2000 – 12/2003 *Wissenschaftlicher Mitarbeiter*, Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, Institut für Bodenkunde und Pflanzenernährung, EU-Projekt „PROWATER“

## **Wehrdienst**

---

- 01/1997 – 10/1997 Einsatz als *Vermessungsingenieur* in der Topographiebatterie 800 des Militärgeographischen Dienstes in Münster (Deutsch-Niederländisches Korps)

## **Praktika**

---

- 02/1994 – 04/1994 Landesverwaltungsamt Thüringen, Referat für Wasserwirtschaft in Weimar, Aufgabenbereich: Sachgebiete Grundwasser / Wasserversorgung und Abwasser
- 08/1994 dito
- 02/1995 – 04/1995 Fritz & Frölich Umweltinformationssysteme GmbH in Erfurt, Aufgabenbereich: Forstkataster, Hochwasserdaten
- 08/1995 dito
- 11/1992 – 12/1995 Universität Rostock, Institut Landschaftsplanung / -gestaltung, Aufgabenbereich: Auswertung der Biotoptypenkartierung für das Warnow-Sanierungsprojekt
- 05/1998 – 09/1998 Universität Rostock, Institut für Bodenkunde & Pflanzenernährung

# THESEN

Zur Dissertationsschrift

## PHOSPHORSTATUS UND -UMSETZUNGEN IN DEGRADIERTEN UND WIEDERVERNÄSSTEN NIEDERMOOREN

Aus den durchgeführten Untersuchungen und dem Vergleich der Ergebnisse mit der vorliegenden wissenschaftlichen Literatur können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Die Mineralisierung von Niedermoortorfen führt zu einer relativen Anreicherung von Boden- $P_t$  im Oberboden. Die Anreicherung ist fraktionsunspezifisch und erfolgt gleichermaßen, jedoch in unterschiedlichen Proportionen in labilen wie auch stabilen P-Verbindungen.
- Die Gehalte (in  $\text{mg kg}^{-1}$  Boden) und Anteile des Residual-P (% Boden- $P_t$ ) nach sequentieller Extraktion sind in Niedermoortorfen im Durchschnitt deutlich höher als in Mineralböden. Das Residual-P ist nahezu vollständig organischer Natur.
- Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an gefriergetrockneten und rückgelösten NaOH/EDTA-Extrakten liefern wertvolle, detaillierte Ergebnisse zur Verteilung der anorganischen und organischen P-Verbindungen in Torfen degradierter Niedermoore und ermöglichen Aussagen über deren Stabilität. (1) Die dominierenden P-Verbindungen sind das Ortho- $P_i$ , die Ortho-P-Monoester und die Ortho-P-Diester. (2) In degradierten Niedermooren nimmt der Anteil der Ortho-P-Monoester, bei gleichzeitiger Abnahme der Ortho-P-Diester, zu.
- Die Verfahren der sequentiellen P-Fraktionierung und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie sind zueinander komplementär auswertbar und eignen sich sehr gut zur Charakterisierung der P-Pools und P-Verbindungen in Mooren. Die Kombination ermöglichte eine bessere Differenzierung der P-Pools. (1) Die  $\text{NaHCO}_3\text{-P}_o$ -Fraktion der sequentiellen Extraktion allein bildet nicht den labilen Pool des  $P_o$  im Boden. Vielmehr wird dieser Pool besser durch den Anteil der Ortho-P-Diester beschrieben. (2) Eine Anreicherung des  $P_o$  im Boden erfolgt hauptsächlich durch die Akkumulation von Ortho-P-Monoestern, die in den Fraktionen der NaOH- $P_o$  und des Residual-P vertreten sind. (3) Das NaOH- $P_o$  setzt sich sowohl aus den Ortho-P-Mono- als auch –Diestern zusammen.

Folglich ist eine allgemeine Einschätzung dieser Fraktion hinsichtlich seiner Stabilität nur eingeschränkt möglich.

- Die räumliche Heterogenität und die zeitliche Variabilität ....
- Das Redoxpotential in Moorböden unterliegt räumlich differenzierten, saisonalen und ereignisbezogenen Schwankungen. Diese Schwankungen werden im wesentlichen durch den Niederschlag (Menge und Intensität) sowie den Grundwasserstand beeinflusst. Tageszeitliche (diurnale) Fluktuationen können aufgrund der langzeitlichen beziehungsweise ganzjährigen Wassersättigung nicht differenziert werden.
- Mikrokosmen- und Inkubationsversuche eignen sich für eine Prognose der P-Mobilisierung
- Die P-Sorptions- und Desorptionseigenschaften werden chemisch im wesentlichen durch Fe- und Al-Oxide sowie die organische Substanz gesteuert. Unter anaeroben Bedingungen steigt zwar das P-Sorptions- jedoch nicht das Retentionsvermögen der degradierten Torfe.
- Eine Wiedervernässung von degradierten Niedermooren führt zu einer P-Mobilisierung. Bei einer Überschwemmung der Niedermoorflächen über die Vorflut hat dies eine externe Eutrophierung zur Folge. Erfolgt kein Abfluss führt der Verbleib des mobilisierten P zu einer internen Eutrophierung im Niedermoor. Damit ist das Ziel der Wiedervernässung in Form einer Stabilisierung Etablierung der natürlichen Vegetation und Biodiversität nicht gegeben.