Universität für Bodenkultur
Department für Wasser, Atmosphäre und Umwelt
Institut für Abfallwirtschaft



Ökologischer Landbau und dessen Einfluss auf die organische Bodensubstanz

Analyse mit Hilfe der Infrarotspektroskopie

Diplomarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur

eingereicht von
Lukas A. Egle
431/0440661

Wien, September 2010

Danksagung

Danken möchte ich in erster Linie meiner Familie, die mich auf meinen Wegen immer unterstützt hat. Danke auch an Peter Lechner und sein Team des Instituts für Abfallwirtschaft, die mir nicht nur diese Diplomarbeit ermöglichten, sondern auch 3 ½ wunderbare Jahre an ihrem Institut beschert haben. Ein spezielles Dankeschön gilt meinem Betreuer Johannes Tintner, Ena Smidt und Katharina Böhm, die stets geduldig all meine Fragen beantwortet haben. Vielen Dank auch an Andreas Surböck vom Institut für Ökologischen Landbau, ohne dessen Beteiligung diese Arbeit nie zustande gekommen wäre.

Kurzfassung

Eine intensive landwirtschaftliche Bewirtschaftung von Wiesen- und Ackerflächen hat nachweislich Auswirkungen auf die chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften eines Bodens. Ein großes Problem dabei ist der Verlust an organischen Verbindungen und damit an Kohlenstoff. Kohlenstoff ist das häufigste Element in der organischen Bodensubstanz, die für einen gesunden und ertragreichen Boden notwendig ist. Eine erprobte Maßnahme zur Erhöhung des Kohlenstoffpools ist die Aufbringung von organischen Düngern. Der Einfluss verschiedener Düngevarianten auf den Boden wurde im Rahmen eines landwirtschaftlichen Versuchs (MUBIL) in Niederösterreich untersucht. Die Bewirtschaftung erfolgte nach den Kriterien des ökologischen Landbaus.

Zu diesem Zweck wurden über fünf Jahre die Düngevarianten Luzernenmulch, Biotonnekompost und Stallmist auf Kleinparzellen aufgebracht. Anhand dieses Versuches wurden die Auswirkungen auf den Kohlenstoffgehalt und auf andere Parameter untersucht. Wichtige zu bestimmende Parameter waren die organische Substanz (OS), der Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org}) und der Humusgehalt. Für die Untersuchung der stabilen Kohlenstoffverbindungen wurde die Fourier Transformations Infrarotspektroskopie (FTIR) im nahen und mittleren Infrarotbereich eingesetzt. Die Analyse der FTIR-Spektren erfolgte mit multivariaten Methoden wie der Hauptkomponentenanalyse (PCA) und der Partial Least Squares Regression (PLSR) für die Erstellung von Vorhersagemodell.

Nach fünf Jahren kann für alle Düngevarianten ein Anstieg der organischen Substanz, des organischen Kohlenstoffs und des Humusgehaltes nachgewiesen werden. Der deutlichste Anstieg wurde für die Düngevarianten Kompost und Stallmist ermittelt. Veränderungen hinsichtlich der stabilen Huminsäuren konnten nur mit zunehmender Tiefe nachgewiesen werden. Auf Basis der FTIR-Spektren wurden Vorhersagemodelle für die Parameter organische Substanz, Gesamtstickstoff und pflanzenverfügbares Kalium erstellt.

Abstract

An intensive agricultural management of grassland and agricultural crop land has verifiable effects on chemical, physical and biological properties of the soil. Thereby the loss of organic carbon compounds is a big challenge. Carbon is the most frequent element of soil organic matter, which is necessary for healthy and fertile soils. The application of organic fertilizers is an approved method to increase the carbon pool in soils. The monitoring of such application shall be accomplished by an agricultural trail in Lower Austria (MUBIL), which is cultivated according to the criteria of organic farming. For this purpose the fertilizers alfalfa mulch, biowaste compost and manure were applied over five years on experimental test plots. The effects on the carbon content were investigated on the basis of this experiment besides other parameters.

Therefore the parameters organic substance (OS), organic carbon (C_{org}) and humus content were determined. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy in the near and middle infrared range was used to analyze the stable carbon compounds. Infrared spectra were evaluated by multivariate data analysis such as Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares Regression (PLSR) to develop prediction models.

After five years an increase of organic substance, organic carbon and humus can be verified for all fertilizer variants. The most important increase was determined for the variants “compost” and “manure”. Changes regarding the stable humic acids could not be approved. Only with increasing depth different humic acid contents could be identified. Based on infrared spectra prediction models for the parameters organic substance, total nitrogen and plant available potassium were developed.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung I
Inhaltsverzeichnis III
Tabellenverzeichnis VI
Abbildungsverzeichnis VIII
Abkürzungsverzeichnis X

1 Einleitung 1

2 Theoretische Grundlagen 3

2.1 Grundlagen Organische Bodensubstanz (OBS) 3
2.1.1 Humus 4
2.1.1.1 Definition 4
2.1.1.2 Einflussfaktoren 4
2.1.1.3 Zusammensetzung 5
2.1.1.4 Entstehung 5
2.1.1.5 Funktion 5
2.1.1.6 Humus als Bodenqualitätsparameter 7
2.1.1.7 Kohlenstoffspeicher 7
2.1.2 Huminstoffe 9
2.1.2.1 Definition 9
2.1.2.2 Einteilung der Huminstoffe 10
2.1.2.3 Charakterisierung der Huminstoffe 12
2.1.2.4 Aufbau 13
2.1.2.5 Modell 15
2.1.2.6 Alter und Stabilität der Huminstoffe 16
2.1.2.7 Gründe für die Stabilität 16
2.1.2.8 Huminstoffbildung 17
2.1.2.9 Theorien der Humifikation 19
2.1.2.10 Nachweis von Huminstoffen 20
2.1.2.11 Wirkung auf Boden und Vegetation 20

2.2 Veränderung des Kohlenstoffhaushaltes in Böden 26
2.2.1 Verlust an organischer Substanz 26
2.2.1.1 Langzeitversuche zur Bodendegradierung 28
2.2.1.2 Verlust an Kohlenstoff – Auswirkung auf den Huminstoffgehalt 31
2.2.1.3 Aktuelle Situation in Europa 32
2.2.2 Versuche zur Anhebung der organischen Bodensubstanz 33
2.2.2.1 Aufbringung von Komposten 33
2.2.2.2 Aufbringung von Stallmist 36
2.2.2.3 Ergebnis der Literaturstudie 41
2.2.2.4 Unterschiede zwischen Kompost- und Stallmistdüngung 42
2.2.2.5 Weitere positive Faktoren für eine Kohlenstoffanreicherung 42

3 Material und Methodik 43

3.1 Projekt MUBIL 43
3.1.1 Rechtliche Rahmenbedingungen des ökologischen Landbaus 44
3.1.2 Allgemeine Daten 45
3.1.2.1 Klimatische Bedingungen 45
3.1.2.2 Bodeneigenschaften 45
3.1.3 Versuchsdurchführung 45
3.1.3.1 Kleinparzellenversuch 45
3.1.3.2 Faktoren des Kleinparzellenversuchs 47

3.2 Probenaufbereitung und Analytik 50
3.2.1 Probenaufbereitung für den Parameter organische Substanz 50
3.2.2 Probenaufbereitung für die Infrarotspektroskopie 50
3.2.3 Analysen 51
3.2.3.1 Organischer Substanz (OS) *51*
3.2.3.2 Organischer Kohlenstoff (C_{org}) *51*
3.2.3.3 Stickstoffnachlieferung (N_{nachl}) *51*
3.2.3.4 pH-Wert *52*
3.2.3.5 Phosphor CAL und Kalium CAL (Calcium-Acetat-Lactat) *52*
3.2.3.6 Gesamtstickstoff (N_t) *52*
3.2.3.7 Trockendichte (ρ_d) *52*
3.2.3.8 Aggregatstabilität *52*
3.2.3.9 Wasserdurchlässigkeit (k-Wert) *53*
3.2.3.10 Infrarotspektroskopie *53*
3.2.4 Auswertemethoden 55
3.2.4.1 Lineares Modell *55*
3.2.4.2 Hauptkomponentenanalyse *56*
3.2.4.3 PLSR - Partial Least Square Regression *60*

4 Ergebnis und Interpretation 63

4.1 Veränderung der organischen Substanz 63
4.1.1 Veränderung der einzelnen Parzellen 63
4.1.2 Durchschnittliche Veränderung der Düngevariante 1 - 3 64
4.1.3 Veränderung der 2005 und 2008 angelegten Parzellen 64
4.1.4 Vergleich DV mit unterschiedlicher Tiefe 65
4.1.5 Vergleich Düngevarianten mit Referenzparzellen 65
4.1.6 Lineares Modell für organische Substanz 66
4.2 Veränderung des organischen Kohlenstoffgehaltes 69
4.2.1 Durchschnittliche Veränderung der Düngevariante 1 - 3 69
4.2.2 Lineares Modell für den organischen Kohlenstoff 70
4.3 Veränderung Humus 72
4.4 Veränderung Kohlenstoffgehalt – Auswirkung auf bodenphysikalische Parameter 73
4.5 Lineare Modelle weiterer Bodenparameter 74
4.5.1 Abhängige Variable pflanzenverfügbarer Phosphor 74
4.5.2 Abhängige Variable pflanzenverfügbares Kalium 75
4.5.3 Abhängige Variable Stickstoffnachlieferung 76
4.5.4 Abhängige Variable Gesamtstickstoff 77
4.5.5 Abhängige Variable pH-Wert 79
4.6 Interpretation der IR-Spektren 81
4.6.1 Bandenzuordnung 81
4.6.2 Interpretation Spektrum NIR 83
4.7 Hauptkomponentenanalyse (PCA) 84
4.7.1 PCA mittlerer Infrarotbereich: Bandenbereich 4000 – 400 cm^{-1} 84
4.7.2 PCA mittlerer Infrarotbereich: Faktor Jahr 87
4.7.3 PCA mittlerer Infrarotbereich: Faktor Düngevariante 88
4.7.4 PCA mittlerer Infrarotbereich: Faktor Tiefe 91
4.7.5 Zusammenfassung Ergebnis PCA im MIR 92
4.7.6 Qualitative Bewertung der ausgewählten Spektrenbereiche 93
4.7.7 PCA naher Infrarotbereich: 12000 - 4000 cm^{-1} 94
4.7.8 PCA naher Infrarotbereich: Faktor Jahr 95
4.7.9 PCA naher Infrarotbereich: Faktor Düngevariante 95
4.7.10 PCA naher Infrarotbereich: Faktor Tiefe 96
4.7.11 Zusammenfassung Ergebnis PCA im NIR 96
4.7.12 Vergleich PCA aus Messungen MIR und NIR 96

4.8 Vorhersagemodelle 98
4.8.1 Organische Substanz (OS) 98
4.8.2 Organischer Kohlenstoff (C_{org}) 99
4.8.3 Gesamtkohlenstoff (C_t) 99
4.8.4 Gesamtstickstoff (N_t) 100
4.8.5 Stickstoffnachlieferung (N_{nachl}) 100
4.8.6 pH-Wert 101
4.8.7 Pflanzenverfügbares Kalium (K_{CAL}) 102
5 Schlussfolgerung und Ausblick 104
6 Literaturverzeichnis 106
7 Annex 117

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Vor- und postindustrielle Kohlenstoffemission 7
Tab. 2 Stabilität der organischen Bodensubstanz 9
Tab. 3 Eigenschaften von Huminstoff-Fraktionen 12
Tab. 4 Funktionelle Gruppen der Huminsäuren und deren Herkunft 13
Tab. 5 Acidität/Funktionelle Gruppen in Boden-Huminstoff 13
Tab. 6 Einfluss Anstieg organischer Kohlenstoff auf Kationenaustauschkapazität 21
Tab. 7 Wirkung organische Substanz auf Lagerungsdichte, Porosität und KAK 22
Tab. 8 Effekt von 50 mg L^{-1} Huminsäure auf das Weizenwachstum 25
Tab. 9 C_{org}, pH, N_t, organische Substanz Gehalt in Abhängigkeit der Nutzung 27
Tab. 10 Huminstoffgehalte in g kg^{-1} 31
Tab. 11 Huminsäuren- und Fulvosäurengehalt in Relation zur Aggregatfraktion 31
Tab. 12 Klassifizierung der Oberböden nach organischem Kohlenstoffgehalt 33
Tab. 13 Kompost Langzeitversuch 34
Tab. 14 Stallmist Langzeitversuch 36
Tab. 15 Düngervarianten und Mengen der Versuche Berrenrath und Gutsdorf 37
Tab. 16 Vergleich Kohlenstoffgehalt in organischer und konventioneller Landwirtschaft 38
Tab. 17 Veränderung Kohlenstoffgehalt im Jahr 1998 40
Tab. 18 Schwermetallgehalt der Trockenmasse in mg kg^{-1} 45
Tab. 19 Mittlere Aufwandsmenge und Nährstoffgehalt der organischen Dünger 48
Tab. 20 Erhebungsflächen der Proben 48
Tab. 21 Fruchtfolge 2003 bis 2008 49
Tab. 22 Auftretende Banden im mittleren Infrarotspektrum 54
Tab. 23 Bandenbereich für die Huminsäurenanalyse 59
Tab. 24 Absolute Veränderung der organischen Substanz in % TM der Düngevarianten im Zeitraum 2003 - 2008 64
Tab. 25 Klassifizierungsausprägungsinformation für Parameter organische Substanz 66
Tab. 26 Ergebnis für das Modell organische Substanz 66
Tab. 27 Ergebnis ANOVA für die organische Substanz 67
Tab. 28 Ergebnis der Hypothesenprüfung für Parameter organische Substanz 67
Tab. 29 Ergebnisse ANOVA C_{org} 70
Tab. 30 Humusversorgungsgrad nach der HE-Methode 72
Tab. 31 Ergebnisse ANOVA P_{CAL} 75
Tab. 32 Ergebnisse ANOVA K_{CAL} 76

Tab. 33 Ergebnisse ANOVA N_{nachl} 77
Tab. 34 Ergebnisse ANOVA N_t 77
Tab. 35 Ergebnisse ANOVA pH-Wert 79
Tab. 36 Mineralische Komponenten im Spektrum 82
Tab. 37 Bewertung der Spektrenvarianten und Qualität der PCA 93
Tab. 38 Güte der Vorhersagemodelle 103

Abbildungsverzeichnis

Abb.1 Aufgliederung der organischen Bodensubstanz 3
Abb. 2 Input und Output des Kohlenstoffs im Boden 4
Abb. 3 Beziehung Humus, Standort, Bewirtschaftung und Bodeneigenschaften....6
Abb. 4 Wirkung organische Substanz auf Boden und Pflanze....6
Abb. 5 Klassifizierung der Huminstoffe 10
Abb. 6 Huminsäuremodell 15
Abb. 7 Huminstoffbindung an Tonmineral....15
Abb. 8 Ton-Humus-Komplex 17
Abb. 9 Mineralisierung und Humifizierung der organischen Ausgangssubstanz 18
Abb. 10 Wege der Huminstoffbildung 18
Abb. 11 Schematischer Aufbau eines Huminstoffes 19
Abb. 12 Humusgehalt Abhängigkeit der Bodennutzung 27
Abb. 13 Mittlere Veränderung des Kohlenstoffgehaltes in Lethbridge 28
Abb. 14 Feldversuch Morrow Plots 29
Abb. 15 Feldversuch Sanborn Field 30
Abb. 16 Organischer Kohlenstoffgehalt in europäischen Oberböden 32
Abb. 17 Langzeitversuche Berrenrath mit unterschiedlichen Düngevarianten....37
Abb. 18 Langzeitversuche Gustorf mit unterschiedlichen Düngevarianten....38
Abb. 19 Veränderung organischer Kohlenstoff durch verschiedene Bearbeitung....39
Abb. 20 Organischer Kohlenstoffgehalt nach Stallmistdüngung 40
Abb. 21 Schema der Kleinparzellenversuchsanlage Rutzendorf 46
Abb. 22 Beispiel Hauptkomponentenanalyse 4000 - 400 cm^{-1}, alle Proben 57
Abb. 23 Beispiel LoadingsPlot aus PCA 4000 - 400 cm^{-1}, alle Proben 57
Abb. 24 Bandenbereiche für MIR 59
Abb. 25 Huminsäuren Bandenbereiche für NIR....60
Abb. 26 Vorhersagemodell für beliebigen Parameter (Kreuzvalidiert) 62
Abb. 27 Entwicklung der organischen Substanz der einzelnen Düngevarianten 63
Abb. 28 Entwicklung der organischen Substanz in % TM 2003 - 2008 in 0 - 30 cm..64
Abb. 29 Boxplot: Vergleich organische Substanz der Düngevarianten über alle Tiefenstufen, Jahr 2008....65
Abb. 30 Boxplot: Vergleich organische Substanz Referenzparzellen (SK, S1G) mit DV1 - 3, Jahr 2008, Tiefe 0 - 30 cm 66
Abb. 31 Variable OS - Mittelwertplot für Faktor Tiefe 68
Abb. 32 Boxplot: Organischer Kohlenstoff, Veränderung, Tiefe 0 - 30 cm 69
Abb. 33 Boxplot: Organischer Kohlenstoff, Veränderung, Tiefe 60 - 90 cm 70

Abb. 34 Variable C_{org} - Mittelwertplot für Faktor Düngevariante 71
Abb. 35 Variable C_{org} - Mittelwertplot für Faktor Tiefe.....71
Abb. 36 Veränderung Aggregatstabilität (Mittelwert und Standardabweichung) durch organische Düngung 73
Abb. 37 Veränderung Trockendichte (Mittelwert und Standardabweichung) durch organische Düngung 2006 - 2008 74
Abb. 38 Variable P_{CAL} - Mittelwertplot für Faktor Tiefe.....75
Abb. 39 Variable K_{CAL} - Mittelwertplot für Faktor Tiefe.....76
Abb. 40 Variable N_{nachl} - Mittelwertplot für Faktor Jahr 77
Abb. 41 Variable N_t- Mittelwertplot für Faktor Düngevariante 78
Abb. 42 Variable pH-Wert - Mittelwertplot für Faktor Tiefe 79
Abb. 43 Interpretation MIR-Spektrum 81
Abb. 44 Veränderte Methylenbanden in der Tiefe und durch die Düngevarianten 83
Abb. 45 Interpretation NIR Spektrum.....83
Abb. 46 PCA 4000 - 400 cm^{-1} a) Tiefe, b) Düngevariante, c) Jahr 85
Abb. 47 LoadingsPlot der PCA 4000 - 400 cm^{-1} 85
Abb. 48 PCA Variante S1, Faktor Jahr (n=27).....87
Abb. 49 PCA Variante T1+S1, Faktor Jahr (n=27) 87
Abb. 50 PCA Variante S1, Faktor Düngevariante für alle Tiefenstufen (n=12 für jede Tiefenstufe) 89
Abb. 51 PCA Variante T2+S2, Faktor Düngevariante für alle Tiefenstufen (n=12 für jede Tiefenstufe).....90
Abb. 52 PCA MIR, Faktor Tiefe, Variante 4000 - 400 cm^{-1} ALL (n=51) 91
Abb. 53 PCA MIR, Faktor Tiefe,Variante S1 (n=51) 91
Abb. 54 PCA MIR, Faktor Tiefe, Variante S2 (n=51) 92
Abb. 55 PCA NIR 12500 – 4000 cm^{-1} (n=79).....94
Abb. 56 LoadingsPlot NIR 12500 - 4000 cm^{-1} 94
Abb. 57 PCA NIR, Faktor Jahr (n=27) 95
Abb. 58 PCA NIR, Faktor Düngevariante (n=12).....95
Abb. 59 PCA NIR, Faktor Tiefe (n=51) 96
Abb. 60 Vorhersagemodelle für organische Substanz (% TM), MIR-Spektren (n=104) 98
Abb. 61 Vorhersagemodelle für organische Substanz (% TM), NIR-Spektren (n=104) 98
Abb. 62 Vorhersagemodell für Gesamtkohlenstoff (% TM) von MIR (n=12).....99
Abb. 63 Vorhersagemodell für Gesamtstickstoff (%) MIR (n=14).....100
Abb. 64 Vorhersagemodelle für N_{nachl} (mg/kg*7d) von a) MIR und b) NIR (n=40) ...100
Abb. 65 Vorhersagemodelle für pH-Wert von a) MIR und b) NIR (n=13).....101
Abb. 66 Vorhersagemodelle für K_{CAL} von a) MIR und b) NIR (n=20).....102

Abkürzungsverzeichnis

C_L	labiler Kohlenstoff
C_{NL}	nicht labiler Kohlenstoff
C_t	Gesamtkohlenstoff
C_{org}	organischer Kohlenstoff
Da	Dalton
DOC	Dissolved Organic Carbon
DOK	bio-Dynamic, bio-Organic, Konventionell
DV	Düngevariante
EPEA	Environmental Protection Encouragement Agency
FS	Fulvosäuren
FT	Fourier Transformation
Gew.%	Gewichtsprozent
GV	Glühverlust
HS	Huminsäuren
HU	Humine
IR	Infrarot
KAK	Kationenaustauschkapazität
K_{CAL}	CAL-lösliches Kalium (K_2O)
LU	Livestock Unit
mÄqu	Milliäquivalent
MDA	Multivariate Datenanalyse
Mg	Megagramm
MIR	Mittleres Infrarot
MO	Mikroorganismen
MRT	Mean Residence Time
NIR	Nahes Infrarot
N_{nachl}	Stickstoffnachlieferung
NPK	Stickstoff-Phosphor-Kali Dünger
N_t	Gesamtstickstoff
OBS	organische Bodensubstanz
OS	Organische Substanz
P_{CAL}	CAL-lösliche P(P_2O_5)
PCA	Principal Component Analysis
PLSR	Partial Least Squares Regression
r^2	Bestimmtheitsmaß
t	Tonnen
TM	Trockenmasse
TR	Turnover-Rate
µm	Mikrometer

1 Einleitung

„Der Kohlenstoff ist das Fundament der biologischen Entwicklung und somit die Grundlage unseres Lebens. Die Bildung und Erhaltung organischer Kohlenstoffverbindungen ist aber auch ein wichtiger Teilprozess für die Entwicklung der Erdkruste und somit der Böden“. (WELTE, 1970)

In natürlichen Ökosystemen, wie zum Beispiel in Urlandschaften, Weiden oder Wäldern, bilden sich stabile Kreislaufsysteme aus (LEIFELD, 2009). In dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf dem Kohlenstoffkreislauf. Diese stabilen Kreisläufe fördern die Kohlenstoffanreicherung in den Böden. Aus dem Kohlenstoff bildet sich eine Vielzahl organischer Verbindungen, sowie Humus und Huminstoffe. Deren physikalische, chemische und biologische Eigenschaften sind die Grundlage für die notwendige Wechselwirkung zwischen Boden und der darüber liegenden Vegetation (SENESI et al., 1996; STEVENSON, 1994).

Anthropogene Eingriffe in ein natürliches System haben oft negative Auswirkungen. An Böden erfolgt der Eingriff durch die intensive Landwirtschaft. Es steht außer Frage, dass sie eine notwendige Voraussetzung für die Versorgung der Menschheit mit Grundnahrungsmitteln ist. Doch die konventionelle Bewirtschaftungsweise bewirkt einen Verlust an organischer Substanz. Durch die Anwendung von mineralischen Düngern wird versucht, die fehlenden positiven Wirkungen und Effekte des nicht vorhandenen Humus zu kompensieren. Diese Methoden sind jedoch mittel- und langfristig nicht geeignet, um die Eigenschaften der Böden zu verbessern. Ein fehlender Organikpool kann damit nicht ausgeglichen werden.

Ziel ist es, den organischen Kohlenstoffanteil im Boden zu erhöhen. Eine geeignete Methode ist die Aufbringung von organischen Düngern in Form von Stallmist, Komposten oder Biogasgülle. Um die Tauglichkeit dieser Maßnahmen zu überprüfen und Einflussfaktoren zu untersuchen wurde das Projekt **MUBIL** (**M**onitoring **Ü**ber **B**iologischen **I**ntegrativen **L**andbau) gestartet.

Aus den Bodenproben des MUBIL-Projektes soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob diese schonende und nachhaltige Bewirtschaftungsweise einen Einfluss auf die organische Bodensubstanz hat. Im Vordergrund stehen dabei die für einen gesunden Boden essentiellen stabilen abbauresistenten Huminstoffe. Sie sind in der Lage, die positiven Eigenschaften des Bodens wieder aufzubauen. In dieser Arbeit wird der Organikgehalt mit Hilfe des Glühverlustes bestimmt. Der Nachweis der stabilen Huminsäuren erfolgt mittels der Infrarotspektroskopie im mittleren und nahen Infrarot. Nach der Interpretation der Spektren werden mittels einer Hauptkomponentenanalyse relevante Veränderungen hinsichtlich der Huminsäuren in Abhängigkeit verschiedener Faktoren, wie Düngevariante, Zeit und Tiefe, ermittelt. Weiters wird untersucht, ob sich die Spektren, in Kombination mit den erhobenen Bodenparametern eignen, Vorhersagemodelle zu erstellen.

Diese Diplomarbeit unterteilt sich in vier Kapitel. Im ersten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erörtert, wird das Grundwissen über Humus und Huminstoffe geliefert und es beinhaltet die Ergebnisse einer Literaturstudie über Langzeitversuche ohne und mit organischer Düngeraufbringung. Diese Studien zeigen sowohl die Auswirkungen einer ausbleibenden Rückführung an organischen Düngemitteln auf den Boden, sowie die positiven Veränderungen die aus einer

zusätzlichen Aufbringung von organischer Substanz resultieren. Diese Kapitel beinhaltet auch eine aktuelle Bestandsaufnahme der europäischen Böden hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes im Oberboden. Kapitel 2 beschreibt die angewandten Materialen und Methoden. In Kapitel 3 erfolgt die Auswertung der Ergebnisse mit anschließender Interpretation. Kapitel 4 beinhaltet eine Zusammenfassung der Arbeit mit Diskussion und Ausblick.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen Organische Bodensubstanz (OBS)

Im weitesten Sinne werden als organische Bodensubstanz (OBS) jene Bestandteile des Bodens bezeichnet, die belebten Ursprungs sind. Dazu gehören lebende Pflanzenwurzeln und Bodenorganismen (= Edaphon), sowie abgestorbene und umgewandelte Reste von Pflanzen und Tieren (= Hypersoil) (KUNTZE et al., 1994).

Das System Boden lässt sich grob in mineralische und organische Komponenten, sowie in Wasser und Luft untergliedern. Die organische Bodensubstanz ist im Verhältnis zu den anderen Komponenten in sehr geringem Ausmaß vorhanden. Der Anteil ist abhängig vom Bodentyp. Nach SCHRÖDER und BLUM (1992) beträgt der Anteil der organischen Bodensubstanz etwa 1 - 6 %.

Die Zusammensetzung der organischen Bodensubstanz wiederum kann nach KUNTZE et al. (1994) mit ca. 85 % Humus, 10 % Pflanzenwurzeln und 5 % Edaphon angenommen werden.

Zur Beschreibung der einzelnen Komponenten der organischen Bodensubstanz und einer anschließenden Definition ist es zweckmäßig, eine Gruppenaufteilung durchzuführen. Diese Einteilung erfolgt nach den morphologischen und chemischen Eigenschaften, die diese Materialien aufweisen. Nach KONONOVA (1966) kann folgende Unterteilung vorgenommen werden (Abb.1).

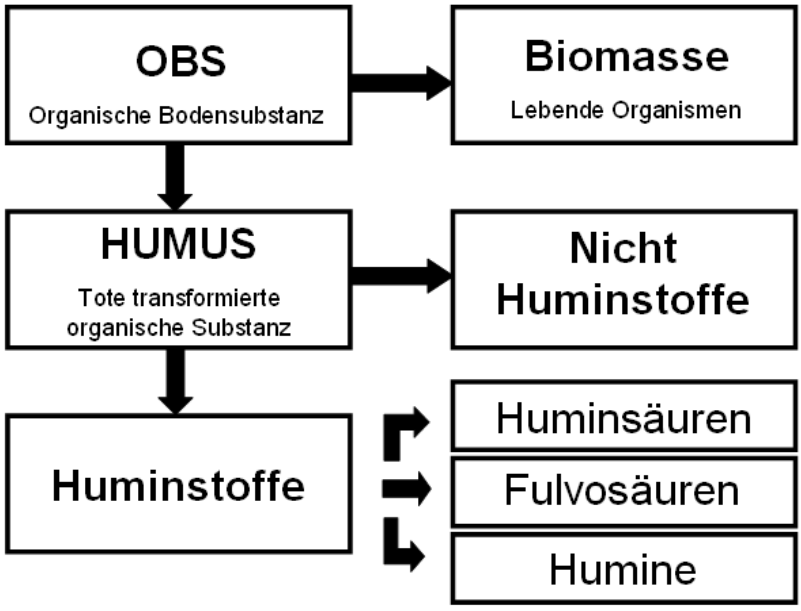


Abb.1 Aufgliederung der organischen Bodensubstanz (KONONOVA, 1966)

Für diese Diplomarbeit sind die toten transformierten organischen Substanzen und die durch den Prozess der Humifizierung aufgebauten, stabilen Kohlenstoffverbindungen – die Huminstoffe – relevant.

2.1.1 Humus

2.1.1.1 Definition

Im engeren Sinne werden die in und auf dem Mineralboden befindlichen, abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Substanzen sowie deren organische Umwandlungsprodukte, die einem stetigen Abbau-, Umbau-, und Aufbauprozess unterliegen, als Humus bezeichnet. Anthropogen eingebrachte organische Stoffe wie z.B. Pestizide oder organische Abfälle werden ebenso der organischen Substanz angerechnet. (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998). Nach FRANCE-HARRAR (1957) wird nur der zersetzte organische Anteil im Boden als Humus bezeichnet.

2.1.1.2 Einflussfaktoren

Der Humusgehalt und in weiterer Folge der Kohlenstoffgehalt des Bodens resultieren aus der Differenz des Kohlenstoffeintrages und –austrages (Abb. 2). Der Eintrag erfolgt über den natürlichen Weg durch abgestorbenes organisches Material (Pflanzen, Tiere, Mikroorganismen). Zu den anthropogenen Eintragspfaden werden die organischen Dünger, Stallmiste, Komposte und Biogasgülle gezählt.

Der Kohlenstoffaustrag erfolgt hauptsächlich über Abbau- und Syntheseprozesse durch Mikroorganismen (MO). Diese Prozesse sind abhängig von der Temperatur, der Feuchtigkeit, dem pH-Wert, dem Sauerstoffangebot, den Bodeneigenschaften, der Nährstoffverfügbarkeit, der Bearbeitung und der auftretenden mikrobiellen Biomasse (JONES et al., 2004; PAUSTIAN et al., 1997).

In warmen und niederschlagsarmen Gebieten wird das organische Material beschleunigt abgebaut, was zu einem geringeren Kohlenstoffgehalt führt (LAL, 2004). Ein weiterer Austrag erfolgt durch den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC).

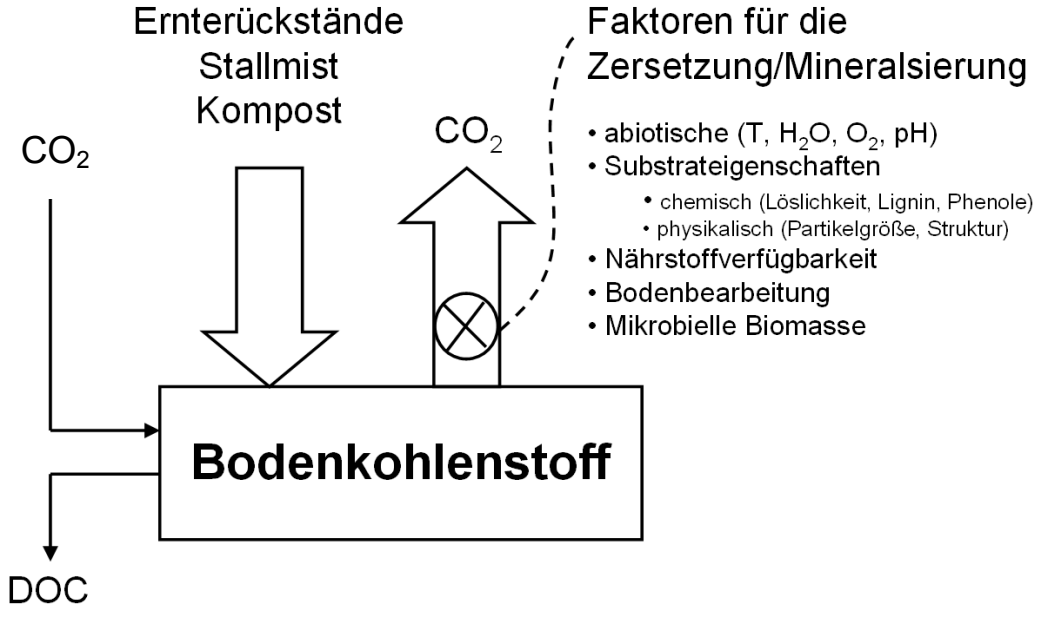


Abb. 2 Input und Output des Kohlenstoffs im Boden (PAUSTIAN et al., 1997)

2.1.1.3 Zusammensetzung

Die Hauptbestandteile von Humus sind die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, wobei der Kohlenstoffanteil an der Humusmasse zwischen 48 und 58 % liegt. Dieser Wert verdeutlicht die Bedeutung des Kohlenstoffs im Boden, denn ohne Kohlenstoff können unzählige Verbindungen, wie z.B. die für den Boden bedeutenden stabilen Huminstoffe nicht aufgebaut werden.

2.1.1.4 Entstehung

Humus entsteht durch einen mehrstufigen Prozess (STEVENSON, 1985), der folgende Schritte durchläuft:

- Zersetzung

Das organische Ausgangsmaterial wird zu einfachen Kohlenstoffverbindungen abgebaut.

- Assimilation

Eine Wiederverwertung von Kohlenstoff erfolgt durch den Aufbau der mikrobiellen Biomasse.

- Polymerisation

Durch eine simultane Polymerisation der mikrobiellen synthetisierten Polyphenole und durch den Umbau von pflanzlichem Lignin (Lignintheorie, Kapitel 2.1.2.9) werden hochmolekulare Polymeren gebildet.

Bei der Umwandlung der pflanzlichen Abfälle werden 50 - 60 % des Ausgangskohlenstoffs innerhalb eines Jahres in anorganisches CO_2 umgewandelt (Mineralisierung) und in die Atmosphäre abgegeben. 10 - 20 % werden in die mikrobielle Biomasse eingebaut. Aus dem Rest bilden sich die verschiedenen Humusverbindungen (COLLINS et al., 1997).

2.1.1.5 Funktion

Der Anteil der organischen Bodensubstanz in kultivierten Mineralböden liegt im Bereich von 1 - 6 %. Trotzdem ist dieser geringe Anteil bedeutend für die Funktionen des Bodens und die positiven Wechselwirkungen zwischen dem System Boden und Vegetation. Über den Humus werden alle Bodenprozesse gesteuert bzw. beeinflusst. Er ist in bewirtschafteten und natürlichen terrestrischen Ökosystemen ein wesentlicher Faktor für die Pflanzenernährung. Weiters verbessert er die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften eines Bodens (SENESI et al., 1996; STEVENSON, 1994).

WEIL und MAGDOFF (2004) setzt die Fruchtbarkeit und die Leistungsfähigkeit eines Bodens in Relation zum Humusgehalt. Abb. 3 zeigt die komplexe Beziehung zwischen Humusgehalt/qualität, den Standortfaktoren, der Bewirtschaftung und den Bodeneigenschaften und der daraus resultierenden Ertragsleistung nach MOKRY (2009). Abb. 4 zeigt die Auswirkung einer erhöhten Zugabe an organischem Material auf die Pflanze.

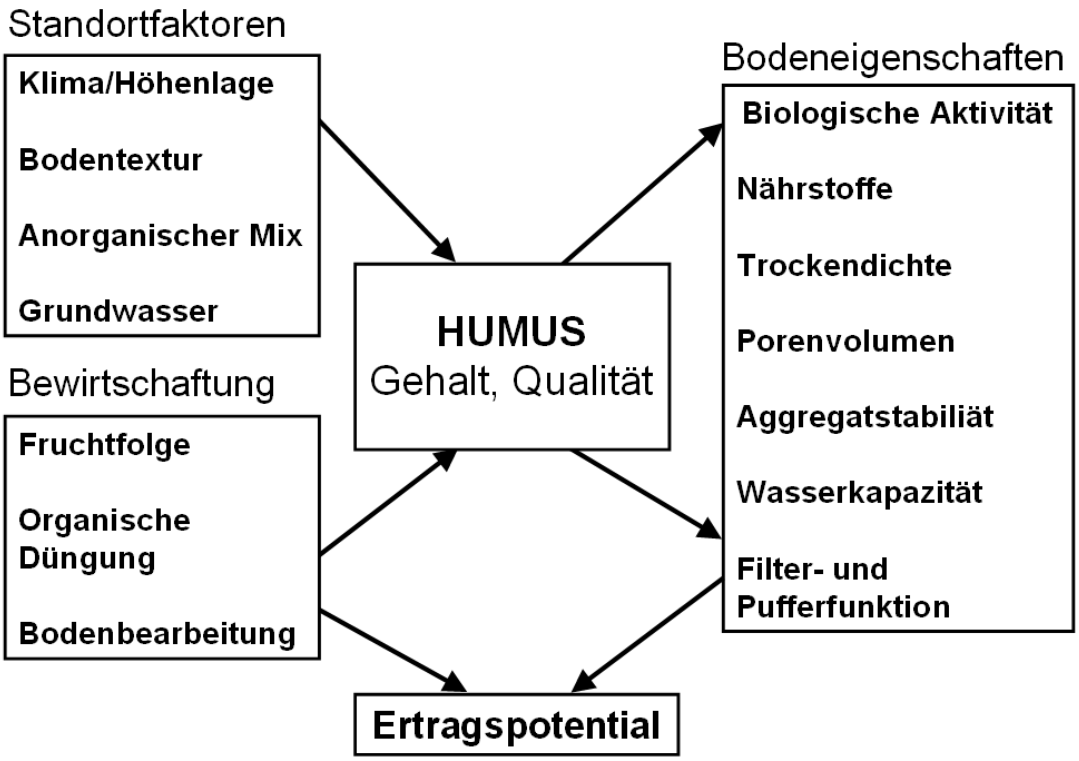


Abb. 3 Beziehung Humus, Standort, Bewirtschaftung und Bodeneigenschaften (MOKRY, 2009)

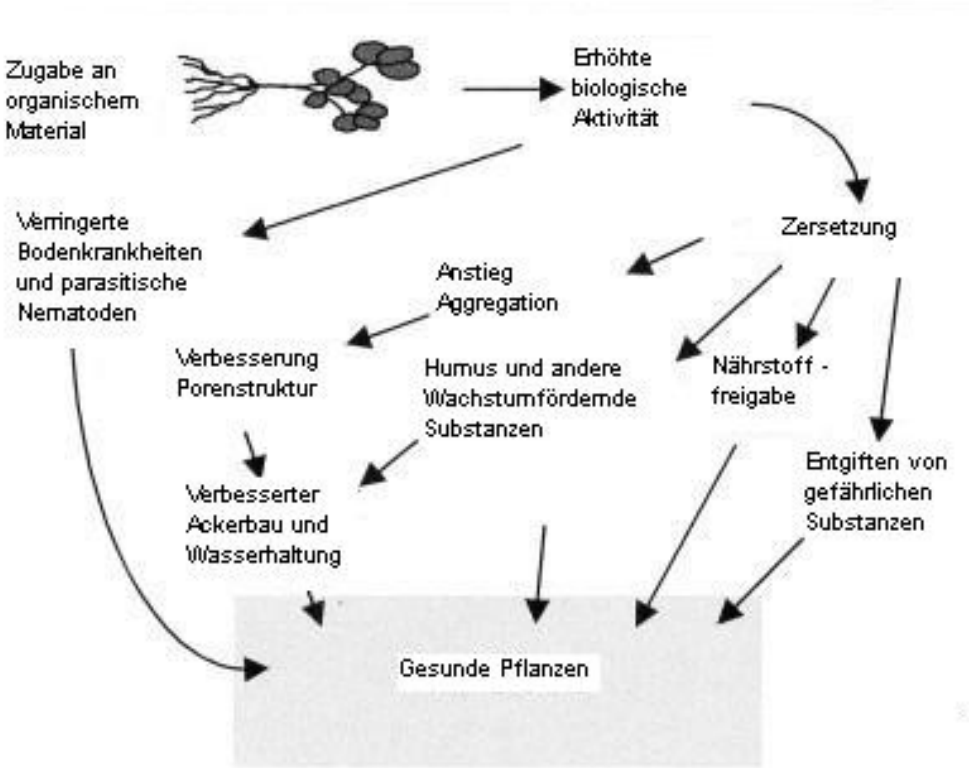


Abb. 4 Wirkung organische Substanz auf Boden und Pflanze (BELLOWS, 2001)

2.1.1.6 Humus als Bodenqualitätsparameter

Die Prozesse und die Eigenschaften eines Ökosystems lassen sich nur schwer als Ganzes erfassen. Die Erhebung der Bodenqualität erfolgt anhand der Messung von Einzelparametern (Kapitel 2.1.2.11). WEIL und MAGDOFF (2004) stellten fest, dass die Faktoren pH und Humusgehalt jene Parameter sind, die entscheidend für eine gute Bodenqualität sind. Nach DUMANSKY (1994) zeichnet sich die organische Bodensubstanz als ein wichtiger Indikator zur Bewertung von nachhaltigen landwirtschaftlichen Systemen aus.

GRUVER und WEIL (1997) und MURAGE et al. (2000) führten Befragungen von Landwirten bezüglich der Qualität und Produktivität ihrer landwirtschaftlichen Flächen durch. Anschließend wurden Bodenproben der Felder auf die Summenparameter organischer Kohlenstoff (C_{org}) und Biomasse C untersucht und die Aggregatstabilität bestimmt. Die Parameter waren in den gut bewerteten Böden signifikant höher, als in den schlechter bewerteten Böden.

2.1.1.7 Kohlenstoffspeicher

Eine wichtige Rolle im globalen Kohlenstoffkreislauf spielt die organische Bodensubstanz (GREGORICH et al., 2005). Der Kohlenstoffpool der Böden wird weltweit auf 2500 Gt geschätzt, von denen 1550 Gt auf den organischen Kohlenstoff und 950 Gt auf den anorganischen Kohlenstoff entfallen. Im Vergleich dazu, beträgt der Kohlenstoffgehalt der Atmosphäre 750 Gt (LAL, 2003a; IPCC, 2001; ANDREUX, 1996). Neben den CO_2 Emissionen durch die Verbrennung von fossilen Energieträgern und Wäldern sowie den Emissionen aus der Zementindustrie, war und ist ein landwirtschaftlich genutzter Boden eine Kohlenstoffquelle (LAL, 2004). Tab.1 zeigt die gesamten Kohlenstoffemissionen der vor- und postindustriellen Ära (LAL, 2004).

Quelle	Historische Kohlenstoffemission (Gt)
Vorindustrielle Ära	
Verbrennung fossiler Brennstoffe	0
Umwandlung der Bodennutzung 0,04 Gt C Jahr^{-1} über 7800 Jahre	320
Postindustrielle Ära	
Verbrennung fossiler Brennstoffe (seit 1850)	270 ± 30
Umwandlung der Bodennutzung	136 ± 5
Bodenkultivierung	78 ± 12
Erosion	26 ± 9
Mineralisation	52 ± 8

Tab. 1 Vor- und postindustrielle Kohlenstoffemission (LAL, 2004)

Die Bindung des Kohlenstoffs aus der Atmosphäre erfolgt über den Prozess der Photosynthese. Die abgestorbenen, kohlenstoffreichen Überreste der Pflanze werden durch Bodenorganismen in Humus umgewandelt und erhöhen so den organischen Kohlenstoffpool. Dieser Prozess erfolgt in drei Schritten:

1. Schritt: Biochemische Initialphase

Kurz vor und nach dem Absterben der Pflanzenorgane laufen ohne sichtbare Zerstörung des Zellverbandes die Hydrolyse und Oxidationsvorgänge ab. Hochpolymerer Stoffe werden dabei aufgespaltet (Stärke zu Zucker, Eiweiß in Peptide und Aminosäuren).

2. Schritt: Mechanische Zerkleinerung

Die organische Substanz wird durch Bodenlebewesen in den Mineralboden eingearbeitet. Dabei werden die Zellverbände durch Zerbeißen, Zernagen, durch teilweise oder völlige Aufnahme in den Darm und anschließender Ausscheidung zerstört bzw. zersetzt.

3. Schritt: Mineralisierung

Durch heterotroph und saprophytisch lebende Bodenorganismen wie Bakterien und Pilze werden die pflanzlichen Strukturen durch enzymatische Aufspaltung der organischen Verbindungen in ihre Grundbausteine zerlegt. Über zahlreiche Zwischenstufen erfolgt die Umwandlung der organischen Substanz unter Freisetzung von Energie, die zum Aufbau der eigenen Körpersubstanz verwendet wird. Während der größte Teil der organischen Substanz mineralisiert wird, verbleibt ein Teil im Boden und erhöht den organischen Kohlenstoffpool.

Diese C-Bindung besitzt nach ZHANG et al. (2008) das Potential, den Treibhauseffekt zu mindern. Das Sequestrierungspotential weltweit wird auf 0,4 bis 1,2 Gt C $Jahr^{-1}$ geschätzt (LAL, 2003b; SAUERBECK, 2001). Bei einer jährlichen CO_2 Emission von 5 - 7 Gt $Jahr^{-1}$ (SCHLEGEL, 1992) aufgrund der Verbrennung von fossilen Energieträgern, kann durch die Sequestrierung 1/12 bis ein 1/6 des CO_2 aus der Atmosphäre gebunden werden.

Kohlenstoffbindung durch organische Düngung

Szenarien der EPEA (2004) gehen bei einer „Vollausschöpfung des Kompostierungspotentiales und landwirtschaftliche Anwendung“ in Deutschland von einem Vermeidungspotential von 2,26 Mio. t CO_2 aus. Diese Einsparungen resultieren aus der Bindung des atmosphärischen CO_2 im Kompost und der Substitution von mineralischen Düngern.

Kohlenstoffbindung im konventionellen und organischen Landbau

KÖPKE und HAAS (1995) beschreiben das CO_2-Bindungspotential von Betrieben des organischen und des konventionellen Landbaus. Die CO_2-Bindung im Spross- und Erntegut bei der konventionellen Anbaumethode ist um den Faktor 1,3 höher als bei der organischen Anbaumethode.

In der Wurzelmasse ist die CO_2-Bindung beim organischen Landbau um den Faktor 1,6 erhöht. Die Zwischenfrüchte, die Untersaaten und die Ackerbegleitflora bei der organischen Bewirtschaftung stellen eine zusätzliche CO_2-Senke dar.

Im Unterschied zu den Nutzpflanzen mit negativer Humusbilanz (z.B. Getreide, Mais) werden im ökologischen Landbau als Teil der Fruchtfolge Kulturarten angebaut die eine positive (z.B. Kleegras, Grünland) Humusbilanz haben. Ausserdem ist der Anteil Humus zehrender Kulturarten im Öko-Landbau geringer als im konventionellen. Speziell der Kleegras-Anbau als Teil der Fruchtfolge verbessert die Humusbilanz der Öko-Betriebe zusätzlich. Somit wird durch eine organische Bewirtschaftung mehr Kohlenstoff aus der Atmosphäre gebunden.

Die Verbesserung der Qualität der Böden und die Klimaproblematik sind zwei Faktoren, die eine nachhaltige Sequestrierung von stabilen organischen Kohlenstoffverbindungen in den Böden weltweit notwendig machen. Nur stabile Verbindungen sind in der Lage, den Kohlenstoff langfristig aus dem Kreislauf zu entfernen und der Atmosphäre zu entziehen.

Stabilität

Während der mikrobiellen Abbauprozesse wird nur ein geringer Anteil der pflanzlichen Abfälle in stabile abbauresistente Verbindungen umgewandelt (Kapitel 2.1.1.4). Tab. 2 zeigt die Fraktionen der organischen Bodensubstanz und deren Umsetzungszeit.

Der träge bzw. passive Kohlenstoffpool, mit Umsetzungszeiten von mehreren tausend Jahren, bildet sich aus den humifizierten Substanzen – den Huminstoffen.

Pools OBS	Fraktion	Umsetzungszeit
labiler/aktiver Pool	pflanzliche/mikrobielle Rückstände	ein Jahr
langsamer/intermediärer Pool	okkludierte organische Substanz	Jahrzehnte
träger/passiver Pool	humifiziertes Material/Huminstoffe	hunderte/tausende Jahre

Tab. 2 Stabilität der organischen Bodensubstanz (ALEWELL, 2005)

2.1.2 Huminstoffe

2.1.2.1 Definition

Huminstoffe sind stark umgewandelte, amorphe, hochmolekulare, organische Verbindungen ohne makroskopisch erkennbare Gewebsstruktur. Sie sind braun bis schwarz gefärbt. Aufgrund ihres hochmolekularen Charakters sind sie nur schwer abbaubar. Sie sind gegen Mineralisierung stabilisiert und haben daher eine niedrige Umsatzrate bzw. eine hohe Verweilzeit im Boden. Sie bilden Teilchen geringer Größe (< 2 µm), habe eine große spezifische Oberfläche und vermögen Wasser und andere Moleküle, sowie Ionen reversibel anzulagern.

Sie liegen im Boden als Einzelteilchen vor und sind zum Teil mit Streuresten und mineralischen Komponenten zu großen Aggregaten verklebt oder an Tonmineralen (Ton-Humus Komplex) und Oxiden sorbiert (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998).

Huminstoffe sind die in der Biosphäre am häufigsten vorkommenden Bestandteile der stabilen organischen Kohlenstoffverbindungen. Im Boden beträgt ihr Gehalt 60 - 70 % des organischen Kohlenstoffs. In natürlichen Wässern sind 60 - 90 % der gelösten organischen Kohlenstoffe Huminstoffe (AGUER et al., 2002).

2.1.2.2 Einteilung der Huminstoffe

Aufgrund ihrer komplexen heterogenen Zusammensetzung entfällt eine Unterteilung der Huminstoffe nach strukturchemischen Gesichtspunkten. Sie werden nach ihrer Laugen- und Säurenlöslichkeit in Huminsäuren (HS), Fulvosäuren (FS) und Humine (HU) unterteilt (Abb. 5).

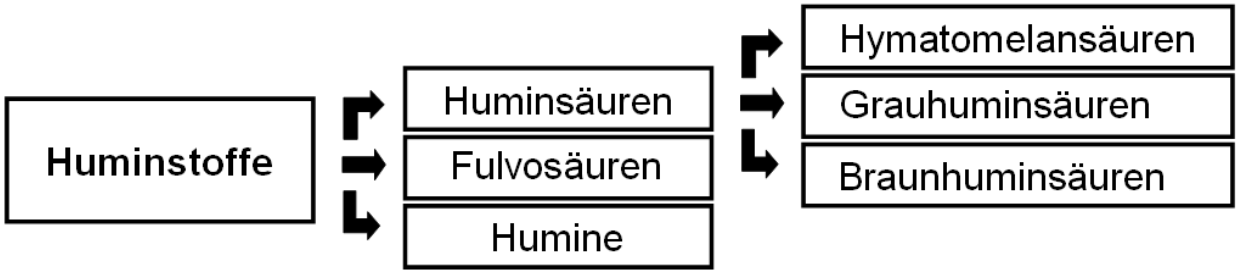


Abb. 5 Klassifizierung der Huminstoffe

Huminsäuren

Huminsäuren sind jene organischen Stoffe, die aus dem alkalischen Bodenextrakt durch starke Säuren (H_2SO_4, HCl) ausgefällt werden können. Im Gegensatz zu Fulvosäuren besitzen sie ein höheres Molekulargewicht, mehr aromatische Anteile und CH_2-Gruppen, aber weniger Polysaccharidfragmente und Carboxylgruppen.

Huminsäuren lassen sich in Wasser schlecht lösen und bilden mit mehrwertigen Kationen, wie Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} schwerlösliche Verbindung, die Humate.

Die Fähigkeit des Kationenaustauschs beruht, wie auch bei den Fulvosäuren, auf dem Vorkommen von -COOH-Gruppen, und zu geringem Anteil auch auf den phenolischen OH-Gruppen. Diese Gruppen verleihen den Huminsäuren den Säurecharakter. Im Vergleich zu den Fulvosäuren, ist die Anzahl an funktionellen Gruppen etwas geringer.

Eine weitere Unterteilung der Huminsäuren erfolgt in Grau- und Braunhuminsäuren und Hymatomelansäuren. Grauhuminsäuren werden aus einer alkalischen Lösung durch Zugabe einer Lösung mit hoher Elektrolytenkonzentration ausgeflockt, die Braunhuminsäuren bleiben dabei in Lösung. Die Abtrennung der Hymatomelansäuren erfolgt durch ihre Löslichkeit in Ethanol und Acetylbromid (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998).

Fulvosäuren

Die Fulvosäuren sind der alkalilösliche und säurefällbare Anteil der extrahierbaren Huminstoffe. Im Vergleich zu den Huminsäuren, besitzen sie ein geringeres Molekulargewicht, dafür aber einen höheren Anteil an funktionellen Gruppen, in erster Linie Carboxylgruppen. Der Anteil an Polysacchariden kann im Gegensatz zu den Huminsäuren relativ hoch sein, aromatische Komponenten sind kaum vorhanden.

Wie ihre Salze, die Fulvate, sind sie teilweise wasserlöslich und imstande, Mangan(IV)oxide und Eisen(III)oxide durch Reduktion zu lösen und Metallionen komplex zu binden. In Böden liegen die Fulvosäuren häufig in absorbierter Form, gebunden an Eisen- und Aluminiumoxiden, Tonmineralen und höher molekularen organischen Verbindungen, vor. Die Ausgangssubstanz von Fulvosäuren sind Polysaccharide. Sie entstehen durch den Abbau in saurem Milieu (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998).

Humine

Jene Huminstoffe, die an Tonmineralen gebunden sind und nicht mit kalter Natronlauge extrahiert werden können, werden der Gruppe der Humine zugeordnet. Ein großer Teil der Huminfraktion besteht aus wenig zersetzten Tier- und Pflanzenresten, die streng genommen nicht zu den Huminen zu rechnen sind. Auf chemischem Weg, sind sie nur schwer, bis gar nicht abzutrennen (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998).

2.1.2.3 Charakterisierung der Huminstoffe

Tab. 3 dient der Charakterisierung der Huminstoffe und zeigt, in welchen Bereichen sie sich unterscheiden (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998). Fett markierte Daten stammen aus HINTERMAIER-ERHARD und ZECH (1997).

Merkmale	**Fulvosäuren**	**Huminsäuren**			**Humine**
		Hymatomelan-säuren	Braunhumin-säuren	Grauhumin-säuren	
Farbe	gelb-gelbbraun	Braun	tiefbraun	grau-schwarz	schwarz
C-Gehalt (%)	43-52	58-62	50-60	58-62	>60
C-Gehalt (%)	**48**	**55**			**58**
N-Gehalt (%)	0,5-2	4-5	3-4	5-8	unterschiedlich
N-Gehalt (%)	**0,5-2,5**	**4-5**			**5-8**
Molekulargewicht	800-9000	zunehmend bis 10^5			unterschiedlich
Molekulargewicht	**2000-9000**	**5000-100000**			**nicht bekannt**
KAK (cm ol (+)kg^{-1}	**300-320**		**380-480**		**370**
Säurecharakter	**stark**		**mittel**		**schwach**
Tonbindung	**gering**		**mittel**		**hoch**
Stabilität	**gering**		**mittel**		**hoch**
Molekülbausteine	mehr Polysaccharide ⟷ mehr Aromate				
Typische Böden	Podsol, Hochmoor		Braun-, Schwarzerde		in allen Böden

Tab. 3 Eigenschaften von Huminstoff-Fraktionen (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998; HINTERMAIER-ERHARD und ZECH, 1997)

Charakteristisches Merkmal der Huminstoffe ist ein hoher Kohlenstoffgehalt. In den Fulvosäuren kann der geringste C-Gehalt nachgewiesen werden, während in den Huminen der Gehalt am höchsten ist. Dieselbe Verteilung gilt auch für den N-Gehalt. Für Huminsäuren kann die größte Kationenaustauschkapazität bestimmt werden.

Die Huminstoffe unterscheiden sich im Säurecharakter, der Tonbindung, der Stabilität und in den Molekülbausteinen. Humine bilden aufgrund ihrer Fähigkeit, sich an Tone zu binden, am häufigsten Ton-Humus-Komplexe aus. Dadurch sind sie gegen den Abbau durch Mikroorganismen geschützt und somit sehr stabil. Im Vergleich zu den Huminsäuren und Fulvosäuren ist der Säurecharakter am schwächsten.

2.1.2.4 Aufbau

Nach ZIECHMANN (1996) und KUNTZE et al. (1994) setzen sich Huminstoffe aus aromatischen Kernen (Benzol, Indol, Pyrrol, Naphtalin, Pyridin, Chinolin und Furan), sekundäre Carbonamide) und reaktiven bzw. funktionellen Seitengruppen zusammen die durch Brücken (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, einfache Kohlenwasserstoffe oder sekundäre

Tab. 4 zeigt die funktionellen Gruppen der Huminstoffe und deren Herkunft nach ZIECHMANN (1994).

Funktionelle Gruppen		**Herkunft**	
-OH	hydroxy-	Phenole: Alkohole:	Lignin Sekret der Wurzel Seitenketten von Coniferylalkohol
-COOH	carboxy-	Niedermolekulare Säuren	
>C=O	carbonyl-	In Chinonen nach Oxidation der Phenole	
	Ether Brücken	Kohlenhydrate, Lignin	
-NH2, >N-	Amino N-Brücken	N-heterozyklische Verbindungen	

Tab. 4 Funktionelle Gruppen der Huminsäuren und deren Herkunft (ZIECHMANN, 1994)

Eine Charakterisierung der Huminstoffe kann auch anhand der Zusammensetzung der funktionellen Gruppen erfolgen. Huminstoffe setzen sich aus einem Set an aktiven chemischen Gruppen zusammen und verleihen ihnen ihr einmaliges chemisches Verhalten (KUNZE, 1994).

Tab. 5 zeigt die Streuung der Acidität und den Anteil der funktionellen Gruppen in den Boden-Huminstoff-Fraktionen (HAIDER, 1996).

	Fulvosäuren	**Huminsäuren**	**Humine**
		mÄqu * g^{-1}	
Gesamtacidität	11,8-14,2	5,7-10,2	5,0-5,9
Carboxylgruppen	8,5-9,1	1,5-4,7	2,6-3,8
phenolische OH-Gruppen	2,7-5,7	2,1-5,7	2,1-2,4
alkoholische OH-Gruppen	3,4-4,9	0,2-3,5	n.b.
C=O-Gruppen	1,1-3,1	0,9-5,2	4,8.5,7

Tab. 5 Acidität/Funktionelle Gruppen in Boden-Huminstoff (HAIDER, 1996)

Carboxylgruppen

Diese Gruppen geben den Huminsäuren, neben den phenolischen OH-Gruppen, ihre Säurecharakteristik. In Fulvosäuren ist der Anteil höher als in Huminsäuren. Sie sind für die Ladungseigenschaften verantwortlich und haben die Eigenschaft, Kationen zu absorbieren und auszutauschen. Eine Erhöhung der Kationenaustauschkapazität ist nachweisbar.

Hydroxylgruppen

Huminsäuren und Fulvosäuren besitzen nahezu die gleiche Menge an alkoholischen und phenolischen OH-Gruppen. Nach POVOLEDO et al. (1973) weisen die phenolischen OH-Gruppen generell eine höhere Aktivität auf.

Carbonylgruppen

Neben den COOH- und OH-Gruppen besitzen Huminstoffe auch ketonische oder chinoide Carbonylgruppen. Diese kommen allerdings in geringerem Ausmaß vor.

2.1.2.5 Modell

Aufgrund der heterogenen Zusammensetzung lassen sich Huminstoffe nicht durch eine stöchiometrische Formel beschreiben. STEVENSON (1994) erstellte ein Modell einer Huminsäure, das deren mögliche Struktur zeigt (Abb. 6).

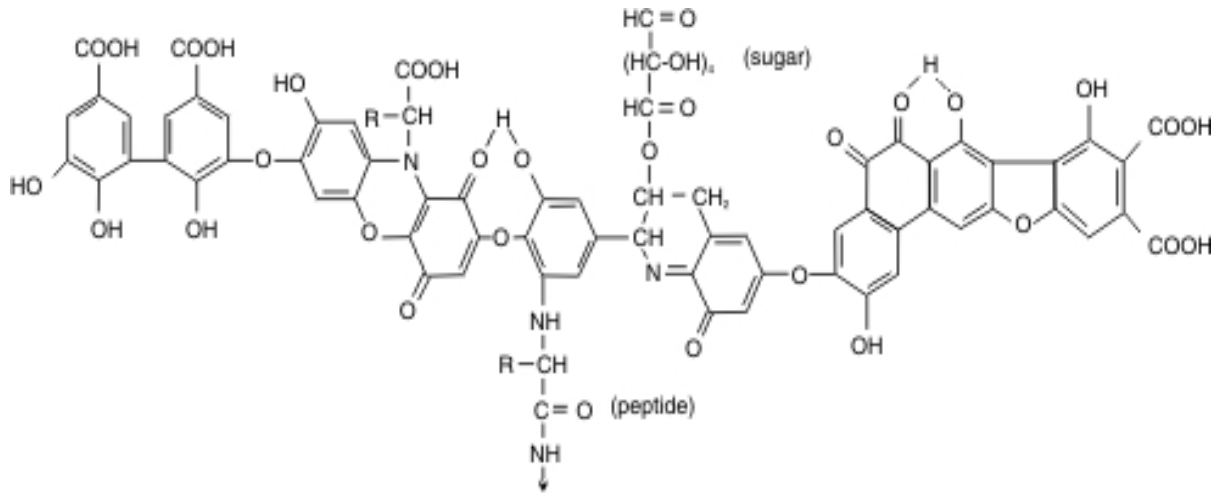


Abb. 6 Huminsäuremodell nach STEVENSON (1994)

Abb. 7 zeigt ein Huminsäuremodell nach KÖHLER und VÖLSGEN (1997). Es zeigt die Anlagerung der Huminsäuren an Tonmineralen. Diese Verbindung wird als Ton-Humuskomplex bezeichnet. Diese Verbindungen führen zu einer Reduktion der funktionellen Gruppen an den Huminstoffen, was zu einer weiteren Steigerung der Stabilität führt.

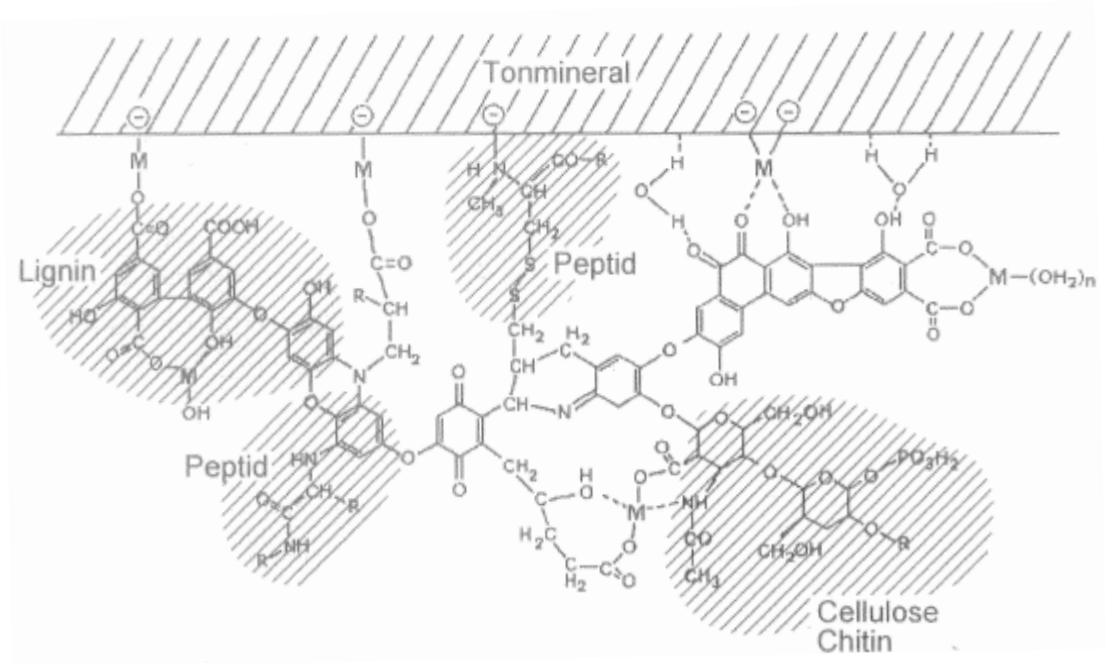


Abb. 7 Huminstoffbindung an Tonmineral (KÖHLER und VÖLSGEN, 1997)

2.1.2.6 Alter und Stabilität der Huminstoffe

Huminstoffe sind jene Substanzen im Boden, deren Turnoverraten mit mehreren tausend Jahren angegeben wird. Ermittelt wird die Turnoverrate, indem der Bodenhumus in Bezug zum Streueintrag gesetzt wird. Sie gibt Auskunft, wie lange eine vollständige Umsetzung der organischen Substanz dauert.

Aufgrund der heterogenen Zusammensetzung der organischen Bodensubstanz im Boden ist eine Bestimmung des Alters schwierig. Die organische Bodensubstanz setzt sich, neben den frisch aufgebrachten Pflanzenresten auch aus unterschiedlich stark abgebauten Kohlenstoffverbindungen zusammen. Zur Altersbestimmung wird die durchschnittliche Verweilzeit (MRT: mean residence time nach WANG und AMUNDSON (1996)) angegeben. Für die Bestimmung der Verweilzeit der Huminstoffe hat sich die Methode der ^{14}C-Altersbestimmung bewährt.

HAIDER (1996) gibt Verweilzeiten von mehreren hundert, bis einigen tausend Jahren an, die von SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL (1998) genauer bestimmt wurden. Sie konnten ein Huminstoffalter von 5.000 - 6.000 Jahren in Tschernosemen und Alfisolen nachweisen. Zurückzuführen ist dieses hohe Alter auf die geringere Mineralisation in tieferen Bodenhorizonten und die speziellen Eigenschaften der Huminstoffe (Kapitel 2.1.2.7). Die Mineralisationsrate bei Huminsäuren beträgt nach HAIDER (1996) 2 - 3 % jährlich.

Betrachtet man diese langen Verweilzeiten, können Huminstoffe als sehr stabil angesehen werden und werden dem abbauresistenten Kohlenstoffpool im Boden zugeordnet.

2.1.2.7 Gründe für die Stabilität

Nach VON LÜTZOW et al. (2006) und SOLLINS et al. (1996) sind für die Stabilität der Kohlenstoffverbindungen in den Böden vier Mechanismen verantwortlich:

- Rekalzitranz der Verbindungen

Sie beschreibt die schwere, mikrobielle Abbaubarkeit aufgrund der chemischen Struktur bestimmter Stoffgruppen des Humus.

- Ausbildung von Mikrohabitaten

Dadurch erfolgt eine räumliche Trennung der organischen Substanz von den zersetzenden Mikroorganismen. Eine Trennung erfolgt durch die Aggregierung von Bodenpartikeln. Das organische Material im Aggregatinneren kann somit nicht abgebaut werden.

- Organo-mineralische Komplexe

Durch Wechselwirkung der organischen Substanz mit der mineralischen Phase erfolgt eine starke Bindung. Mikroorganismen können diese organo-mineralischen Komplexe nicht abbauen (Abb. 8).

- Bildung von Supramolekülen

Neueste Erkenntnisse gehen von Supramolekülen aus, die sich aus kleineren Bestandteilen aufbauen. Diese Supramoleküle üben eine Schutzfunktion aus und besitzen eine hohe Abbauresistenz (MARSCHNER, 2009).

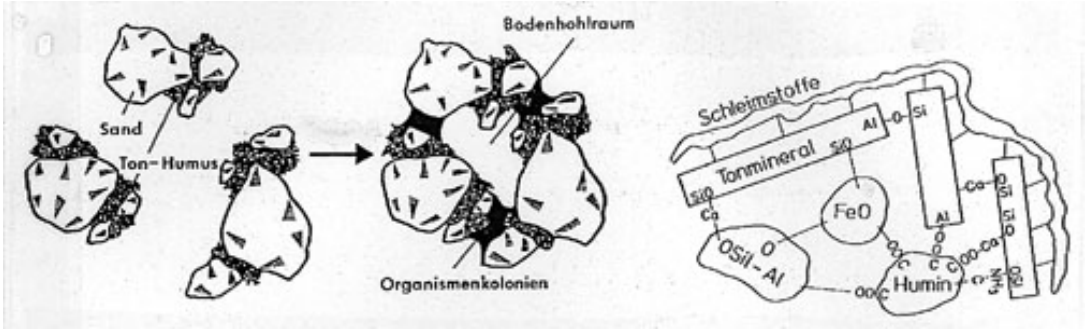


Abb. 8 Ton-Humus-Komplex (http://www.geo.unizh.ch)

Die Bindung der Huminsäuren an Metallionen ist von folgenden Faktoren abhängig: Der Art und Konzentration der Liganden, dem pH-Wert, der Ionenstärke der Lösung und der Temperatur (ZIECHMANN und MÜLLER-WEGENER, 1990). Die Affinität der funktionellen Gruppen der Huminsäure zu Metall-Ionen besteht in dieser Rangfolge:

$$-O^- > NH_2 > -N=N- > =N- > -COO^- > -O- >> C=O$$

2.1.2.8 Huminstoffbildung

Der Bildungsprozess von Huminstoffen aus Humus wird Humifizierung genannt. Dieser Umwandlungsprozess erfolgt durch mehrere biochemische Reaktionen, die an den Kohlenstoff- bzw. den Stickstoffkreislauf geknüpft sind (TAN, 2003). Die Humifizierung umfasst die Prozesse des Abbaus, der Umwandlung und der Neubildung von organischen Substanzen (GISI, 1997). Die relevantesten pflanzlichen Komponenten für die Bildung der Huminstoffe sind das Lignin, die Zellulose und Hemizellulose, die Polysaccharide und Proteine. Besonders die hohe Resistenz des Lignins gegenüber dem Abbau durch MO ist ein Grund für die Akkumulation in Huminsäuren. Neben Zellulose gehört Lignin zu den am häufigsten vorkommenden organischen Verbindungen der Erde. Das große Vorkommen ist auf den großen Anteil in den verholzten Pflanzen zurückzuführen. Der Anteil des Lignins an der Trockenmasse kann bis zu 30 % ausmachen (AUDUS, 1972).

Phenole und Aminozucker, die durch Mikroorganismen synthetisiert werden, sind ebenfalls ein wichtiger Rohstoff für die Synthese von Huminstoffen. Weitere Komponenten sind Lipide, Nukleinsäuren, Chlorophyll, Vitamine und Hormone.

Abb. 9 zeigt die Zusammensetzung der organischen Ausgangssubstanz und den Verlauf der Synthese von Huminstoffen nach SCHRÖDER und BLUM (1992). Den Hauptanteil am Humifzierungsprozess tragen die Kohlenhydrate, das Lignin und stickstoffhaltige Stoffe. Daneben sind auch Mineralstoffe, Fette, Harze und Gerbstoffe beteiligt. Der größte Teil der organischen Ausgangssubstanz wird jedoch von Mikroorganismen in anorganische Endprodukte wie CO_2, H_2O, NH_4^+ und NO_3^-. Bei diesen Umwandlungsprozessen fallen auch Elemente als Endprodukte an.

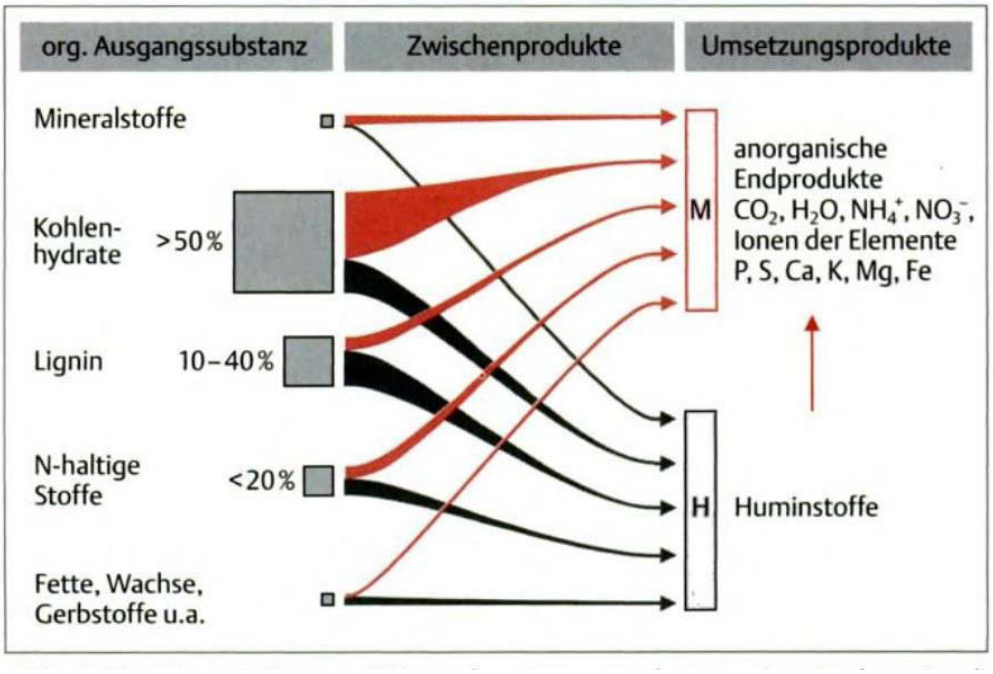


Abb. 9 Mineralisierung und Humifizierung der organischen Ausgangssubstanz (http://www.hypersoil.uni-muenster.de/)

STEVENSON (1994) geht von vier verschiedenen Wegen für die Bildung von Huminstoffen aus (Abb. 10). Die Reaktion von Chinonen mit Aminosäuren (Weg 2, strichliert) wird als der bedeutendste angesehen. Chinone sind Oxidationsprodukte von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen. Chinone bauen sich aus Benzenringen auf, an welchen an mehreren Kohlenstoffatomen statt Wasserstoffatomen ein Sauerstoffatom hängt (MORTON, 1965).

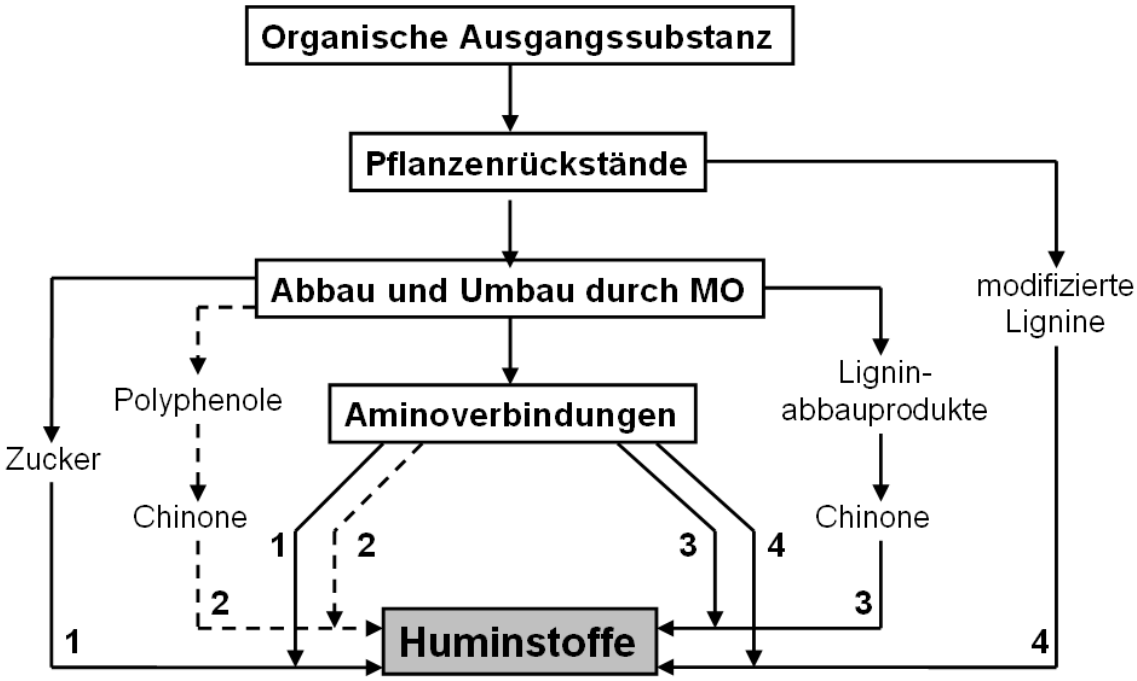


Abb. 10 Wege der Huminstoffbildung nach STEVENSON (1994) in GISI (1997)

2.1.2.9 Theorien der Humifikation

Die Theorien der Humifikation stammen aus dem Werk von TAN (2003).

Lignin-Protein-Theorie

Die Lignin-Protein-Theorie wurde 1932 von WAKSMAN formuliert. Sie besagt, dass der Kern der Huminstoffe nicht nur aus Lignin besteht, sondern zusätzlich Aminosäuren an der Kernbildung beteiligt sind.

Abb. 11 zeigt den schematischen Aufbau einer Huminsäure nach dem Lignin-Protein-Konzept. Das Lignin wird durch einen Coniferyl Alkohol und das Protein durch eine exemplarische Aminosäure dargestellt. Die Theorie wurde von CHEFETZ et al. (2002) bestärkt. Mittels neuer Techniken, wie der ^{13}C-NMR, konnte CHEFETZ (2002) große Mengen an Lignin, Proteinen und Kutikulamaterial nachweisen. Um diesen Kern lagern sich organische Verbindungen wie z.B. Polysaccharide an.

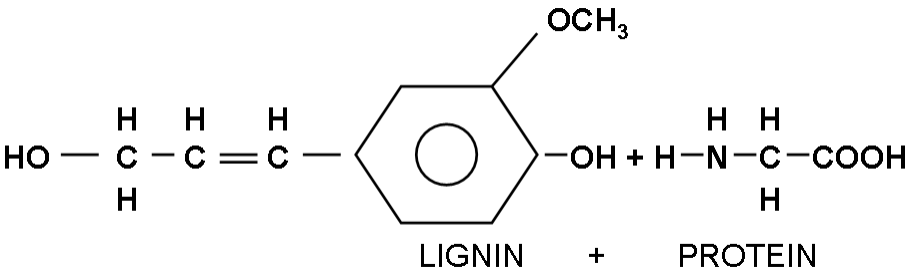


Abb. 11 Schematischer Aufbau eines Huminstoffes (TAN, 2003)

STEVENSON (1994) betrachtet das Lignin-Protein-Konzept als veraltet und formulierte die Phenol-Protein-Theorie.

Phenol-Protein-Theorie

Diese Theorie wird auch Polyphenol Theorie (STEVENSON, 1994) oder Phenol Autoxidation (ZIECHMANN, 1994) genannt. Sie stellt aromatische und stickstoffhaltige Substanzen als Kernbildner der Huminstoffe dar. Die Hauptkomponenten sind Phenole, Chinone und Aminosäuren. Teilweise überschneidet sich diese Theorie mit der Lignintheorie.

Überschneidungen treten bei den Vorstufen und der Reaktion der Huminstoffformation auf. Phenole und Chinone sind keine Abbauprodukte des Lignins, sondern werden von Mikroorganismen aus Zucker durch Shikimisäure und Acetatmalonat gebildet.

Zucker-Amine-Kondensation-Theorie

Die Zucker-Amin-Kondensation-Theorie begründet sich auf die Annahme, dass als Schlüsselkomponenten Zucker- und Aminmoleküle für die Synthese von Huminstoffen nötig sind. Sie benötigen keine Ligninderivate (NISSENBAUM und KAPLAN, 1972). Der Aufbau von Huminstoffen beginnt, wenn der mikrobielle Abbau soweit fortgeschritten ist, dass reaktionsfähige Spaltprodukte vorliegen. Solche Spaltprodukte sind z.B. Monosaccharide, Peptide, Aminosäuren und phenolische Bausteine.

2.1.2.10 Nachweis von Huminstoffen

Bisher konnten Huminstoffe nur mit Hilfe der Extraktionsverfahren nachgewiesen werden. Für deren Bestimmung muss die gemahlene und luftgetrocknete Probe mit einer alkalischen Lösung extrahiert und anschließend nach ihrem unterschiedlichen Lösungsverhalten im sauren oder alkalischen Milieu fraktioniert werden. Huminsäuren sind mit starker Säure ausfällbar, Fulvosäuren bleiben in Lösung. (GERZABEK et al., 1993). Anschließend werden die Humin- und Fulvosäurefraktionen photometrisch bestimmt.

Um eine vollständige Extraktion der Huminstoffe zu gewährleisten, muss die Probe wiederholt extrahiert werden. Diese Methode ist sehr zeitintensiv (GERZABEK et al., 1993).

Mithilfe der Infrarotspektroskopie benötigt man für den Nachweis von Huminstoffen nur wenige Minuten (Kapitel 3.2.3). Vorraussetzung ist ein bereits bestehendes Vorhersagemodell, ohne das keine quantitativen Aussagen getroffen werden können. Als Beispiel dient das Vorhersagemodell von MEISSL et al. (2007) für Bioabfallkomposte.

2.1.2.11 Wirkung auf Boden und Vegetation

Der Einfluss der Huminstoffe auf Boden und Vegetation kann in eine direkte und eine indirekte Wirkung unterteilt werden.

Die direkte Wirkung bezieht sich auf die Physiologie der Pflanze. Voraussetzung ist die Aufnahme von organischen Makromolekülen, wie Huminsäuren, durch die Pflanze. Eine geringe molekulare Größe (< 3500 Da) ist dafür die Voraussetzung (NARDI et al., 2002). Die biochemischen Eigenschaften der Huminstoffe beeinflussen die Zellwand, die Membran oder das Zytoplasma (CHEN, 2004).

Die Huminstoffe können auch aktiv in den Stoffwechsel der Pflanze eingreifen (VAUGHN und MALCOM, 1985). Der direkte physiologische Effekt hängt von der Quelle, der Konzentration und der molekularen Masse der Huminstoffe ab (NARDI et al., 2002). Effekte auf das Pflanzenwachstum werden durch Messung einfacher Parameter wie Blattchlorophyllgehalt, Trockenmasse von Spross und Wurzel nachgewiesen (ZIECHMANN, 1996).

Die indirekte Wirkung bezieht sich auf die positiven Effekte für die physikalischen als auch auf die chemischen Bodeneigenschaften. Die positiven Bodeneigenschaften wirken sich wiederum auf das Wachstum der Pflanze und deren Gesundheit aus (BIO AUSTRIA, 2010).

Verbesserung der chemischen Bodeneigenschaften:

- **Stabilisierung des pH-Wertes**

Eine Steigerung des Humusgehaltes führt zu einer Stabilisierung des pH-Wertes und somit zur Steigerung der Pufferfähigkeit des Bodens (KAHLE und BELAU, 1998). Ein gleichmäßiger bzw. ausgeglichener pH-Wert im Boden stellt sich ein. Alkalische und saure Milieus können ausgeglichen werden (CHEN, 2004; KIKUCHI, 2004; ZIECHMANN, 1996).

Dieser Aspekt ist im Hinblick auf einen Versauerungseffekt durch Mineraldüngeranwendung bedeutend (STAMATIADIS et al., 1999). Dadurch können große Mengen an Kalkdünger eingespart werden (FUCHS et al., 2004).

- **Verbesserung Kationenaustauschkapazität (KAK)**

Neben der Steigerung der KAK (KAHLE und BELAU, 1998) werden auch die Sorptionseigenschaften erhöht und Komplexe werden gebildet (LEE, 2009; GIUSQUIANI et al., 1995; STEVENSON 1994).

Überschüssige Nährstoffe können gebunden und bei Bedarf freigesetzt werden (FUCHS et al., 2004; SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998). 20 - 70 % der KAK der Böden resultiert aus den Tonmineralen und den Humusverbindungen (STEVENS, 1994). Tab. 6 zeigt die Auswirkungen einer Kompostapplikation auf den organischen Kohlenstoffgehalt und den Zusammenhang mit der KAK.

Kompostapplikation (t ha^{-1} $Jahr^{-1}$)	0	10	30	90
C_{org} (g kg^{-1})	7,7	9,5	10,8	11,9
KAK (cmol kg^{-1})	17,2	18	18,7	20

Tab. 6 Einfluss Anstieg organischer Kohlenstoff auf Kationenaustauschkapazität (GIUSQUIANI et al., 1995)

- **Speicherung von Nährelementen**

Huminstoffe steigern die Mobilität und Verfügbarkeit von pflanzenrelevanten Nährstoffen und Spurenelementen (ZIECHMANN, 1996). Huminstoffe sind reich an essentiellen organischen und mineralischen Substanzen, die für das Pflanzenwachstum von Bedeutung sind. Langsame Mineralisation macht die Nährstoffe N, P und S nachhaltig pflanzenverfügbar. Wasserlösliche anorganische Düngemittel werden in der Wurzelzone gespeichert und bei Bedarf freigegeben.

MACKOWIAK et al. (2001) und DIAZ-BURGOS et al. (1993) zeigt, dass Humate im Boden Chelat-Komplexe bilden, die zu einer besseren Aufnahme von Mikroelementen führen.

- **Wirkung gegen Xenobiotika**

Toxische Substanzen anorganischer und organischer Herkunft werden aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Huminstoffe immobilisiert und entgiftet. Sie binden oder sorbieren die toxischen Stoffe mit Hilfe ihrer funktionellen Gruppen, wodurch die schädliche Wirkung vermindert oder zeitlich verzögert wird.

ZIECHMANN (1996) zeigt eine sorptive Wechselwirkung anhand der Adsorptions-Isothermen von Huminstoffen und toxischen Substanzen (Benzol, Toluol, Heizöl)

- **Wirkung gegen Versalzung von Böden**

Huminstoffe können die negativen Folgen einer Versalzung durch die Festlegung von Ionen abwenden und mindern (ZIECHMANN, 1996). Versuche von ASIK et al. (2009) zeigten, dass sich die Nährstoffaufnahme von Weizen unter salzigen Bedingungen, nach der Zugabe von Huminstoffen, signifikant verbesserte.

Verbesserung der physikalischen Bodeneigenschaften:

- **Erhöhung der Aggregatstabilität**

Die Aggregatstabilität ist eine Funktion der Aggregatgröße, -feuchte, der Art der Bindungskräfte, der Korngrößenverteilung und des Gehalts an organischer Substanz. Neben den Faktoren Textur, Tongehalt, Kationengehalt, Aluminium- und Eisenoxidgehalt ist der Humus ein Faktor, der die Aggregatstabilität erhöht (ABIVEN et al., 2009; FLIESSBACH et al., 2000; GERZABEK et al., 1995). Eine verbesserte Aggregatstabilität durch erhöhten Humus bzw. Huminstoffgehalt kann schon nach kurzer Zeit (14 Tage bis 4 Monate) beobachtet werden (ABIVEN et al., 2009).

In humusreichen Böden bilden sich größere und stabilere Aggregate, auch Makroaggregate genannt, aus. Diese Aggregate erlauben den Austausch von Gasen, stabilisieren die Bodenstruktur und steigern die Durchlässigkeit (STEVENSON, 1994). Dies führt zur Bildung und Erhaltung einer günstigen Bodenstruktur (HAIDER, 1996).

Huminstoffe bilden zusammen mit den umliegenden Materialien, wie Tonen oder Metallionen, stabile Makroaggregate aus. Diese haben einen positiven Einfluss auf den Wasser- und Gashaushalt und die Wurzelbewegung (WEIL und MAGDOFF, 2004). Stabile Aggregate wirken auch einer Verschlämmung und der Erosion entgegen (LE BISSONNAIS, 1996).

Zwischen Humus und den Aggregaten findet eine Interaktion in zwei Richtungen statt. Humus stabilisiert die Bodenaggregate, welche wiederum die organische Bodensubstanz stabilisieren (SIX et al., 2000). Aus diesen Stabilisierungsprozessen resultiert ein geringer Bodenverlust durch Wasser- und Lufterosion (BRESSON et al., 2001).

- **Reduktion der Bodendichte und Verbesserung der Porosität**

Ein Zusammenhang zwischen dem organischen Substanzgehalt und seinem positiven Einfluss auf die Parameter Lagerungsdichte, Porosität und KAK ist in Tab. 7 ersichtlich (LEE, 2009; FRANZLUEBBERS, 2001). Eine geringere Lagerungsdichte und eine Erhöhung der Porosität verbessern die Luft- und Wasserdurchlässigkeit und erleichtern die Bearbeitung der landwirtschaftlichen Fläche (SCHRÖDER und BLUM, 1992).

Düngevariante	organische Substanz ($g\ kg^{-1}$)	Lagerungsdichte ($g\ cm^{-3}$)	Porosität ($\%, v\ v^{-1}$)	Kationenaustausch-kapazität ($cmol^{+}\ kg^{-1}$)
Kein Dünger	22,6	1,3	50,6	9,3
NPK	23,9	1,3	52,1	9,6
NPK+Kompost	30,2	1,2	56,6	12,3
Kompost	27,7	1,2	55,1	11,5

Tab. 7 Wirkung organische Substanz auf Lagerungsdichte, Porosität und KAK (LEE, 2009)

- **Verbesserte Wasserführung und Erhöhung der Wasserhaltekapazität**

Böden mit einem hohen Gehalt an organischer Bodensubstanz können das Wasser besser zurückhalten. Diese Fähigkeit wird als Wasserhaltekapazität beschrieben (HUDSON, 1994). Definiert wird dieser Parameter über die Differenz zwischen dem Wassergehalt bei Feldkapazität und dem Gehalt beim permanenten Welkepunkt (SCHRÖDER und BLUM, 1992).

Huminstoffe können das 20-fache ihres Gewichtes absorbieren und dadurch den Boden in Trockenperioden gegen Austrocknung und Schrumpfung schützen (HAIDER, 1996). Dieser Faktor zeigt sich speziell bei der Verbesserung der Wasserhaltekapazität von sandigen Böden (STEVENSON, 1994).

- **Regulation der Bodentemperatur**

Der dunkel gefärbte Humus verstärkt die Lichtabsorption, was zu einer Erhöhung der Bodentemperatur führt. In der Nacht wird weniger Energie abgestrahlt. Eine ausgeglichenere Tagesstrahlungsbilanzamplitude ist die Folge (FUCHS et al, 2004).

Wirkung auf die Pflanzenphysiologie

Für einen Nachweis der Wirkung von Huminstoffen auf die Pflanze, wurden diese Versuche im Labor mit extrahierten Huminsäuren durchgeführt. Diese ermöglichten eine störungsfreie Beobachtung der Effekte der Huminstoffe und schlossen Fremdeinflüsse aus (ZIECHMANN, 1996).

Die direkten Effekte der Huminstoffe auf die Pflanzenphysiologie können sich nach PREZMECK (1962) durch zwei Wirkungsarten unterscheiden. Die Effekte können zum einen der formativen und zum anderen der metabolischen Wirkung zugeordnet werden.

Formative Wirkung

Die formative Wirkung beeinflusst die Wachstumseigenschaften, im speziellen die der Wurzeln. Folgende positiven Effekte können nachgewiesen werden:

- Verbessertes Wurzelwachstum

Huminstoffe stimulieren das Wurzelwachstum speziell in der Länge (ZIECHMANN, 1996; TATTINI et al., 1990). Sie erhöhen auch die Rate zur Bildung von Wurzelsystemen (TATTINI et al., 1990).

- Ausbildung von Adventivwurzeln

Huminsäuren haben einen Einfluss auf die Anlage und Ausbildung von Seiten- und Adventivwurzeln (ZIECHMANN, 1996).

- Zusätzliche Wurzelhaare

Durch Huminsäuren kann ein Einfluss auf die Ausbildung von Wurzelhaaren beobachtet werden (ZIECHMANN, 1996).

- Beschleunigtes Pflanzenwachstum

Durch eine beschleunigte Zellteilung wird neben der Erhöhung der Rate zur Bildung von Wurzelsystemen auch der Ertrag der Trockenmasse erhöht (VAUGHAN und MALCOLM, 1985)

- Verbesserte Zellwandpermeabilität

Huminsäuren verbessern die Zellwandpermeabilität (ELLENBERG, 1986) in den Pflanzenwurzeln durch niedermolekulare Huminsäuren und die daraus resultierende verbesserte Nährstoffaufnahme (NARDI et al. 2002).

- Erhöhter Chlorophyllgehalt

Der Chlorophyllgehalt wird erhöht und dadurch erfolgt eine verbesserte Photosyntheseleistung (SLADKY, 1959).

Metabolische Wirkung

Metabolische Effekte führen zu einer Veränderung der Stoffwechselprozesse direkt in der Pflanze. Folgende Effekte lassen sich nachweisen:

- Verbesserte Ionenaufnahme

Die Ionenaufnahme wird verbessert und daraus resultiert ein besseres Pflanzenwachstum (VAUGHN und MALCOM, 1985).

- Stimulation der Nitrataufnahme

Huminstoffe haben einen stimulierenden Effekt bezüglich der Nitrataufnahme (NARDI et al., 2002).

- Aufnahme von Mikronährstoffen

Positive Effekte in Bezug auf die Aufnahme von Mikronährstoffen wie Eisen oder Kupfer sind in Folge erhöhter Huminsäuregehalte zu beobachten (PINTON et al. 1999).

- Enzymatische Wirkung

Huminstoffe verfügen über enzymatische Eigenschaften und funktionieren daher als organischer Katalysator (ZIECHMANN, 1996).

- Steigerung der Respiration

Eine Steigerung der Respiration höherer Pflanzen kann infolge erhöhter Huminstoffkonzentration nachgewiesen werden (VAUGHN und MALCOM, 1985; PRZEMECK, 1962).

Weitere positive Wirkungen auf die Pflanze

Die Huminsäuren bewirken eine Erhöhung des Vitamin C Gehaltes in der Pflanze (PANDEM und OCAL, 1999). Weiters wird das Wachstum von nützlichen Bodenmikroorganismen unterstützt (CHEN, 2004). Der Humifizierungsprozess versorgt die Mikroorganismen mit Nährstoffen und erhöht ihre Population und deren Gesundheit (VREEKEN-BUJIS, 1998; FLIESSMANN, 2000). Die mikrobielle

Biomasse steht in direkter Beziehung zum Humusgehalt (HU und CAO, 2007; HOUOT und CHAUSSOD, 1995). Aufgrund der idealen Versorgung der Pflanze mit allen nötigen Nährstoffen vermindert sich die Stressbelastung was eine höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber Schädlingen zur Folge hat.

Tab. 8 zeigt die positive Wirkung der Huminstoffe auf die Pflanzenmasse (VAUGHAN und MALCOLM, 1985). Als Nährmedium dient eine Hoagland-Nährstofflösung, die neben den Makronährstoffen, Stickstoff, Phosphor und Kalium auch eine Vielzahl an Spurenelementen enthält.

Für die Betrachtung der Wirkung der Huminsäuren wurden 50 mg L^{-1} Huminsäuren zugeführt. Eine Huminsäurenzugabe kann die Masse im Wurzelbereich um bis zu 57 % erhöhen. Durch Zugabe weiterer Nährstofflösung kann eine Steigerung von bis zu 120 %, im Vergleich zum reinen Kulturmedium Wasser, erreicht werden. Eine Steigerung der Pflanzenorgane konnte auch von PHANUPHONG (2003) und PANDEM und OCAL (1999) nachgewiesen werden.

Kulturmedium	**Pflanzenorgan**	**Frischgewicht (mg Pflanze^{-1})**	**Stimulation (%)**
Wasser	Wurzel	93	0
	Spross	185	0
Wasser + Huminsäure	Wurzel	146	57,5
	Spross	252	36,2
Hoagland	Wurzel	182	96,3
	Spross	342	84,9
Hoagland + Huminsäure	Wurzel	203	119
	Spross	390	110,8

Tab. 8 Effekt von 50 mg L^{-1} Huminsäure auf das Weizenwachstum (VAUGHAN und MALCOLM, 1985)

2.2 Veränderung des Kohlenstoffhaushaltes in Böden

2.2.1 Verlust an organischer Substanz

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in Böden kann anhand der Bilanz zwischen Kohlenstoffzugabe aus organischem Material und dem Kohlenstoffaustrag durch Mineralisierung, Erosion und Auslaugung bestimmt werden (HUGGINS et al., 1998; PAUSTIAN et al., 1997).

Einflussfaktoren auf die organische Bodensubstanz

Natürliche Faktoren

Zu den natürlichen, unbeeinflussbaren Faktoren zählen das Klima (Temperatur, Wasserangebot), das Bodenausgangsmaterial (sauer oder basisch), die Bodenbedeckung bzw. Vegetationstyp und die Topographie. Sie sind für die unterschiedlichen Humushaushalte der Böden verantwortlich (JONES et al., 2004).

Anthropogene Faktoren

Zu den anthropogenen Faktoren zählt die Umwandlung natürlicher, im Gleichgewicht stehender Ökosysteme, in landwirtschaftliche Nutzflächen. Die veränderte Landnutzung wird von verschiedenen Prozessen begleitet, die zu einer Verringerung der organischen Bodensubstanz führen (ZINN et al., 2005; WOOD et al., 2000; THIESSEN et al., 1982). Faktoren für die Abnahme sind:

- Entnahme der Biomasse und fehlende Rückführung

Die Entnahme der kohlenstoffreichen Biomasse über die Ernte und eine fehlende Rückführung von organischem Material führen zu einem Ungleichgewicht zwischen Ein- und Austrag (HUGGINS et al., 1998; GREGORICH et al., 1998).

- Bewirtschaftungsmethoden

Neben der Entnahme der Biomasse sind auch die Bewirtschaftungsmethoden der intensiven Landwirtschaft mitverantwortlich für die Degradierung der Böden. Dazu zählen das Pflügen (HERMLE et al., 2008; OLSON et al., 2005; JONES et al., 2004) und die Fruchtfolge. Monokulturen und unbedeckte Ackerflächen während den Vegetationsperioden fördern die Erosion durch Wasser und Wind (GREGORICH et al., 1998; MONTREAL, 1993). Ein weiterer negativer Faktor ist die Düngung. Auf intensiv bewirtschafteten Flächen ist die Düngung mit mineralischen NPK-Düngern (Stickstoff-Phosphor-Kalium) die Regel. Im Vergleich zu den organischen Düngern ist der organische Kohlenstoffgehalt signifikant niedriger. Aufgrund der verstärkten Düngewirkung auf die Pflanze und dem daraus resultierenden erhöhten Biomasseaufbau (mehr Kohlenstoffbindung in der Pflanze) kann die mineralische Düngung auch eine Erhöhung des organischen Kohlenstoffgehaltes im Boden zur Folge haben (WEBER et al., 2007)

Humusgehalt natürlicher Böden gegenüber anthropogenen Böden

SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL (1998) zeigen, dass der Humusgehalt, definiert durch organischer Kohlenstoff und Gesamtstickstoff (N_t), in natürlichen Ökosystemen signifikant höher ist als auf landwirtschaftlich genutzten Ackerflächen. Tab. 9 vergleicht die unterschiedliche Nutzung der Flächen und zeigt die Parameter pH, organischer Kohlenstoff (C_{org}), Gesamtstickstoff (N_t) und organische Substanz (OS).

Nutzung	Dauer (Jahre)	Tiefe (cm)	pH (KCl)	C_{org} (%)	N_t (‰)	OS (kg m^{-2})
Eiche/Hainbuche	2700	0 - 15	3,5	2,5	1,8	17
		bis 60	5,3	0,5		
Fichte	80	0 - 20	3,3	3,8	2,8	21
		bis 60	4,8	0,3		
Weide	400	0 - 25	7	4,1	4,1	30
		bis 50	6,6	0,6		
Acker	1000	0 - 28	7,4	1,2	1,3	15
		bis 45	7,3	0,8		

Tab. 9 C_{org}, pH, N_t, organische Substanz Gehalt in Abhängigkeit der Nutzung (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998)

SCHERR (1999) ermittelte, dass 38 % der landwirtschaftlichen Flächen weltweit Merkmale von Degradierung zeigen. Betroffen sind vor allem die Gebiete in den ariden Zonen wie Afrika und Zentralamerika. In diesen Gebieten weisen bis zu 74 % der landwirtschaftlichen Flächen Zeichen von Degradierung auf. Im Vergleich dazu ist in permanenten Weidelandschaften und Wäldern der Anteil der degradierten Flächen wesentlich geringer (OLDEMAN, 1992).

Abb. 12 zeigt die Häufigkeitsverteilung des Humusgehaltes in deutschen Böden, getrennt nach der Nutzung (UBA, 2010). Klar ersichtlich wird dabei, dass nur wenige Ackerböden einen höheren Humusgehalt als 4 % aufweisen. Im Gegensatz dazu weisen die Wald und Grünlandböden häufiger Humusgehalte von über 4 % auf.

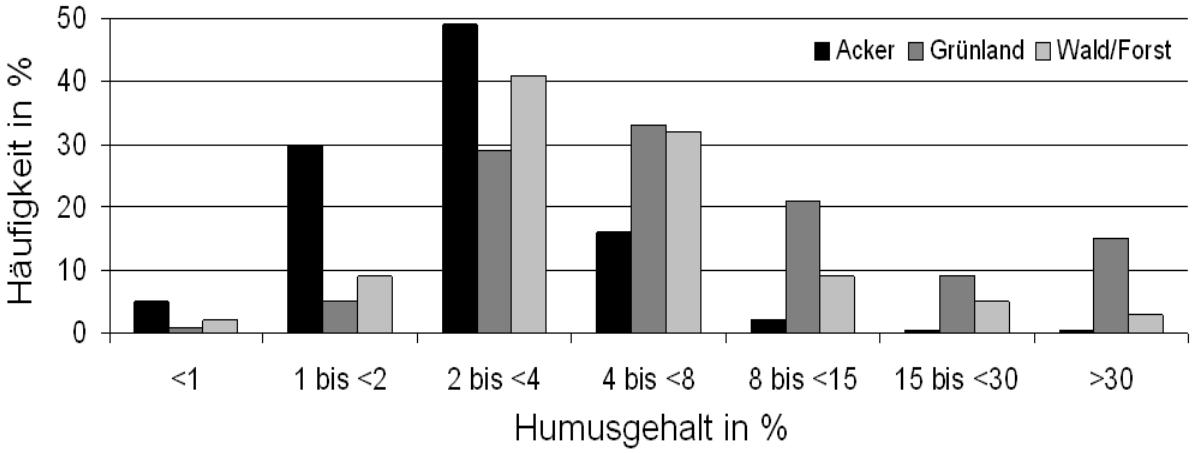


Abb. 12 Humusgehalt Abhängigkeit der Bodennutzung (UBA, 2010)

2.2.1.1 Langzeitversuche zur Bodendegradierung

Zur Beobachtung der Veränderung des Kohlenstoffhaushaltes im Boden wurden weltweit Langzeitversuche angelegt. Die Ältesten wurden Mitte des 19. Jahrhunderts begonnen und werden bis heute weitergeführt (Rothamsted, Morrow Plots). Sie geben Aufschlüsse über die Veränderung der Parameter (C, C_{org}, OBS, Humus) über einen längeren Zeitraum.

Dabei können die Einflüsse der Düngung, der Bearbeitung oder der Vegetation beobachtetet werden. Anhand dieser Faktoren sind Rückschlüsse über die Kohlenstoffdynamik in landwirtschaftlich genutzten Flächen möglich.

Die Abnahme des Organikgehaltes in den Böden soll anhand von drei Dauerfeldversuchen beschrieben werden. Der Versuch aus Europa wurde in Lethbridge 1910 (Abb. 13) begonnen (MONTREAL, 1993). HUGGINS et al. (1998) beschreibt in seinen Arbeiten die Langzeitversuche in Morrow Plots (Beginn 1904) und den Versuch in Sanborn Field (Beginn 1888). Beide Versuche wurden in den USA durchgeführt.

Dauerfeldversuch Lethbridge

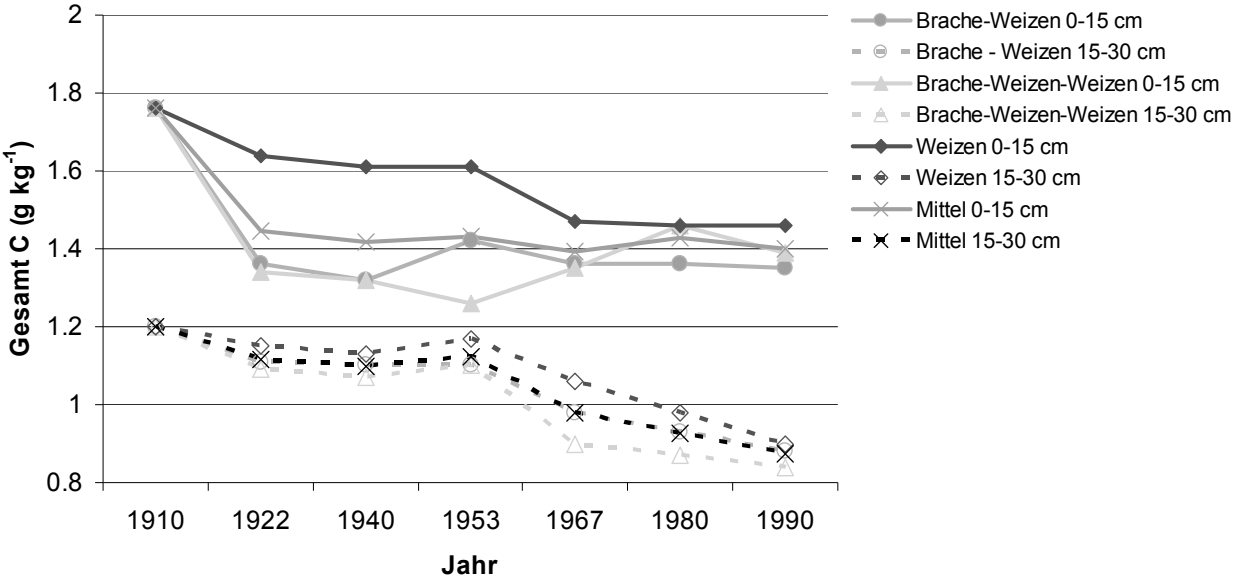


Abb. 13 Mittlere Veränderung des Kohlenstoffgehaltes in Lethbridge (MONREAL, 1993)

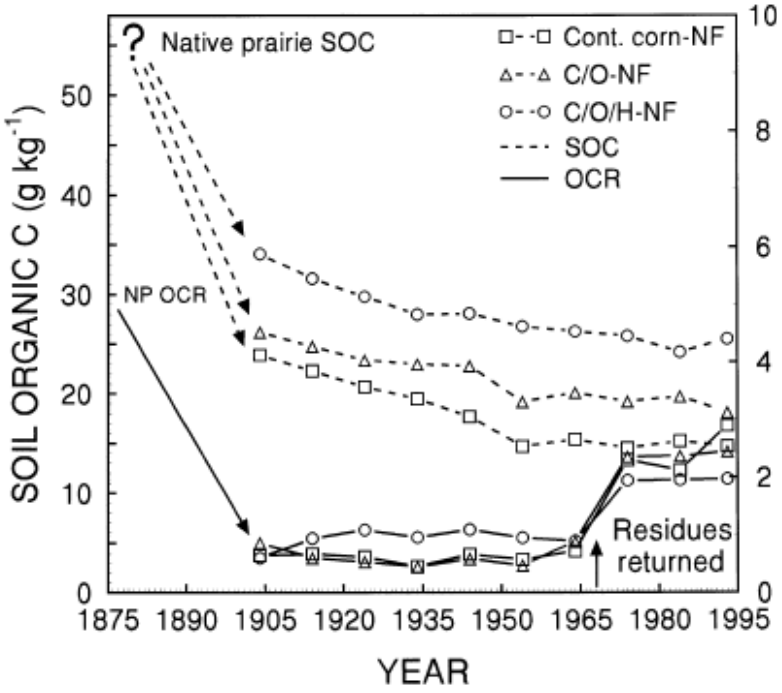
Der Versuch in Lethbridge nach MONTREAL (1993) wurde auf einem sandig-lehmigen, dunkelbraunen Tschernosem durchgeführt. Nach 80 Jahren Bewirtschaftung mit unterschiedlicher Feldbestellung zeigen alle Versuche eine Abnahme des organischen Kohlenstoffes in der Tiefe 0 - 15 cm. Durchschnittlich kann ein Rückgang des organischen Kohlenstoffes von 17 - 23 % beobachtet werden.

Ein rapider Abbau des organischen Kohlenstoffes ist in den ersten 10 Versuchsjahren erkennbar (MONREAL et al., 1998) und lässt sich auch auf weiteren Dauerfeldversuchen nachweisen (HUGGINS, 1998). Rückzuführen ist der schnelle Abbau auf die plötzlich auftretende biochemische Oxidation, einem Vermischen der Tiefenschichten durch das Pflügen, die Erosion und auf die Wechselwirkungen aller Faktoren.

Dauerfeldversuch Morrow Plots, Illinois

Der Dauerfeldversuch in Morrow Plots (Abb. 14) an der Universität Illinois, USA, ist einer der ältesten weltweit. Ausgehend von einem natürlichen organischen Kohlenstoffgehalt im Boden von geschätzten 55 g kg^{-1} wurden seit 1904 bis 1993 Proben zur Ermittlung des organischen Bodenkohlenstoffs gesammelt. Zur Untersuchung der Auswirkungen wurden drei unterschiedliche typische Pflanzenvarianten angebaut und nicht gedüngt.

- Cont. corn – NF (Durchgehend Mais, nicht gedüngt)
- C/O – NF (Fruchtfolge Mais und Hafer, nicht gedüngt)
- C/O/H – NF (Fruchtfolge Mais, Hafer und Heu, nicht gedüngt)



SOC = C_{org} im Boden; OCR = C_{org} Rückführungsmenge

Abb. 14 Feldversuch Morrow Plots (HUGGINS, 1998)

Bis 1955 wurden die Rückstände der Getreideernte, wie das Stroh, die Stängel und das Heu vollständig von den Versuchsflächen entfernt. Dadurch sank die rückgeführte Menge an organischer Substanz von 5 Mg ha^{-1} $Jahr^{-1}$ auf nur 1 Mg ha^{-1} $Jahr^{-1}$. Ab den 60er Jahren wurde wieder mit der Rückführung der organischen Abfälle auf das Feld begonnen und die Rückführungsmenge auf 2 - 3 Mg ha^{-1} $Jahr^{-1}$ gesteigert.

Ergebnis

Die Umwandlung einer natürlichen Prärie in eine landwirtschaftliche Nutzfläche und der Austrag der organischen Abfälle führten in den ersten 20 Jahren zu einem Verlust an organischer Bodensubstanz von 37 bis 55 %. Als Referenz dient der organische Bodensubstanzgehalt von 55 g kg^{-1} aus dem Jahr 1875. 1993 wird ein organsicher Bodensubstanzgehalt bei der Anbauvariante Monokultur Mais von 1,5 % und bei der Fruchtfolge Mais, Hafer, Heu von 2,6 % ermittelt. Der Verlust gegenüber dem Referenzjahr beträgt 73 bzw. 55 %.

Durch die Wiedereinbringung der pflanzlichen Rückstände nach der Ernte in den 60er Jahren konnte dem weiteren Absinken des organischen Bodenkohlenstoffs entgegengewirkt werden. Betrachtet man den Zeitraum seit Beginn der Probennahme bis 1993, so sank der Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden von 2,4 - 3,4 % auf lediglich 1,5 - 2,6 %.

Mit Hilfe der Formel von YOUNG (2001) (OS = C_{org} x 1,72) kann der Gehalt an organischer Substanz im Boden zu 4,1 - 5,8 % errechnet werden. Am Ende der Versuchsreihe sank der Gehalt der organischen Substanz auf lediglich 2,6 - 4,5 %.

Dauerfeldversuch Sanborn Field

Als Leitfrüchte dienten in diesem Versuch der Weizen und das Wiesen-Lieschgras (Timothy), wobei die Anbauvarianten gedüngt und ungedüngt waren. Die gedüngte Variante wurde mit Stallmist im Ausmaß von umgerechnet 6 Mg C ha^{-1} $Jahr^{-1}$ bearbeitet. Die Rückführungsmenge an organischem Kohlenstoff liegt ohne Düngung auch hier bei knapp 1 Mg ha^{-1} $Jahr^{-1}$ (Abb. 15).

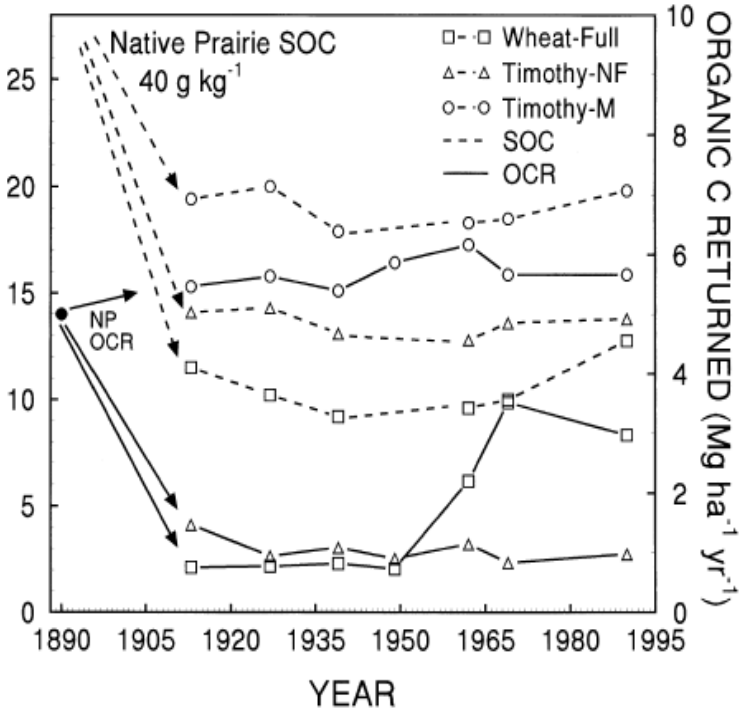


Abb. 15 Feldversuch Sanborn Field

Ergebnis

Der Vergleich mit der Prärie (Ausgangswert 40 g kg^{-1}) zeigt eine Reduktion des organischen Bodenkohlenstoffs von 50 bis 70 %. Mittels der Biomasserückführung in Form von Stallmist kann dem Verlust an organischem Kohlenstoff bis zu einem gewissen Grade entgegengewirkt werden bzw. sogar leicht umgekehrt werden. ZINN et al. (2005) und HUGGINS et al. (1998) erbringen den Nachweis, dass zwischen dem Gehalt an organischer Substanz im Boden und der Rückführungsmenge von organischer Substanz durch Pflanzenreste oder Düngung, eine direkte Beziehung besteht. Dieses Verhältnis ist unabhängig von der Düngeart, der Rotation oder der Erntehäufigkeit.

2.2.1.2 Verlust an Kohlenstoff – Auswirkung auf den Huminstoffgehalt

Eine Verringerung des Kohlenstoffgehalts im Boden steht in engem Verhältnis zur Abnahme von Huminstoffen, was SPACCINI et al. (2005) anhand eines Langzeitversuches in Äthiopien nachweisen konnten. Tab. 10 zeigt die Veränderung der verschiedenen Huminstoff-Fraktionen infolge der Kultivierung (K) einer Waldfläche (W). Parallel zu den Huminstoffgehalten wurde der organische Kohlenstoff (g kg^{-1}) bestimmt.

Ort	Fläche	HS	FS	HU
Awassa	W	15,7 ± 0,5	6,0 ± 0,3	2,9 ± 0,4
	K	11,5 ± 0,7	6,4 ± 0,4	0,7 ± 0,2
Ghinchi	W	13,3 ± 0,3	2,5 ± 0,4	0,6 ± 0,1
	K	9,1 ± 0 ,8	1,1 ± 0,2	0,7 ± 0,1
Jimma	W	12,5 ± 0,1	6,8 ± 0,8	4,2 ± 0,3
	K	3,8 ± 0,8	0,8 ± 0,2	3,2 ± 0,5

W: Wald, K: kultivierte Flächen, HS: Huminsäure, FS: Fulvosäure, HU: Humine

Tab. 10 Huminstoffgehalte in g kg^{-1} nach SPACCINI et al. (2005)

NOVOTNY et al. (1999) beobachteten die Veränderungen von unbewirtschafteten mit unterschiedlich intensiv bewirtschafteten Böden über einen Zeitraum von 19 Jahren. Sie zeigen eine Abnahme der Huminstoffe bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt in Böden. Die Abnahme korreliert mit der zunehmenden Intensität der Bodenbearbeitung. Ein Anstieg an niedermolekularen Huminstoff-Fraktionen und eine Abnahme der höher molekularen Huminstoff-Fraktionen wird durch die Bodenbearbeitung verursacht.

Einen Zusammenhang zwischen der Makro- und Mikroaggregatfraktion und Huminstoffen zeigen BONGIOVANNI et al. (2006). Die Makroaggregatfraktion einer seit 50 Jahren kultivierten Fläche verringerte sich signifikant. Makroaggregate, 2800 - 2000 µm und 2000 - 250 µm wurden um 92 % bzw. 27 % verringert. Tab.11 zeigt die Auswirkung der veränderten Aggregatfraktionen auf den Humin- und Fulvosäuregehalt.

Fraktion	Huminsäurengehalt (%)		Fulvosäurengehalt (%)	
	natürliche Fläche	kultivierte Fläche	natürliche Fläche	kultivierte Fläche
2000 - 250 µm	22,3	8,6	2,6	0,8
250 - 53 µm	19,4	5,6	2,2	0,7
Boden	12,8	7,5	1,4	0,6

Tab. 11 Huminsäuren- und Fulvosäurengehalt in Relation zur Aggregatfraktion (BONGIOVANNI et al., 2006)

2.2.1.3 Aktuelle Situation in Europa

Im Rahmen der Erstellung des „Europäischen Bodenatlas“ im Jahr 2005 wurde europaweit eine Klassifizierung der Böden hinsichtlich des organischen Kohlenstoffgehaltes in der Tiefenstufe 0 - 30 cm durchgeführt (Abb. 16). Als kritischer Wert für die Beurteilung der organischen Bodensubstanz für intensiv bestellte Ackerböden wird ein organischer Kohlenstoffgehalt von 2 % angegeben (ECKELMANN et al., 2006). Tab. 12 zeigt eine Klassifizierung der Böden nach ihrem organischen Kohlenstoffgehalt. Demnach weisen 45 % der europäischen Böden einen geringen (1 - 2 %) bis sehr geringen (< 1 %) organischen Kohlenstoffgehalt auf (EUSOIL, 2005). Bei unveränderter Bewirtschaftung wird eine weitere Degradierung der Böden prognostiziert (RUSCO et al., 2001).

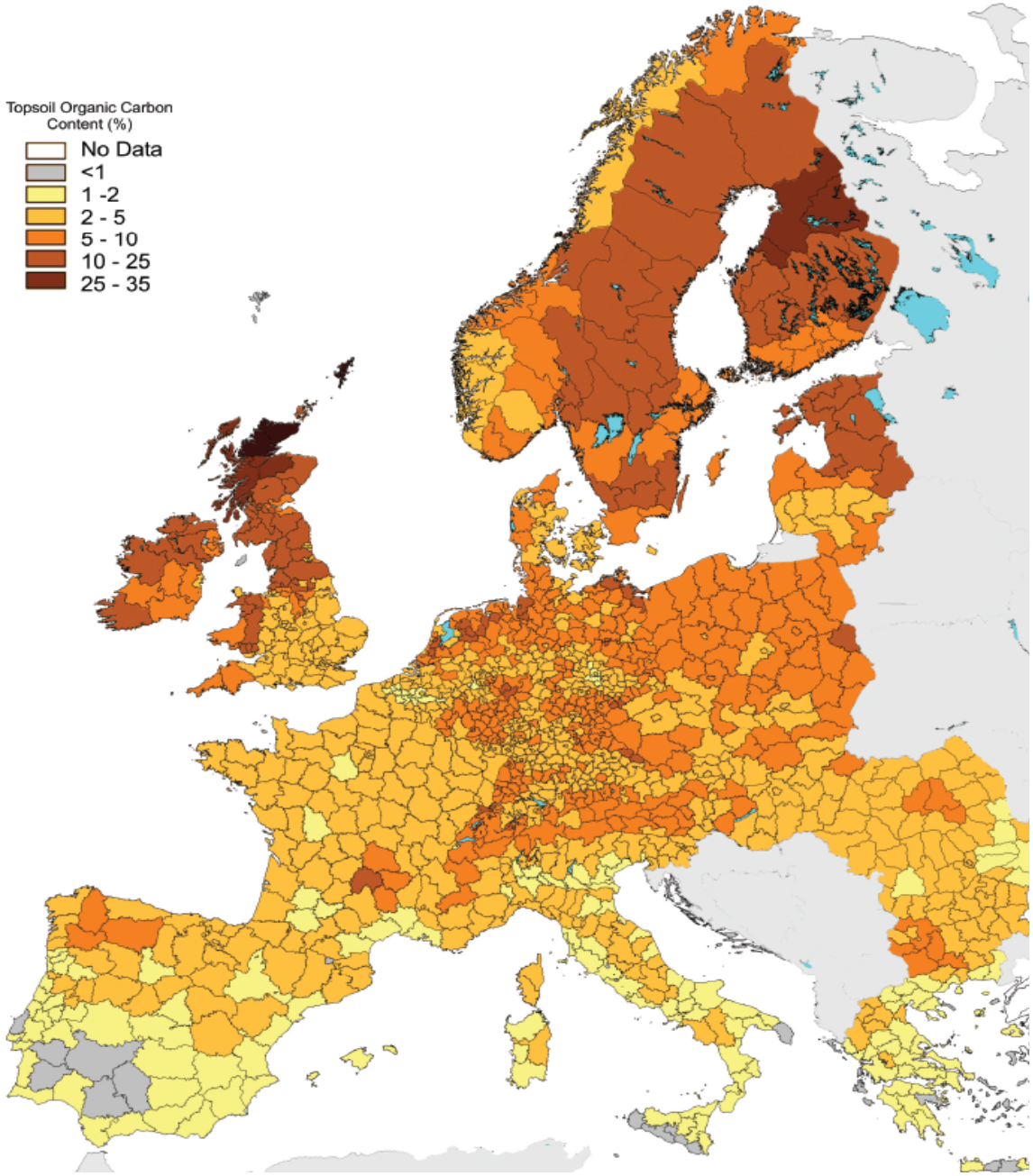


Abb. 16 Organischer Kohlenstoffgehalt in europäischen Oberböden (EUSOILS, 2005)

Hektar (ha)	C_{org}-Klasse C	$_{org}$-Gehalt (%)	Fläche (%)
66.558.328	SG	< 1	13
163.967.166	G	1 - 2	32
232.325.106	M	2 - 6	45
22.173.470	H	> 6	5

SG: Sehr gering, G: Gering, M: Mittel, H: Hoch

Tab. 12 Klassifizierung der Oberböden nach organischem Kohlenstoffgehalt (RUSCO, 2001)

2.2.2 Versuche zur Anhebung der organischen Bodensubstanz

Dieser Abschnitt ist das Ergebnis einer Literaturrecherche über die Aufbringung von organischen Düngern in Form von Komposten und Stallmist, wie sie auch im Rahmen des MUBIL-Projektes erfolgte.

Die Langzeitversuche von HUGGINS et al. (1998) zeigen, dass bereits eine Rückführung der organischen Substanz in Form von Ernterückstände, dem weiteren Verlust an Kohlenstoff entgegengewirkt und eine Stabilisierung erreicht wird. Die zusätzliche Einbringung von organischem Material in Form von organischen Düngern und verbesserte Bewirtschaftungsmaßnahmen können den Kohlenstoffgehalt erhöhen bzw. konstant halten.

2.2.2.1 Aufbringung von Komposten

Durch eine wiederholte Aufbringung von organischem Material in Form von Kompost kann eine humusfördernde Wirkung auf den Boden nachgewiesen werden. Dies resultiert aus der Humifizierung des Ausgangsmaterials und dem C/N Verhältnis, welches jenem der Böden sehr nahe ist (BUCHGRABER, 2000; DIEZ und KRAUSS, 1997). Die vorliegenden Studien werden zur besseren Übersicht nach ihrer Versuchsdauer unterteilt. 1 - 3 jährige Versuche gelten als kurzfristig, 3 - 10 Jahre als mittelfristig und ab 10 Jahren wird ein Versuch als langfristig angesehen.

Kurzfristige Versuche

HARTMANN (2002) verzeichnet in seiner Arbeit durch eine zweimalige Aufbringung von Frischkompost und Fertigkompost von jeweils 10 – 14 t FM ha^{-1} und 6 - 7 t FM ha^{-1} pro Jahr einen Anstieg der organischen Substanz auf einem Podsolboden von 0,2 - 0,9 Gew. %. Im Bodentyp Braunerde und Parabraunerde lag der Anstieg bei nur 0,1 - 0,4 Gew. % bzw. 0,2 - 0,3 Gew. %. Tendenziell kann eine Erhöhung durch den Fertigkompost nachgewiesen werden.

In einem weiterführenden Versuch auf einem Podsol und einer Parabraunerde wurden über 4 Jahre jeweils 13 t ha^{-1} und 26 t ha^{-1} an Kompost aufgebracht. Während bei den geringen Kompostmengen nur eine Erhöhung von 0,83 Gew. % (Podsol) und 0,47 Gew. % gegenüber dem Referenzjahr festgestellt werden konnte, wurde durch die Applikation von 26 t, der Anteil der organischen Substanz um 1,49 Gew. % und 0,69 Gew. % angehoben. Durch die Kompostanwendung kann in allen Fällen eine Steigerung des Humusgehaltes im Gegensatz zu der ungedüngten Variante nachgewiesen werden.

WEBER et al. (2007) untersuchten die Auswirkung von Komposten anhand unterschiedlicher Aufbringungsmengen auf einen Boden in Breslau. Zu Beginn lag der organische Kohlenstoffgehalt bei 5,35 g kg^{-1}. Der Versuch dauerte 3 Jahre. Die Veränderungen in Abhängigkeit der Aufbringungsmenge (angegeben als Feuchtmasse FM) und Düngevariante sind in Tab. 13 dargestellt.

Aufbringungsmenge (t FM ha^{-1} $Jahr^{-1}$)	**Veränderung (C_{org} g kg^{-1})**	**Veränderung (%)**
0	-0,2	-4,9
30	0,8	15,7
60	1,0	19,3
120	1,7	29,0
NPK	0,2	15,1

Tab. 13 Kompost Langzeitversuch nach WEBER et al. (2007)

Eine negative Entwicklung des organischen Kohlenstoffgehaltes konnte auf der ungedüngten Kontrollparzelle nachgewiesen werden. Mittels der mineralischen NPK-Düngung wurde ebenfall eine Erhöhung des organischen Kohlenstoffgehaltes festgestellt werden, die dem Niveau einer Düngung mit 30 t FM ha^{-1} $Jahr^{-1}$ entspricht. Mit zunehmender Aufbringungsmenge (60 bzw. 120 t FM ha^{-1} $Jahr^{-1}$) kann ein signifikanter Anstieg des organischen Bodenkohlenstoffs beobachtet werden.

Mittelfristige Versuche

In einem 4 jährigen Versuch in der Steiermark mit Biokompost als Düngevariante konnte von BUCHGRABER (2000) ein Anstieg des Humusgehaltes in allen Böden nachgewiesen werden. Die Versuche wurden auf sechs voneinander getrennten Feldversuchen durchgeführt. In der Braunerde stieg der Humusgehalt in den oberen 20 cm von 3,1 auf 4,2 %. Im Ranker konnte ein Anstieg in den oberen 10 cm von 6,3 auf 7,2 % beobachtet werden. Die Aufbringungsmengen lagen, abhängig von der Kulturart, zwischen 5 und 14 t TM ha^{-1}.

AICHBERGER et al. (2000) ermittelten einen theoretischen Anstieg des Humusgehaltes in einem 8-jährigen Versuch von 0,5 bis 0,8 %. Vier verschiedene Kompostarten im Ausmaß von 30 - 40 t organischer Substanz wurden aufgebracht. Tatsächlich konnte der Humusgehalt, im Gegensatz zu der Nullvariante, nur um 0,1 bis 0,3 % erhöht werden. Die Erhöhung kann nach den Kompostarten abgestuft werden.

Biotonnekompost > Klärschlammkompost > Stallmistkompost > Grünschnittkompost

Ein Langzeit-Kompostversuch in einem Gebiet mit mediterranem Klima wird von CUEVAS et al. (2000) beschrieben. Biotonnekompost wurde einmalig mit unterschiedlichen Raten aufgebracht (0, 40, 80, 120 t TM ha^{-1}). In den darauf folgenden 5 Jahren wurde der organische Kohlenstoff im Boden untersucht. Eine Erhöhung des organischen Kohlenstoffes konnte nur durch die höchste Aufbringungsmenge von 120 t TM ha^{-1} über die 5 Jahre gehalten werden. Geringere Mengen zeigten nur eine sehr geringe und uneinheitliche Verbesserung.

Langfristige Versuche

Die im Auftrag des Landes Baden-Württemberg durchgeführten Langzeitversuche an sechs unterschiedlichen Standorten wiesen nach 9 bzw. 12-jähriger Kompostaufbringung eine Erhöhung des Humusgehaltes auf. Die Aufbringungsmengen wurden in 0, 5, 10 und 20 t TM ha^{-1} aufgegliedert. HABE (2008) wies nach, dass eine Kompostmenge von 5 t TM ha^{-1} einen Anstieg des Humusgehaltes von ca. 0,3 % bewirkt. Bei Betrachtung der drei 12 Jahre daunernden Versuche, kann eine direkte lineare Beziehung zwischen einer steigenden Kompostgabe und dem Humusgehalt abgeleitet werden.

Im Rahmen des Versuches STIKO (**ST**Ickstoff **KO**mpost) wurde während eines 10-jährigen Projektes in der Oberen Lobau in Wien die Wirkung von Biotonnekompost mit Aufbringungsmengen von 8, 14 und 20 t ha^{-1} $Jahr^{-1}$ untersucht. Die Bearbeitung erfolgte nach den Richtlinien des Biologischen Landbaus (EU-VO 2092/91). Nur die höheren Aufbringungsmengen (14 und 20 t ha^{-1} $Jahr^{-1}$) zeigten einen statistisch signifikanten Anstieg des Humusgehaltes. Bei der ungedüngten Variante betrug der Verlust 0,2 % (ERHART und HARTL, 2009).

In einem weiteren österreichischen Kompost - Langzeitversuch über 10 Jahre konnte eine Steigerung des Humusgehaltes nachgewiesen werden. Die drei Düngevarianten waren NPK, Mischkompost mit zugesetzten Mikroorganismen (CMC Bakterienpräparat, das den Rotteprozess optimiert) und reiner Mischkompost. Die Aufbringungsmengen lagen bei 12 bis 24 t TM ha^{-1} $Jahr^{-1}$. Die organischen Düngevarianten führten zu einer Steigerung des Humusgehaltes um bis zu 1,5 % während bei der mineralischen Düngevariante NPK keine Veränderung zu beobachten war (WALLMÜLLER und TODOROVIC, 2006).

Im Zuge des DOK-Versuches (DOK: biologisch-dynamische (D), organisch-biologische (O) und konventionell (K)) – eines 21 Jahre laufenden Forschungsprojektes für Versuche des ökologischen Landbaus – wurden die Düngevarianten „biologisch-dynamisch“, „organisch-biologisch“ und „konventionell“ auf ihre Wirkung auf die Böden anhand ausgewählter Parameter untersucht. Alle Varianten wiesen eine Abnahme der organischen Substanz auf. Jedoch konnte festgestellt werden, dass durch die organische Düngung der Verlust an organischem Kohlenstoff nachweislich vermindert werden kann. Durch die Aufbringung der „Biologisch-Dynamischen“ Düngevariante kann der Huminstoffanteil, welcher als biologisch stabil gilt, deutlich erhöht werden (FLIESSMANN, 2000).

MOKRY und BERGER (2007) beschrieben die unterschiedlichen Auswirkungen auf den Humusgehalt und auf den Saldo des C-Humus (kg ha^{-1}) durch die Düngevarianten 100 % mineralische Dünger (DV1), 100 % mineralischer Dünger und Ernterückstande (DV2), 50 % mineralischer Dünger und Ernterückstände (DV3) und 100 % Kompostdüngung (DV4) in einem 20 jährigen Versuch. Die Düngungsmengen für Kompost betrugen jährlich 50 t FM ha^{-1} bei Getreide bzw. 100 t FM ha^{-1} bei Hackfrüchten. Während bei den DV 1 - 3 erwartungsgemäß eine rückläufige Entwicklung zu beobachten war (0,4 - 0,7 %), konnte der Humusgehalt durch die Kompostapplikation um 1,5 % angehoben werden. Dies spiegelt sich auch deutlich in der Saldorechnung mit einem jährlichen Plus an Humus-C von 2920 kg ha^{-1} wider.

GOLDBACH et al. (2006) beschrieben einen 20 jährigen Dauerversuch in Meckenheim. Eine jährliche Aufbringungsmenge von ca. 15 t TS ha^{-1} konnte den organischen Kohlenstoffgehalt im Vergleich zur Variante Mineraldünger um 1 % auf 1,6 % erhöhen. Werden die Aufbringungsmengen verdoppelt bzw. vervierfacht, so wird organische Kohlenstoffgehalt Gehalt auf 1,9 bzw. 2,7 % erhöht. Dies entspricht einer Erhöhung im Vergleich zu der mineralischen DV um 1,3 % bzw. 2,1 %.

Im Rahmen eines langjährigen Dauerversuchs in Niederösterreich, in welchem Bioabfallkompost aufgebracht wurde, konnte ein Anstieg von Huminsäuren in den gedüngten Referenzparzellen nachgewiesen werden. Eine andauernde Kompostaufbringung erhöhte den Huminsäurengehalt im Vergleich zur Referenzparzelle (MEISSL et al. 2007).

2.2.2.2 Aufbringung von Stallmist

Stallmist ist seit Beginn des Ackerbaus die Hauptquelle von Nährstoffen für die pflanzliche Produktion (VITOSH et al., 1997). Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Plaggenwirtschaft in Nord-West-Deutschland. Jahrhundertelang wurden Heidekräuter aus der Umgebung abgetragen und in den Ställen als Streu verwendet. Aus der Mischung von Streu und Mist entstand ein nährstoffreicher organischer Dünger, der auf humusarme, sandige Ackerflächen aufgebracht wurde. Die Veränderung der Bodeneigenschaften können heute noch nachgewiesen werden. Neben einem erhöhten organischen Substanzgehalt ist auch der Huminsäurenanteil in den oberen 55 cm um bis zu 1,6 % angestiegen (WIEGAND, 2005).

Der Langzeitversuch in East Lansing (VITOSH et al., 1997) wurde über einen Zeitraum von 20 Jahren beobachtet. Während der ersten 10 Jahre wurden die mit Getreide bewirtschafteten Parzellen mit den fünf Düngevarianten, wie in Tab. 14 ersichtlich, gedüngt. Danach wurde die Düngung eingestellt.

DV	N-P-K (kg ha^{-1})	Stallmist (mg ha^{-1})	C_{org} (g kg^{-1}) Beginn	C_{org} (g kg^{-1}) Ende	C_{org} (g kg^{-1}) nach 10 Jahren
A	179-20-37	0	9,1	7,9	7,5
B	179-94-177	0	9,5	8,2	7,8
C	11-20-37	22	12,4	10,7	9,8
D	11-20-37	45	12,7	14,0	10,8
E	11-20-37	67	14,9	15,0	12,3

Tab. 14 Stallmist Langzeitversuch nach VITOSH et al., (1997)

Mit Stallmist gedüngte Flächen wiesen nach 10 Jahren einen signifikant höheren organischen Kohlenstoffgehalt als mit NPK gedüngte Flächen auf. NPK gedüngte Parzellen wiesen einen durchschnittlichen organischen Kohlenstoffgehalt von 7,9 bis 8,5 g kg^{-1} auf, während eine mit Stallmist gedüngte Fläche einen organischen Kohlenstoffgehalt von 10,7 bis 15,0 g kg^{-1} erreichte. 10 Jahre nach Beendigung des Projektes und ausbleibender organischer Düngung nahm der organische Kohlenstoffgehalt aber wieder ab.

DELSCHEN (1998) beschreibt in seiner Arbeit zwei Langzeitversuche auf einem Lössboden. Die Düngemenge wurde an die übliche lokale landwirtschaftliche Bewirtschaftung angepasst. Als Referenz dient Boden nach der Kultivierung (nach. Kult.). Abb. 17 und Abb. 18 zeigen die Ergebnisse der untersuchten Düngevarianten. Die einzelnen Düngevarianten mit den dazugehörigen Aufbringungsmengen sind in Tab. 15 ersichtlich.

Berrenrath Gustorf					
Abkürzung	**Düngevariante**	**TM (t ha^{-1} Jahr^{-1})**	**Abkürzung**	**Düngevariante**	**TM (t ha^{-1} Jahr^{-1})**
ER n. entf.	Ernterückstände nicht entfernt	unbekannt	SM 100 %	Stallmist 100 %	1,9
ER entf.	Ernterückstände entfernt	unbekannt	SM 133 %	Stallmist 133 %	2,6
SM	Stallmist	3,6	SM 166 %	Stallmist 166 %	3,2
K I	Kompost einfach	3,7	SM Komp.	Stallmistkompost	1,5
K II	Kompost doppelte Menge	7,4	NPK	Stickstoff-Phosphor-Kalium	0

Tab. 15 Düngervarianten und Mengen der Versuche Berrenrath und Gutsdorf (DELSCHEN, 1998)

Abhängig von der Düngevariante kann in den zwei Versuchen eine Steigerung zwischen 0,02 und 0,08 % Humus pro Jahr beobachtet werden. Die Steigerung des Humusgehaltes kann als unabhängig von der Düngevariante angesehen werden.

Der entscheidende Faktor für eine langfristige Anreicherung von Humus ist die Aufbringungsrate. Diese Arbeit bestätigt die Erkenntnisse von HUGGINS et al. (1998), dass die Rückführung der Ernterückstände einen Einfluss auf die organische Bodensubstanz hat.

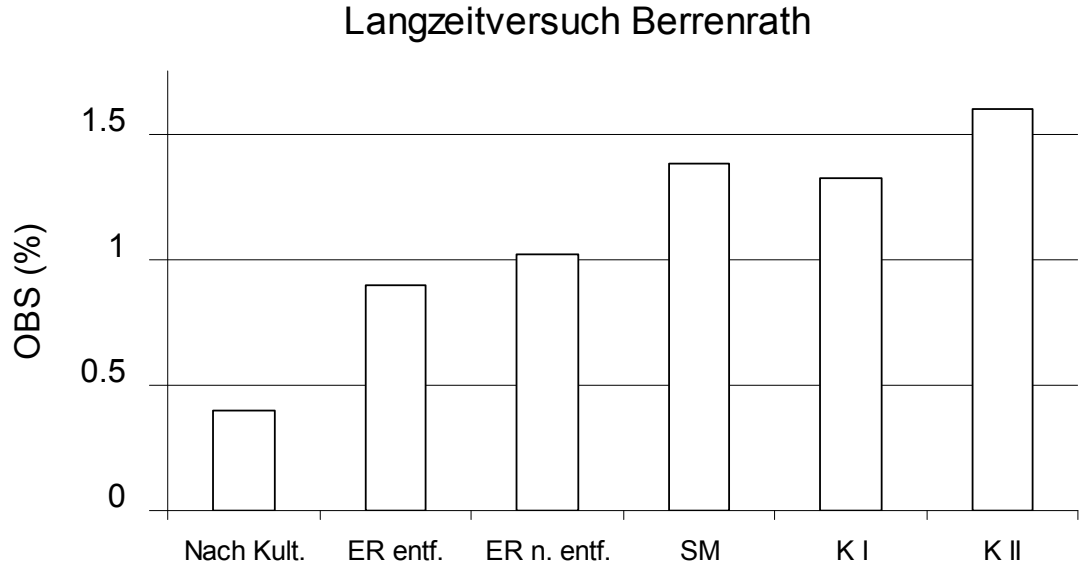


Abb. 17 Langzeitversuche Berrenrath mit unterschiedlichen Düngevarianten

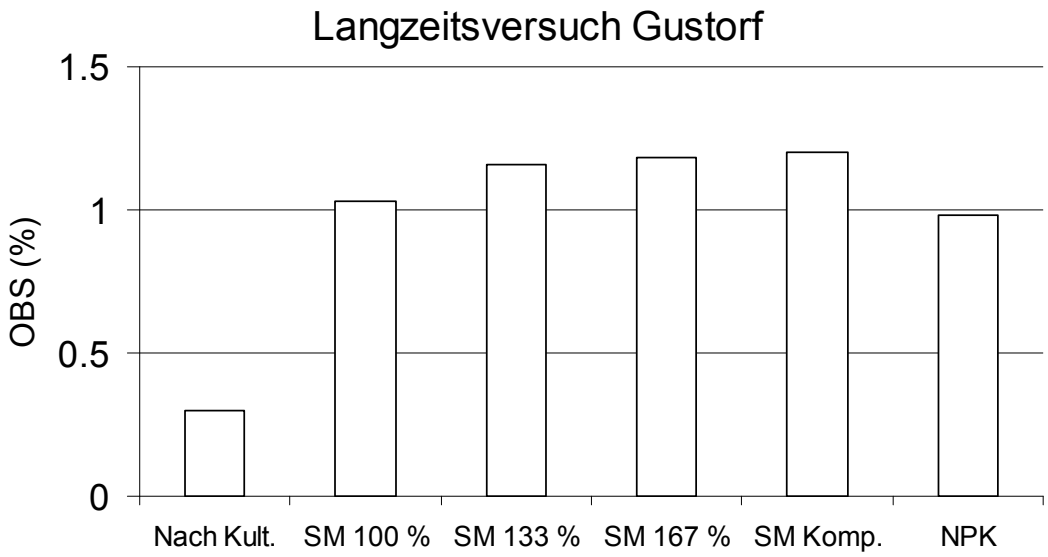


Abb. 18 Langzeitversuche Gustorf mit unterschiedlichen Düngevarianten

FLIESSBACH et al. (2006) untersuchte die Auswirkung des organischen und konventionellen Landbaus auf biologische Bodenqualitätsparameter. Nach 21 Jahren lag der organische Kohlenstoffgehalt aller Düngevarianten unter dem Wert einer unbearbeiteten Wiesen-Referenzparzelle. Am besten schnitt die Bio-dynamische Düngevariante mit der höchsten Aufbringungsmenge ab. Diese Düngevariante veränderte sich gegenüber dem anfänglichen organischen Kohlenstoffgehalt kaum. Die Düngevarianten und Ausbringungsmengen (LU: Livestock Units) und deren Auswirkungen auf den organischen Kohlenstoffgehalt sind aus Tab. 16 ersichtlich. Die Kennzahl Livestock Unit bedeutet übersetzt Großvieheinheit und wird in der Landwirtschaft für die Berechnung von Lagerkapazitäten von Futter, Gülle und Mist benötigt. Eine Großvieheinheit entspricht 500 kg.

Bezeichnung Inhalt		**Aufbringungsmenge (LU ha^{-1})**	**C_{org} (mg kg^{-1})**
Mineralisch		kein Stallmist	13
Ungedüngt		kein Stallmist	11,8
Bio-dynamisch	Stallmist kompostiert und Schlämme	0,6	13,4
		1,2	14,9
Bio-organisch	verrotte Gülle und Schlämme	0,6	12,3
		1,2	13,3
Konventionell	Gülle und Schlämme	0,6	11,9
		1,2	13,3

Tab. 16 Vergleich Kohlenstoffgehalt in organischer und konventioneller Landwirtschaft

Abb. 19 zeigt die Ergebnisse eines 62 Jahre dauernden Feldversuchs aus Berlin Dahlem. Die Entwicklung des organischen Kohlenstoffgehaltes auf einem sandigen Standort in 0 - 17 cm Bodentiefe wurde in Abhängigkeit von der Düngevariante und der Bodenbearbeitung untersucht. Genaue Angaben bezüglich der Düngemenge wurden nicht gemacht (ELLMER und GÄBERT, 2009).

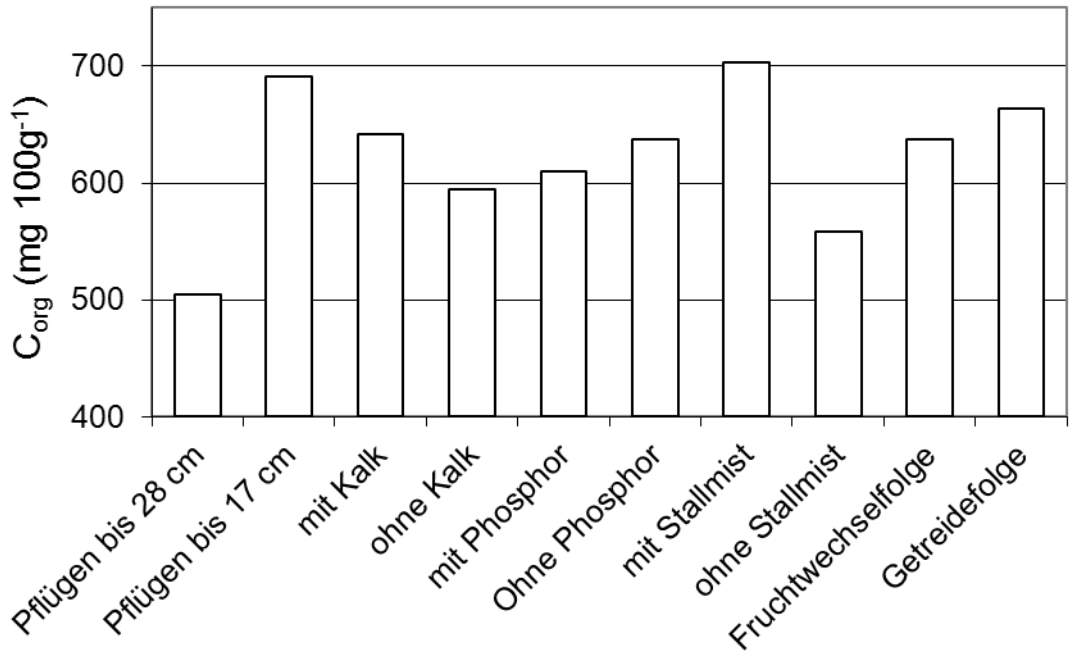


Abb. 19 Veränderung organischer Kohlenstoff durch verschiedene Bearbeitung nach ELLMER und GÄBERT (2009)

Die Kohlenstoffdynamik – in diesem Fall eines sandigen Standortes – wird von den landwirtschaftlichen Faktoren in folgender Reihenfolge beeinflusst:

Organisch-mineralische Düngung > Fruchtfolge > Bodenbearbeitung (Pflügen)

Die ältesten aufgezeichneten Versuche stammen aus dem Broadbalk Experiment. Seit 1843 wurde auf den Feldern in Rothamsted Stallmist (ca. 35 t Jahr^{-1}) und mineralische Dünger aufgebracht. Eine Steigerung des labilen Kohlenstoffs (C_L) um 353 % und des Gesamtkohlenstoffs (C_T) um 161 % konnte nachgewiesen werden. Vergleicht man den Kohlenstoffgehalt der natürlichen Flächen wie Wald und Wiesen (42,6 - 53,6 g C kg^{-1}) und den der gedüngten Varianten (~ 27 g C kg^{-1}) miteinander, so übersteigt der Kohlenstoffgehalt der natürlichen Flächen den der gedüngten Flächen um ein Vielfaches. (BLAIR et al., 2006a)

BLAIR et al. (2006b) beschreiben zwei Langzeitversuche in Bad Lauchstadt (Deutschland) mit der Düngevariante Stallmist. Seit 1902 wird auf den Versuchsflächen jedes zweite Jahr die Stallmistmenge von 0, 20 und 30 t ha^{-1} aufgebracht.

Der im Jahr 1984 begonnene Versuch mit der Bezeichnung „extreme FYM experiment“ soll die Auswirkung extrem hoher Stallmistmengen untersuchen. Die untersuchten Parameter sind der labile Kohlenstoff, der nicht-labile Kohlenstoff (C_{NL}) und der Gesamtkohlenstoff (C_T). Ermittelt wird der labile Kohlenstoff durch die Oxidation mit 333 mM $KMnO_4$ nach BLAIR (1995). Der nicht labile Kohlenstoff wird aus der Differenz von Gesamtkohlenstoff und labilem Kohlenstoff errechnet. Als Referenzwert für beide Versuche werden die Kohlenstoffgehalte der angrenzenden Weide herangezogen. Folgende Werte konnten auf den Referenzparzellen gemessen werden: C_T = 33,9; C_L = 6,45; C_{NL} = 27,5. Die Ergebnisse werden in Tab. 17 gegenübergestellt.

Beginn: 1902				**Beginn: 1984**			
Aufbringungsmenge (t ha^{-1} Jahr$^{-2)}$	C_T	C_L	C_{NL}	Aufbringungsmenge (t ha^{-1} Jahr$^{-1)}$	C_T	C_L	C_{NL}
0	16,2	2,99	13,3	0	19,3	3,04	16,3
20	20,8	4,47	16,3	50	24,0	4,71	19,3
30	22,0	5,06	16,9	100	28,7	6,33	22,4
				200	37,7	8,29	29,4

Tab. 17 Veränderung Kohlenstoffgehalt im Jahr 1998 nach BLAIR et al. 2006b

Mit der höchsten Aufbringungsmenge von 30 t ha^{-1} Jahr^{-2} kann nach 96 Jahren eine Steigerung des C_T-Gehaltes von 47 % gegenüber der Kontrollvariante erzielt werden. Mit dieser Aufbringungsmenge kann der Gehalt der natürlichen Referenzparzelle aber nicht erreicht werden. Mit großen Mengen an Stallmist, in diesem Fall 200 t ha^{-1} Jahr^{-1}, kann der C_T-Gehalt nach 14 Jahren auf das Niveau der Referenzparzelle gehoben werden. Es besteht eine direkte Korrelation zwischen der aufgebrachten Menge und dem Kohlenstoffgehalt.

BUYANOVSKI und WAGNER (1998) weisen in ihrer Arbeit nach, dass sich die Applikation von organischen Düngern nicht auf die oberen Bodenschichten beschränkt. Diese kann auch DOU (2007) in seiner Arbeit nachweisen. Dazu werden zwei Bodenprofile bis in eine Tiefe von 100 cm verglichen. Variante 1 wurde jährlich mit 13,4 t ha^{-1} Stallmist gedüngt und mit einer 3-jährigen Fruchtfolge bewirtschaftet. Im Gegensatz dazu wurde Variante 2 nicht bearbeitet und nicht gedüngt. Abb. 20 zeigt die Veränderung bis in eine Tiefe von 100 cm. Der organische Kohlenstoffgehalt im gedüngten Bodenprofil war im Vergleich zum Jahr 1915 in allen Tiefenschichten höher. Dieser Effekt konnte in der ungedüngten Parzelle nicht beobachtet werden. Im Vergleich zum Jahr 1915 nahm der organische Kohlenstoffgehalt in allen Tiefenschichten ab.

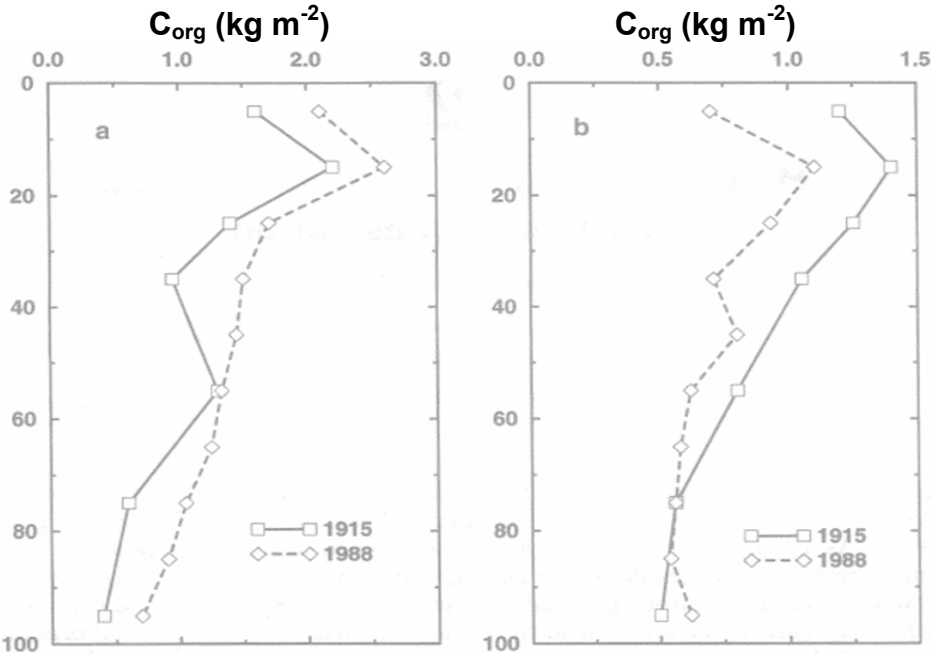


Abb. 20 Organischer Kohlenstoffgehalt nach Stallmistdüngung (BUYANOVSKI und WAGNER, 1998)

2.2.2.3 Ergebnis der Literaturstudie

WALTER et al. (2006) zeigt, dass eine kurze Zeitspanne (siehe MUBIL II Projekt) von 5 Jahren zu einem signifikanten Anstieg des organischen Kohlenstoffgehaltes führt. Das gilt für Stallmiste und Komposte. Bereits eine einmalige Kompostaufbringung mit einer hohen Dosis kann den Aufbau von stabilen Kohlenstoffverbindungen fördern (ADANI et al., 2009).

Eine Zunahme des Gehaltes an organischem Kohlenstoff kann zu Beginn eines Versuches in einem kurzen Zeitraum erfolgen. Sie nimmt aber mit Fortlauf der Düngemittelaufbringung ab. Dabei ist nicht die Art der Düngung auschlaggebend, sondern die Aufbringungsrate (DELSCHEN, 1998).

Eine enge Korrelation zwischen der zugeführten Menge an organischer Substanz und der Erhöhung des Kohlenstoffgehalts ist nachweisbar (HABER et al., 2008). Keine Bewirtschaftung der Felder führt zu einer Steigerung der organischen Bodensubstanz (BLAIR et al., 2006; POWLSON et al., 1998,). Trotz des zusätzlichen Eintrages von Kohlenstoff durch die Düngung, weisen natürliche Ökosysteme einen signifikant höheren Kohlenstoffgehalt auf (BLAIR et al., 2006a).

Eine Erhöhung der organischen Bodensubstanz verbessert die physikalischen und chemischen Bodenparameter. Die Veränderung dieser Parameter in Bezug auf die Aufbringung von organischen Düngern wird in den eigenen Untersuchungen im Kapitel „Ergebnisse“ dargestellt.

2.2.2.4 Unterschiede zwischen Kompost- und Stallmistdüngung

Komposte verbessern die Bodeneigenschaften stärker als Stallmiste (ALLIEVI et al., 1993).

GOLDBACH et al. (2006) zeigten, dass die Humuswirkung von Kompost sogar bei der niedrigsten Aufwandsmenge von 15 t TS ha^{-1} (gemäß heutiger Bioabfallverordnung) gegenüber der Aufbringung von 40 t Stallmist überlegen ist.

Der Humifizierungsprozess während der Kompostrotte führt zu einem Produkt, das dem Bodenhumus sehr ähnlich ist. Dieser Humus fördert die Bodenfruchtbarkeit (MC CONNELL et al., 1993).

Komposte enthalten bereits einen hohen Anteil an stabilen organischen Verbindungen in Form von Huminstoffen (MEISSL et al., 2007). Diese vermischen sich nach der Aufbringung mit dem Boden und steigern den Gehalt an stabilen Kohlenstoffverbindungen. Stallmist wird erst im Boden durch die Mikroorganismen in stabilere Verbindungen umgewandelt.

WEBER et al. (2007) weisen einen zusätzlichen positiven Effekt auf die Huminstoffe durch Kompostaufbringung nach. Erkennbar wird dies in seiner Arbeit an dem signifikanten Anstieg des Verhältnisses $C_{Huminstoffe}$ / $C_{Fulvosäuren}$ mit erhöhter Aufbringungsrate und Zeit.

Im Rahmen des DOK-Versuches des Forschungsinstitutes für ökologischen Landbau konnte ein höherer Gehalt an organische Substanz durch die Umstellung auf ein biologisch-dynamisches Verfahren (Gülle, Mistkompost) nachgewiesen werden. Dieser Anstieg beruht auf einem höheren Anteil an Huminfraktionen, die die stabilen organischen Verbindungen darstellen. Die Huminsäuren und Fulvosäuren zeigten keine signifikanten Änderungen (FLIESSBACH et al., 2000).

2.2.2.5 Weitere positive Faktoren für eine Kohlenstoffanreicherung

Zurückbleibende Ernte- und Wurzelrückstände führen zu einem Anstieg des organischen Kohlenstoffgehaltes in den Böden (CHEN et al., 2009; DELSCHEN, 1998).Veränderte Bewirtschaftungsweisen (KÖGEL-KNABNER, 2009) wie eine ausbleibende Pflügung (ELLMER und GÄBERT, 2009; WRIGHT et al., 2007) und eine bessere Fruchtfolge (ELLMER und GÄBERT, 2009) erhöhen den organischen Kohlenstoffgehalt ebenfalls. ZHANG et al., (2004) zeigt, dass in Abhängigkeit der Vegetationstypen und daher unterschiedlicher Bodenbedeckung die Erosion und damit ein Kohlenstoffverlust verringert werden kann.

3 Material und Methodik

3.1 Projekt MUBIL

Das Projekt MUBIL (**M**onitoring der **U**mstellung auf den **BI**ologischen **L**andbau) mit einer Laufzeit von fünf Jahren ist eine vom Bundesministerium für Land-, Forst-, Umwelt- und Wasserwirtschaft (BMLFUW) finanzierte Langzeituntersuchung zur Erforschung der Veränderungen von Boden und Vegetation in Folge einer Umstellung auf den biologischen Landbau. Projektbeginn war Jänner 2003. Die Projektleitung und Koordination oblag dem Institut für Ökologischen Landbau am Department für Nachhaltige Agrarsysteme an der Universität für Bodenkultur.

Die Versuchsanlage befindet sich auf dem Biobetrieb Rutzendorf der Landwirtschaftlichen Bundesversuchswirtschaften GmbH im Marchfeld in Niederösterreich. Ein Plan der Anlage befindet sich im Annex 1.

Mittels Kleinparzellenversuchen werden das Ausmaß und die Geschwindigkeit der Veränderung der physikalischen, chemischen und biologischen Bodeneigenschaften untersucht.

Ein Hauptaugenmerk liegt auch auf der pflanzenbaulichen Entwicklung in Bezug auf Ertrag, Qualität der Ernteprodukte und Beikräuter, die im Zuge der Bewirtschaftungsumstellung erhoben werden. Große Bedeutung wird den klimaspezifischen Wirkungen, sowie ÖPUL (Österreichisches Programm zur Förderung einer umweltgerechten, extensiven und den natürlichen Lebensraum schützenden Landwirtschaft) relevanter Aktivitäten beigemessen. Zur Erfassung dieser zahlreichen Informationen arbeiten zwölf Forschungsinstitute interdisziplinär im Rahmen von 14 Teilprojekten.

Der Teilbereich der nicht im Rahmen des MUBIL-Projektes erfasst wurde sondern in dieser Arbeit behandelt wird, befasst sich mit den Auswirkungen auf den Kohlenstoffgehalt – speziell auf Huminstoffe – im Boden. Eine Erhöhung soll durch eine zusätzliche Aufbringung von organischen Düngemitteln wie Stallmist, Kompost und Biogasgülle erzielt werden.

Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Langzeitversuchen gibt es für den ökologischen Landbau eine Vielzahl von Vorschriften bezüglich der Düngeart und Düngemenge, die strikt eingehalten werden müssen.

Die nachfolgenden Auszüge stammen aus der EU-VERORDNUNG 2092/91 über den „Ökologischen Landbau und die entsprechende Kennzeichnung der landwirtschaftlichen Erzeugnisse und Lebensmittel“. Diese Verordnung regelt die Düngemittel und Bodenverbesserer hinsichtlich der Herkunft, der Ausbringungsmenge und des Schadstoffgehaltes.

3.1.1 Rechtliche Rahmenbedingungen des ökologischen Landbaus

Erzeugungsvorschriften, Artikel 6

(1) § 37 Ökologischer Landbau schließt ein, dass bei der Erzeugung der Produkte des Artikels 1 Absatz 1 Buchstabe a) ausgenommen Saatgut und vegetatives Vermehrungsmaterial,

a) wenigstens die Vorschriften des Anhangs I und gegebenenfalls die betreffenden Durchführungsbestimmungen eingehalten werden müssen;

b) als Pflanzenschutzmittel, **Düngemittel, Bodenverbesserer** nur Erzeugnisse verwendet werden dürfen, die sich aus Stoffen zusammensetzen, welche in Anhang I erwähnt oder in Anhang II verzeichnet sind.

Anhang I: Grundregeln des ökologischen Landbaus für Agrarbetriebe

A. Pflanzen und Pflanzenerzeugnisse

2.1. Fruchtbarkeit und biologische Aktivität des Bodens sind zu erhalten bzw. in geeigneten Fällen zu steigern durch:

a) Anbau von Leguminosen, Gründüngungspflanzen bzw. Tiefwurzlern in einer geeigneten weitgestellten Fruchtfolge;

b) Einarbeitung von Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft aus der ökologischen tierischen Erzeugung in Übereinstimmung mit Teil B Ziffer 7.1 dieses Anhangs und innerhalb der dort festgelegten Beschränkungen;

c) Einarbeitung von anderem organischen Material, gegebenenfalls nach Kompostierung, das in Betrieben gewonnen wurde, die nach den Vorschriften dieser Verordnung wirtschaften.

Anhang II: A. Düngemittel und Bodenverbesserer

Stallmist

Gemisch aus tierischen Exkrementen und pflanzlichem Material (Einstreu).

Bedarf von der Kontrollstelle oder -behörde anerkannt. Tierarten müssen angegeben werden. Ausschließlich aus Extensivhaltungen gemäß Artikel 6 Absatz 5 der Verordnung (EWG) Nr. 2328/91 des Rates, zuletzt geändert durch die Verordnung (EG) Nr. 3669/93.

Kompostierte oder fermentierte Haushaltsabfälle

Erzeugnis aus getrennt gesammelten Haushaltsabfällen, gewonnen durch Kompostierung oder anaerobe Gärung im Hinblick auf die Erzeugung von Biogas. Nur pflanzliche und tierische Haushaltsabfälle. Gewonnen in einem geschlossenen und kontrollierten, von dem Mitgliedstaat zugelassenen Sammelsystem.

Höchstgehalt an Schwermetallen in der Trockenmasse (mg kg^{-1}):

Cadmium	0,7	Zink	200,0
Kupfer	70,0	Quecksilber	0,4
Nickel	25,0	Chrom (insgesamt)	70,0
Blei	45,0		

Tab. 18 Schwermetallgehalt der Trockenmasse in mg kg^{-1}

3.1.2 Allgemeine Daten

3.1.2.1 Klimatische Bedingungen

Die Versuchswirtschaft Rutzendorf (Längengrad: 48,2°, Breitengrad: 16,6°) liegt im Marchfeld (153 m ü. A.) in Niederösterreich. Diese Gegend wird dem pannonischen Klimagebiet zugeordnet. Der Klimaraum Marchfeld ist durch heiße, trockene Sommer und kalte, schneearme Winter geprägt. Die Felder liegen in windoffener Lage. Die mittlere Jahrestemperatur beträgt 9,8 °C, die mittlere Niederschlagssumme 520 mm. Besonders im Sommer zeichnet sich das Klima durch eine geringe Luftfeuchtigkeit und wenig Taubildung aus. Die Klimadaten stammen von der Homepage der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG, 2010).

3.1.2.2 Bodeneigenschaften

Der Bodentyp ist der Bodentypgruppe Schwarzerde (S), genauer dem Bodentyp Tschernosem (TS) zuzuordnen. Diese kalkhaltige Schwarzerde bildete sich aus den Feinsedimenten der Donau (Praterterrasse). Der Humusgehalt dieses Tschernosems wird als mittelhumos bzw. mittelhumos bis stark humos klassifiziert (eBOD, 2010). Das entspricht einem Humusgehalt im A-Horizont von 2,5 - 4,8 %.

Die Bodenart ist lehmiger Schluff bis Lehm. Er ist charakterisiert durch eine gute Wasserversorgung mit mäßiger Speicherkraft und ist sehr tiefgründig. Die Bodenreaktion liegt im alkalischen Bereich (pH 7.5 - 7.6). Die Versorgung mit Phosphor, Kalium und Magnesium ist ausreichend bis gut (eBOD, 2010).

3.1.3 Versuchsdurchführung

3.1.3.1 Kleinparzellenversuch

Die Auswirkungen der verschiedenen Düngevarianten auf die viehlose und viehhaltende biologische Bewirtschaftung werden in einem Kleinparzellenversuch (KPV) überprüft. Dieser Kleinparzellenversuch umfasst 19 Parzellen, auf denen die vier Düngungsvarianten aufgebracht wurden. Für die Auswertung werden die Parzellen 1 - 12 herangezogen, auf welche die Düngevarianten Lurzernenmulch (DV1), Biotonnekompost (DV2) und Stallmist (DV3) auf jeweils vier Kleinparzellen aufgebracht wurden (Abb. 21).

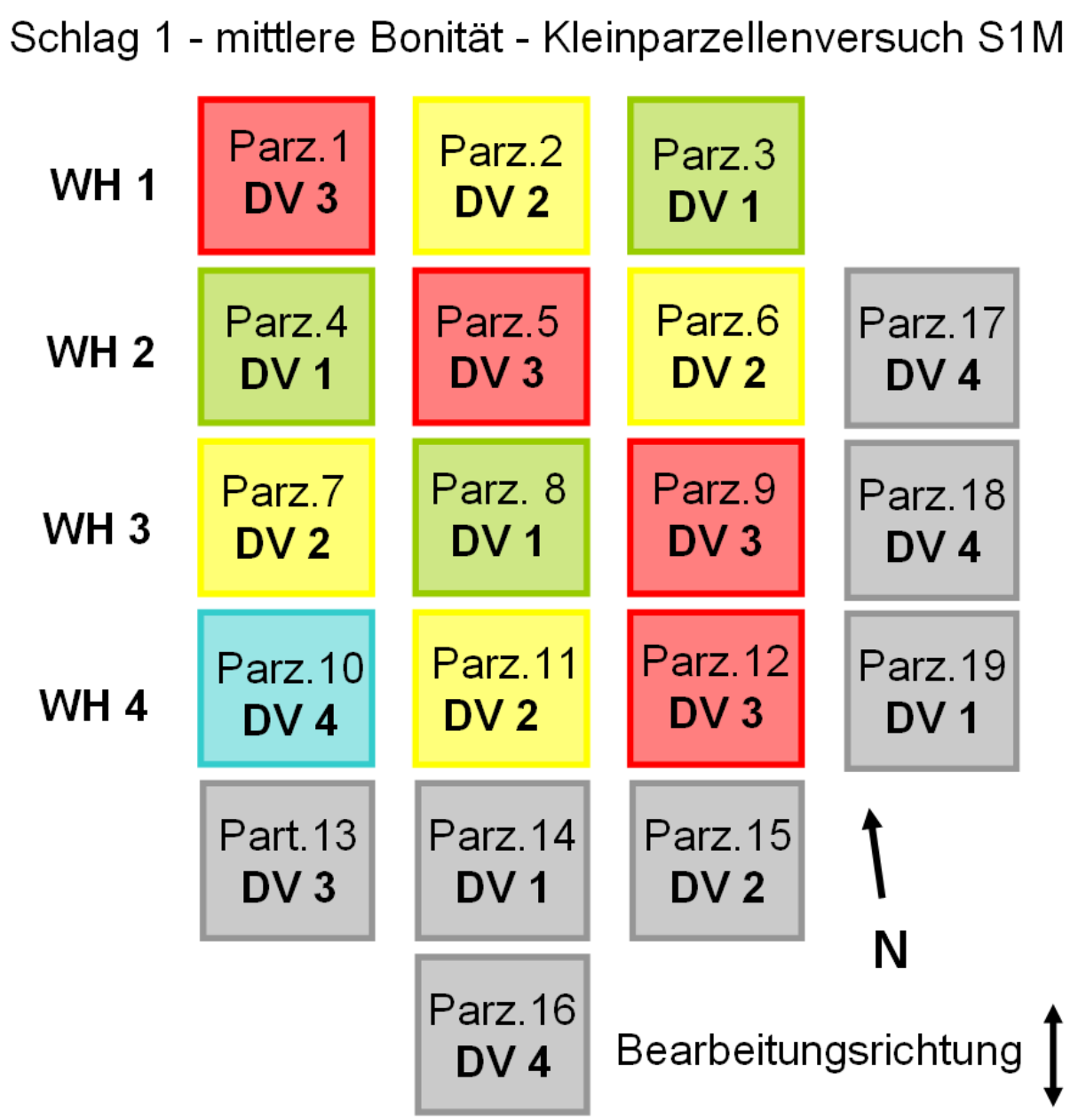


Abb. 21 Schema der Kleinparzellenversuchsanlage Rutzendorf

Anmerkung zu Parzelle 10:

Parzelle 10 wurde bis zum Jahr 2008 mit der Düngevariante Luzernenmulch bestellt. Im Jahr 2008 wurde auf dieser Parzelle auf die Düngevariante Biogasgülle umgestellt.

Anmerkung zu Parzellen 13 - 19:

Nach der Festlegung der Parzellen wurde nahe der Parzellen 1, 2 und 3 eine Gasleitung entdeckt. Vorausschauend wurden neue Parzellen (13, 14 und 15) angelegt, um bei möglichen Bauarbeiten einen Verlust der Parzellen ausgleichen zu können. Für diese Arbeit sind die Parzellen 1 - 12 und teilweise die Parzellen 13 - 15 relevant. Aufgrund der nachträglichen Anlegung der Parzellen 16 - 19, liegen für diese Parzellen nur Bodenproben aus dem Jahr 2008 vor. Ein Gesamtplan der Anlage findet sich im Annex 1.

3.1.3.2 Faktoren des Kleinparzellenversuchs

Die Faktoren dieser Versuchsanlage sind die Düngevariante, die Zeit und die Tiefe. Im Kapitel 4 wird mit statistischen Verfahren bestimmt, welche Faktoren einen signifikanten Einfluss auf die organische Bodensubstanz bzw. die Huminstoffe haben.

Faktor 1 – Düngevarianten

Um den Effekt der Düngung auf Boden und Vegetation bewerten zu können, wurden vier organische Dünger aufgebracht. Seit Projektbeginn wurden die drei Varianten Gründüngung (DV1), Kompost (DV2) und Stallmist (DV3) aufgebracht. Die Ausbringung der Variante Biogasgülle erfolgte erstmalig im Jahr 2008 und ist für die Auswertung in dieser Arbeit nicht relevant.

DV 1: Gründüngung (GD): nur Gründüngung mittels Luzernenmulch

Auf eine externe Nährstoffzufuhr wird verzichtet. Die Flächen werden nur mit der organischen Substanz aus der Gründüngung (= Luzernenmulch) versorgt. Die Parzellen der Gründüngung dienen als Referenzparzellen.

DV 2: Gründüngung + Biotonnekompost: Gründüngung und zusätzliche Zufuhr von Biotonnekompost

Zusätzlich zur Gründüngung mittels Luzernenmulch werden organische Substanzen und Nährstoffe in Form von Biotonnekompost aufgebracht. Der Kompost stammt aus dem kommunalen Entsorgungsbereich.

Grundlage für die Berechnung der Aufwandsmenge sind die negativen Bilanzsalden an Phosphor und Kalium der Leitfruchtfolge. Der Nährstoffmangel soll mit drei Kompostgaben je Schlag, innerhalb einer Fruchtfolgerotation ausgeglichen werden.

DV 3: Stallmist: Schnitt und Abfuhr der Luzerne und Strohabfuhr, dafür Zufuhr von Rindermist

Anhand der Variante mit Stallmist wird versucht, geschlossene Betriebskreisläufe zu simulieren. Organischer Dünger aus Tierbeständen wird auf die Parzelle aufgebracht. Die Luzerne und das für die Einstreu benötigte Stroh werden von den Parzellen abgeführt.

Aufbringungsmenge und Zeit

Die Düngung der Fruchtfolge mit Kompost erfolgte im September 2003, November 2007 und März 2008. Die Düngung mittels Stallmist erfolgte jeweils einmal im September 2003 und im November 2007. Die Düngung mit der Düngevariante 4 (Biogasgülle) erfolgte erstmalig im April 2008 und wurde im selben Jahr im Mai wiederholt.

Für die Düngung gelten die Grenzwerte für Stickstoff aus dem Wasserrechtsgesetz (WRG, 1959) und die der EU-Verordnung für den Ökolandbau. Laut Wasserrechtsgesetz liegt der Grenzwert für landwirtschaftliche Nutzflächen ohne Gründecke bei 175 kg Reinstickstoff je Hektar und Jahr. Auf landwirtschaftlichen Nutzflächen mit Gründeckung einschließlich Dauergrünland oder mit stickstoffzehrenden Fruchtfolgen 210 kg je Hektar und Jahr.

Die Aufbringungsmengen und deren Nährstoffgehalt sind aus Tab. 19 zu entnehmen. Sie verteilen sich über die Jahre 2004 - 2008.

DV	Menge (Mg TM ha^{-1})	N (kg ha^{-1})	P (kg ha^{-1})	K (kg ha^{-1})	C (kg ha^{-1})	OS (kg ha^{-1})	C/N (kg ha^{-1})
DV1	8	288	23	195	3476	-----	12,1
DV2	181	165	33	120	2766	4646	17,0
DV3	182	156	37	323	2639	4903	15,4

Tab. 19 Mittlere Aufwandsmenge und Nährstoffgehalt der organischen Dünger

Faktor 2 – Jahr

Ein weiterer Faktor ist die Zeit. Die Fragestellung lautet, ob nach einer gewissen Zeitspanne eine Veränderung der relevanten Parameter nachgewiesen werden kann. Die Bodenproben wurden im April 2003, April 2005 und März bzw. Mai 2008 gezogen. Die Proben stammen aus dem Kleinparzellenversuch, sowie aus den Referenzparzellen. Tab. 20 zeigt die Herkunft der Bodenproben.

Erhebungsfläche	Bezeichnung	Bonität	Düngung	Proben
Kleinparzellen	S1M	mittel	DV 1 - DV 4	80
Referenzparzelle	S1G	gering	DV 1	12
Referenzparzelle	SK	mittel	Mineraldünger	12

Tab. 20 Erhebungsflächen der Proben

Faktor 3 – Tiefe

Für die Jahre 2003 und 2005 stehen Bodenproben der Tiefe 0 - 30 cm zur Verfügung. Im Jahr 2008 erfolgte die Probennahme aus den Tiefen 0 - 30 cm, 30 - 60 cm und 60 - 90 cm. Über den gesamten Zeitraum sind daher nur die oberen 30 cm vergleichbar. Eine Liste mit den vom Institut für ökologischen Landbau enthaltenen Proben findet sich im Annex 2.

Fruchtfolge im Rahmen des MUBIL Projekts

Tab. 21 zeigt die Fruchtfolge der Erhebungsflächen. Unterstrichene Kulturen wurden vor der Aussaat mit Biotonnekompost bzw. Stallmist gedüngt. Ein Stern * markiert eine Zwischenfrucht nach einer Leitfrucht. Sie nimmt in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle ein, wird aber der Vollständigkeit halber erwähnt.

Versuch	2003	2004	2005	2006	2007	2008
S1M	SGERSTE*	WGERSTE	LUZERNE	LUZERNE	WWEIZEN*	KÖRNERMAIS
S1G	SGERSTE	WGERSTE	LUZERNE	LUZERNE	WWEIZEN	KÖRNERMAIS
SK	SDURUM	ZUCKERRÜBE	WWEIZEN	ZWIEBEL	WDURUM	KARTOFFEL

SGerste: Sommergerste, WGerste: Wintergerste, WWeizen: Winterweizen, SDURUM: Sommerhartweizen, WDurum: Winterhartweizen

Tab. 21 Fruchtfolge 2003 bis 2008

Ziel dieser Arbeit ist der Nachweis, welche Auswirkung die Umstellung auf den ökologischen Landbau (speziell die Düngevarianten) auf den Kohlenstoffgehalt im Boden hat. Dazu werden alle 104 Bodenproben auf den Gehalt an organischer Substanz untersucht. Der Parameter organischer Kohlenstoff wird vom Institut für Bodenkunde zur Verfügung gestellt.

Mit verschiedenen Summenparametern (inklusive der Huminstoffe) soll anhand der Proben nachgewiesen werden, ob nach fünf Jahren eine Veränderung zu beobachten ist. Weiters soll untersucht werden, ob die verschiedenen Düngevarianten, speziell der Kompost mit seinen erhöhten Gehalt an Huminsäuren, einen Einfluss auf den Huminstoffgehalt im Boden hat. Dieser Nachweis erfolgt mithilfe der Infrarotspektroskopie. Wie die Versuche aus der Literaturrecherche zeigen, ist zu erwarten, dass die organische Düngung und die veränderte Fruchtfolge den größten Einfluss auf die Huminstoffe haben.

Neben dem Nachweis der qualitativen Veränderung anhand der IR-Spektren wird weiters eine Quantifizierung einiger ausgewählter Parameter mittels Vorhersagemodelle durchgeführt.

3.2 Probenaufbereitung und Analytik

3.2.1 Probenaufbereitung für den Parameter organische Substanz

Für den Nachweis der Veränderung der organischen Substanz wird für die Proben der Parameter Glühverlust untersucht. Eine Veränderung der stabilen organischen Verbindungen wird mit Hilfe der Infrarotspektroskopie im mittleren und nahen Infrarotbereich untersucht. Die Analytik an den 104 Bodenproben wurde im Labor des Instituts für Abfallwirtschaft durchgeführt.

Für die beschriebenen analytischen Methoden müssen die Bodenproben zuerst aufbereitet werden. Sie wurden in 4 °C gekühltem, frischem Zustand übernommen und bei Raumtemperatur zwei Wochen getrocknet. Die getrockneten Proben wurden anschließend in einer Scheibenschwingmühle aus Achat zerkleinert. Durch die mechanische Einwirkung von Druck, Stoß und Reibung wird die Bodenmatrix zerkleinert, gemahlen und gleichzeitig homogenisiert. Die Korngröße liegt nun unter 0,5 mm, die von der Kompostverordnung (KVO, 2001) gefordert wird. Sichtbare Störstoffe – wie Steine und Pflanzenreste – wurden im Vorhinein entfernt. Nach dieser Aufbereitung kann der Glühverlust bestimmt werden.

Für die Analyse mittels der Infrarotspektroskopie müssen die Proben durch weitere Schritte aufbereitet werden.

3.2.2 Probenaufbereitung für die Infrarotspektroskopie

Für die Messung einer Probe mittels Infrarotspektroskopie muss das Probenmaterial speziell aufbereitet werden. Dabei wird die KBr-Presstechnik angewendet. Diese Technik eignet sich für dieses spröde, pulverisierbare Materials sehr gut.

Dazu werden 200 mg Kaliumbromid (ein Alkalihalogenid, das im IR-Licht nicht zu Schwingungen angeregt wird) und 2 mg der zu untersuchenden Bodenprobe vermischt und mithilfe eines Achatmörsers zu einem homogenen feinen Pulver verrieben. Die homogenisierte Probe wird anschließend in eine nach oben offene Pressform gegeben. Vor dem Pressen wird eine Vakuumpumpe an die Pressform angebracht wird, die eine luftarme Herstellung des „Presslings“ ermöglicht.

Mit Hilfe einer hydraulischen Presse (Anpressdruck von 10 t) wird die Probe bis zur Sinterung gepresst. Die Belastung mit 10 t erfolgt mindestens für 3 Minuten. Diese Zeitspanne garantiert eine vollständige Sinterung des KBr-Proben-Gemisch. Der gewonnene Pressling wird nun in die dafür vorgesehene Einrichtung am IR-Spektrometer fixiert. Es sollte während der Herstellung des Presslings darauf geachtet werden, dass das Kaliumbromid nicht zu lange der Luft ausgesetzt wird (Problem mit Wasserbanden im Spektrum).

3.2.3 Analysen

Im Kapitel „Ergebnisse“ werden viele Analysen und Auswertungen durchgeführt, die bodenspezifische Parameter beinhalten, die zum einen eigenhändig untersucht wurden (organische Substanz, Analyse mittels der IR-Spektroskopie) und teilweise von den am Projekt MUBIL beteiligten Instituten stammen. Die bodenphysikalischen Untersuchungen wie Aggregatstabilität, Trockendichte und Wasserdurchlässigkeit wurden vom Institut für landeskulturelle Wasserwirtschaft an der Universität für Bodenkultur durchgeführt. Die Parameter P_{CAL}, K_{CAL}, pH, C_{org}, N_t und N_{nachl} stammen vom Institut für Bodenforschung, ebenfalls an der Universität für Bodenkultur in Wien. Dieses Kapitel beschreibt kurz die Methoden, die für die Bestimmung dieser Parameter angewandt wurde.

3.2.3.1 Organischer Substanz (OS)

Die organische Substanz wird über den auf die Trockenmasse bezogenen Masseverlust beim Glühen zwischen 105 und 550 °C errechnet. Der Masseverlust entspricht dem Verlust an organischer Substanz und wird in Prozent angegeben.

Dazu wird die Probe eingewogen und für 2 - 3 Stunden bei 105 °C getrocknet. Dadurch entweicht das in der Probe enthaltene Wasser. Anschließend erfolgt die Veraschung der organischen Substanz der Probe in einem Muffelofen bei 550 °C ± 25 °C bis eine Gewichtskonstanz erreicht wird. Der Kohlenstoff oxidiert zu CO_2 und führt zusammen mit dem verdampften Wasser zu einer Gewichtsreduktion, der mineralische Anteil bleibt erhalten. Mittels einer neuerlichen Wiegung kann nun der Gehalt an organischer Substanz mithilfe folgender Formel berechnet werden.

$$OS\,(in\,\%\,der\,Trockenmasse) = \frac{(Gew.105°C - Gew.550°C) * 100}{Gew.105°C}$$

Diese Methode zur Bestimmung der organischen Substanz kann bei tonhaltigen Böden aufgrund des vorhandenen Hydratwassers sehr ungenau sein und kann auch von Labor zu Labor sehr stark differieren (WEIL und MAGDOFF, 2004). Die Ergebnisse dieser Analyse sind im Annex 3 zu finden.

3.2.3.2 Organischer Kohlenstoff (C_{org})

Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs erfolgte durch die trockene Verbrennung laut ÖNORM L 1080. Die Bodenproben werden bei ca. 900 °C verbrannt, wobei der enthaltende Kohlenstoff in der Gasphase zu CO_2 wird. Die Verbrennungsgase werden mit einem Trägergasstrom zu einem Detektor transportiert. Das CO_2 wird über einen nicht dispersiven Infrarotdetektor (NDIR) bestimmt.

3.2.3.3 Stickstoffnachlieferung (N_{nachl})

Die Stickstoffmineralisation wird im anaeroben Brutversuch durchgeführt. Bei dieser Methode werden die Böden mit Wasser überstaut und 7 Tage bei 40 °C inkubiert. Der Ammonium-Stickstoff, der aus den organischen N-Verbindungen freigesetzte wird, wird kolorimetrisch bestimmt (KANDELER et al., 1993).

3.2.3.4 pH-Wert

Die Acidität (pH-Wert) der Bodenproben wird nach ÖNORM L 1083-89 bestimmt. Der Boden-pH-Wert wird dabei in einer Suspension von Boden in Salzlösungen von neutraler Reaktion (Kalziumchlorid) elektrometrisch gemessen.

3.2.3.5 Phosphor CAL und Kalium CAL (Calcium-Acetat-Lactat)

Die Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphors und Kaliums nach der Calcium-Acetat-Lactat (CAL)-Methode erfolgt nach der ÖNORM L 1087. Die Bodenproben werden zuerst luftgetrocknet, gesiebt und anschließend mit einem Extraktionsmittel (Calciumlactat, Calciumacetat, Essigsäure und Wasser) vermischt. Nach 90 min. wird diese Mischung maschinell geschüttelt und anschließend abgefiltert und auf Phosphor und Kalium gemessen. Der Phosphor wird mithilfe der Photometrie bestimmt, Kalium mittels des Flammenphotometers.

3.2.3.6 Gesamtstickstoff (N_t)

Der Gesamtstickstoff wird nach der Kjeldahl-Methode laut ÖNORM L1082 bestimmt. Eine genau gewogene Bodenprobemenge wird in einem Kjeldahl-Kolben mit Schwefelsäure aufgeschlossen Die organischen Anteile werden dadurch entfernt und der Stickstoff wird in Ammoniumsulfat umgewandelt. Durch die Zugabe einer starken Base wird Ammoniak aus der Aufschlusslösung freigesetzt, der in Säure aufgefangen und titrimetrisch gemessen wird. Der Stickstoff wird als Total Kjeldahl Nitrogen beschrieben.

3.2.3.7 Trockendichte (ρ_d)

Die Trockendichte wurde gemäß ÖNORM L 1068 (Bestimmung der Dichte von Mineralböden) anhand einer ungestörten Stechzylinderprobe für die Tiefen 10 und 30 cm bestimmt. Die Dichte wird mithilfe der Proctordichte ermittelt. Die gestörte Probe, deren Trockenrohdichte ρ_d zuvor ermittelt wurde, wird in einem definierten Gefäß eingefüllt. Eine vordefinierte Energie wird über einen Proctorverdichter zugeführt und nachfolgend die erzielte Dichte ermittelt.

3.2.3.8 Aggregatstabilität

Die Bestimmung der Aggregatstabilität in % erfolgte im Labor an der gestörten Bodenprobe aus 0 - 10 cm Tiefe mit dem Tauchsiebverfahren. Dazu wird eine definierte Probenmenge von 1 - 2 mm Aggregaten mit deionisiertem Wasser für 10 min befeuchtet. Anschließend werden die Aggregate für 10 min der nassen Siebung unterzogen. Die Nasssiebung erfolgt in einer Apparatur nach KEMPER und ROSENAU (1986). Bodenpartikel die das 0,25 mm Sieb passieren werden bei 105 °C getrocknet und gewogen. Das im 0,25 mm Sieb verbliebene Material wird mit 5 % Natriumhexametaphosphat dispergiert und das Grobmaterial wird mit deionisiertem Wasser gewaschen, bei 105 °C getrocknet und gewogen. Die Aggregatstabilität ist die Masse des zurückgehaltenen aggregierten Bodens nach der Nasssiebung in Prozent der totalen Bodenmasse.

3.2.3.9 Wasserdurchlässigkeit (k-Wert)

Der Wasserdurchlässigkeitsbeiwert (k-Wert) wurde in 10 und 30 cm Tiefe mit Hilfe eines Guelph-Permeameters bestimmt. Dies ist ein Messgerät, das in einem Bohrloch einen konstanten Überstau einstellt und die dazugehörige Infiltrationsrate misst (DURNER, 2003)

3.2.3.10 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen den Infrarotstrahlen und den in einer Probe enthaltenen Molekülen (GÜNZLER und GREMLICH, 2003; SMITH, 1999).

Die Messung der Bodenproben erfolgte durch die sogenannte Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR). Das durch einen Interferometer gemessene Interferogrammspektrum wird dabei über die Fourier-Transformation errechnet. Die Fourier-Transformation ist eine Integraltransformation, die einer gegebenen Funktion eine andere Funktion (ihre Fourier-Transformierte) zuordnet. Für die Messungen der Bodenproben im mittleren Infrarotbereich wurde ein Infrarotspektrometer der Marke BRUKER ® (Typ Equinox 55) verwendet. Die Grundlagen zur Beschreibung der Infrarotspektroskopie stammen aus den Werken von GÜNZLER und GREMLICH (2003), HESSE et al. (2005) und SMITH (1999).

Messung Infrarotspektrometer

Die Infrarotstrahlung (IR-Strahlung) ist die in der Infrarotspektroskopie verwendete elektromagnetische Strahlung. In dieser Arbeit werden die Proben mit den IR-Strahlen im nahen und mittleren Infrarotbereich untersucht.

- Nahes Infrarot (NIR)
  Wellenzahl: 12500 - 4000 cm^{-1}; Wellenlänge: 0,8 - 2,5 µm

- Mittleres Infrarot (MIR)
  Wellenzahl: 4000 - 400 cm^{-1} Wellenlänge: 2,5 - 25 µm

In der IR-Spektroskopie hat sich die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ als kennzeichnende Größe durchgesetzt. Sie ist der reziproke Wert der Wellenlänge und wird mit der Einheit cm^{-1} beschrieben. Sie entspricht der Wellenzahl, die auf einen Zentimeter entfallende Anzahl Wellenzüge einer bestimmten Wellenlänge.

Die emittierten Strahlen verlassen die Strahlungsquelle und fallen auf die Probe. Das Probenmaterial kann als Anhäufung einer Vielzahl verschiedener Atome und Moleküle betrachtet werden. Im Zustand ohne Energiezufuhr sind deren Bausteine der Moleküle, die Atome, in einer definierten, räumlichen Lage relativ zueinander angeordnet. Diese Lage kann durch Aufnahme bzw. Absorption von Energie (Infrarotstrahlung) verändert werden.

Absorption von Energie verursacht, je nach Molekülstruktur, unterschiedliche mechanische Schwingungen oder Rotationen. Voraussetzung für eine Wechselwirkung ist ein Dipolmoment. Dies trifft auf alle Moleküle zu, die sich aus verschiedenen Atomarten zusammensetzten. Die Ladung der Atome in diesen Molekülen ist nicht symmetrisch verteilt und können durch Energieabsorption in Schwing- oder Rotationsbewegung versetzt werden.

Ein Detektor registriert die veränderte IR-Strahlung und bildet ein Spektrum ab, welches die einzelnen Wellenzahlen mit ihrer auftretenden Intensität darstellt. Das Verhältnis dieser Messung mit einer vorangegangen Referenzmessung (Backgroundmessung, jene Messung, die kurz vor dem Einlegen der Probe bestimmt wird) liefert das eigentliche Spektrum. Es stellt die einzelnen Absorptionsbanden in Form von Kurven dar und lässt sie bestimmten Molekülen oder Molekülgruppen zuordnen.

Bearbeitung und Auswertung der Spektren

Zur Verringerung der Fehlerwahrscheinlichkeit bei den Messungen werden alle Proben doppelt bestimmt, woraus ein Mittelwertspektrum gebildet wird. Die Abweichung zwischen den Spektren muss < 5 % sein, ansonsten ist die Messung zu wiederholen.

Vor einer Weiterverarbeitung wird eine Bandenbegradigung im Bereich 2387,7 bis 2281,8 cm^{-1} durchgeführt. Dieser Bandenbereich wird dem Kohlendioxid (CO_2) zugeordnet. Tab. 22 zeigt die für die Interpretation der Spektren notwendigen Bandenbereich im MIR.

Wellenzahl	**Schwingung**	**Funktionelle Gruppen oder Verbindungen**
3620	SiO-H Streckschwingung	Silanol
3400	O-H Streckschwingung	gebundene und nichtgebundene Hydroxylgruppen und Wasser
2920	C-H Streckschwingung	Methylen
2850	C-H Streckschwingung	Methylen
2520		Carbonate
1800	C=O Streckschwingung	Carbonate
1740-1720	C=O Streckschwingung	Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester
1640	$C=O_2$ Streckschwingung C=C Streckschwingung	Amide I, Carboxylate, aromatische Ringe, Alkene
1635	O-H Deformationsschwingung	adsorbiertes Wasser
1425	C-O Streckschwingung	Carbonate
1080		Quarz
1030	Si-O-Si Streckschwingung	Tonminerale
875	C-O Deformationsschwingung	Carbonate
~800	Si-O-Si Streckschwingung	Quarz
450	Si-O-Si Deformationsschwingung	Silikate

Tab. 22 Auftretende Banden im mittleren Infrarotspektrum nach SMITH (1999)

3.2.4 Auswertemethoden

3.2.4.1 Lineares Modell

Die mehrfaktorielle Varianzanalyse ist eine Erweiterung der einfaktoriellen Analyse und setzt ein lineares Modell für die Berechnung voraus. Die Gesamtvarianz wird in eine systematische Varianz und eine Residualvarianz zerlegt. Die systematische Varianz kann in weitere Komponenten zerlegt werden. Diese Komponenten sind die einzelnen Faktoren und deren Wechselwirkungen (RASCH et al., 2007). Folgende allgemeine lineare Modellgleichung wird angenommen.

$$x_{ijkn} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{i,j,k,n}$$

x_{ijkn} …Messgröße bei Faktor 1 auf Ebene i, Faktor 2 auf Ebene j, Faktor 3 auf Ebene k mit der n-ten Wiederholung
μ … Gesamtmittel
α_i … Effekt des 1. Faktors
β_j … Effekt des 2. Faktors
γ_k … Effekt des 3. Faktors
$(\alpha\beta)_{ij}$ …Wechselwirkung zwischen 1. und 2. Faktor
$(\alpha\gamma)_{ik}$ …Wechselwirkung zwischen 1. und 3. Faktor
$(\beta\gamma)_{jk}$ …Wechselwirkung zwischen 2. und 3. Faktor
$(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$…Wechselwirkung zwischen allen drei Faktoren
ε …Störgröße, Fehlerterm

Mit Hilfe der Varianzanalyse kann der signifikante Einfluss von variablen Faktoren auf eine abhängige Variable berechnet werden. Die zu untersuchenden variablen Faktoren sind die Jahre, die Tiefe und die Düngevariante. Neben den Hauptfaktoren Jahr (α), Tiefe (β) und DV (γ) lassen sich mit der mehrfaktoriellen Varianzanalyse alle Wechselwirkungen auf Signifikanz prüfen. Oftmals ist die Datengrundlage aber unzureichend um mit der gesamten Modellgleichung zu rechnen. In diesem Fall werden die unmöglichen Wechselwirkungen in der Kalkulation nicht berücksichtigt.

Für die Berechnung gilt: Alle auftretenden Effekte sind voneinander unabhängig und können alleine oder gemeinsam auftreten. Für alle Einzelfaktoren und Wechselwirkungen wird eine Nullhypothese (H_0) formuliert. Diese lautet zum Beispiel für den Faktor Jahr: Der Faktor Jahr hat keinen Einfluss auf eine gewünschte abhängige Variable. Für alle Faktoren und Wechselwirkungen wird die Nullhypothese analog formuliert.

$$H_0 = \alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0 = (\alpha^*\beta)_0 = (\alpha^*\gamma)_0 = (\beta^*\gamma)_0 = (\alpha^*\beta^*\gamma)_0 = 0$$

Anschließend wird ein Hypothesentest durchgeführt, der sich auf die Hauptfaktoren beschränkt, die laut dem linearen Modell einen signifikanten Einfluss haben. Angenommen wird, dass der Faktor Tiefe, der Faktor Düngevariante und die Wechselwirkung der beiden Faktoren einen signifikanten Einfluss auf eine abhängige Variable haben. Der Faktor Jahr ist ein fester Faktor und wird nicht bereinigt. Wechselwirkungen der Faktoren Jahr und Tiefe werden nicht berücksichtig, weil nicht alle Kombinationen dieser Faktoren vorhanden sind.

Der Hypothesentest mit Typ III MS definiert nun die Tiefe*Düngevariante als Fehlerterm. Als zufällige Variablen (random) werden der Faktor Tiefe und die Wechselwirkung Tiefe*Düngevariante definiert. Der Hypothesentest (test h) beschränkt sich auf die Tiefe und die Düngevariante. Deren Wechselwirkung wird aus der Kalkulation herausgehalten. Die Programmierungszeilen im SAS ® lauten:

```
PROC GLM DATA=course.Mubil;
        CLASS JAHR TIEFE DÜNGEVARIANTE;
        MODEL OS=   JAHR TIEFE DÜNGEVARIANTE
                    TIEFE*DÜNGEVARIANTE/SS3;
        random TIEFE TIEFE*DÜNGEVARIANTE;
        test h = TIEFE DÜNGEVARIANTE e = TIEFE*DÜNGEVARIANTE;
        RUN;
```

Hat der Faktor Düngevariante nun einen signifikanten Einfluss auf eine abhängige Variable wird anschließend ein Post- Hoc- Test durchgeführt. Damit soll gezeigt werden, welche der verschiedenen Düngevarianten im Vergleich zu den anderen Düngevarianten einen signifikanten Einfluss auf diese Variable hat. Dieser Einfluss wird mittels eines Mittelwertplots dargestellt. Der Post-Hoc-Test erfolgt mittels des Bonferroni t-Tests. Die Programmierzeile lautet:

```
MEANS DV / BON
```

Zur Überprüfung, ob sich Stichproben hinsichtlich ihrer Mittelwerte wesentlich unterscheiden, wird der F-Test angewendet. Beim F-Test erfolgt die Teststatistik unter der Nullhypothese einer F-Verteilung. Die Formel für den F-Test lautet:

$$F = \frac{\text{Mittleres Quadrat Faktor}}{\text{Mittleres Quadrat Fehler}}$$

Der zulässige Fehler 1. Art wird mit 0,05 festgelegt. Die Berechnung des linearen Modells erfolgt mit dem Programm SAS ®. Die Werte für die Berechnung finden sich im Annex 4.

3.2.4.2 Hauptkomponentenanalyse

Die großen Datenmengen, die durch die infrarotspektroskopischen Messungen generiert werden (1868 Einzelpunkte pro Messung), können ohne eine vorangehende Bearbeitung kaum ausgewertet werden. Zur Bearbeitung dieser großen Datenmenge werden multivariate Datenanalysen (MDA) angewendet. Die in dieser Arbeit verwendeten statistischen Methoden werden im folgenden Kapitel kurz beschrieben.

Die multivariate Datenanalyse kann in zwei Bereichen angewandt werden. Zum einen kann mittels der MDA eine Informationsverdichtung bzw. eine Datenreduktion erreicht werden. Dieser Schritt ist notwendig, da die Spektren eine große Datenmenge generieren. Eine Reduktion erfolgt durch die Zusammenfassung der Variablen. Sie werden zu einer Hauptkomponente zusammengefügt.

Die Hauptkomponentenfindung hat den Vorteil, dass Variablen, die keine Information enthalten von Variablen, die Informationen enthalten, getrennt werden. Variablen

ohne Information werden auch als „Rauschen“ bezeichnet. Relevante Informationen können gewonnen, eingeordnet und anschließend klassifiziert werden. Nicht unmittelbar messbare Größen können durch die Ermittlung von Zusammenhängen und Strukturen in den Daten bezüglich der Objekte und Variablen, ermittelt werden.

Diese Art des Verfahrens wird Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) genannt (KESSLER, 2007). Betrachtet man die Hauptkomponenten mathematisch, so sind diese Linearkombinationen der ursprünglichen Variablen. Das heißt, sie setzen sich aus einer linearen Summe der unterschiedlich gewichteten Originalvariablen zusammen. Als Output bekommt man ein völlig neues Koordinatensystem, in dem die jeweiligen Komponenten die Achsen darstellen (KESSLER, 2007).

Zur Erklärung einer PCA dient Abb. 22. Als Datengrundlagen dienen alle Spektren, die im mittleren Infrarot gemessen wurden. Der gesamte spektrale Bereich (4000 - 400 cm^{-1}) wird herangezogen. Diese PCA zeigt, dass sich im linken Bildbereich ein Cluster bildet. Cluster bilden sich, wenn einzelne Spektren die gleichen Informationen (Absorptionsbanden gleicher Wellenzahl und gleicher Stärke) enthalten. Die Bezeichnung der Achsen mit PC 1 (96 %) und PC 2 (1 %) beschreiben die erklärte Varianz. Sie ist das Maß der Abweichung einer Zufallsvariable von ihrem Erwartungswert. Die Linien in der Grafik zeigen

Der LoadingsPlot in Abb. 23 zeigt, welche Banden den größten Einfluss auf diese PCA haben. In diesem Fall bildet sich der Cluster aufgrund der mineralischen Komponenten (1430, 1032, 875, 470 cm^{-1}).

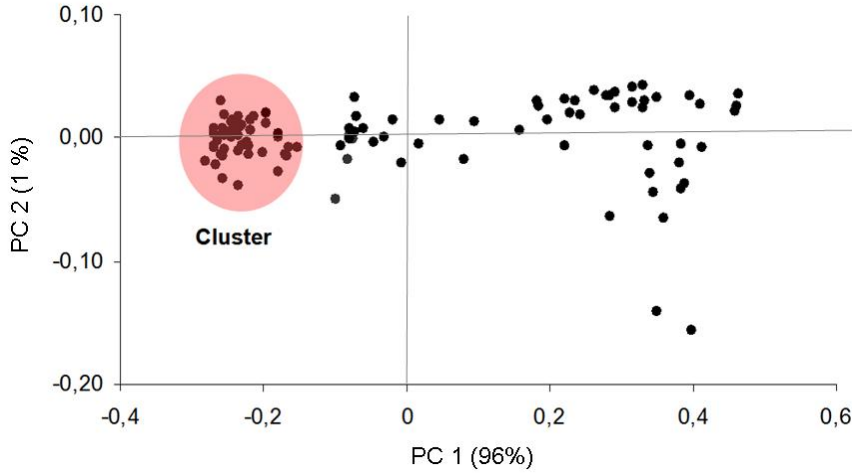


Abb. 22 Beispiel Hauptkomponentenanalyse 4000 - 400 cm^{-1}, alle Proben

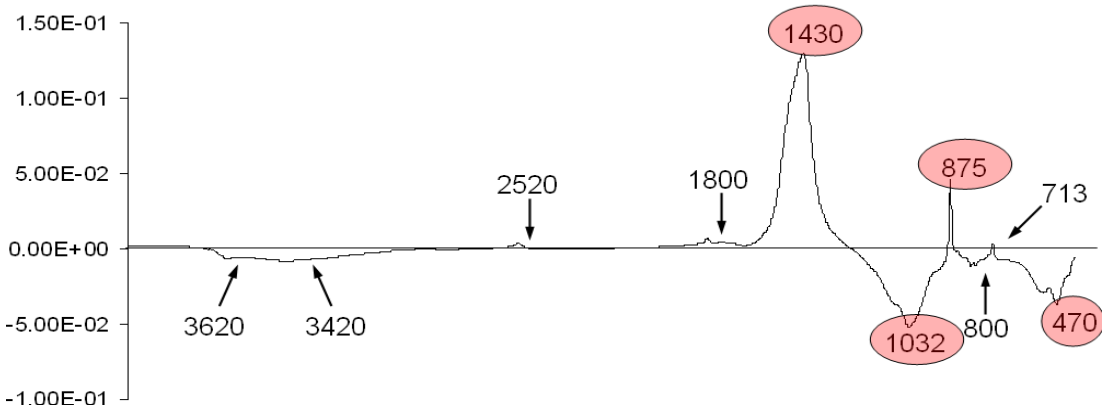


Abb. 23 Beispiel LoadingsPlot aus PCA 4000 - 400 cm^{-1}, alle Proben

Für den Nachweis der Huminstoffe und deren Veränderungen werden nun die huminstoffrelevante Bandenbereiche herangezogen. Diese werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

Nachweis der Huminstoffe im mittleren Spektralbereich

Aufgrund ihres komplexen Aufbaus und ihrer Vielfältigkeit sind Huminstoffe schwer im Infrarotspektrum nachzuweisen. In dieser Arbeit werden die Bandenbereiche von TAN (2003) und MEISSL et al. (2007) für den Huminstoffnachweis herangezogen.

Die folgenden Absorptionsbanden für Huminstoffe stammen aus dem Werk von TAN (2003). Die IR-Messungen im mittleren Infrarotbereich wurden an extrahierten Huminstoffen durchgeführt und zeigen folgende Eigenschaften:

Das Huminsäurenspektrum zeigt eine starke aliphatische C-H Absorptionsbande zwischen 2980 und 2920 cm^{-1} und zwei starke Absorptionsbanden von Carbonylen und Carboxylen in COO^- bei 1720 und 1650 cm^{-1}. Zusätzlich fehlt die starke Bande bei 1000 cm^{-1}.

Zur Bestimmung des Huminsäurengehaltes in Bioabfallkomposten wurde von MEISSL et al. (2007) der Wellenzahlbereich 1745 - 1685 cm^{-1} und 1610 - 1567 cm^{-1} herangezogen. Der Bereich 1745 - 1685 cm^{-1} umfasst die Carbonylhaltigen (CO-Gruppe) Verbindungen wie Ketone (1750 - 1690 cm^{-1}), Aldehyde (1740 - 1720 cm^{-1}) und Carbonsäuren und Ester (1760 - 1710 cm^{-1}). Der Bereich 1610 - 1567 cm^{-1} wird den aromatischen Ringsystemen der Huminsäuren zugeordnet.

Herangezogene Bandenbereichskombinationen

Für den Nachweis der Veränderung von Huminsäuren werden in der PCA-Analyse verschiedene, zum Teil eigens erstellte Bandenbereichkombinationen angewandt. Diese leiten sich aus den oben genannten, charakteristischen Bandenbereichen ab. Tab. 23 zeigt die zu untersuchenden Bandenbereiche und deren zugeteiltes Kürzel.

Die Variante ALL umfasst den gesamten Spektrenbereich von 4000 - 400 cm^{-1}. Die Varianten S1 und T1 umfassen die Spektrenbereich nach MEISSL et al. (2007) und TAN (2003). Die Varianten S2, S3 und T2 beleuchten nur Teilbereiche der bekannten Huminsäureabsorptionsbanden. Mit ihnen soll getestet werden, ob bereits diese Teilbereiche eine Klassifizierung in der PCA ermöglichen. S2 umfasst die Carbonylhaltigen Verbindungen. S3 beleuchtet die Bandenbereiche die den aromatischen Ringsystemen der Huminsäuren zugeschrieben werden. T2 entspricht den Methylenbandenbereichen. Die Varianten T+S1 und T+S2 sind eine Kombination der beiden aus der Literatur bekannten Spektrenbereiche nach TAN (2003) und MEISSL et al. (2007). Im Kapitel 4.7.6 werden die verschiedenen Bandenbereiche einer Bewertung unterzogen, inwieweit sie geeignet sind, Huminstoffe differenziert darzustellen.

Kürzel Wellenzahl	cm^{-1}
ALL	4000-400
S1	1745-1685; 1610-1567
S2	1745-1685
S3	1610-1567
T1	3400; 2980-2920; 1720-1650
T2	2980-2920
T1+S1	3400; 2980-2920; 1745-1650; 1610-1567
T2+S2	2980-2920; 1745-1650; 1610-1567

Tab. 23 Bandenbereich für die Hauptkomponentenanalyse

Abb. 24 verdeutlicht die für den Nachweis der Huminsäuren relevanten Bandenbereiche. Schräg schraffierte Bereiche stammen aus von MEISSL et al. (2007). Horizontal schraffierte Bereiche von TAN (2003).

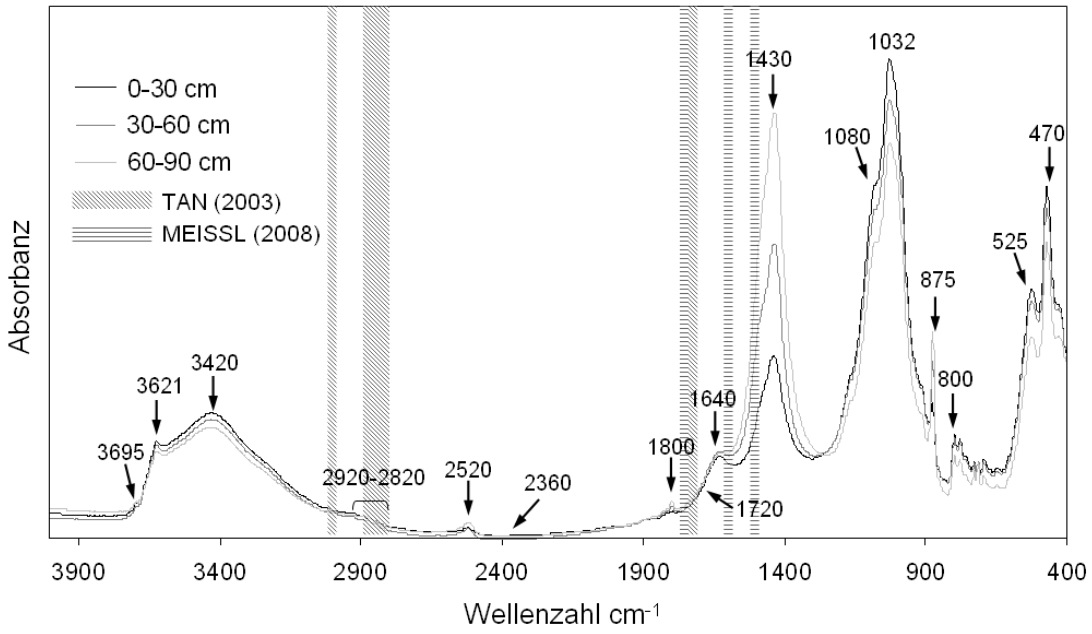


Abb. 24 Bandenbereiche für MIR nach TAN (2003) und MEISSL (2007)

Nachweis der Huminstoffe im nahen Spektralbereich

Huminsäuren lassen sich nach MEISSL et al. (2007) auch im nahen Infrarotbereich (NIR) gut abbilden (Abb. 25). Die ausgewählten Bandenbereiche sind 6105 - 5380 cm^{-1} und 4360 - 4220 cm^{-1}. Dem Bereich 6105 - 5380 cm^{-1} können Ethyl-(-CH2) und Methylgruppen (-CH3), –SH-Gruppen und Zellulose zugeordnet werden. Der Bandenbereich 4360 - 4220 cm^{-1} umfasst die Ethylgruppen, die Zellulose, die Hydroxylgruppen und Aminosäuren. (GÜNZLER et al., 1996)

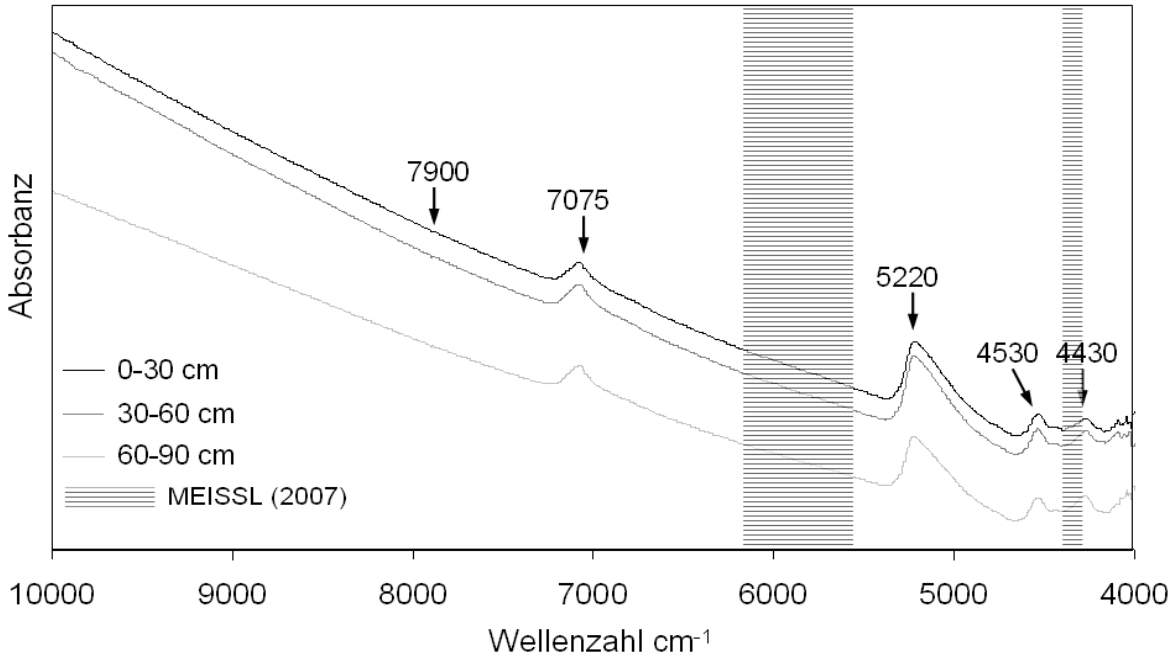


Abb. 25 Huminsäuren Bandenbereiche für NIR nach MEISSL (2007)

3.2.4.3 PLSR - Partial Least Square Regression

Das zweite statistische Auswerteverfahren ist die Partial Least Square Regression (PLSR) und dient der Schätzung von Kausalmodelle. Eine PLSR versucht „Fallwerte der Rohdatenmatrix mit Hilfe einer Kleinst-Quadrate-Schätzung, die auf der Hauptkomponentenanalyse und der kanonischen Korrelationsanalyse aufbaut, möglichst genau zu prognostizieren“ (BACKHAUS et al., 2003).

Dabei werden leicht messbare Eigenschaften und schwer zu bestimmende Messgrößen, die auch Zielgrößen genannt werden, über einen funktionalen Zusammenhang verbunden. Daraus lassen sich Vorhersagemodelle erstellen, die in dieser Arbeit mit der Software OPUS ® erstellt werden. Der Vorteil von guten Vorhersagemodellen ist, dass aufwändige Analysen im Labor durch eine schnelle Messung mit einem Infrarotspektrometer ersetzt werden können. Dies bedeutet eine Kosten- und Zeitersparnis.

Erstellung eines Vorhersagemodells

Aufgrund der hohen Informationsdichte eines Spektrums können für manche Parameter Vorhersagemodelle erstellt werden. Diese Modelle ermöglichen eine quantitative Vorhersage. Die zu testenden Parameter stammen aus eigenen Messungen und von den Partnerinstituten, die am MUBIL-Projekt beteiligt sind.

Jedem Spektrum wird der entsprechende Parameter zugeordnet. Das heißt, dem Spektrum aus Probe 1, wird der gemessene Parameter der Probe 1 zugewiesen. Wie bei der Hauptkomponentenanalyse testet das Programm, welche Banden am gewichtigsten sind. Nehmen wir als Beispiel einen Gehalt an organischer Substanz von 2 % TM. Das Programm überprüft, welche Banden den größten Einfluss auf den Wert von 2 % TM haben. Ein geringer Gehalt an organischer Substanz weist auf einen hohen Anteil an mineralischen Komponenten hin. Das heißt, dass die mineralischen Banden dominieren.

Das Programm deutet nun: Geringerer Gehalt an organischer Substanz, starke Absorptionsbanden bei den mineralischen Komponenten. Anhand dieser Eingangsparameter errechnet das Programm OPUS® ein Vorhersagemodell. Je nach Fragestellung können gewünschte Banden herausgefiltert und nicht relevante Banden ausgeblendet werden.

Für die Erstellung eines Vorhersagemodells wurde mit dem Programm Quant 2 gearbeitet, das in die Software OPUS® eingebettet ist.

Modellüberprüfung

Bei der Erstellung von multivariaten Modellen, wie es ein Vorhersagemodell ist, ist es wichtig deren Gültigkeit zu überprüfen. Für die Überprüfung der Güte der Vorhersagmodelle wird das Bestimmtheitsmaß r^2 angezeigt. Zusätzlich wird die Quadratwurzel des Mittelwerts des Fehlerquadrats angezeigt (RMSECV).

Bestimmtheitsmaß r^2

$0 \leq r^2 \leq 100$ % beschreibt den Anteil der durch das Modell erklärten Varianz der Zielgröße. Je größer r², desto besser kann die Zielgröße in dem Modell beschrieben werden (SACHS und HEDDERICH, 2009). Bei $r^2 = 100$ % besteht ein direkter linearer Zusammenhang zwischen den ursprünglichen und den modellierten Werten. Ab 50 bis 60 % kann ein Modell als brauchbar angenommen werden.

RMSECV (Root-Mean-Square Error of Cross-Validation)

Eine Methode zur Überprüfung der Modellparameter ist die Kreuzvalidierung. Dabei werden die Modelldaten in zwei sich gegenseitig ausschließenden Mengen gegliedert. Die größere Menge (Trainingsmenge) und die kleinere Menge (Testmenge). Während die größere Datenmenge zur Erstellung eines Modells verwendet wird, dient die kleinere Menge der Bestätigung des Modells. Dazu wird das Modell auf die kleinere Datenmenge anwendet und vergleicht die Ergebnisse mit den tatsächlichen Werten. Diese Überprüfung wird so lange durchgeführt bis jedes Objekt der Menge einmal in der Testmenge überprüft wurde (KESSLER, 2007). Um nun die Leistung des Modells zu messen, wird der RMSECV berechnet. Er ist der durchschnittliche Fehler von prognostizierten Werten zu den aktuellen Werten, ausgedrückt als die Quadratwurzel des Mittelwertes des Fehlerquadrats. Je kleiner dieser ist, umso geringer ist die Fehlerwahrscheinlichkeit.

Weisen diese Überprüfungsparameter schlechte Werte auf, werden die Vorhersagewerte genauer betrachtet. Werte ab einer gewissen Grenze des Abweichungsquadrates sind Ausreißer oder Extremwerte und werden im Programm Quant 2 rot gekennzeichnet. Weichen Proben zu sehr von der Regressionsgerade

ab, so müssen diese nochmals gemessen und neu berechnet werden, um Messfehler ausschließen zu können.

Als Beispiel dient das Vorhersagemodell für einen beliebigen Parameter in Abb. 26. Die Abszisse zeigt den tatsächlichen gemessenen Wert, während die Ordinate den Vorhersagewert zeigt. Die Gerade in diesem Vorhersagemodell zeigt die mögliche lineare Beziehung zwischen gemessenem und vorhergesagtem Parameter. Wäre die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und vorhergesagten Werten 100 % richtig, würden alle Punkte auf dieser Geraden liegen. Die mit einem Kreis gekennzeichneten Punkte weichen zu weit von der Regressionsgeraden und sollten noch einmal überprüft werden. Für dieses Beispiel lauten die Güteparameter r^2: 92,52 % und RMSECV: 0,327 und lassen auf ein sehr gutes Vorhersagemodell schließen.

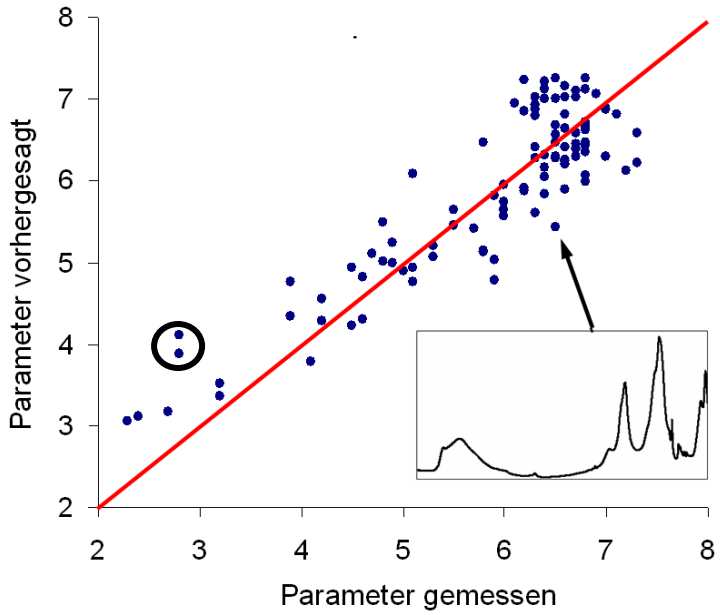


Abb. 26 Vorhersagemodell für beliebigen Parameter (Kreuzvalidiert)

Als Datengrundlage für die weiteren Vorhersagemodelle liegen die Werte der organischen Substanz, des organischen Kohlenstoffes, des Gesamtkohlenstoffes, der Stickstoffnachlieferung, des Gesamtstickstoffes, des pH-Werts und des pflanzenverfügbaren Phosphors sowie Kaliums vor. Es soll überprüft werden, ob die Spektren geeignet sind, um für diese Parameter Vorhersagemodelle zu erstellen. Die verfügbaren Daten liegen im Annex 4 vor.

4 Ergebnis und Interpretation

4.1 Veränderung der organischen Substanz

Für den Nachweis der Veränderung der organischen Substanzen wurden insgesamt 104 Proben im Muffelofen verascht (Annex 3). Abb. 27 zeigt die Entwicklung der organischen Substanz der einzelnen Düngevarianten. Für den Nachweis der Veränderung der einzelnen Düngevarianten werden die Proben der Parzellen 1 - 12 der Tiefenschicht 0 - 30 cm herangezogen. Die Parzellen 13 - 15, für die nur Proben aus den Jahren 2005 und 2008 vorliegen, werden ebenfalls abgebildet. Die Parzellen 16 - 19 werden nicht dargestellt, da durch die einmalige Aufbringung von Biogasgülle keine Veränderung nachweisbar war.

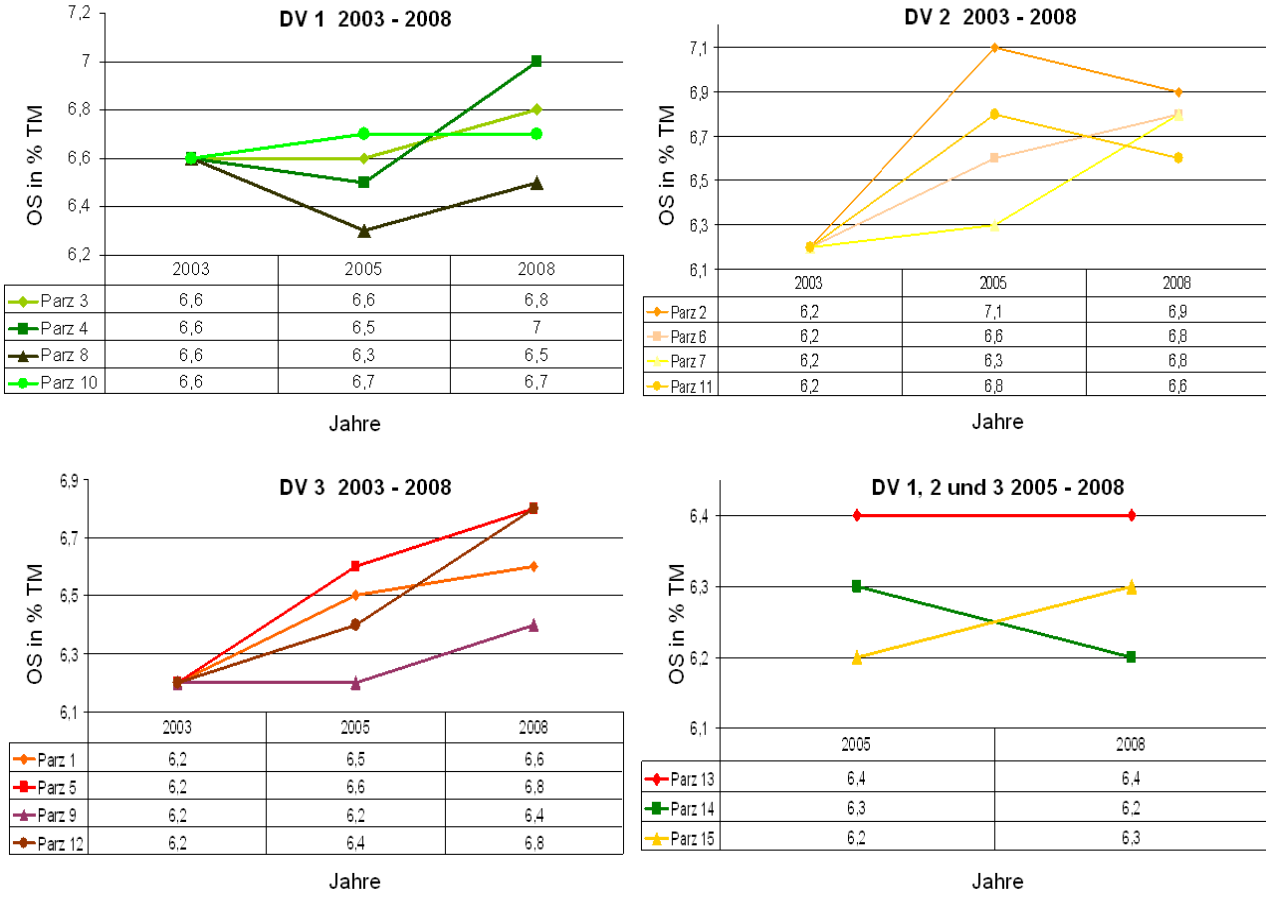


Abb. 27 Entwicklung der organischen Substanz der einzelnen Düngevarianten

4.1.1 Veränderung der einzelnen Parzellen

Abb. 28 zeigt die Entwicklung der organischen Substanz in der Tiefe 0 - 30 cm für den Zeitraum von 2003 bis 2008. Der Fehler, der durch die Bestimmung der organischen Substanz im Muffelofen entsteht, kann mit ± 0,2 % angenommen werden. Nachmessungen haben diese Abweichung bestätigt. Eine vollständige Liste mit allen Messwerten der organischen Substanz befindet sich im Annex 3. Dort sind die erhobenen Daten bereits den Parzellen zugeordnet.

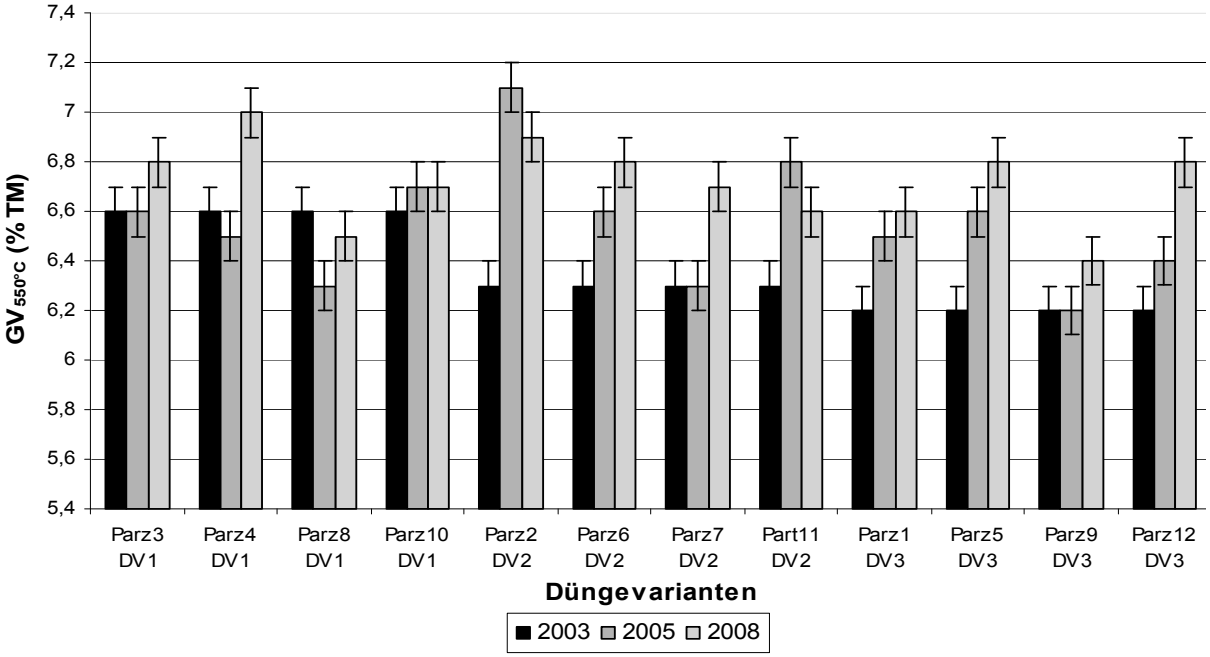


Abb. 28 Entwicklung der organischen Substanz in % TM 2003 - 2008 in 0 - 30 cm

4.1.2 Durchschnittliche Veränderung der Düngevariante 1 - 3

Tab. 24 zeigt die Veränderung des organischen Substanzgehaltes der einzelnen Düngevarianten in der Tiefenstufe 0 - 30 cm. Die Veränderungen der Düngevarianten aus den jeweiligen Parzellen werden addiert und durch die Anzahl der Parzellen dividiert.

Düngevariante	Summe der Veränderung	Parzellen	durchschnittliche Veränderung in Gew. %
DV 1	0,6	4	+ 0,15
DV 2	1,9	4	+ 0,48
DV 3	1,8	4	+ 0,45

Tab. 24 Absolute Veränderung der organischen Substanz in % TM der Düngevarianten im Zeitraum 2003 - 2008

Diese Tabelle zeigt, dass die Düngevariante Biotonnekompost (DV2) mit durchschnittlich ~ 0,48 Gew. % den höchsten Anstieg an organischer Substanz in den oberen 30 cm verzeichnet. Die Veränderung der Düngevariante Stallmist ist ähnlich stark wie die der Kompostdüngung. Mit der Variante Gründüngung gedüngte Parzellen zeigen auch eine leichte Erhöhung der organischen Substanz von durchschnittlich 0,15 Gew. %.

4.1.3 Veränderung der 2005 und 2008 angelegten Parzellen

Wie in Abb. 27 ersichtlich, kann in den Parzellen, die erst 2005 angelegt wurden, keine bzw. nur eine sehr geringe Veränderung nachgewiesen werden. Auch in den 2008 angelegten Parzellen, in denen zwischen den Probennahmen mit Biogasgülle gedüngt wurde, kann keine Veränderung nachgewiesen werden.

4.1.4 Vergleich DV mit unterschiedlicher Tiefe

Abb. 29 zeigt, dass bis in eine Tiefe von 30 cm hinsichtlich der organischen Substanz in % TM kein signifikanter Unterschied zwischen den Düngevarianten festgestellt werden kann. Auch in der Tiefenstufe 30 - 60 cm sind kaum Unterschiede zu erkennen. Die Werte sind auf demselben Niveau wie in der Tiefenstufe 0 - 30 cm.

In der Tiefenstufe 60 - 90 cm ist ein geringer Gehalt an organischer Substanz messbar. Dieser resultiert aus einem höheren mineralischen Anteil. In dieser Tiefenstufe lassen sich auch deutliche Unterschiede erkennen. Der organische Substanzgehalt der Düngevariante 1 (Luzernenmulch) variiert zwischen 4,6 und 6,3 % (Median 5,4). Für die Düngevarianten 2 bzw. 3 konnten ein organischer Substanzgehalt von 4,8 5,5 % (Median 5,0) bzw. 4,2 - 5,2 % (Median 4,8) bestimmt werden.

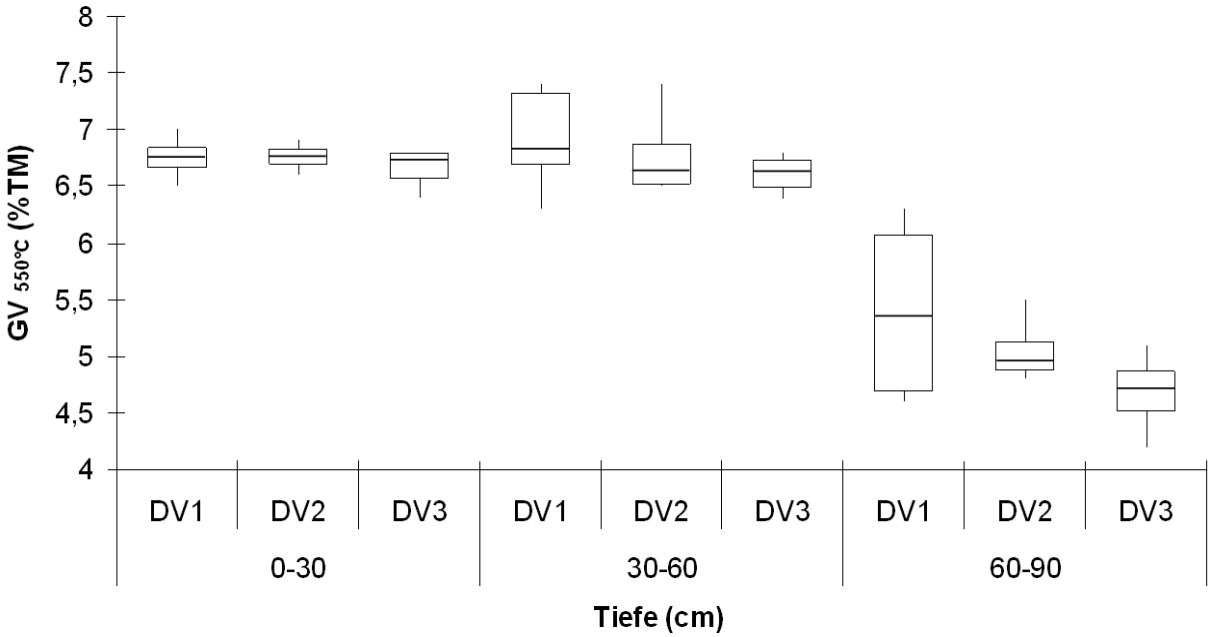


Abb. 29 Boxplot: Vergleich organische Substanz der Düngevarianten über alle Tiefenstufen, Jahr 2008

4.1.5 Vergleich Düngevarianten mit Referenzparzellen

Um die Veränderungen durch eine Stallmist- und Kompostdüngung gegenüber den Referenzparzellen (konventionelle Düngung, SK und ökologische Düngung, S1G) deutlich zu machen, werden diese in Abb. 30 gegenübergestellt. Diese Abbildung baut auf den Daten aus dem Jahr 2008 aus den Tiefenschichten 0 - 30 cm auf. Der direkte Vergleich zwischen den Referenzparzellen und den Parzellen aus dem Kleinparzellenversuch kann aufgrund der unterschiedlichen Bodentypen und unterschiedlicher Bonität nicht durchgeführt werden. Vergleichbar sind aber die Referenzparzelle S1G und SK.

Die Düngung der Parzelle S1G erfolgt mit der Düngevariante Luzerne. Die Referenzparzelle SK wurde mit mineralischem Dünger gedüngt. Verglichen mit der Referenzparzelle S1G kann ein erhöhter Gehalt an organischer Substanz in der mineralischen gedüngten Parzelle nachgewiesen werden. Der Gehalt an organischer Substanz liegt dabei im Durchschnitt um 0,5 % höher.

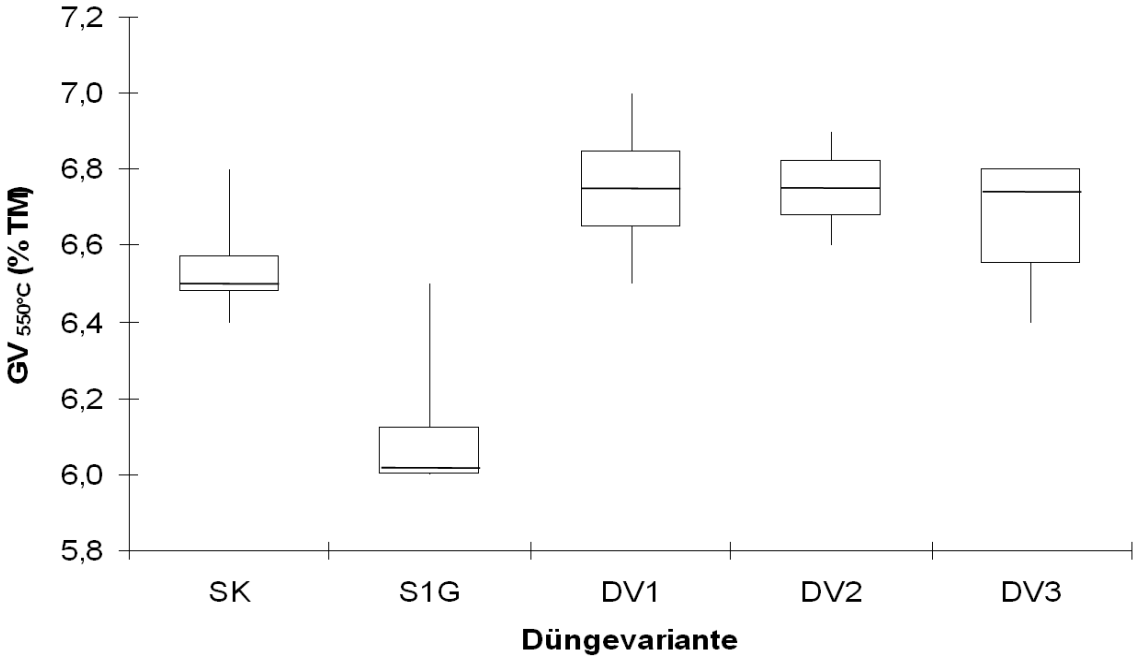


Abb. 30 Boxplot: Vergleich organische Substanz Referenzparzellen (SK, S1G) mit DV1 - 3, Jahr 2008, Tiefe 0 - 30 cm

Mit Hilfe eines linearen Modells soll untersucht werden, welcher Faktor (Jahr, Tiefe, Düngevariante) einen signifikanten Einfluss auf die abhängige Variable organische Substanz hat. Das lineare Modell für die organische Substanz wird nun detaillierter beschrieben und dient als Vorlage für die Überprüfung der weiteren Parameter wie C_{org} (Kapitel 4.2) sowie der Parameter P_{CAL}, K_{CAL}, N_{nachl}, N_t, pH, die im Kapitel 4.5 untersucht werden.

Für die abhängige Variable organische Substanz werden die Faktoren Jahr, Tiefe und Düngevarianten mit ihrer jeweiligen Ausprägung in die Berechnung mit einbezogen (Tab. 26). Für diese Variable stehen alle 104 Bodenproben für die Berechnung zur Verfügung.

4.1.6 Lineares Modell für organische Substanz

Klasse	Ausprägung	Werte
Jahr	3	2003, 2005, 2008
Tiefe	3	0-30, 30-60, 60-90
Düngevariante	5	0,1,2,3,4

Tab. 25 Klassifizierungsausprägungsinformation für Parameter organische Substanz

Quelle	Freiheitsgrade	Mittleres Quadrat	F-Statistik	Pr > F
Modell	16	6,52	12,31	<0,0001
Fehler	87	0,53		
Korrigierte Summe	103			

Tab. 26 Ergebnis für das Modell organische Substanz

Das Bestimmtheitsmaß r² mit 0,90, ein Variationskoeffizient von 7,12 und Wurzel MSE mit 0,42 bestätigen die Güte des Modells. Der Variationskoeffizient ist als die relative Standardabweichung definiert. Errechnet wird der Variationskoeffizient in dem die Standardabweichung durch den Mittelwert einer Zufallsvariable dividiert wird. Er liefert eine Aussage über die Streuung innerhalb des Datenmaterials. Wurzel MSE bezeichnet die Standardabweichung der Residuen. Je näher dieser Wert bei Null liegt, umso besser ist das Modell.

Ergebnis

Quelle	Freiheitsgrade	Mittleres Quadrat	F-Statistik	Pr > F
Jahr	2	3,41	6,44	0,92
Tiefe	2	36,54	68,97	<0,0001
Düngevariante	4	3,89	7,35	0,0003
Tiefe*Düngevariante	8	1,11	8,97	0,0442

Tab. 27 Ergebnis ANOVA für die organische Substanz

Tab. 27 zeigt die Ergebnisse der ANOVA für die organische Substanz. Für den Faktor Jahr bedeutet das Ergebnis, dass ein signifikanter Einfluss nicht nachgewiesen werden konnte. Diese Aussage ist aber mit einer unbekannten Fehlerwahrscheinlichkeit β behaftet.

Ergebnis der Hypothesenprüfung

Die Hypothesenprüfung wird für den zufälligen Faktor Tiefe und den Faktor DV erstellt, der von der zufälligen Wechselwirkung DV beeinflusst ist.

Quelle	Freiheitsgrade	Mittleres Quadrat	F-Statistik	Pr > F
Tiefe	*2*	*33,90*	*30,48*	*0,0002*
Düngevariante	4	3,08	2,77	0,10

Tab. 28 Ergebnis der Hypothesenprüfung für Parameter organische Substanz

Tab. 28 zeigt, dass sich Pr > F für beide Faktoren erhöht. Der festgelegte Fehler 1. Art von α = 0,05 wird nun vom Faktor Düngevariante überschritten. Der Einfluss der Düngevariante ist somit nicht signifikant. In diesem Fall wird kein anschließender Post- Hoc- Test durchgeführt, da die Düngevariante keinen signifikanten Einfluss auf die abhängige Variable organische Substanz hat.

Die Nullhypothese kann nur für den Faktor Tiefe abgelehnt werden. Das heißt, dass der Faktor Tiefe mit einer 95 %-igen Wahrscheinlichkeit einen signifikanten Einfluss auf die abhängige Variable organische Substanz hat. Dies bestätigt die Annahme aus Kapitel 4.1.4. Für jene Faktoren, die nach dem Hypothesentest eine Signifikanz zeigen wird nun ein Post- Hoc- Test durchgeführt. In diesem Fall zeigt der Test, dass sich die Tiefenstufen 0 - 30 und 60 - 90 cm, sowie 30 - 60 und 60 - 90 cm signifikant voneinander unterscheiden, nicht jedoch die Tiefenstufe 0 - 30 und 30 - 60 cm.

Zur Verdeutlichung der Aussage für alle Faktoren mit signifikantem Einfluss wird ein Mittelwertplot beigefügt (Abb. 31). Varianten, die mit einer Ellipse markiert sind, sind nicht signifikant unterschiedlich voneinander.

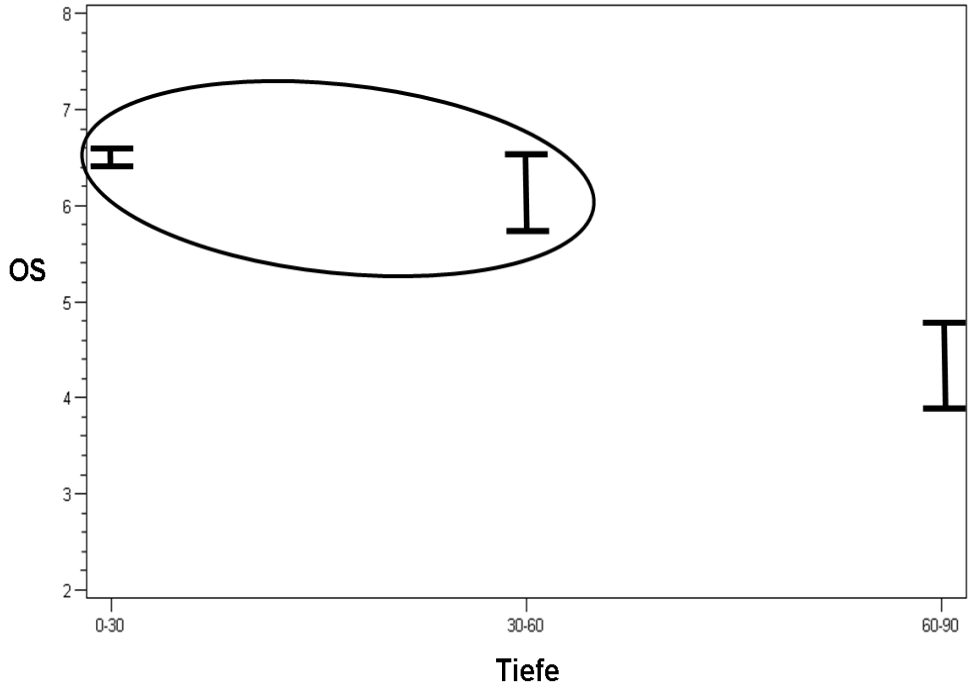


Abb. 31 Variable OS - Mittelwertplot für Faktor Tiefe

Für die weiteren Parameter verläuft die Erstellung des linearen Modells analog wie für die organische Substanz. Die Parameter stammen wie in Kapitel 3.2.3 erwähnt von den am Projekt beteiligten Instituten und variieren in der Anzahl der erhobenen Werte.

Für die Auswertung gilt: Kursiv markierte Faktoren haben einen signifikanten Einfluss auf den untersuchten Parameter. Für jeden Parameter werden drei Tabellen angezeigt, die die Informationen der Varianzanalyse in dieser Reihenfolge zeigen. Die Tabelle für den Signifikanznachweis wird so dargestellt, dass die neu berechneten Werte des Hypothesentests angeführt werden.

- Klassifizierungsausprägungsinformation
- Modellgüte
- Signifikanznachweis mit neuen Hypothesentestdaten

Wenn die Signifikanz nach dem Hypothesentest weiters nachweisbar ist, wird ein Post- Hoc- Test (Bonferroni t-Test) durchgeführt und mithilfe eines Mittelwertplots bildlich dargestellt.

4.2 Veränderung des organischen Kohlenstoffgehaltes

4.2.1 Durchschnittliche Veränderung der Düngevariante 1 - 3

Für den organischen Kohlenstoff liegen Messdaten der Jahre 2003 bis 2005 für alle Tiefenstufen vor. Abb. 32 zeigt einen Anstieg des organischen Kohlenstoffgehalts in der Tiefe 0 - 30 cm für alle Düngevarianten innerhalb von 2 Jahren. Die größte Zunahme verzeichnen die beiden Düngevarianten Biotonnekompost (DV2) und Stallmist (DV3).

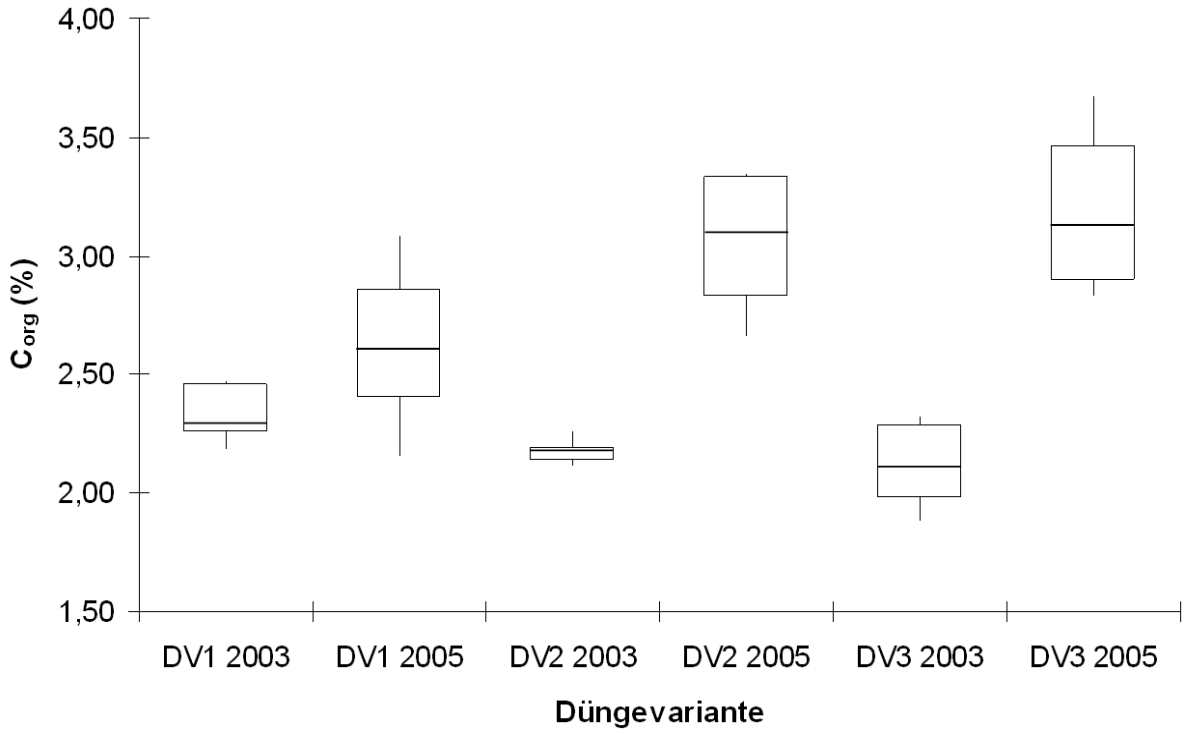


Abb. 32 Boxplot: Organischer Kohlenstoff, Veränderung, Tiefe 0 - 30 cm

Wie in Abb. 33 ersichtlich, beschränkt sich der Anstieg des organischen Kohlenstoffs nicht nur auf die oberen Tiefenschichten. In der Tiefenschicht 60 - 90 cm kann bei allen Düngevarianten ein Anstieg beobachtet werden. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff konnte überraschenderweise durch die Düngevariante Gründüngung am stärksten angehoben werden. Interessant ist diese Tatsache aufgrund der geringen Erhöhung des organischen Kohlenstoffgehaltes in der obersten Tiefenschicht bis 30 cm.

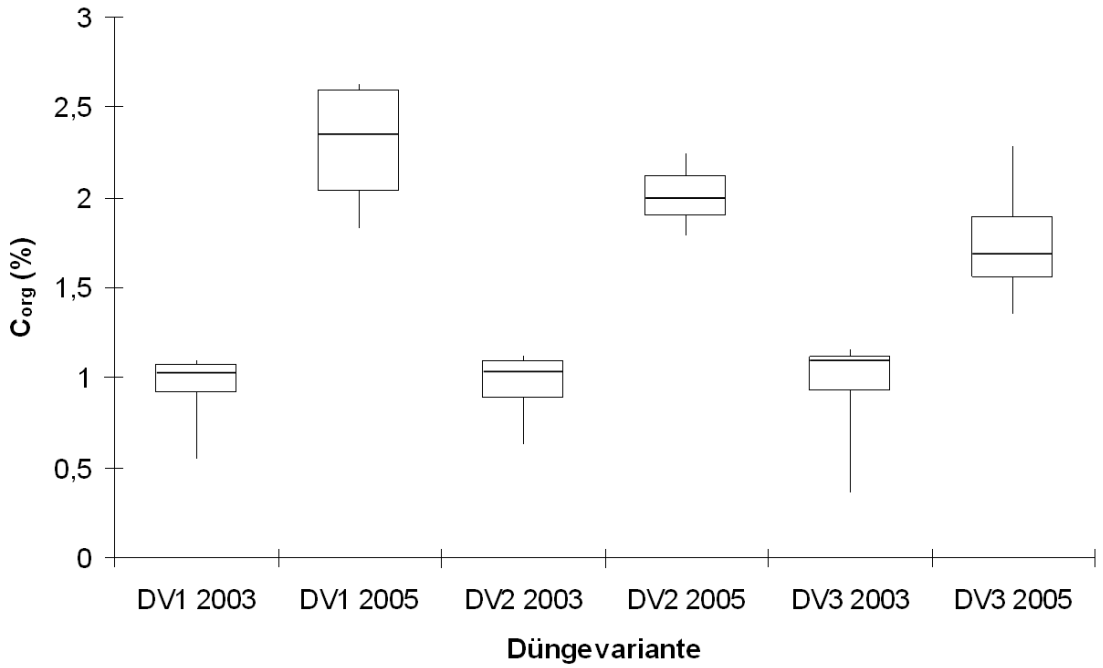


Abb. 33 Boxplot: Organischer Kohlenstoff, Veränderung, Tiefe 60 - 90 cm

4.2.2 Lineares Modell für den organischen Kohlenstoff

Ein Signifikanznachweis der abhängigen Variable organischer Kohlenstoff erfolgt anhand von 102 Werten. Es werden alle Düngevarianten und alle Tiefen in die Rechnung einbezogen. Für den Faktor Zeit stehen jedoch nur 2003 und 2005 zur Verfügung (Tab. 29).

Klasse	Ausprägung	Werte
Tiefe	3	0-30, 30-60, 60-90
Düngevariante	5	0,1,2,3
Jahr	3	2003, 2005

r²	Koeff. Var.	Wurzel MSE	C_{org} Mittelwert
0,76	25,43	0,45	1,76

Quelle	Freiheitsgrade	Mittleres Quadrat	F-Statistik	Pr > F
DV	*3*	*4,65*	*12,65*	*0,0053*
Tiefe	*2*	*21,57*	*88,06*	*<0,0001*
Jahr	*1*	*18,39*	*92,06*	*<0,0001*
Tiefe*DV	6	0,12	0,61	0,72

Tab. 29 Ergebnisse ANOVA C_{org}

Dieses lineare Modell zeigt, dass alle Hauptfaktoren einen signifikanten Einfluss auf die organischen Kohlenstoffgehalt haben. Die folgenden Abbildungen (Abb. 34 und Abb. 35) zeigen die Mittelwert-Plots der Faktoren Düngevarianten bzw. Tiefe. Mit einer Ellipse umfasste Mittelwerte beschreiben eine fehlende Signifikanz zwischen diesen Varianten. Alle nicht markierten Düngevarianten weisen im Vergleich zu den weiteren Düngevarianten einen signifikanten Unterschied auf.

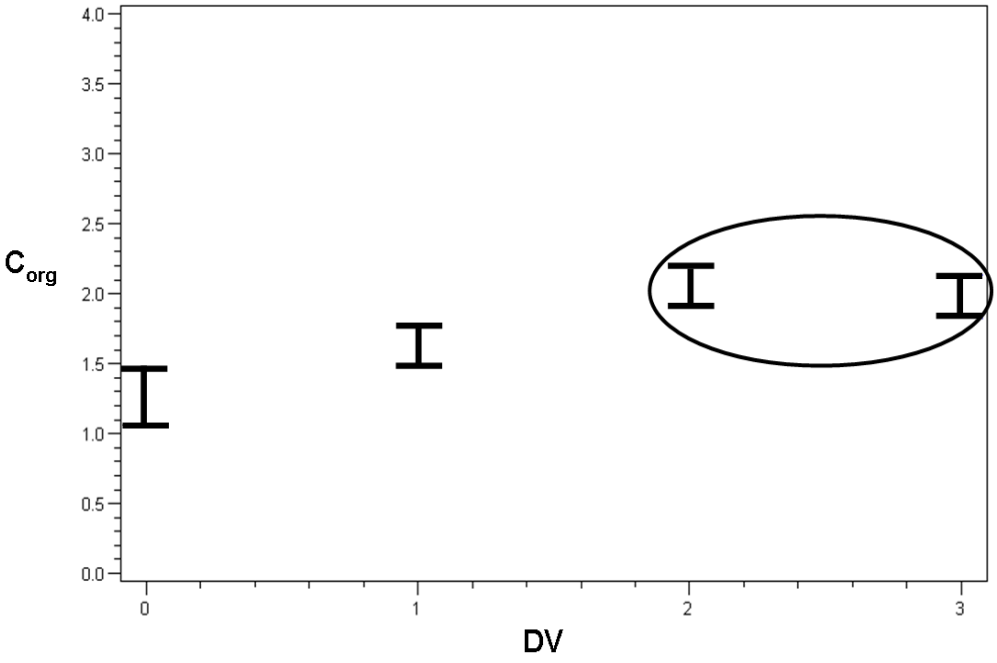


Abb. 34 Variable C_{org} - Mittelwertplot für Faktor Düngevariante

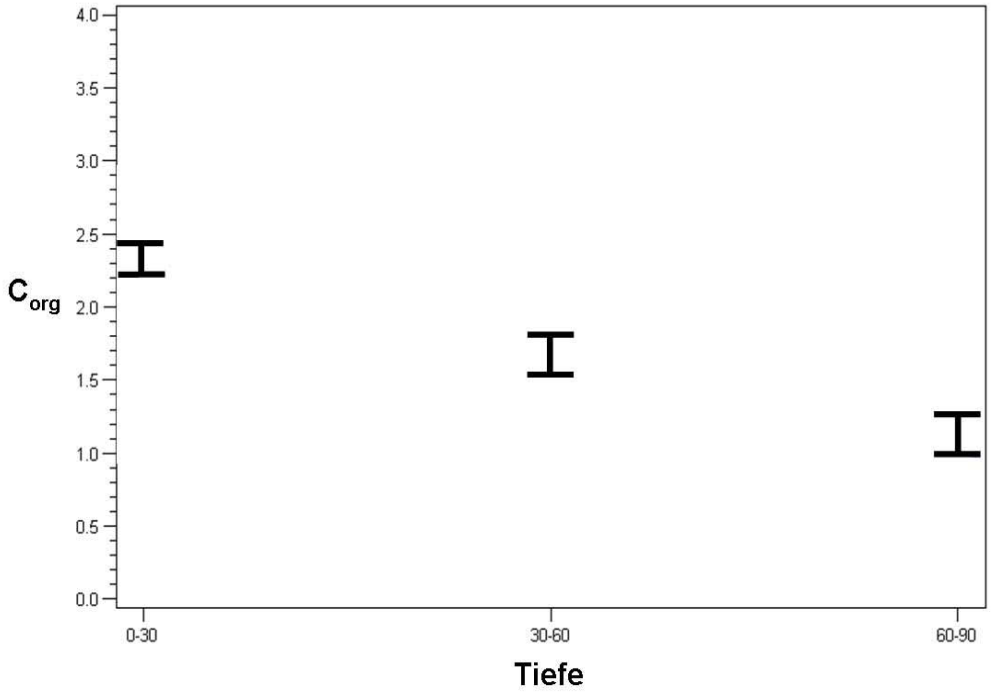


Abb. 35 Variable C_{org} - Mittelwertplot für Faktor Tiefe

4.3 Veränderung Humus

Die Humusbilanz in Tab. 30 nach der dynamischen HE-Methode zeigt, dass die Versorgungsstufe der Böden für die drei Düngevarianten Hoch (D) bzw. Sehr Hoch (E) ist. Der Humussaldo ist speziell bei der Düngevariante Kompost sehr hoch. Die Umrechnung erfolgt in kg Humus-C (1 HE = 1 t Humus mit 580 kg C und 50 kg N). Lediglich der Humussaldo für die Düngevariante SK (mineralische Düngung) ist negativ (FREYER et al., 2009).

Kennzahl ME		DV1 S1M-S8M	DV2 S1M-S8M	DV3 S1M-S8M
Humusbedarf	kg C ha^{-1} a^{-1}	-400	-406	-400
Humusersatzleistung	kg C ha^{-1} a^{-1}	603	1085	626
Humusmehrleistung	kg C ha^{-1} a^{-1}	273	273	267
Zufuhr organ. Dünger	kg C ha^{-1} a^{-1}	331	818	360
Strohdünger	kg C ha^{-1} a^{-1}	145	151	58
Gründüngung	kg C ha^{-1} a^{-1}	186	186	52
Stallmist	kg C ha^{-1} a^{-1}	0	0	249
Gülle	kg C ha^{-1} a^{-1}	0	0	0
Kompost	kg C ha^{-1} a^{-1}	0	481	0
Humussaldo	kg C ha^{-1} a^{-1}	209	679	226
Humusversorgungsgrad %		151	267	157
Versorgungsstufe		D	E	D

Tab. 30 Humusversorgungsgrad nach der HE-Methode (FREYER et al., 2009)

Für den Humus liegen keine Daten für eine Signifikanzanalyse vor.

4.4 Veränderung Kohlenstoffgehalt – Auswirkung auf bodenphysikalische Parameter

Versuche zeigen, dass zwischen der Zugabe an organischen Düngern und der resultierenden Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes direkte Zusammenhänge hinsichtlich der bodenphysikalischen Parameter nachweisbar sind (ABIVEN et al., 2009; LEE, 2009). Abb. 36 und Abb. 37 zeigen die Veränderung der Aggregatstabilität bzw. der Trockendichte. Die Daten wurden vom Institut für landeskulturelle Wasserwirtschaft zur Verfügung gestellt.

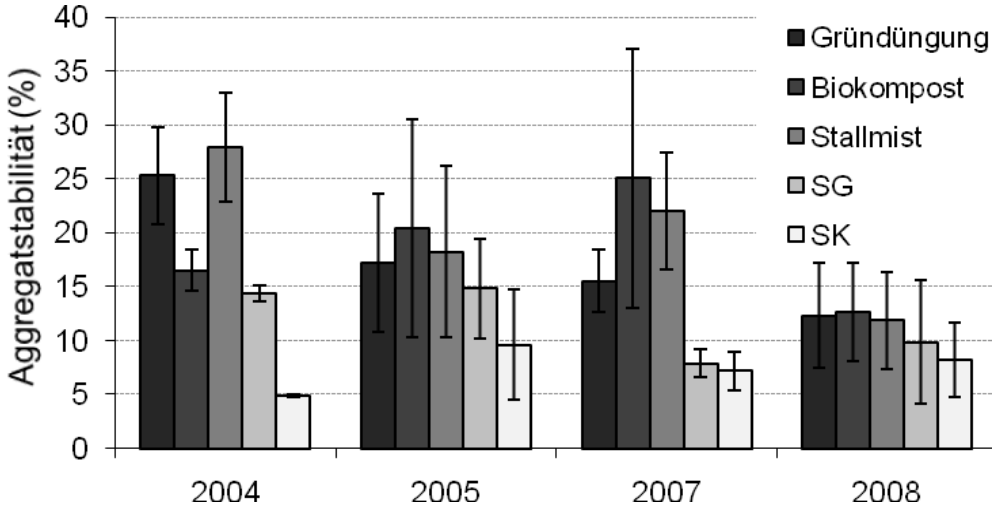


Abb. 36 Veränderung Aggregatstabilität (Mittelwert und Standardabweichung) durch organische Düngung

Die Aggregatstabilität ist ein sehr variabler Kennwert (starke Schwankungen über das Jahr verteilt (KLIK, 2009) und wird maßgebend von der organischen Bodensubstanz beeinflusst. KLIK (2009)) beschreibt im ersten Jahr (2004) nach der ersten Düngung eine Verbesserung der Aggregatstabilität. Diese resultiert einerseits aus der Zufuhr an organischer Substanz, andererseits durch eine verringerte Bodenbearbeitungsintensität. Über den gesamten Zeitraum sind keine Veränderungen bezüglich der unterschiedlichen Düngevarianten zu verzeichnen. (FREYER, 2009).

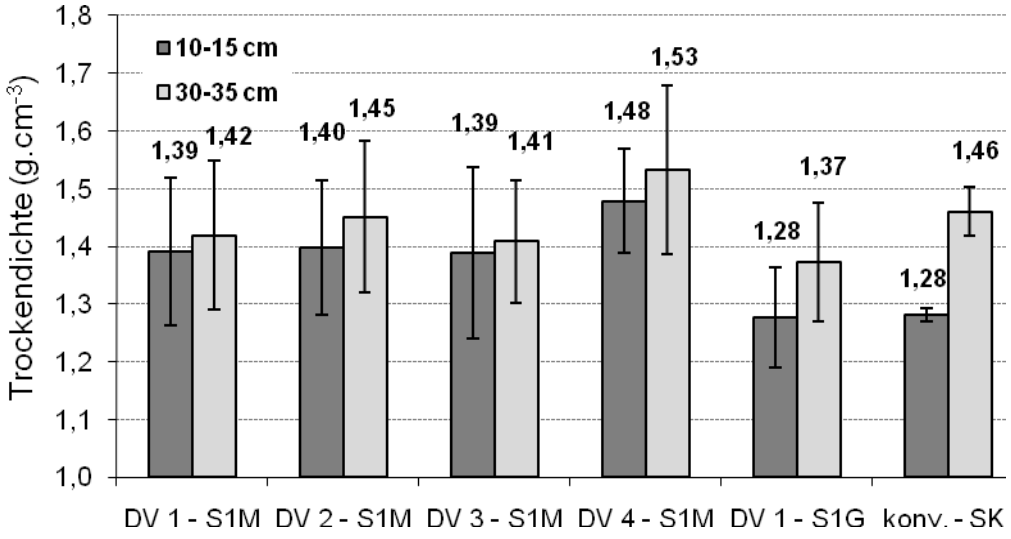


Abb. 37 Veränderung Trockendichte (Mittelwert und Standardabweichung) durch organische Düngung 2006 - 2008

Auch für den Parameter Trockendichte kann über den gesamten Untersuchungszeitraum, trotz erhöhten organischen Substanzgehalts kein signifikanter Unterschied zwischen den Düngevarianten nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen im Rahmen des MUBIL-Projektes zeigen, dass auch die Wasserdurchlässigkeit mehr durch die angebaute Kultur beeinflusst wird als durch die organische Düngung. Für die organische Düngung kann kein signifikanter Nachweis erbracht werden (FREYER, 2009).

Diese Ergebnisse korrelieren nicht mit den Erfahrungen aus der Literatur, die vielfach den positiven Einfluss der organischen Substanz auf bodenphysikalische Parameter beschreiben. Gründe können die zu geringen Aufbringungsmengen sein, oder auch die bereits gute Bodenqualität. Aufgrund des bestehenden hohen Humusgehaltes verfügt der Boden (Tschernosem) bereits über die sehr guten bodenphysikalischen Eigenschaften.

4.5 Lineare Modelle weiterer Bodenparameter

In diesem Kapitel soll untersucht werden, welche Faktoren einen Einfluss auf ausgewählte Bodenparameter haben. Es ist zu erwarten, dass im allgemeinen der Faktor Düngevariante und im speziellen die Düngevarianten Kompost und Stallmist aufgrund ihrer Eigenschaften (Nährstoffgehalt und Einfluss auf die bodenphysikalischen Parameter) einen signifikanten Einfluss auf die Parameter haben werden. Dazu werden nun die einzelnen Parameter, wie am Beispiel organische Substanz gezeigt (Kapitel 3.2.3.1), untersucht.

4.5.1 Abhängige Variable pflanzenverfügbarer Phosphor

Für dieses lineare Modell stehen 89 Werte zur Verfügung. Es werden alle Düngevarianten, alle Tiefen und alle Jahre in die Rechnung einbezogen (Tab. 31).

Klasse	Ausprägung	Werte
DV	4	0, 1, 2, 3
Tiefe	3	0-30, 30-60, 60-90
Jahr	3	2003, 2005, 2008

r²	Koeff. Var.	Wurzel MSE	P_{CAL} Mittelwert
0,62	49,89	17,86	35,82

Quelle	Freiheitsgrade	Typ III SS	Mittleres Quadrat	F-Statistik	Pr > F
DV	3	552,78	184,26	0,71	0,63
Tiefe	*2*	*26614,77*	*13307,38*	*41,69*	*<,0001*
Jahr	2	100,13	50,06	0,16	0,86
Tiefe*DV	6	1364, 60	227,43	0,71	0,64

Tab. 31 Ergebnisse ANOVA P_{CAL}

Die Güte des Modells ist mit $r^2 = 0,62$, Variationskoeffizient = 51,59 und Wurzel MSE = 17,86 noch im akzeptablen Bereich. Wie in Tab. 31 ersichtlich, hat nur die Tiefe einen signifikanten Einfluss auf den pflanzenverfügbaren Phosphor. Aufgrund der zugeführten organischen Dünger und deren Phosphorgehalt war ein Einfluss der Düngevarianten zu erwarten. Das Ergebnis zeigt jedoch, dass der Faktor Düngevariante und der Faktor Jahr keinen Einfluss auf die abhängige Variable P_{CAL} haben. Der Mittelwertplot für den Faktor Tiefe wird in Abb. 38 dargestellt.

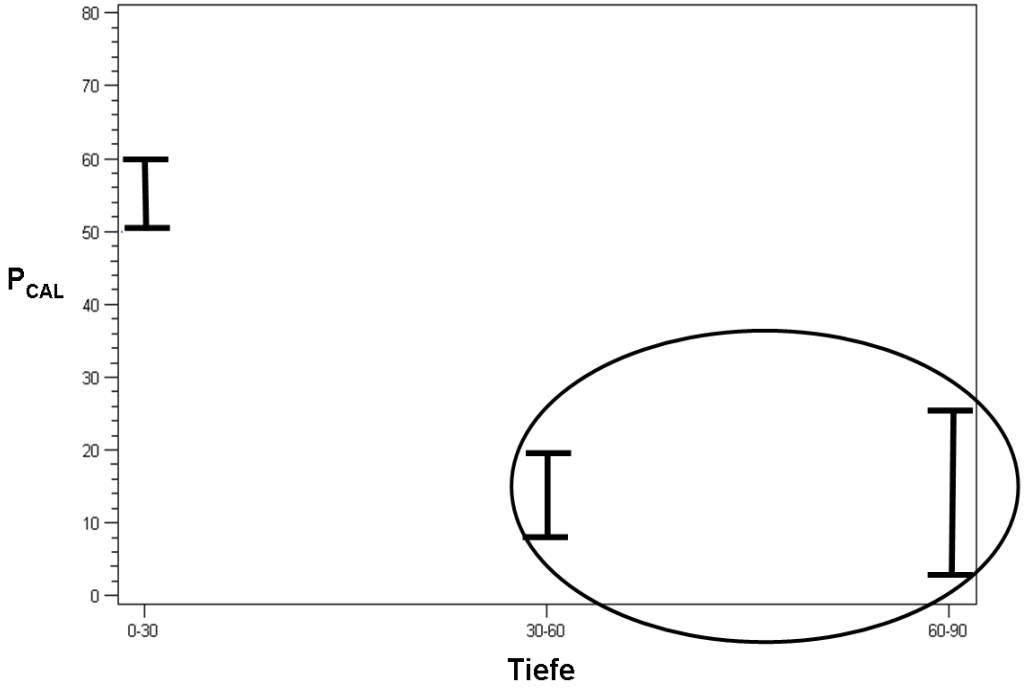


Abb. 38 Variable P_{CAL} - Mittelwertplot für Faktor Tiefe

4.5.2 Abhängige Variable pflanzenverfügbares Kalium

Für dieses lineare Modell stehen 121 Werte zur Verfügung. Es werden alle Düngevarianten, alle Tiefen und alle Jahre in die Rechnung einbezogen. (Tab. 32).

Klasse	Ausprägung	Werte
DV	4	0, 1, 2, 3
Tiefe	3	0-30, 30-60, 60-90
Jahr	3	2003, 2005, 2008

r^2	Koeff. Var.	Wurzel MSE	K_{CAL} Mittelwert
0,72	51,59	45,13	87,48

Quelle	Freiheitsgrade	Typ III SS	Mittleres Quadrat	F-Statistik	Pr > F
DV	3	6399,80	2133,27	1,05	0,54
Tiefe	*2*	*465059,23*	*232529, 61*	*114,16*	*<0,0001*
Jahr	*2*	*13768,63*	*6884,31*	*3,38*	*0,038*
Tiefe*DV	6	16018,89	2669,81	1,31	0,26

Tab. 32 Ergebnisse ANOVA K_{CAL}

Die Güte des Modells ist mit r² = 0,72, Variationskoeffizient = 45,13 und Wurzel MSE = 45,13 im guten Bereich. Tab. 32 zeigt, dass sowohl der Faktor Tiefe und der Faktor Jahr einen signifikanten Einfluss auf das pflanzenverfügbare Kalium haben. Auch in diesem Fall, hat die Düngevariante, trotz unterschiedlicher Aufbringungsmengen der einzelnen Düngearten, keine signifikanten Einfluss. Abb. 39 zeigt den Mittelwertplot für den Faktor Tiefe. Die Tiefen 30 - 60 und 60 - 90 cm haben im Vergleich zueinander keinen signifikanten Einfluss. Der Mittelwertplot für den Faktor Jahr wird aufgrund fehlender Signifikanz der einzelnen Jahre zueinander nicht dargestellt.

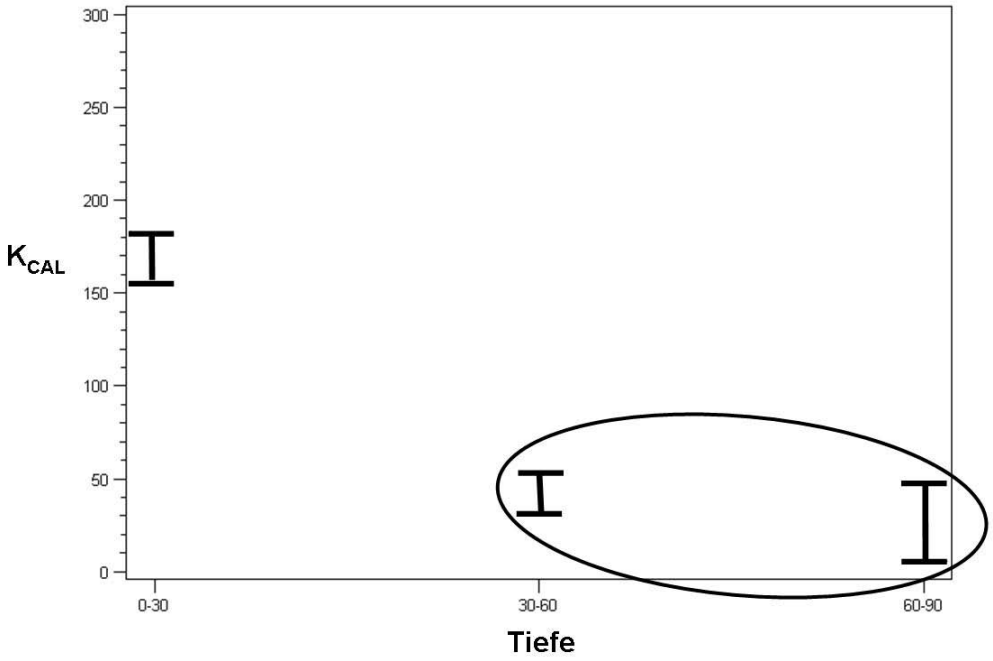


Abb. 39 Variable K_{CAL} - Mittelwertplot für Faktor Tiefe

4.5.3 Abhängige Variable Stickstoffnachlieferung

Für dieses lineare Modell stehen 58 Werte zur Verfügung. Es werden alle Düngevarianten und alle Jahre in die Rechnung einbezogen. Die Daten wurden nur für die Tiefenstufe 0 - 30 cm erhoben, daher entfällt der Faktor Tiefenstufe (Tab. 33).

Klasse	Ausprägung	Werte
Jahr	3	2003, 2005, 2008
DV	4	0, 1, 2, 3

r²	Koeff. Var.	Wurzel MSE	N_{nachl} Mittelwert
0,87	14,74	4,04	27,40

Quelle	Freiheitsgrade	Typ III SS	Mittleres Quadrat	F-Statistik	Pr > F
DV	3	709,99	236,66	3,14	0,108
Jahr	*2*	*3541,23*	*1770,62*	*23,49*	*0,0015*
*DV*Jahr*	*6*	*452,21*	*75,37*	*8,76*	*<0,0001*

Tab. 33 Ergebnisse ANOVA N_{nachl}

Die Güte des Modells für den nachlieferbaren Stickstoff ist mit $r^2 = 0,84$, Variationskoeffizient = 14,74 und Wurzel MSE = 4,04 sehr gut. Das lineare Modell weist einen signifikanten Einfluss beider Faktoren nach. Der Hypothesentest ergibt, dass nur der Faktor Jahr einen signifikanten Einfluss hat. Der Faktor Düngevariante hat entgegen der Erwartung auch auf diesen Parameter keinen signifikanten Einfluss. Darum entfällt auch in diesem Fall der Post- Hoc- Test. Der Mittelwertplot des Post-Hoc- Tests für den Faktor Jahr ergibt folgendes Bild (Abb. 40).

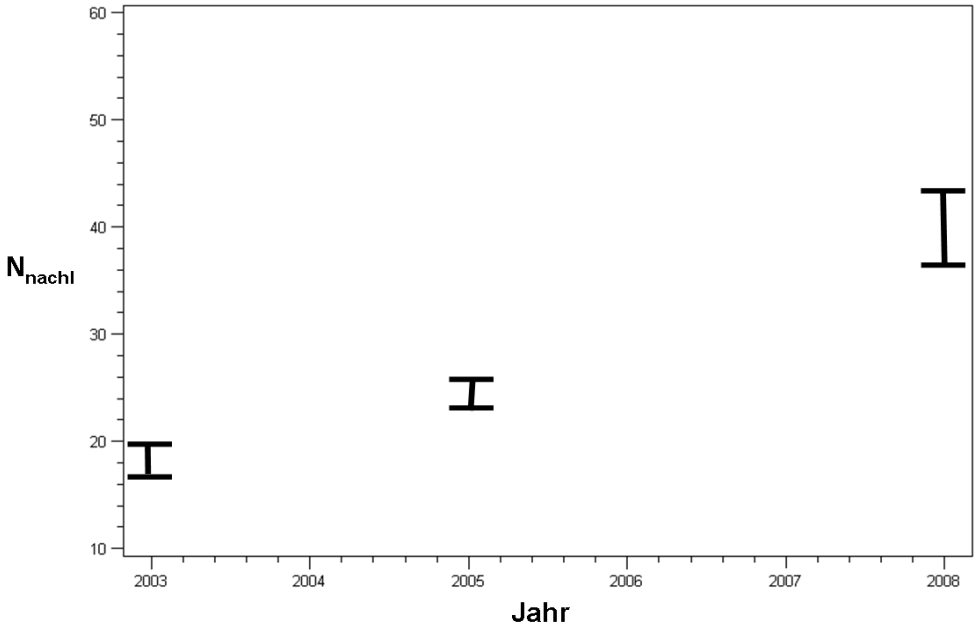


Abb. 40 Variable N_{nachl} - Mittelwertplot für Faktor Jahr

4.5.4 Abhängige Variable Gesamtstickstoff

Für dieses lineare Modell stehen 94 Werte zur Verfügung. Es werden alle Düngevarianten und Tiefenstufen, sowie die Jahre 2003 und 2005 in die Rechnung einbezogen (n=94).

Klasse	Ausprägung	Werte
Jahr	2	2003, 2005
Tiefe	3	0-30, 30-60, 60-90
DV	4	0, 1, 2, 3

r^2	Koeff. Var.	Wurzel MSE	N_t Mittelwert
0,54	157	0,96	0,61

Quelle	Freiheitsgrade	Typ III SS	Mittleres Quadrat	F-Statistik	Pr > F
DV	*3*	*70,06*	*23,35*	*112,66*	*<,0001*
Tiefe	2	0,28	0,14	0,66	0,55
Jahr	*1*	*26,25*	*26,5*	*28,1*	*<0,0001*
DV*Jahr	6	1,24	0,21	0,21	0,97

Tab. 34 Ergebnisse ANOVA N_t

Die Güte des Modells ist mit $r^2 = 0,54$ und Variationskoeffizient = 157 nicht sehr gut. Das erste lineare Modell liefert einen Signifikanznachweis für den Faktor Düngevariante und den Faktor Jahr. Eine Hypothesenprüfung zeigt, dass sowohl der Faktor Düngevariante als auch der Faktor Jahr einen signifikanten Einfluss auf den Gesamtstickstoff haben. Die Ergebnisse des Post- Hoc- Tests werden im Mittelwertplot in Abb. 41 dargestellt. Sie zeigt, dass nur die Düngevariante 0 im Vergleich zu den Düngevarianten 1, 2 und 3 einen signifikanten Einfluss hat. Für den Faktor Jahr liegen nur zwei Varianten vor (2003 und 2005). Deshalb wird für diesen Faktor kein Mittelwertplot dargestellt.

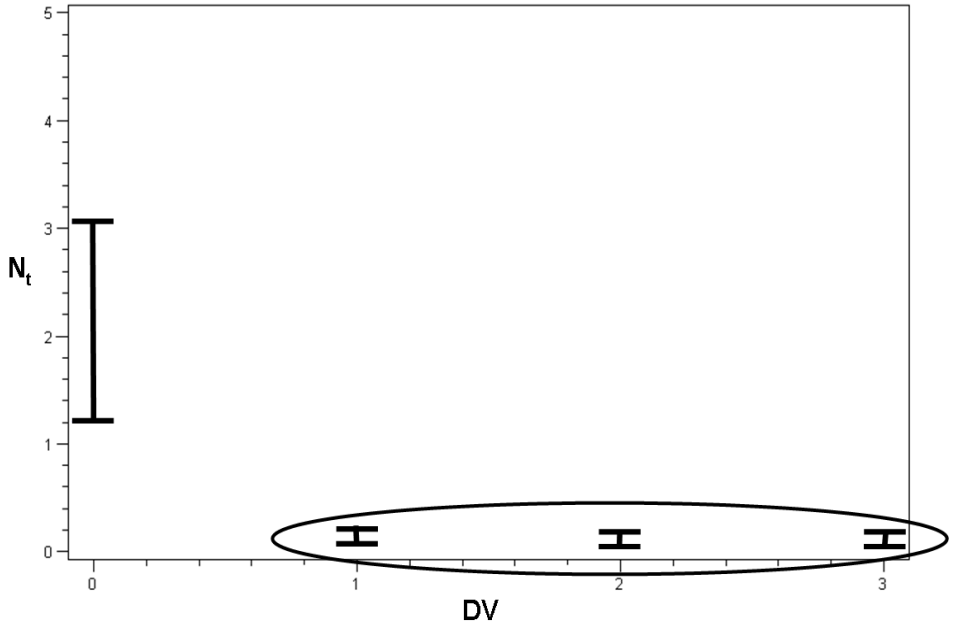


Abb. 41 Variable N_t- Mittelwertplot für Faktor Düngevariante

4.5.5 Abhängige Variable pH-Wert

Für dieses lineare Modell stehen 96 Werte zur Verfügung. Es werden alle Düngevarianten und Tiefenstufen, sowie die Jahre 2003 und 2005 in die Rechnung einbezogen (n=96)

Klasse	Ausprägung	Werte
DV	4	0, 1, 2, 3
Tiefe	3	0-30, 30-60, 60-90
Jahr	2	2003, 2005

r²	Koeff. Var.	Wurzel MSE	pH Mittelwert
0,53	1,19	0,09	7,75

Quelle	Freiheitsgrade	Typ III SS	Mittleres Quadrat	F-Statistik	Pr > F
DV	3	0,03	0,009	0,99	0,21
Tiefe	*2*	*0,58*	*0,29*	*33,83*	*<,0001*
Jahr	*1*	*0,18*	*0,18*	*20,57*	*<,0001*
Tiefe*DV	6	0,02	0,01	0,48	0,82

Tab. 35 Ergebnisse ANOVA pH-Wert

Die Güte des Modells ist mäßig. In diesem Fall kann für die Düngevarianten aber kein signifikanter Einfluss nachgewiesen werden. Viele Autoren zeigen jedoch den Einfluss der organischen Düngung auf den pH-Wert (CHEN, 2004; KIKUCHI, 2004; ZIECHMANN, 1996). Der Einfluss der Tiefe resultiert aufgrund des erhöhten organischen Substanzgehaltes in den oberen Schichten und damit eines veränderten pH-Wertes. Der Post- Hoc- Test für den Faktor Jahr zeigt, dass zwischen den Tiefenschichten 30 - 60 cm und 60 - 90 cm kein Signifikanznachweis erbracht werden kann.

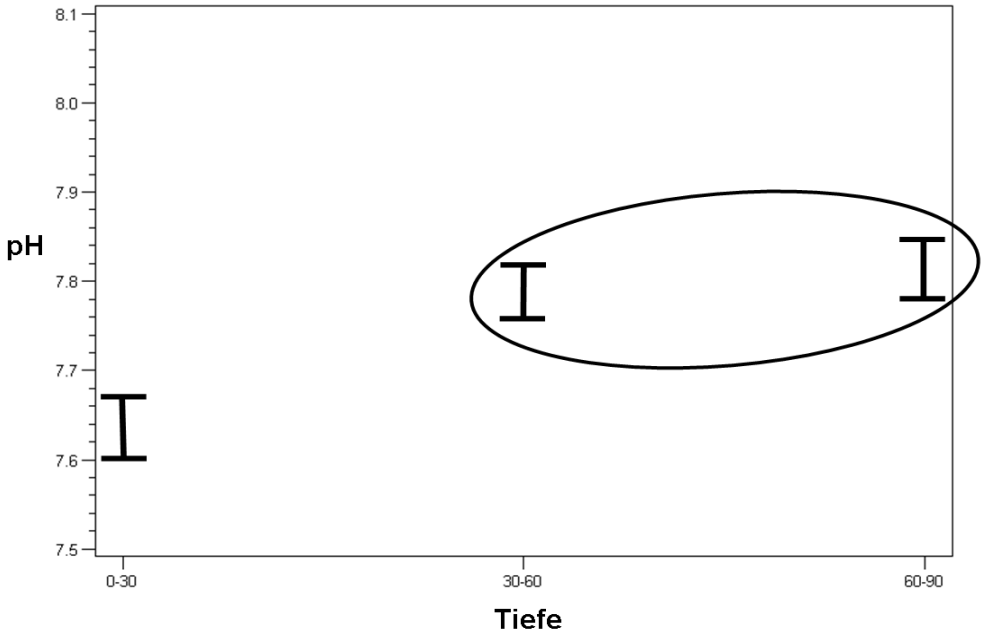


Abb. 42 Variable pH-Wert - Mittelwertplot für Faktor Tiefe

Zusammenfassung der Ergebnisse der mehrfaktoriellen Varianzanalyse

Auffallend ist, dass der Faktor Düngevariante nur auf die Parameter organischer Kohlenstoff und Gesamtstickstoff einen signifikanten Einfluss hat. Die Überprüfung mittels eines Post-Hoc-Tests zeigt, dass ein signifikanter Einfluss der Düngevarianten Kompost und Stallmist im Vergleich zur Referenzdüngung Lunzernenmulch nur für den Parameter organischer Kohlenstoff erbracht werden kann. Jene Parameter, für die ein Einfluss der Düngevariante zu erwarten gewesen wäre (organische Substanz, Stickstoffnachlieferung, pflanzenverfügbarer Phosphor und Kalium und pH) kann keine Signifikanz nachgewiesen werden. Auf diese Parameter hat oft nur der Faktor Tiefe einen signifikanten Einfluss. Dies hängt mit der Abnahme der organischen Substanz mit der Tiefe und damit auch mit der Abnahme der Nährstoffgehalte zusammen.

4.6 Interpretation der IR-Spektren

Abb. 43 stellt die Spektren der Proben aus dem Jahr 2008 mit allen Tiefenstufen dar. Die Tiefenstufen lassen sich eindeutig voneinander unterscheiden. Die schräg bzw. horizontal schraffierten Bereiche zeigen die für die spätere Hauptkomponentenanalyse relevanten Bereiche. Sie werden für den Nachweis an stabilen Kohlenstoffverbindungen herangezogen. Die auftretenden Absorptionsbanden eines Bodenspektrums können grob in überlagernde Banden, mineralische Banden und organische Banden unterteilt werden.

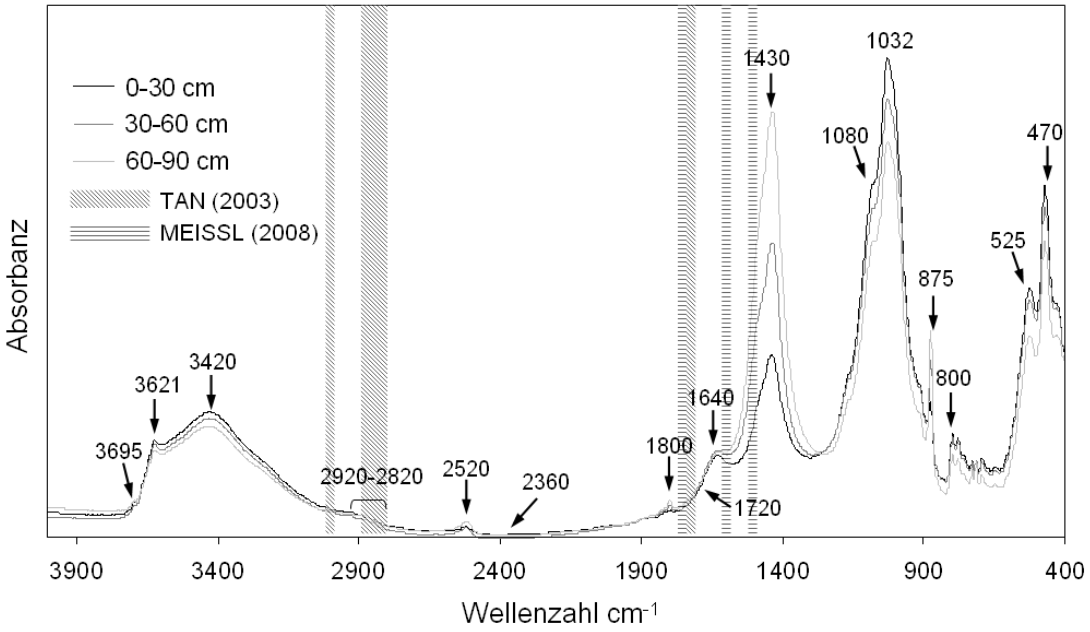


Abb. 43 Interpretation MIR-Spektrum

4.6.1 Bandenzuordnung

Diese Banden liegen bei den Bodenproben bei 1640 cm^{-1} und 3450 - 3330 cm^{-1} (H_2O) und um den Bereich 2345 und 2325 cm^{-1} (CO_2) vor. Diese Bereiche werden als Störbanden bezeichnet weil, sie andere Bandenbereiche überlagern können und darunter liegende Banden im Spektrum nicht mehr erkennbar sind. Dies kann zu Fehlinterpretationen führen. Die Störbande von Wasser bei 1640 cm^{-1} zum Beispiel, überlagert die nahe liegenden O-H (Stärke und Glucose) und C-H Streckbanden (Ethylgruppen). Die störende Wirkung von CO_2 im Spektrum wird durch eine Bandenbegradigung durch das Programm OPUS beseitigt.

Ein gemeinsames Auftreten der Absorptionsbanden bei 3695, 3620 und 3420 cm^{-1} lässt auf Kaolin schließen. In diesen Bodenproben sind sie schwach erkennbar. Die Bandenbereiche bei 2520, 1800, 1430 und 875 cm^{-1} ($CaCO_3$ bei 875 cm^{-1}) deuten auf Carbonate hin. Treten die Banden 2520 und 1800 cm^{-1} auf, kann von einem sehr hohen Carbonatgehalt ausgegangen werden.

Zurückzuführen sind die Carbonatbanden auf das kalkhaltige Ausgangsgestein. Ein deutlicher Peak kann bei 1032 cm^{-1} beobachtet werden, der den Tonmineralen zugeordnet werden kann. Die Bandenbereiche bei 800 (Si-CH_3) und ca. 450 cm^{-1} deuten auf Silikate in der Probe hin.

Der Vergleich der Spektren in den unterschiedlichen Tiefenstufen zeigt eine deutliche Zunahme der mineralischen Komponenten mit der Tiefe. Die Carbonatbanden bei 1430, 1032 und 875 cm^{-1} sind mit zunehmender Tiefe relativ häufiger angereichert.

Schwache Absorptionsbanden sind im Bereich 3000 - 2870 cm^{-1} (Methylenbanden) zu erkennen. Geringe Veränderungen der relevanten Huminsäurebereiche lassen sich in den Bandenbereichen 1745 - 1650 cm^{-1} und 1610 - 1567 cm^{-1} nachweisen (Tab. 36).

Organische Komponenten		
2920 - 2820	Methylen	aliphatische C-H Streckungen
1750 - 1690	Ketone	
1740 - 1720	Aldehyde	
1760 - 1710	Carbonsäuren und Ester	
1725 - 1700	Carboxylsäuren	C=O Streckung von COOH Gruppen, C=O Streckung (Amide), aromatische C=C
1650 - 1630	Carboxylate, Amide, Alkene, Aromate	COO- symmetrische Streckung, Doppelbindung konjugiert mit Carbonyl und COO-Vibration

Tab. 36 Mineralische Komponenten im Spektrum

Die ähnliche Struktur und der ähnliche Aufbau der organischen Komponenten führen zu einer Überlagerung von Absorptionsbanden. Eine eindeutige Zuordnung einzelner Banden ist daher schwierig. Somit wird den organischen Komponenten ein Bandenbereich zugeteilt.

Bei einer genauen Betrachtung der Spektren im Bandenbereich, der dem Methylen (2980 - 2920 cm^{-1}) zugeordnet wird, lassen sich deutliche Abstufungen der Spektren nach der Tiefe nachweisen. Abb. 44 zeigt die deutliche Abstufung der Spektren nach der Tiefe. Auch die Düngevarianten lassen sich deutlich im Bereich der Methylenbanden unterscheiden. Die PCA für diesen Bandenbereich soll zeigen, ob diese Veränderungen im Spektrum ausreichen, dass sich sowohl die Düngevarianten als auch die verschiedenen Tiefen voneinander unterscheiden lassen.

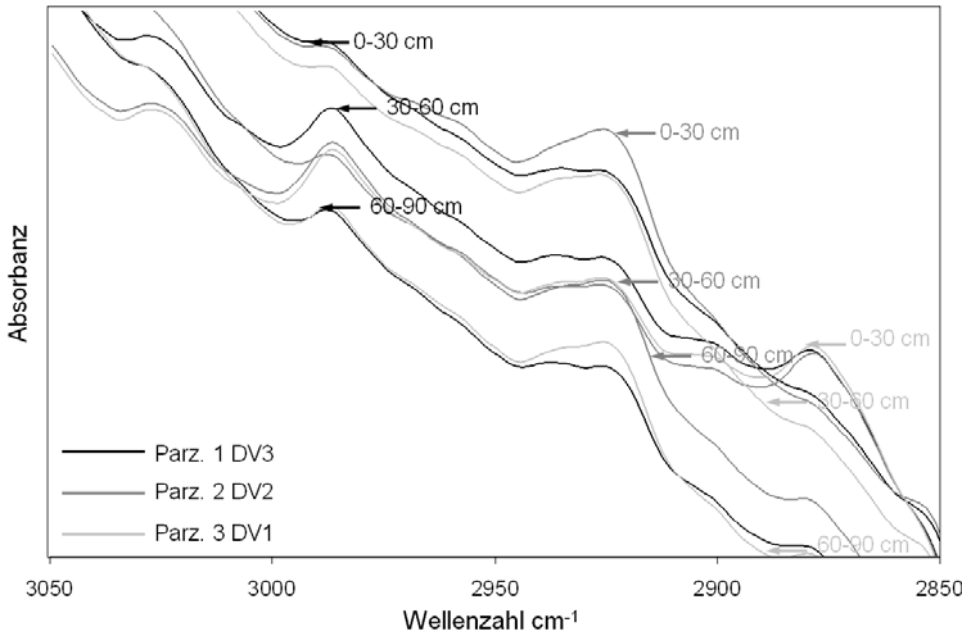


Abb. 44 Veränderte Methylenbanden in der Tiefe und durch die Düngevarianten

4.6.2 Interpretation Spektrum NIR

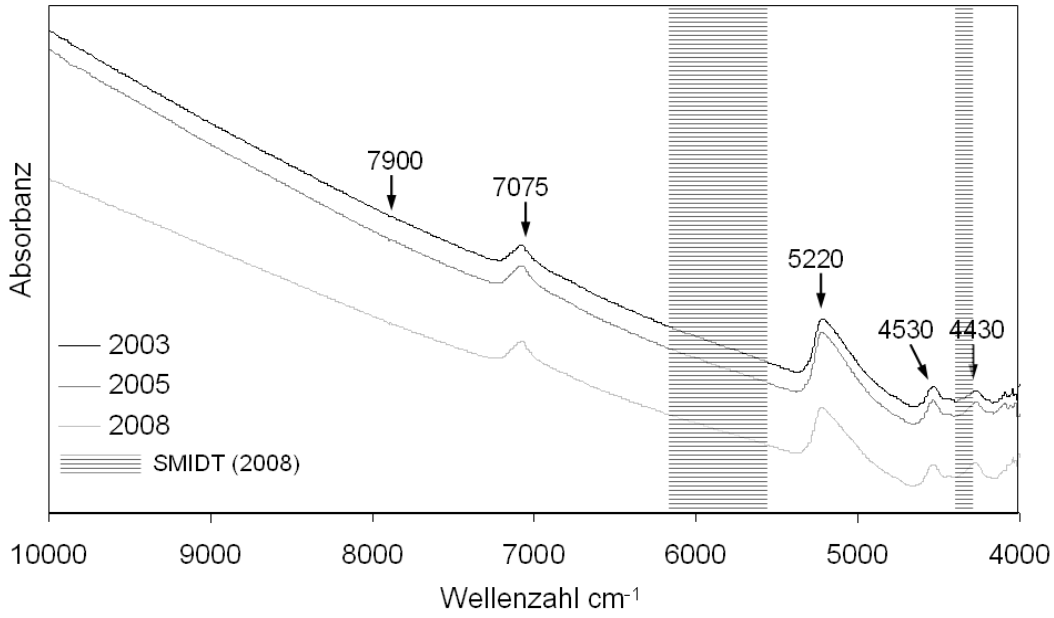


Abb. 45 Interpretation NIR Spektrum

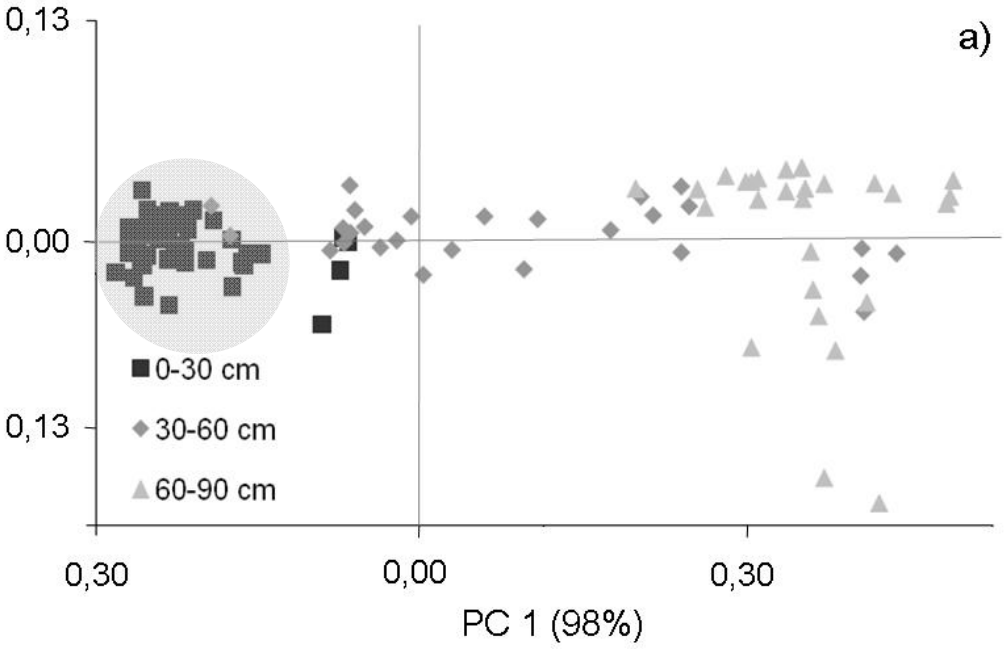
Im Vergleich zu den Messungen im mittleren Infrarot zeigt das Spektrum im nahen Infrarot deutlich weniger Absorptionsbanden. Im nahen Infrarot liegen sie bei 7900, 7075, 5220, 4530 und 4430 cm^{-1} (Abb. 45).

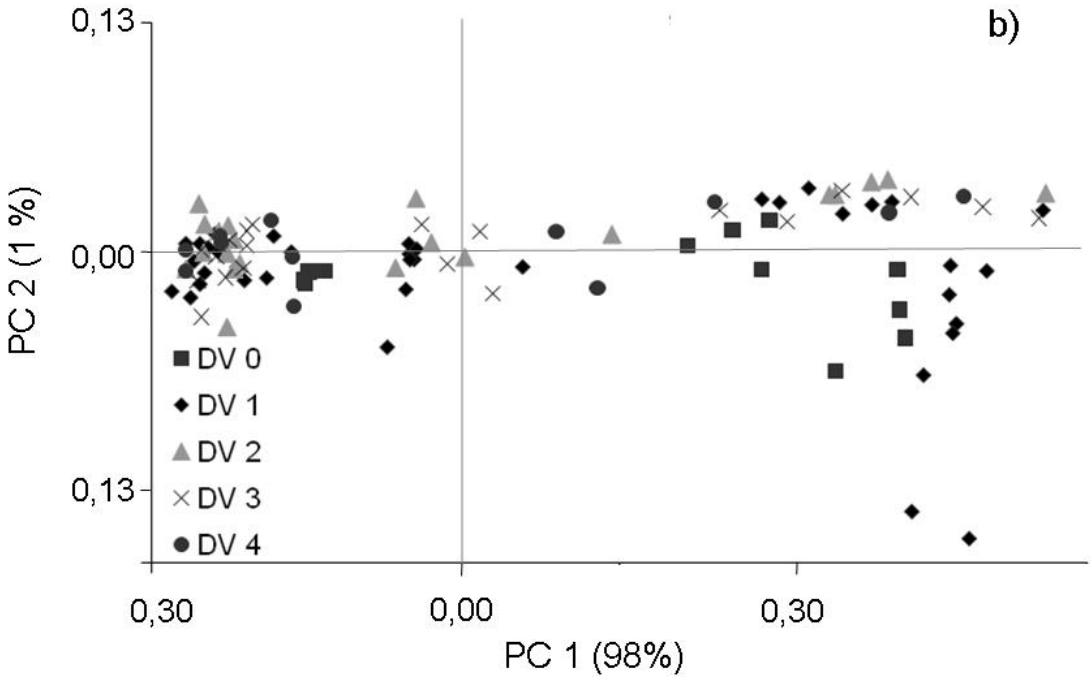
Im folgenden Kapitel werden nun die einzelnen Spektren der mittleren und nahen Infrarotmessungen mithilfe einer Hauptkomponentenanalyse ausgewertet. Es soll untersucht werden, welche Faktoren sich in diesen Analysen abbilden lassen und welche Bandenbereiche am besten geeignet sind, um Veränderungen hinsichtlich der Huminsäuren zu beobachten.

4.7 Hauptkomponentenanaly se (PCA)

4.7.1 PCA mittlerer Infrarotbereich: Bandenbereich 4000 - 400 cm^{-1}

Abb. 46 stellt die Hauptkomponentenanalysen für die Faktoren a) Jahr, b) Düngevariante und c) Tiefe dar. Die Hauptkomponentenanalysen wurden für den gesamten Spektralbereich (4000 - 400 cm^{-1}) berechnet und beinhalten alle verfügbaren Spektren der Bodenproben.





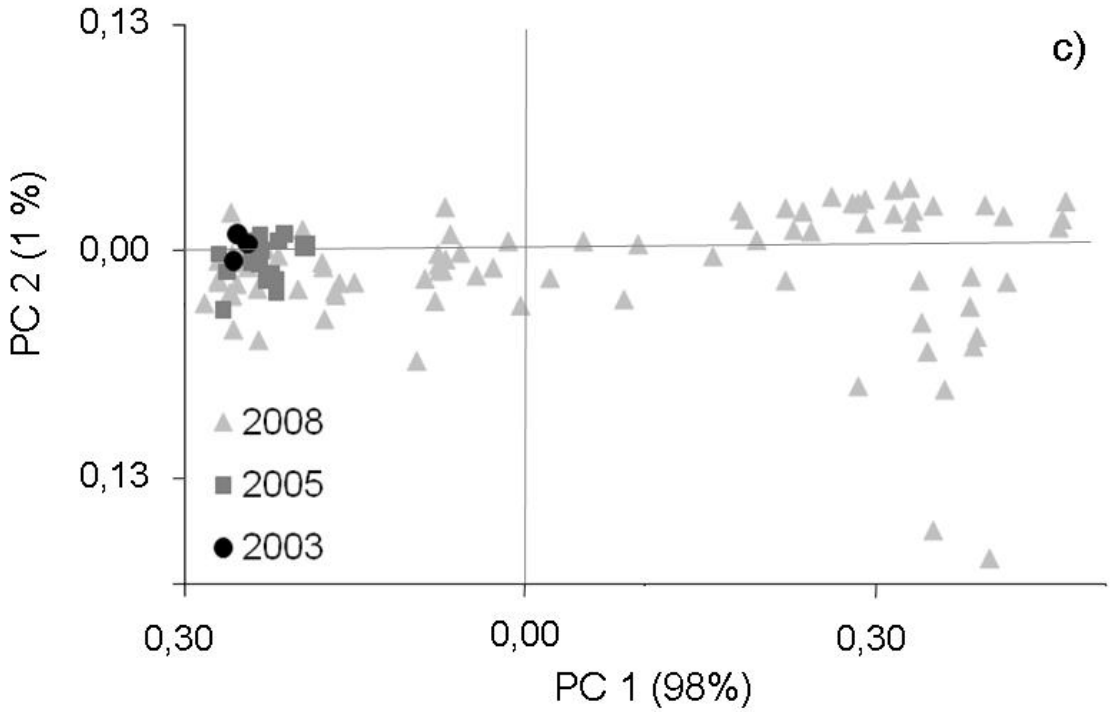


Abb. 46 PCA 4000 - 400 cm^{-1} a) Tiefe, b) Düngevariante, c) Jahr

Die folgende Abb. 47 zeigt den LoadingsPlot für die PCA ALL. Ein LoadingsPlot zeigt jene Banden, die einen Einfluss auf die PCA haben. In diesem Fall haben die mineralischen Bandenbereiche einen starken Einfluss und dominieren bei der Erstellung dieser PCA. Es sind die Carbonatbanden bei 1430 und 875 cm^{-1}, die Tonmineralbande bei 1032 cm^{-1} und die Silikatbande bei 470 cm^{-1} die bei diesem LoadingsPlot am deutlichsten auftreten. Auch die Carbonatbanden bei 2520, 1800 und 875 cm^{-1}, Quarze und Silikate bei 1080 und 800 cm^{-1} und Kaolin bei 3420, 3621 cm^{-1} haben bei der Berechnung dieser PCA einen starken Einfluss.

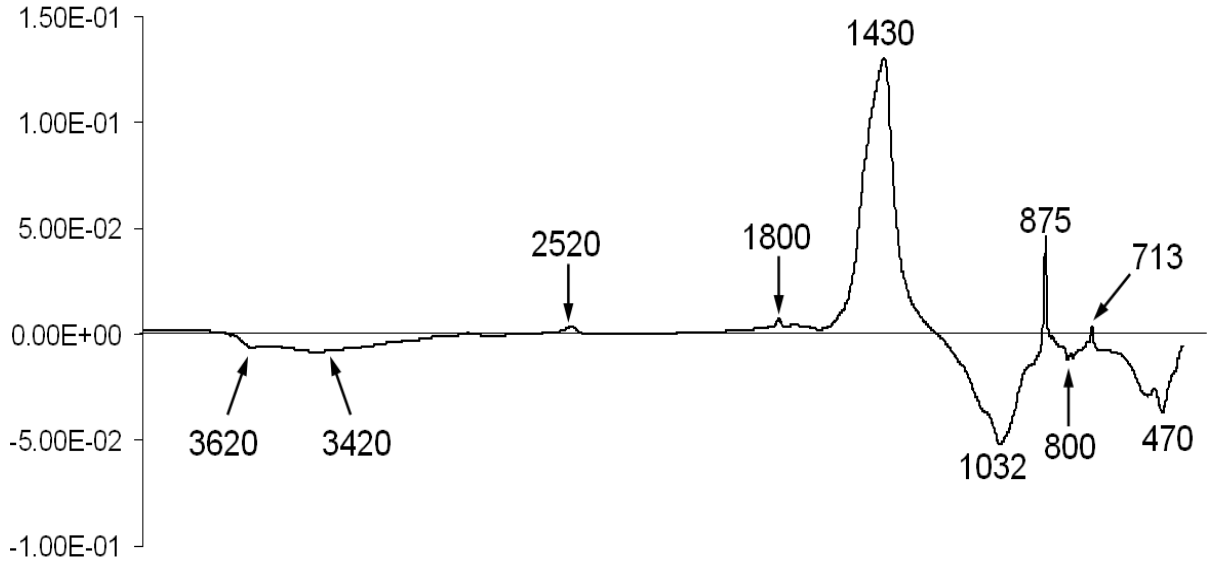


Abb. 47 LoadingsPlot der PCA 4000 - 400 cm^{-1}

Ergebnis

Diese Hauptkomponentenanalysen zeigen bereits, dass die unterschiedlichen Tiefenstufen klar voneinander abtrennbar sind und deutliche Cluster bilden (Abb. 46, Faktor Tiefe). Dabei grenzen sich besonders die oberen 30 cm klar von den restlichen Tiefenstufen ab. Zurückzuführen ist dies auf die Zunahme der mineralischen Komponenten mit zunehmender Tiefe. Je tiefer die Probe gezogen wird, desto höher der Gehalt an mineralischer Substanz.

Für den Faktor Düngevariante kann keine Clusterbildung beobachtet werden. In diesem Fall kann keine Abgrenzung nachgewiesen werden, da in diese PCA alle Proben aller Tiefenstufen und aller Jahre mit einfließen.

Die Hauptkomponentenanalyse für den Faktor Jahr zeigt bereits erkennbare Cluster. Die Spektren der Jahre 2003 und 2005 sammeln sich im linken Bildbereich. Jedoch lassen sie sich nicht eindeutig voneinander abgrenzen, wie am Beispiel für den Faktor Tiefe zu sehen war.

Nachweis der stabilen organischen Bodensubstanz

Zur Beantwortung der Fragestellungen, die in dieser Arbeit formuliert wurden, werden Hauptkomponentenanalysen mit vorgegebenen Bandenbereich durchgeführt. Diese Bandenbereiche, in Tab. 23 ersichtlich, dienen dem Nachweis der stabilen organischen Bodensubstanz.

Damit sollen die Veränderungen aufgrund der unterschiedlichen Düngevarianten nachgewiesen werden. Das Programm UNSCRAMBLER® ermöglicht die Abgrenzung der Untersuchung auf huminsäurerelevante Bandenbereiche, die in der PCA betrachtet werden.

Datengrundlage

Die folgenden PCA für die Faktoren Zeit, Düngevariante und Tiefe beschränken sich aufgrund der verfügbaren Proben auf die Parzellen 1 - 12 und auf die Tiefenstufe 0 - 30 cm. Lediglich für die PCA des Faktors Tiefe werden alle Tiefenstufen von 0 - 90 cm, herangezogen.

4.7.2 PCA mittlerer Infrarotbereich: Faktor Jahr

Der zu untersuchende Faktor dieser PCA ist die Zeit. Die Analyse beinhaltet die Proben der Jahre 2003, 2005 und 2008 der Tiefenschicht 0 - 30 cm aus den Parzellen 1 - 12 (n=27). Für die Jahre 2003 und 2005 liegen keine Bodenproben der Tiefenstufen 30 - 90 cm vor. Die vorangegangene mehrfaktorielle Signifikanzanalyse lässt keinen signifikanten Zusammenhang zwischen dem variablen Faktor Jahr und der organischen Substanz bzw. dem organischen Kohlenstoff erkennen. Aus diesem Grund kann für diese Hauptkomponentenanalyse keine Bildung von Clustern erwartet werden.

Abb. 48 zeigt die Analyse für die Bandenbereiche S1. Für sie ist keine Clusterbildung erkennbar. Auch bei der Analyse der Variante T1+S1 (Abb. 49) und aller weiterer Varianten, kann keine Clusterbildung nachgewiesen werden. Auch in allen weiteren Bandenvarianten kann keine Clusterbildung nachgewiesen werden. Somit ist die Veränderung der Huminsäuren über die Zeit zu gering für einen Nachweis mittels einer Hauptkomponentenanalyse.

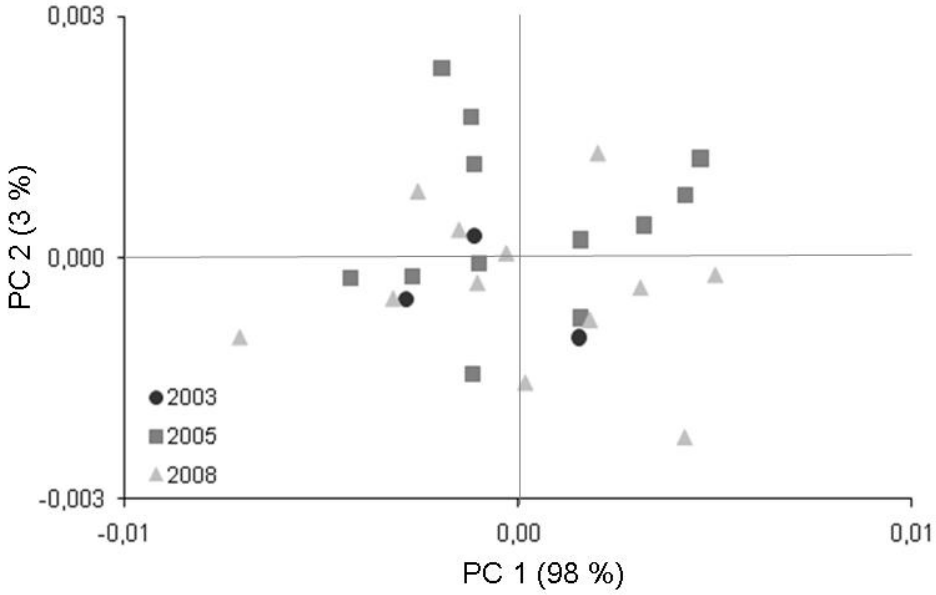


Abb. 48 PCA Variante S1, Faktor Jahr (n=27)

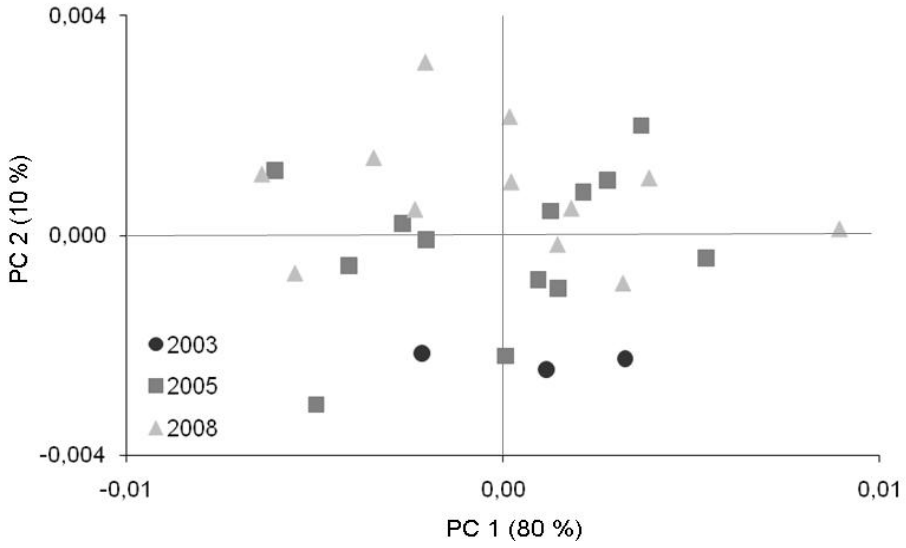
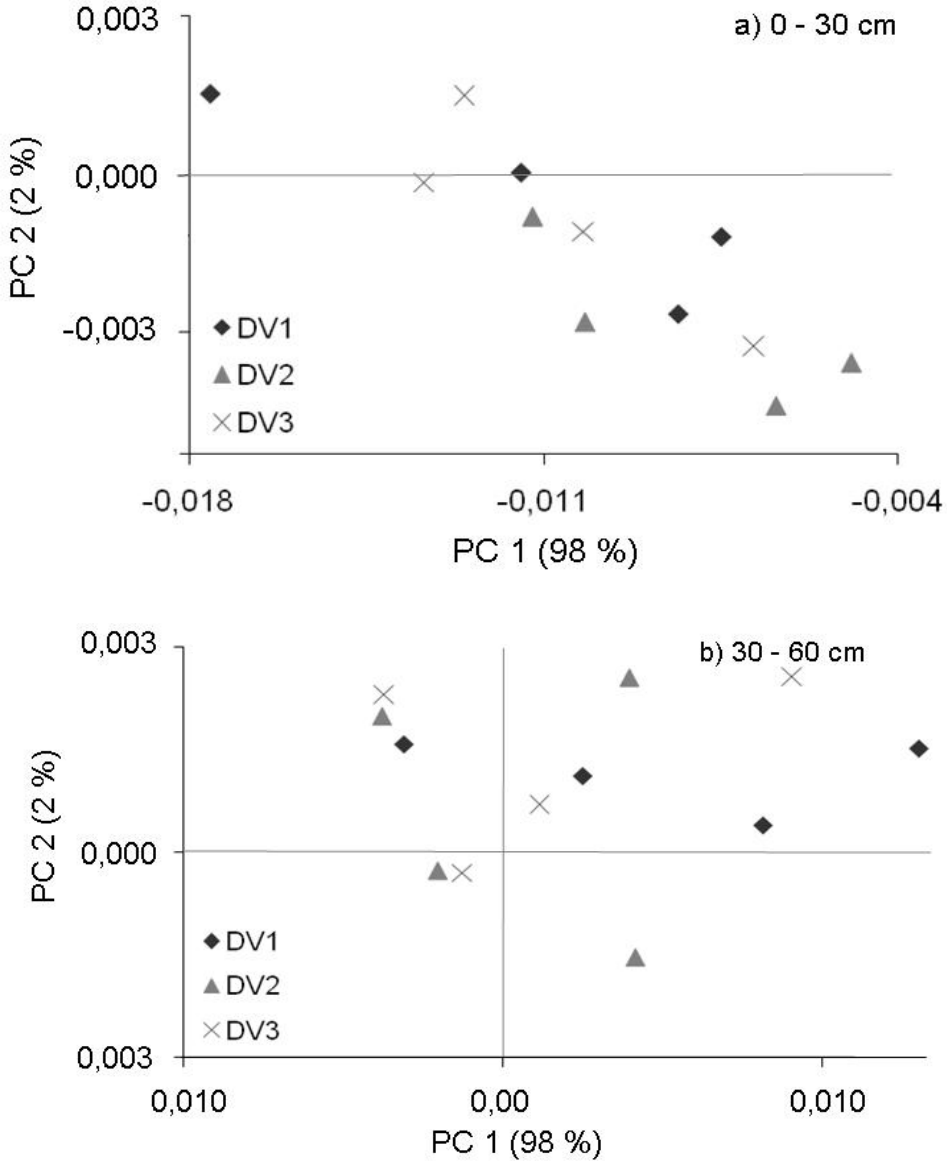


Abb. 49 PCA Variante T1+S1, Faktor Jahr (n=27)

4.7.3 PCA mittlerer Infrarotbereich: Faktor Düngevariante

Der zu untersuchende Faktor dieser PCA ist die Düngevariante. Diese PCA soll zeigen, ob sich die verschiedenen Düngevarianten für das Jahr 2008 aus den Versuchsparzellen 1 - 12 abbilden lassen. Die Auswertung der Parameter organische Substanz und organischer Kohlenstoff im Kapitel 4.1.4 und 4.2.1 zeigen, dass die Düngevarianten Kompost und Stallmist einen größeren Einfluss auf diese Parameter als die Luzernendüngung hat. Weiters wird deutlich, dass auch in der Tiefenstufe 60 - 90 cm der Kohlenstoffgehalt der Düngevarianten Kompost und Stallmist im Vergleich zu der Luzernenmulchdüngung höher ist. Deshalb wird für jede Tiefe eine eigene PCA erstellt. Die Varianzanalyse zeigt jedoch keinen signifikanten Einfluss der Düngevarianten auf die organische Substanz. In den Spektren zeigen sich aber Unterschiede in gewissen Bandenbereichen (Methylenbanden).

Die Varianten S1 (0 - 90 cm) und T2+S2 (0 - 90 cm) zeigen, wie in Abb. 50 und Abb. 51 zu sehen, keine Cluster. Somit lassen sich die einzelnen Düngevarianten nicht voneinander unterscheiden. Eine Differenzierung nach den einzelnen Düngevarianten kann auch bei allen weiteren Bandenvarianten nicht beobachtet werden. Die Veränderung der Spektren auch im Methylenbereich ist somit zu gering um sie mithilfe einer Hauptkomponentenanalyse darzustellen zu können.



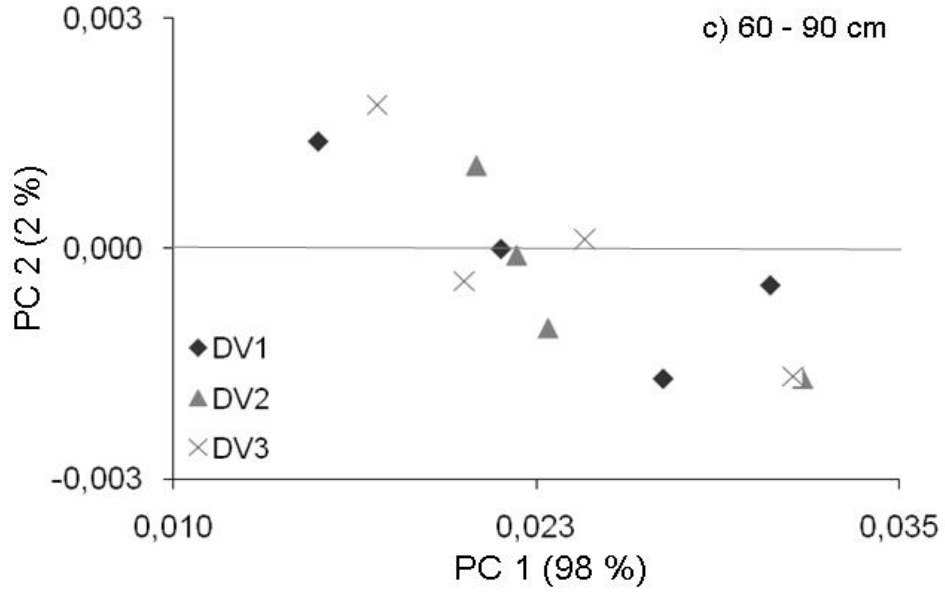
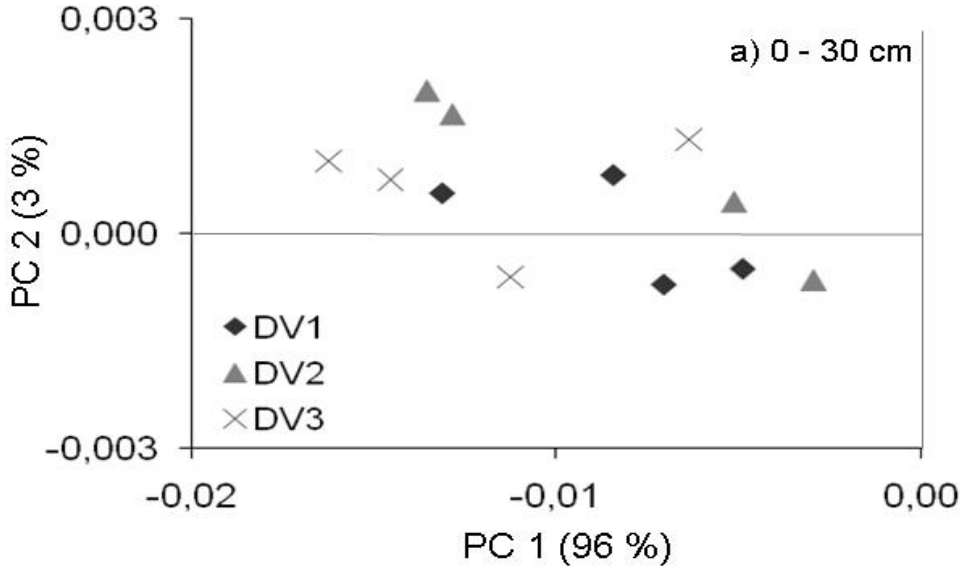
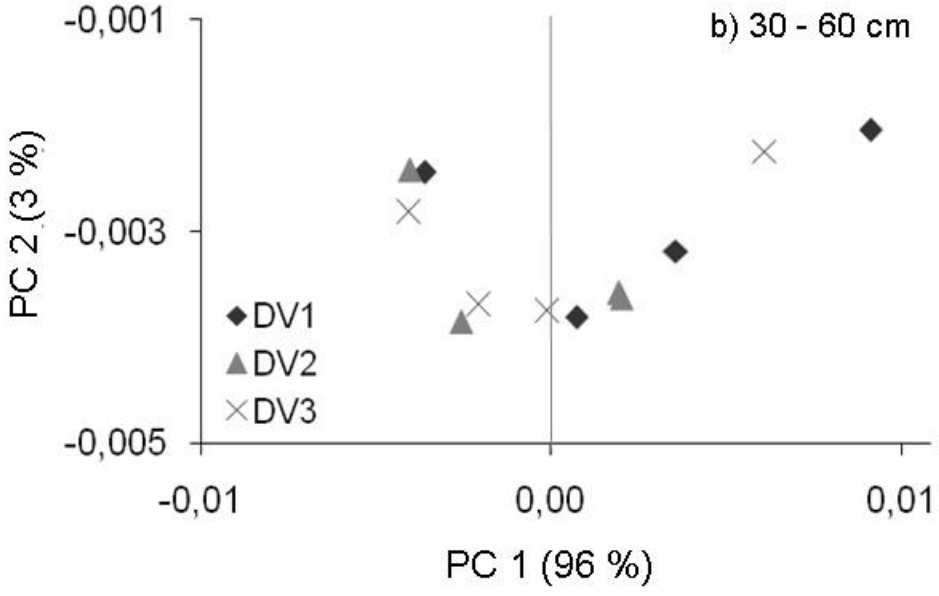


Abb. 50 PCA Variante S1, Faktor Düngevariante für alle Tiefenstufen (n=12 für jede Tiefenstufe)





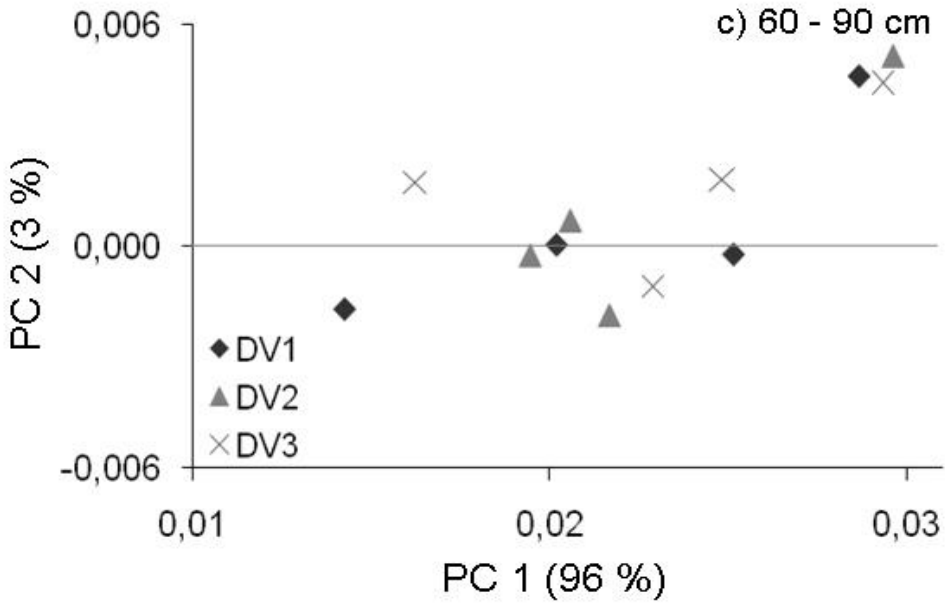


Abb. 51 PCA Variante T2+S2, Faktor Düngevariante für alle Tiefenstufen (n=12 für jede Tiefenstufe)

4.7.4 PCA mittlerer Infrarotbereich: Faktor Tiefe

Der zu untersuchende Faktor dieser PCA ist die Tiefe mit den Tiefenstufen 0 - 30, 30 - 60 und 60 - 90 cm. Die Proben stammen aus dem Jahren 2008 der Parzellen 1 - 12. Die mehrfaktorielle Varianzanalyse zeigt einen signifikanten Einfluss der Tiefe auf die organische Substanz und den organischen Kohlenstoffgehalt.

Die PCA für den Faktor Tiefe zeigen, dass in fast allen Varianten eine Clusterbildung zu erkennen ist. Am deutlichsten ist diese in der Variante ALL zu sehen (Abb. 52). Zurückzuführen ist dies auf die zunehmenden mineralischen Komponenten mit der Tiefe. Die Variante S1 (Abb. 53) mit den Bandenbereichen, die den Huminsäuren zugeordnet werden, zeigt ebenfalls eine eindeutige Clusterbildung nach der Tiefe. Diese Clusterbildung ist auch bei den Varianten T1, S3, T1+S1 und T2+S2 zu beobachten. Keine Clusterbildung ist bei den Varianten S2 (Abb. 54) und T2 erkennbar.

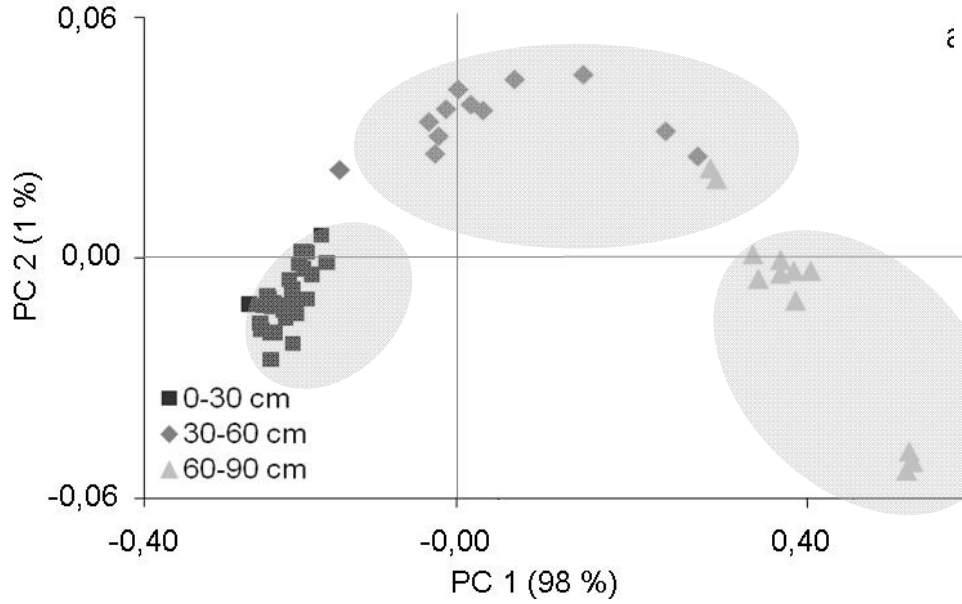


Abb. 52 PCA MIR, Faktor Tiefe, Variante 4000 - 400 cm^{-1} ALL (n=51)

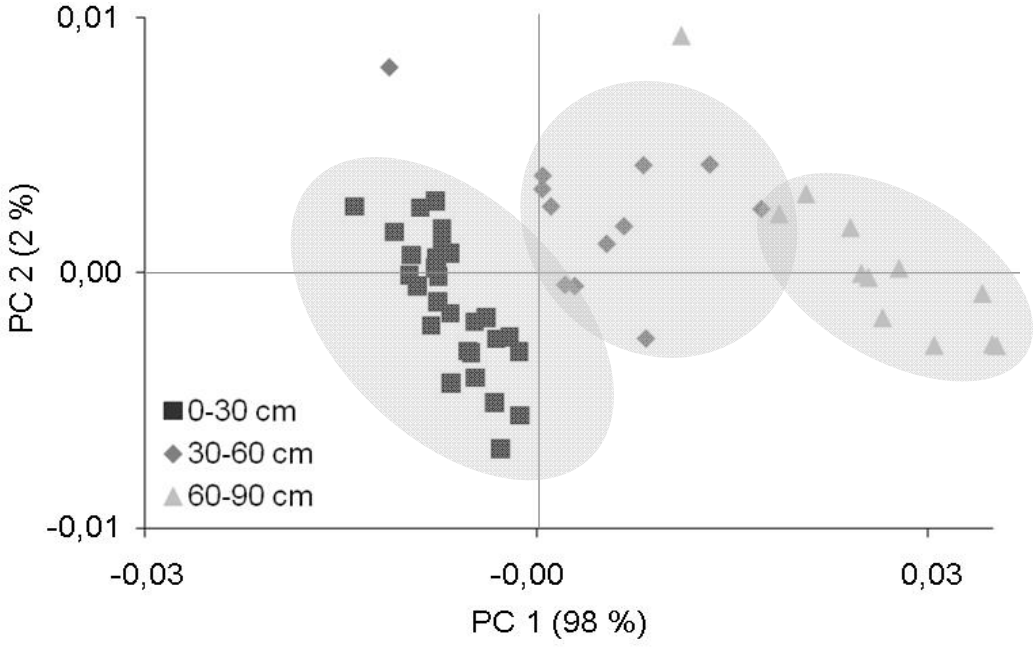


Abb. 53 PCA MIR, Faktor Tiefe,Variante S1 (n=51)

Die PCA in Abb. 54 zeigt die Variante S2 (1745 - 1685 cm^{-1}). Sie verdeutlicht, dass für diesen Bandenbereich keine klare Clusterbildung zu erkennen ist.

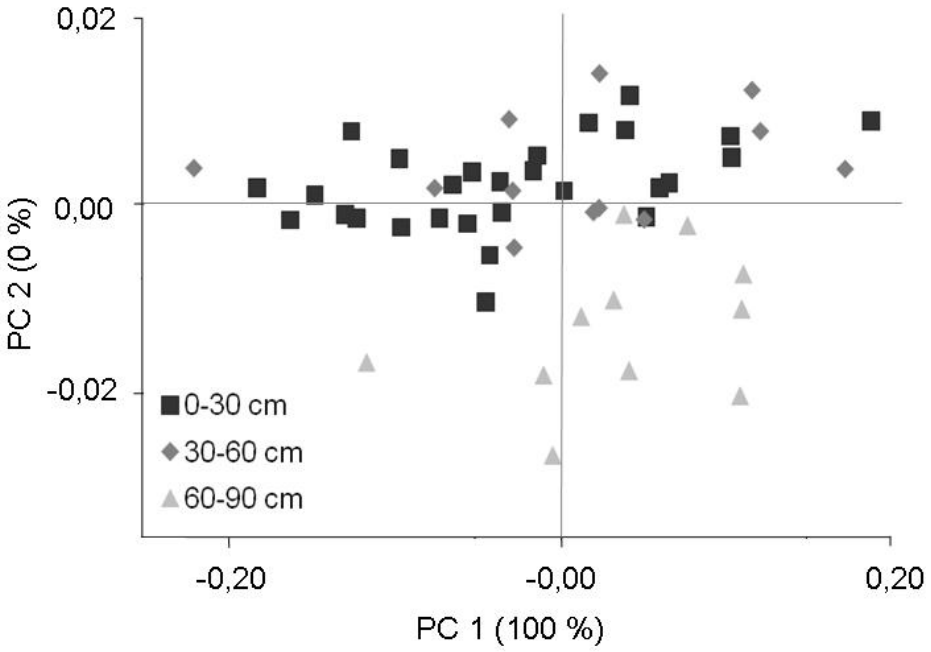


Abb. 54 PCA MIR, Faktor Tiefe, Variante S2 (n=51)

4.7.5 Zusammenfassung Ergebnis PCA im MIR

Mit Hilfe der mehrfaktoriellen Varianzanalyse konnte ein signifikanter Zusammenhang zwischen der organischen Substanz bzw. dem organischen Kohlenstoff und dem Faktor Tiefe festgestellt werden. Obwohl die organische Substanz bzw. der organische Kohlenstoff nicht direkt in Beziehung zum Huminsäuregehalt gesetzt werden kann, zeigen die Hauptkomponentenanalysen eine eindeutige Auftrennung bezüglich der Tiefe. Zurückzuführen ist das auf eine Abnahme der organischen Bestandteile in der Tiefe. Nur bei den Varianten S2 und T2 war keine Clusterbildung erkennen.

Eine Veränderung der Spektren im Bereich der Huminsäurebanden durch die Düngevarianten, lässt sich in den Hauptkomponentenanalysen nicht darstellen. Bereits das lineare Modell zeigte, dass der Einfluss der Düngevarianten nicht signifikant ist. Beim Faktor Jahr wird das Ergebnis der Varianzanalyse ebenfalls bestätigt. In der Hauptkomponentenanalyse kann keine Clusterbildung nachgewiesen werden. Grund dafür ist keine oder eine zu geringe Veränderung des Huminsäuregehaltes.

4.7.6 Qualitative Bewertung der ausgewählten Spektrenbereiche

Anhand der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse soll eine qualitative Bewertung der ausgewählten Bandenbereiche erfolgen (Tab. 37). Diese soll zeigen, mit Hilfe welcher Spektrenbereiche eine Clusterbildung zu erkennen ist. Die Bewertung erfolgt über ein +/- System.

++	eindeutig erkennbare Clusterbildung
+	schwache Clusterbildung erkennbar
-	kaum eine Clusterbildung erkennbar
--	absolut kein Clusterbildung erkennbar

Kürzel	Wellenzahl cm^{-1}	Faktoren			Erklärte Varianz (%)	Hauptkomponenten
		Jahr	DV	Tiefe		
ALL	4000-400	+	--	++	1 (98); 2 (1)	2
S1	1745-1685; 1610-1567	--	--	++	1 (98); 2 (2)	2
S2	1745-1685	--	-	-	1 (100); 2 (0)	1
S3	1610-1567	--	-	++	1 (100); 2 (0)	1
T1	3400; 2980-2920; 1720-1650	--	--	+	1 (75); 2 (17)	3
T2	2980-2920	--	--	--	1 (99); 2 (1)	2
T+S 1	3400; 2980-2920; 1745-1650; 1610-1567	--	--	+	1 (80); 2 (1)	4
T+S 2	2980-2920; 1745-1650; 1610-1567	--	--	+	1 (96); 2 (3)	4

Varianz in %: 1 = PC 1: 2 = PC 2

Tab. 37 Bewertung der Spektrenvarianten und Qualität der PC

4.7.7 PCA naher Infrarotbereich: 12000 - 4000 cm^{-1}

Die Hauptkomponentenanalyse verläuft analog wie für den mittleren Infrarotbereich. Für den Nachweis der Huminsäuren in Abhängigkeit der Faktoren Zeit, Tiefe und Düngevariante werden die Bandenbereiche 6105 - 5380 cm^{-1} und 4360 - 4220 cm^{-1} nach MEISSL et al. (2007) gewählt. Eine PCA, die alle Bandenbereiche von 12500 - 4000 cm^{-1} sowie alle Proben beinhaltet, ergibt folgendes Bild (Abb. 55).

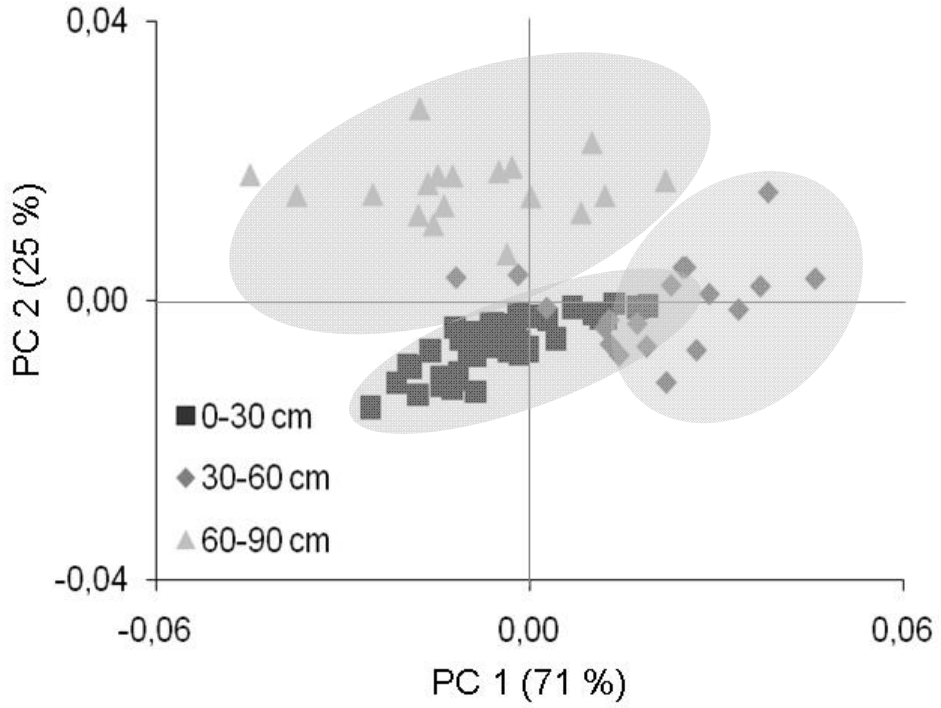


Abb. 55 PCA NIR 12500 – 4000 cm^{-1} (n=79)

Eine Clusterbildung hinsichtlich der verschiedenen Tiefenschichten ist auch im NIR zu erkennen. Im Vergleich zur PCA des MIR lassen sich die Cluster aber nicht eindeutig voneinander trennen. Der Faktor DV und Zeit kann auch hier nicht in Form von Clustern dargestellt werden. Der LoadingsPlot in Abb. 56 zeigt jene Komponenten des Spektrums, die den bedeutendsten Einfluss auf diese PCA haben. Sie liegen bei: 7900, 7075, 5220, 4530, 4430 cm^{-1}. Trotz umfangreicher Literaturrecherche kann keine Zuordnung für diese Bereiche gemacht werden.

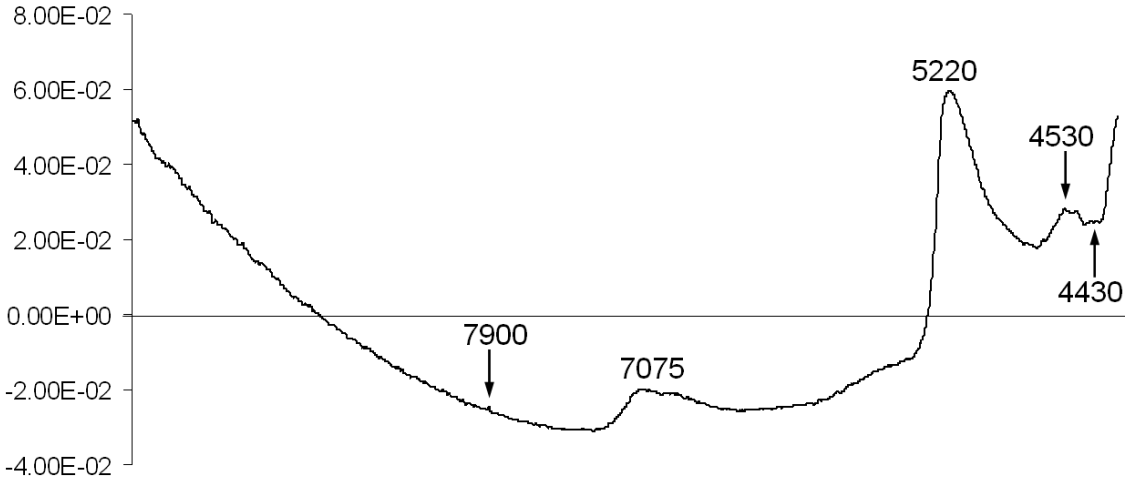


Abb. 56 LoadingsPlot NIR 12500 - 4000 cm^{-1}

4.7.8 PCA naher Infrarotbereich: Faktor Jahr

Abb. 57 zeigt die PCA für den Faktor Jahr. Diese PCA beinhaltet die Proben der Parzellen 1 - 12, der Jahre 2003 - 2008 und die Tiefenstufe 0 - 30 cm. Es bilden sich erkennbare Cluster, die sich nicht eindeutig voneinander abtrennen lassen.

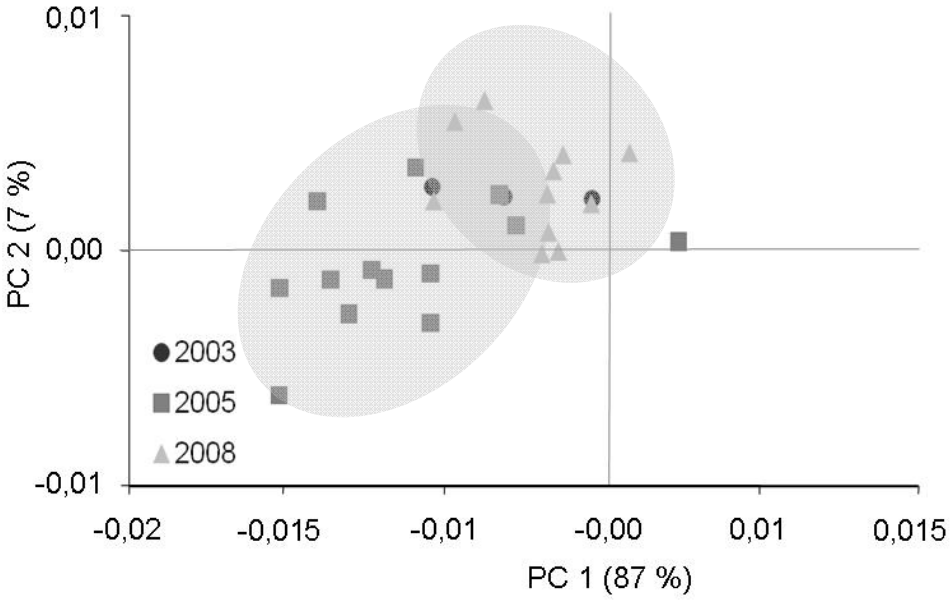


Abb. 57 PCA NIR, Faktor Jahr (n=27)

4.7.9 PCA naher Infrarotbereich: Faktor Düngevariante

Die PCA bildet sich aus den Proben der Parzellen 1 - 12 des Jahres 2008 mit der Tiefenstufe 0 - 30 cm. Auch im nahen Infrarotbereich ist in den oberen 30 cm keine Clusterbildung zu erkennen (Abb. 58). Auch für die weiteren Tiefenstufen (30 - 90 cm) kann wie im mittleren Infrarotbereich keine Clusterbildung nachgewiesen werden.

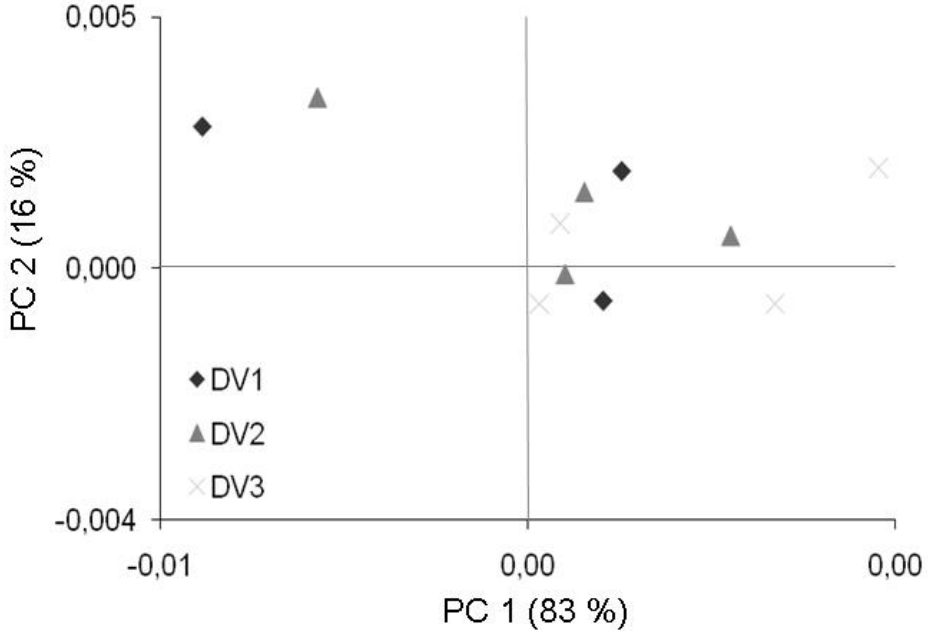


Abb. 58 PCA NIR, Faktor Düngevariante (n=12)

4.7.10 PCA naher Infrarotbereich: Faktor Tiefe

Diese PCA (Abb. 59) enthält die Spektren aller Proben der Parzellen 1 - 12 und alle Tiefenstufen von 0 - 90 cm aus den Jahren 2003 - 2008. Die PCA für den Faktor Tiefe zeigt eine Clusterbildung für die Tiefenstufe 0 - 30 cm. Die Tiefenstufen 30 - 60 und 60 - 90 cm lassen sind nicht eindeutig voneinander abgrenzen.

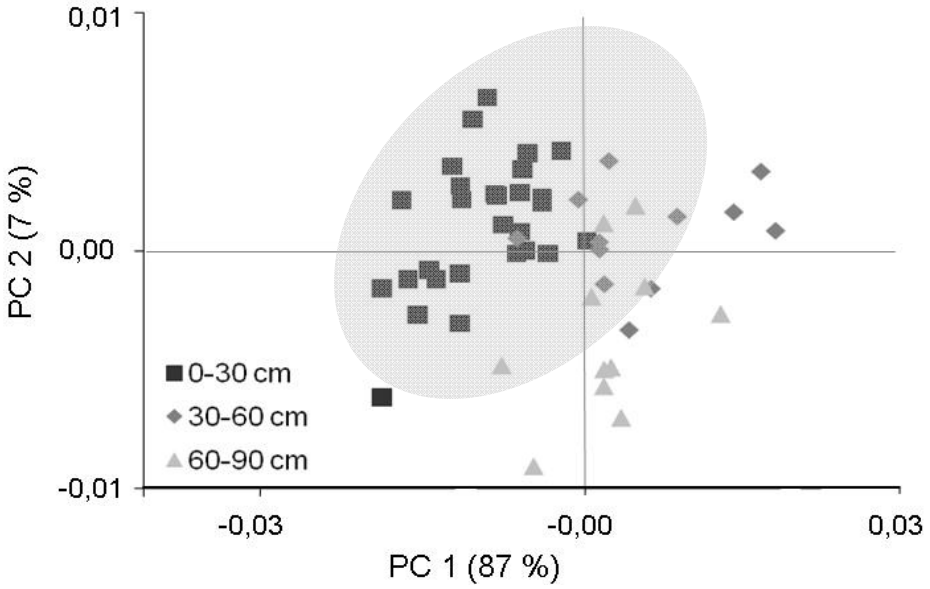


Abb. 59 PCA NIR, Faktor Tiefe (n=51)

4.7.11 Zusammenfassung Ergebnis PCA im NIR

Bei der Betrachtung der PCA des nahen Infrarotbereichs kann für den Faktor Düngevariante keine Clusterbildung nachgewiesen werden. Das heißt, dass sich durch die unterschiedlichen Bodenproben keine durch die unterschiedlichen Düngevarianten keine es tritt infolge der unterschiedlichen Düngevarianten, keine eindeutige Veränderung in den Spektren auf, die die einzelnen Düngevarianten voneinander differenzieren lassen. Bei den Faktoren Jahr und Tiefe kann hingegen eine geringe Clusterbildung beobachtet werden. Eindeutige Aussagen sind aber auch in diesem Fall nicht möglich.

4.7.12 Vergleich PCA aus Messungen MIR und NIR

Datengrundlage

Für den Nachweis von Huminsäuren im mittleren Infrarotbereich können aufgrund der vorhandenen Literatur (MEISSL et al., 2007; TAN, 2003) mehrere Bandenvarianten ausgewertet und miteinander verglichen werden. Im nähen Infrarotbereich können nur die Bandenbereiche aus MEISSL et al. (2007) herangezogen werden.

Clusterbildung

Die PCA der MIR zeigt für den Faktor Tiefe eine klare Cluster für nahezu alle Bandenvarianten. Auch im NIR lassen sich grobe Cluster erkennen. Im Vergleich zu den Clustern aus dem MIR sind sie aber nicht eindeutig voneinander abgrenzbar.

Dies liegt daran, dass die Proben der jeweiligen Tiefenstufen teilweise ineinander greifen (Abb. 59).

Betrachtet man den Faktor Jahr, so kann im MIR keine Clusterbildung beobachtet werden, während im NIR eine Abtrennung zu sehen ist (Abb. 57). Werden die PCA aus NIR und MIR verglichen, so können betreffend der Faktoren Düngevarianten und Jahre bei beiden Spektralbereichen keine Cluster nachgewiesen werden.

Für beide Spektrenbereiche gilt jedoch, dass sich die unterschiedlichen Düngevarianten nach fünf jähriger Aufbringung, trotz einer Erhöhung der Parameter organische Substanz und organischer Kohlenstoff, nicht in einer Hauptkomponentenanalyse abbilden lassen.

Im nachfolgenden Kapitel werden die Spektren verwendet, um Vorhersagemodelle für mehrere erhobene Parameter zu erstellen.

.

4.8 Vorhersagemodelle

4.8.1 Organische Substanz (OS)

Für diese Modelle werden die organische Substanz und die Spektren des mittleren Infrarot (Abb. 60) und des nahen Infrarotbereichs (Abb. 61) herangezogen. Der Testbereich umfasst das gesamte Spektrum und beinhaltet alle Proben.

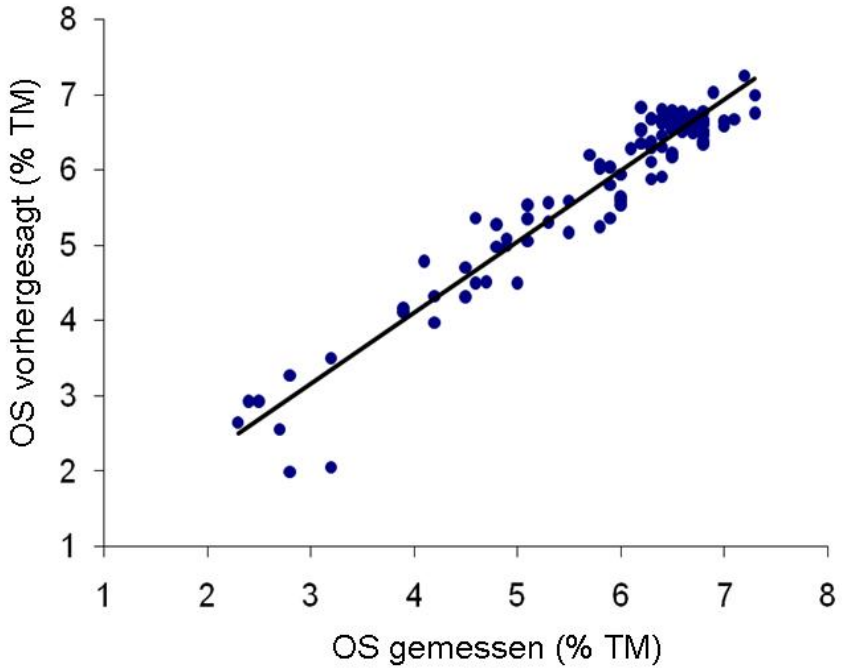


Abb. 60 Vorhersagemodelle für organische Substanz (% TM), MIR-Spektren (n=104)

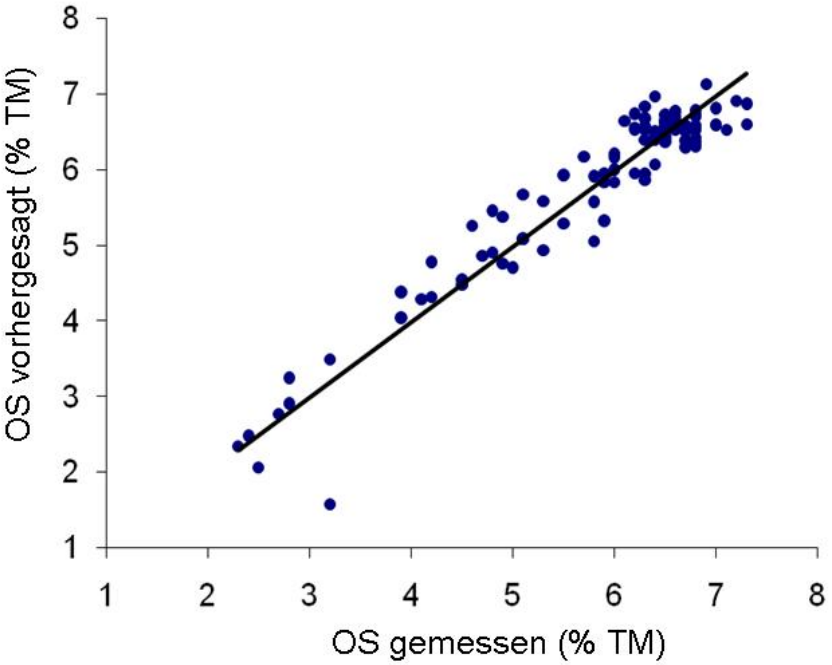


Abb. 61 Vorhersagemodelle für organische Substanz (% TM), NIR-Spektren (n=104)

Ergebnis MIR: Die Kontrollparameter r² mit 92,62 % und RMSECV von 0,33 zeigen, dass für den Parameter organische Substanz ein Vorhersagemodell erstellt werden kann. Lediglich die Probe 18 liegt abseits der Regressionsgeraden.

Ergebnis NIR: Das Bestimmtheitsmaß r² mit 91,55 und RMSECV von 0,35 lassen auf ein gutes Vorhersagemodell schließen. Auch in diesem Fall liegt die Probe 18 nicht auf Regressionsgeraden. Eine wiederholte Analyse dieser Probe brachte keine Veränderung der organischen Substanz.

4.8.2 Organischer Kohlenstoff (C_{org})

Aufgrund der ähnlichen Analysemethode des organischen Kohlenstoffs (Verbrennung bei ca. 900° C) sollte wie bei der organischen Substanz auch für diesen Parameter ein gutes Vorhersagemodell möglich sein. Die Datengrundlage ist aufgrund der im Jahr 2005 beendeten Analyse für diesen Parameter unzureichend. Somit liegen insgesamt nur zwölf Proben vor. Anhand dieser geringen Anzahl von Proben lässt sich kein aussagekräftiges Vorhersagemodell erstellt.

4.8.3 Gesamtkohlenstoff (C_t)

Auch für dieses Vorhersagemodell stehen wie für den organischen Kohlenstoff nur wenige Messwerte zur Verfügung. Diese stammen aus dem Jahr 2005 und der Tiefe 0 - 30 cm der Parzellen 1 - 12. Für die Spektren im mittleren Infrarot wird ein Bestimmtheitsmaß r² mit 29,32 und RMSECV von 0,09 errechnet. Anhand der Spektren im nahen Infrarot ist eine Modellerstellung nicht möglich. Auch für diesen Parameter lässt sich somit kein aussagekräftiges Vorhersagemodell erstellen. Grund dafür ist der geringe Probenumfang.

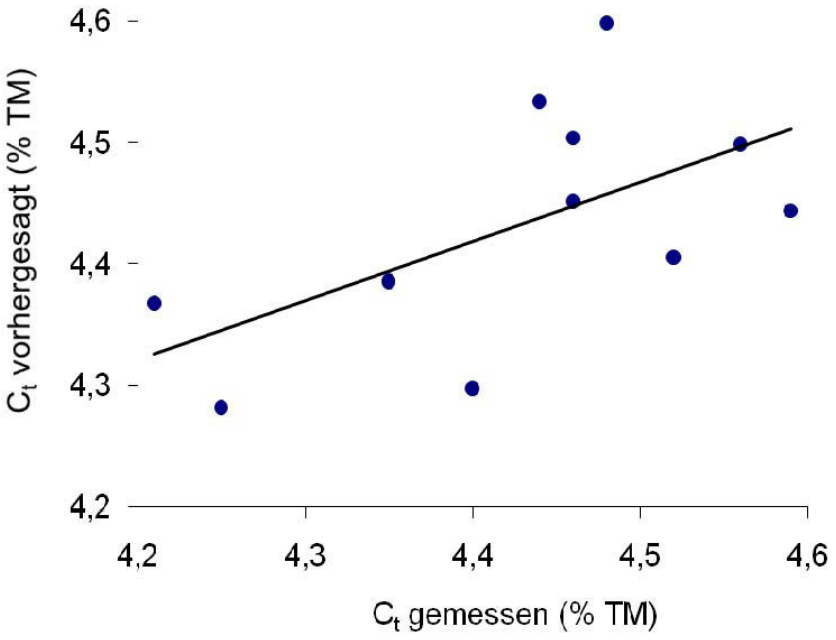


Abb. 62 Vorhersagemodell für Gesamtkohlenstoff (% TM) von MIR (n=12)

4.8.4 Gesamtstickstoff (N_t)

Die Daten für den Gesamtstickstoff liegen nur für die Jahre 2003 und 2005 vor. Dieses Vorhersagemodell beschränkt sich daher auf 14 Spektren. Trotz der geringen Probenanzahl lässt sich bereits erkennen, dass für den Parameter Gesamtstickstoff ein gutes Vorhersagemodell erstellt werden kann (Abb. 63)

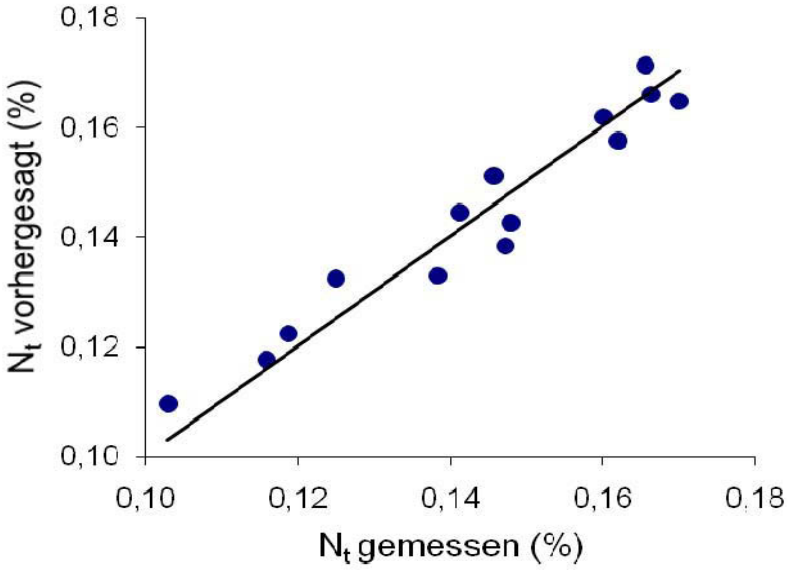


Abb. 63 Vorhersagemodell für Gesamtstickstoff (%) MIR (n=14)

Ergebnis MIR: r² = 93,44 % und RMSECV: 0,0052 lassen auf ein sehr gutes Modell schließen. Die NIR-Spektren eignen sich nicht für ein Vorhersagemodell.

4.8.5 Stickstoffnachlieferung (N_{nachl})

Für dieses Modell werden die Daten Stickstoffnachlieferung und die dazugehörigen Spektren untersucht. Es stehen die Daten der Jahre 2005 (Tiefe 0 - 30 cm, Parzelle 1 - 15), 2008 (Tiefe 0 - 30 cm, Parzelle 1 - 19) und der Referenzparzellen SK und SIG der Tiefenstufen 0 - 30 cm zur Verfügung (Abb. 64).

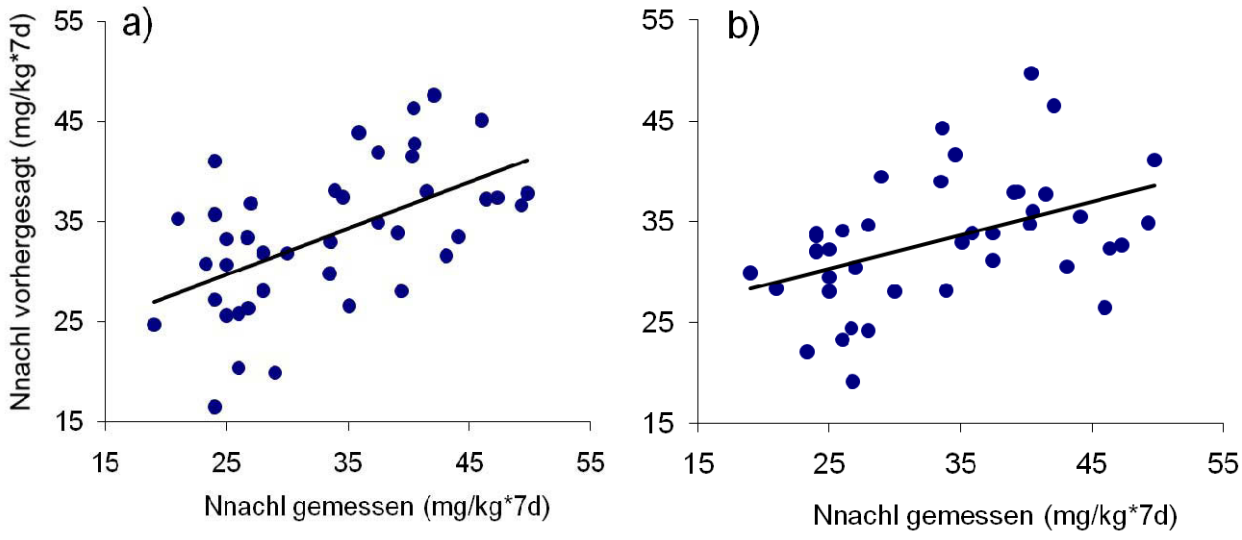


Abb. 64 Vorhersagemodelle für N_{nachl} (mg/kg*7d) von a) MIR und b) NIR (n=40)

Ergebnis MIR: Die Kontrollparameter r² mit 11,39 % und RMSECV von 8,06 zeigen, dass für den Parameter N_{nachl} im MIR-Bereich kein Vorhersagemodell erstellt werden kann. Das liegt daran, dass zwischen den Spektren und den erhobenen Daten eine ungenügende Korrelation besteht.

Ergebnis NIR: Die Kontrollparameter r² mit 22,29 % und RMSECV von 7,55 zeigen, dass für den Parameter N_{nachl} im NIR Bereich kein Vorhersagemodell erstellt werden kann.

4.8.6 pH-Wert

Diesem Modell liegen die Daten des pH-Wertes zugrunde. Die Datengrundlage ist aufgrund der im Jahr 2005 beendeten Messung des pH-Wertes sehr gering. Es liegen Daten aus dem Jahr 2003 und 2005 der Tiefenschicht 0 - 30 cm vor. Die Werte des Jahres 2003 wurden gemittelt, da es sich bei den Spektren des Jahres 2003 um Mischproben handelt.

Für diesen Parameter muss mit einem schlechten bis gar keinem Modell gerechnet werden, da sich ein pH-Wert nicht direkt in einem Spektrum abbildet. Der pH-Wert ist nur ein Maß für eine saure oder alkalische Reaktion und wird als dimensionslose Zahl dargestellt. Im Vergleich dazu lassen sich Atome bzw. Moleküle im Spektrum erfassen. MICHEL et al., 2006 konnten jedoch für einige Kompostparameter anhand von NIR Spektren Vorhersagemodelle erstellen. Darunter auch für den pH-Wert. Abb. 65 zeigt das Vorsagemodelle für a) den mittleren Infrarotbereich und b) für den nahen Infrarotbereich.

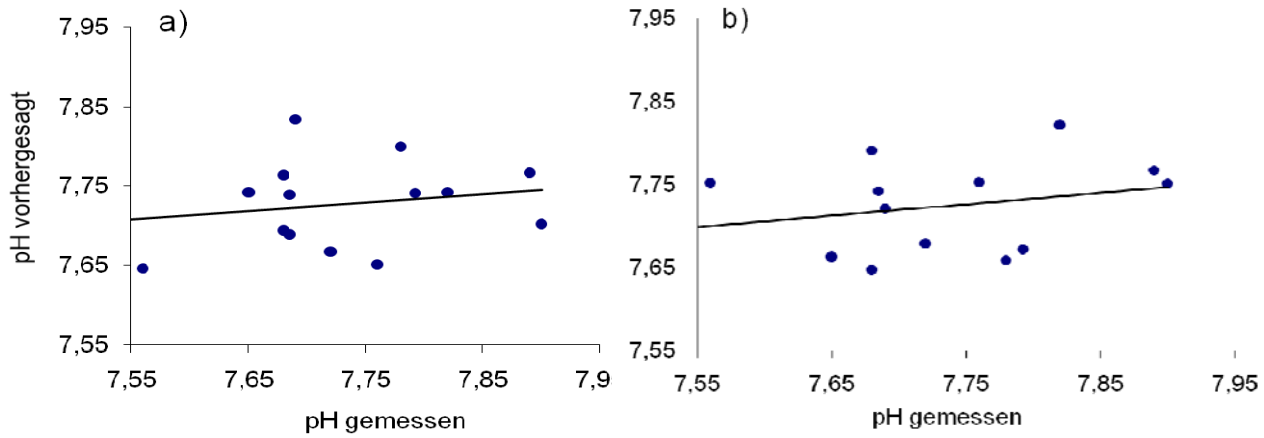


Abb. 65 Vorhersagemodelle für pH-Wert von a) MIR und b) NIR (n=13)

Ergebnis MIR: In Abb. 64 ist keine Ausrichtung der Punkte zu erkennen. Dies wird durch r² = -3,72 % bestätigt. RMSECV weist einen Wert von 0,105 auf. In diesem Fall kann wie erwartet kein Vorhersagemodell erstellt werden.

Ergebnis NIR: Auch im nahen Infrarotspektrum kann keine Linearität nachgewiesen werden. Die Kontrollparameter weisen die Werte r² von 4,20 % und RMSECV von 0,10 auf.

4.8.7 Pflanzenverfügbares Kalium (K_{CAL})

Für dieses Modell liegen die Daten des pflanzenverfügbaren Kaliums zugrunde. Es liegen Daten aus dem Jahr 2005 und 2008 der Tiefenschicht 0 - 30 cm, sowie der Referenzparzellen vor. Abb. 66 zeigt das Vorsagemodelle für a) den mittleren Infrarotbereich und b) für den nahen Infrarotbereich (siehe Annex 5).

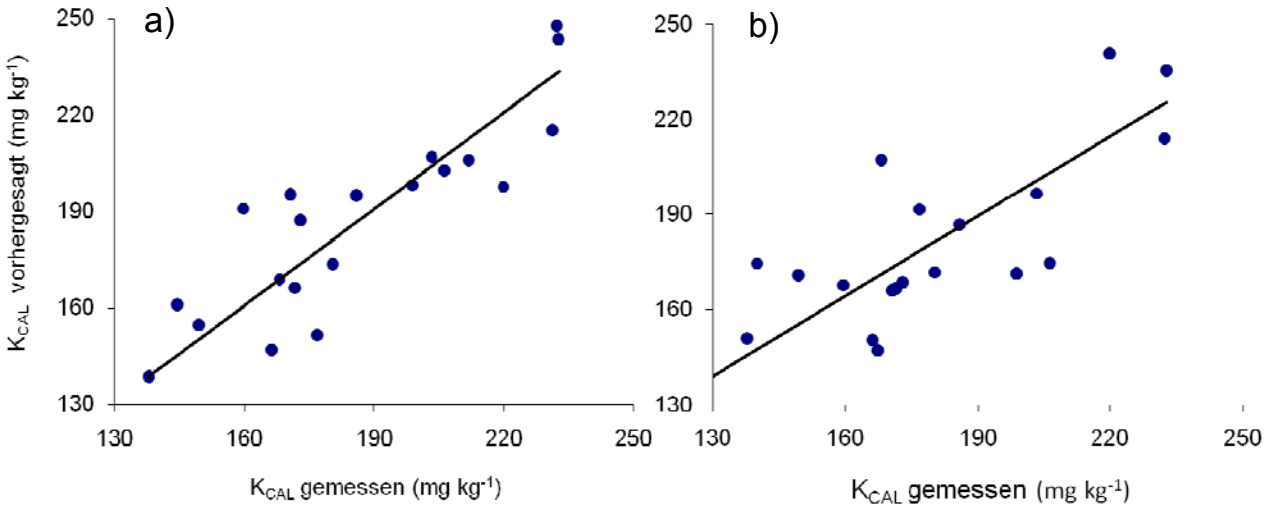


Abb. 66 Vorhersagemodelle für K_{CAL} von a) MIR und b) NIR (n=20)

Ergebnis MIR: In Abb. 66 ist eine Ausrichtung entlang der Regressionsgeraden zu erkennen. r² mit 73,25 % und RMSECV von 14,90 zeigen ein gutes Vorhersagemodell an.

Ergebnis NIR: Auch im nahen Infrarotspektrum kann diese Linearität nachgewiesen werden. Die Kontrollparameter weisen die Werte r² von 65,49 % und RMSECV von 19,4 auf.

Für den Parameter pflanzenverfügbares Phosphor (P_{CAL}) wurden ebenfalls 20 Werte für die Modellberechnung verwendet. Es kann aber kein Vorhersagemodell erstellt werden. Die Ergebnisse lauten: MIR: r² mit 9,19 % und RMSECV von 6,70. NIR: r² mit 15,24 und RMSECV von 5,93.

Abschließend soll eine Tabelle zusammenfassend die Güteparameter r², RMSECV und die Anzahl der im Modell enthaltenen Werte aller untersuchten Vorhersagemodelle darstellen. Grau markierte Bereiche zeigen, dass für diesen Parameter ein Vorhersagemodell erstellt werden kann. Alle in den Modellen verwendeten Parameterwerte sind in Annex 5 aufgelistet. Die einzelnen Daten (tatsächlicher Wert, vorhergesagter Wert und Differenz) der Vorhersagemodellerstellung finden sich in Annex 6.

Parameter	MIR		NIR		Anzahl
	r²	(%) RMSECV	r²	(%) RMSECV	
organische Substanz	92,92	0,33	85,22	0,45	104
Gesamtkohlenstoff	29,32	0,09	5,68	0,11	12
Gesamtstickstoff	93,44	0,01	-60,49	0,02	14
Stickstoffnachlieferung	11,90	8,06	22,29	7,55	40
pH	-3,72	0,11	4,20	0,10	13
K_{CAL}	73,25	14,90	65,49	19,40	20
P_{CAL}	-9,19	6,70	15,24	5,93	20

Tab. 38 Güte der Vorhersagemodelle

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Veränderungen des Kohlenstoffpools im Boden anhand mehrerer relevanter Bodenparameter und weiters mithilfe der Infrarotspektroskopie zu untersuchen. Diese Untersuchungen sollen zeigen, ob eine Umstellung auf den ökologischen Landbau positive Effekte auf den Kohlenstoffgehalt im Boden hat.

Dazu wurden im Rahmen des Projektes MUBIL in Niederösterreich über einen Zeitraum von fünf Jahren verschiedene Düngevarianten in Form von Luzernenmulch, Biotonnekompost und Stallmist auf einen Kleinparzellenversuch aufgebracht. Zahlreiche bereits durchgeführte Studien zeigen die positiven Auswirkungen einer organischen Düngung auf den Kohlenstoffeintrag und damit einer Kohlenstoffanreicherung im Boden. Im Abstand von 2 bzw. 3 Jahren erfolgte die Probennahme. Nach der Aufbereitung der Proben erfolgte die Analyse für den Parameter organische Substanz und die Analyse mit Hilfe der Infrarotspektroskopie im nahen und mittleren Infrarotbereich. Zusätzliche Daten wurden von weiteren am Projekt beteiligten Instituten zur Verfügung gestellt. Signifikanzen der Faktoren Jahr, Tiefe und Düngevariante auf die Bodenparameter können mit statistischen Methoden getestet werden. Eine mehrfaktorielle Varianzanalyse wurde durchgeführt. Mittels der Infrarotspektroskopie sollte der Nachweis von stabilen Huminsäuren erbracht werden. Dafür wurden huminsäurespezifische Bandenbereiche aus der Literatur und selbst zusammengestellte Spektrenbereiche in einer Hauptkomponentenanalyse eingesetzt.

Das lineare Modell zeigt, dass der Faktor Düngevariante auf viele Parameter, entgegen der Erwartung keinen signifikanten Einfluss hat. Ein Signifikanznachweis des Faktors Düngevariante kann lediglich für die Parameter organischer Kohlenstoff und Gesamtstickstoff ermittelt werden. Vielmehr ist der Faktor Tiefe jener Faktor der Einfluss auf die erhobenen Parameter hat.

Die Laboranalysen zeigen, dass für die beiden Parameter organische Substanz und organischer Kohlenstoff nach fünf Jahren ein Anstieg durch die organische Düngung nachgewiesen werden kann. Diese Veränderung ist, wie das lineare Modell zeigt, nicht signifikant. Auch die Humusbilanz nach der HE-Methode beschreibt einen positiven Saldo auf den Aufbringungsflächen der organischen Düngevarianten.

Die Hauptkomponentenanalysen bestätigen teilweise die Ergebnisse der mehrfaktoriellen Varianzanalyse. Sie zeigt, dass sich Huminsäuren mit unterschiedlicher Tiefe klassifizieren lassen. Die erwartete Klassifizierung für den Faktor Düngevariante und damit auch der einzelnen Düngearten blieb wie auch für den Faktor Jahr aus. Mit den Spektren können jedoch Vorhersagemodellen für die Parameter organische Substanz, Gesamtstickstoff und pflanzenverfügbares Kalium erstellt werden.

Für eine genaue Analyse waren der Probenumfang der Bodenproben und die Analysedaten der Parameter unzureichend. Oftmals waren Bodenproben vorhanden, der notwendige Parameter aber nicht erhoben. Dies galt für die Parameter organischer Kohlenstoff, Gesamtkohlenstoff, Gesamtstickstoff, Stickstoffnachlieferung. Sie wurden für die Jahre 2003 und 2005 in allen Tiefenstufen bestimmt, doch die dafür vorhergesehen Bodenprobe war nicht vorhanden. Aus den Jahren 2003 (dem Referenzjahr) waren nur Mischproben der jeweiligen Düngevariante vorhanden und wie bei den Proben aus dem Jahr 2005 nur die

Tiefenstufe 0 - 30 cm. Die analysierten Parameter der beteiligten Labors reichten mit Ausnahme der Parameter pflanzenverfügbarer Phosphor und Kalium nur bis zum Jahr 2005, während nur für das Jahr 2008 alle Bodenproben aller Tiefenstufen verfügbar waren. Daher mussten die meisten Hauptkomponentenanalysen auf die oberen 30 cm beschränkt werden.

Interessant wäre eine Fortsetzung des Projektes mit erhöhter Aufbringungsmenge der organischen Düngevarianten Kompost und Stallmist mit lückenloser Untersuchung der Parameter organische Substanz und organischer Kohlenstoff. Eventuell lassen sich dann die Veränderungen der Huminsäuren in einer Hauptkomponentenanalyse eindeutiger abbilden. Rückwirkend wäre auch eine Analyse der Proben aus dem Jahr 2008 für die Parameter organischer Kohlenstoff und Gesamtstickstoff interessant, da die meisten Bodenproben aus dieser Arbeit aus jenem Jahr stammen. Dies wäre vor allem hinsichtlich der Erstellung von Vorhersagemodellen für diese Parameter interessant.

Wird das Projekt weitergeführt, so werden auch die Veränderung infolge einer Biogasgülleaufbringung interessant. Für diese Düngevariante fehlen bisher langfristige Untersuchungsergebnisse.

6 Literaturverzeichnis

ABIVEN, S., MENASSERI, S., CHENU, C. (2009) The effects of organic inputs over time on soil aggregate stability – A literature analysis. Soil Biology and Biochemistry 41 (1), pp. 1 - 12, Elsevier.

ADANI, F., TAMBONE, F., GENEVINI, P. (2009) Effect of compost application rate on carbon degradation and retention in soils. Waste Management 29 (1), pp. 174 - 179, Elsevier.

AGUER, J.P., RICHARD, C., TRUBETSKAYA, O., TRUBETSKOJ, O., LÉVÈQUE, J., ANDREUX, F. (2002) Photoinductive efficiency of soil extracted humic and fulvic acids. Chemosphere 49 (3), pp. 259 - 262, Elsevier.

AICHBERGER, K., WIMMER, J., MAYR, W. (2000) Auswirkung der Kompostanwendung auf Ertrag und Bodeneigenschaften, Einsatz von Biokompost in der Landwirtschaft, 6. Alpenländisches Expertenforum, Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein 16. - 17. März 2000.

ALEWELL, C. (1995) Grundlagen der Bodenkunde. Vorlesungsunterlagen an der Universität Basel.

ANDREUX, F. (1996) Humus in world soils. In: Humic substances in terrestrial ecosystems. PICCOLO, A. (1996), pp. 45 - 100, Elsevier.

ANSYCO (2010) Analytische Systeme und Componenten GmbH, Theorie der Infrarotspektroskopie und Spektrensammlung http://www.ansyco.de/CMS/frontend/index.php?idcatside=124&show=490, Zugriff im Zeitraum März bis Mai 2010.

ASIK, B.B., TURAN, M.A., CELIK, H., KATKAT, A.V. (2009) Effects of humic substances on plant growth and mineral nutrients uptake of wheat (Triticum durum cv. salihli) under conditions of salinity. Asian Journal of Crop Science 1, pp. 87 - 95, ANSI.

AUDUS, L.J. (1972) Plant growth substances: Chemistry and physiology. 3. Auflage, Hill.

BACKHAUS, K., ERICHSON, B., PLINKE, W., WEIBER, R. (2003) Multivariate Analysemethoden – Eine Anwendungsorientierte Einführung. 10. Auflage, Springer.

BELLOWS, B. (2001) Nutrient Cycling in Pasture. ATTRA – Appropriate technology transfer for rural areas. www.attra.ncat.org.

BGR (2010) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe http://www.bgr.bund.de/cln_006/nn_323406/DE/Themen/GG__Mineral/Kolloidchem__Lab/Infrarotspektroskopie/infrarotspektroskopie__node.html, Zugriff im Zeitraum März bis Mail 2010.

BIO AUSTRIA (2010) http://www.bio-austria.at/bio_bauern/beratung/pflanzliche_ erzeugung/boden/gesunder_boden, Zugriff im Zeitraum März bis Mail 2010.

BLAIR, G.J., LEFROY, R.D.B., LISLE, L. (1995) Soil carbon fractions, based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems. Australian Journal of Agricultural Research 46 (7), pp. 1459 - 1466, CSIRO.

BLAIR, N., FAULKNER, R.D., TILL, A.R., POULTON, P.R. (2006a) Long-term management impacts on soil C, N and physical fertility Part I: Broadbalk experiment. Soil and Tillage Research 91 (1-2), pp. 30 - 38, Elsevier.

BLAIR, N., FAULKNER, R.D., TILL, A.R., KORSCHENS, M., SCHULZ, E. (2006b) Long-term management impacts on soil C, N and physical fertility Part II, Bad Lauchstadt static and extreme FYM experiments. Soil and Tillage Research 91 (1-2), pp. 39 - 47, Elsevier.

BRESSON, L.M., KOCH, C., BISSONAIS, Y.L., BARRIUSO, E., LECOMTE, V. (2001) Soil surface structure stabilization by municipal waste compost application. Soil Science Society of American Journal 65 (6), pp. 1804 - 1811, Soil Science Society of America.

BUCHGRABER, K. (2000) Einsatz von Biokompost in der Landwirtschaft, 6. Alpenländisches Expertenforum, 16. - 17. März 2000, Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein, Eigenverlag.

BUYANOVSKI, G.A., WAGNER, G.H. (1998) Carbon cycling in cultivated land and its global significance. Global Change Biology 4 (2), pp. 131 - 142, WILEY.

CHEFETZ, B., TARCHITZKY, J., DESHMUKH, P., HATCHER, P.G., CHEN, Y. (2002) Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. Soil Science Society American Journal 66 (1), pp. 129 - 141, Soil Science Society of America.

CHEN, H., HOU, R., GONG, Y., LI, H., FAN, M., KUZYAKOV, Y. (2009) Effects of 11 years of conservation tillage on soil organic matter fractions in wheat monoculture in loess plateau of China. Soil and Tillage Research 106 (1), pp. 85 - 94, Elsevier.

CHEN, Y., NOBILI, M.D., AVIAD, T. (2004) Simulatory effects of humic substances on plant growth. In: Soil organic matter in sustainable agriculture. MAGDOFF, F., WEIL, R.R. (2004), CRC Press.

COLLINS, H.P.; PAUL, E.A.; PAUSTIAN, K.; ELLIOTT, E.T. (1997) Soil organic carbon relative to its stability and turnover. In: Soil organic matter in temperate agroecosystems – Long-term experiments in North America. PAUL, E.A. (1997), CRC Press.

CUEVAS, G., BLÁZQUEZ, R., MARTINEZ, F., WALTER, I. (2000) Compost MSW effects on soil properties and native vegetation in a degraded semiarid shrubland. Compost Science and Utilization 8 (4), pp. 303 - 309, JG Press.

DELSCHEN, T. (1998) Impacts of long term application of organic fertilizers on soil quality parameters in reclaimed loess soils of the Rhineland mining area. Plant and Soil 213 (1-2), pp. 43 - 54, Springer.

DIAZ-BURGOS, M.A., MORAN, B., POLO, A., GALLARDO-FANCHO, J.F. (1993) Relationship between mobility of heavy metals and humic acid. In: Integrierte Produktion von Tomaten (Lycopersicon esculentum Mill.) im Gewächshaus unter besonderer Berücksichtigung der integrierten Bekämpfung der Weissen Fliege (Trialeurodes vaporariorum Westwood). DIMITROV, A.G. (2005), Dissertation, Tenea Verlag.

DIEZ, T., KRAUSS, M. (1997) Wirkung langjähriger Kompostdüngung auf Pflanzenertrag und Bodenfruchtbarkeit. Agribiological Research 50 (1), pp. 78 - 84, VDLUFA Verlag.
DOU, F., WRIGHT, A.L., HONS, F.M. (2007) Depth distribution of soil organic C and N after long-term soybean cropping in Texas. Soil and Tillage Research 94 (2), pp. 530 - 536, Elsevier.

DUMANSKY, J. (1994) Proceedings of the International Workshop on sustainable land management for the 21st Century, Vol.1, Agricultural Institute of Canada. In: Significance of soil organic matter to soil quality and health. WEIL, R.R, MAGDOFF, F. (2004), CRC Press.

Düngerlexikon http://duengerlexikon.de/plaggenduengung.html, Zugriff am 05.04.10.

DURNER, W. (2003) Bodenhydrologische Versuche im Praktikum Hydrologie I für Studierende der Geoökologie, Technische Universität Braunschweig, Institut für Geoökologie, Abt. Bodenkunde und Bodenphysik.

EBOD (2010) Digitale Bodenkarten von Österreich des Lebensministeriums. http://gis.lebensministerium.at/eBOD/frames/index.php?PHPSESSID=764e3731a45ee4420161cc53b4020051&gui_id=eBOD, Zugriff am 27.10.2010.

ECKELMANN, W., BARITZ, R., BIALOUSZ, S., BIELEK, P. (2006) Common criteria for risk area identification according to soil threats European soil bureau research report No.20. Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburg.

ELLENBERG, H. (1986) Ökosystemforschung: Ergebnisse des Sollingprojekt 1966 - 1986. Ulmer.

ELLMER, F., GÄBERT, T. (2009) Dauerfeldversuche als Forschungsbasis zur Kohlenstoffdynamik ackerbaulicher genutzter Böden. Humboldt Universität zu Berlin, Arbeitstagung Bodenspezialisten, 08.06.2009.

EPEA (2004) Boden-, Ressourcen- und Klimaschutz durch Kompostierung in Deutschland. Internationale Umweltforschung GmbH.

ERHART, E., HARTL, W. (2009) Der Versuch „STIKO“, Kurzfassung der wichtigsten Forschungsergebnisse, Bioforschung Austria, Eigenverlag.

EUSOILS (2005) Europäischer Bodenatlas. http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/.

FLIESSBACH, A., MÄDER, P., PFIFFNER, L., DUBOIS, D., GUNST, L. (2000) FiBl Dossier, Erkenntnisse aus 21 Jahren DOK-Versuch, Bio fördert Bodenfruchtbarkeit und Artenvielfalt, 3. Auflage, FiBl Dossier.

FLIESSBACH, A., OBERHOLZER, H.R., GUNST, L., MÄDER, P. (2006) Soil organic matter and biological soil quality indicators after 21 years or organic and conventional farming. Agriculture. Ecosystems and Environment 118 (1-4), pp. 273 - 284, Elsevier.

FRANCÉ-HARRAR A. (1957) Bodenleben und Fruchtbarkeit. Bayerischer Landwirtschaftsverlag.

FRANZLUEBBERS, A.J., STUEDEMANN, J.A., WILKINSON, S.R. (2001) Bermudagrass management in the southern piedmont USA. Soil Science Society America Journal 65, pp. 834 - 841, Soil Science Society America.

FREYER, B., SURBÖCK, A., HEINZINGER, M., FRIEDEL, J.K. (2009) Abschlussbericht zum Forschungsprojekt Nr.: 100040, Monitoring der Auswirkungen einer Umstellung auf den biologischen Landbau (MUBIL II). Eigenverlag.

FUCHS, J.G., BIERI, M., CHARDONNENS, M. (2004) Auswirkung von Komposten und Gärgut auf die Umwelt Bodenfruchtbarkeit sowie die Pflanzengesundheit, Zusammenfassende Übersicht der aktuellen Literatur. FiBL Dossier.

GERZABEK, M.H., DANNEBERG, O., KANDELER, E. (1993) Bestimmung des Humifizierungsgrades, Bodenbiologische Arbeitsmethoden. pp. 107 - 109, Springer.

GERZABEK, M., KIRCHMANN, H., PICHLMAYER, F. (1995) Response of soil aggregate stability to manure amendments in the Ultuna long-term soil organic matter experiment. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde nun Journal of Plant Nutrition and Soil Science 158 (3), pp. 257 - 260, WILEY.

GISI, U. (1997) Bodenökologie. 2. Auflage, Thieme.

GIUSQUIANI, P.L., PAGLIAI, M., GIGLIOTTI, G., BUSINELLI, D., BENETTI, A. (1995) In: Informationsdienst Humuswirtschaft & KomPost 3/2003 der Bundesgütegemeinschaft Kompost e. V.

GOLDBACH, H.E., CLEMENS, J., SCHERER, H.W. (2006) Nährstoffgehalte und Wirkungen verschiedener Klärschlämme, Auswirkungen langjähriger Klärschlammdüngung auf die Bodenfruchtbarkeit. In: Perspektive der Klärschlammverwertung, KTBL-Schrift 453, BMU-Expertentagung, Universität Bonn.

GREGORICH, E.G., GREER, K.J., ANDERSON, D.W., LIANG, B.C. (1998) Carbon distribution and losses: Erosion and deposition effects. Soil and Tillage Research 47 (3-4), pp. 291 - 302, Elsevier.

GREGORICH, E.G., ROCHETTE, P., VANDENBYGAART, A.J., ANGERS, D.A. (2005) Greenhouse gas contributions of agricultural soils and potential mitigation practices in Eastern Canada. Soil and Tillage Research 83 (1), pp. 53 - 72, Elsevier.

GÜNZLER, H., BAHADIR, A.M., BORSDORF, R., DANZER, K. (1996) Analytiker-Taschenbuch. Springer.

GÜNZLER, H., GREMLICH, H.U. (2003) IR-Spektroskopie, Eine Einführung. Vierte Ausgabe. WILEY.

HABER, N., KLUGE, R., DELLER, B., FLAIG, H., SCHULZ, E., REINHOLD, J. (2008) Nachhaltige Kompostanwendung in der Landwirtschaft, Nachfolgeprojekt des Verbund-Forschungsprojektes der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (Laufzeit 2000 - 2002), Abschlussbericht. Eigenverlag.

HAIDER, K. (1996) Biochemie des Bodens. Enke, Stuttgart.

HARTMANN, R. (2002) Studien zur standortgerechten Kompostanwendung auf drei pedologisch unterschiedlichen landwirtschaftlichen genutzten Flächen der Wildeshauser Geest, Niedersachsen. Dissertation an der Universität Bremen.

HERMLE, S., ANKEN, T., LEIFELD, J., WEISSKOPF, J. (2008) The effect of the tillage system on soil organic carbon content under moist, cold-temperate conditions. Soil and Tillage Research 98 (1), pp. 94 - 105, Elsevier.

HESSE, M., MEIER, H., ZEEH, B. (2005). Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Thieme.

HINTERMAIER-ERHARD, G., ZECH, W. (1997) Wörterbuch der Bodenkunde. Enke, Stuttgart.

HOUOT, S., CHAUSSOD, R. (1995) Impact of agriculture practices on the size and activity of the soil microbial biomass in a long term field experiment. Biology and Fertility of Soils 19 (4), pp. 309 - 316, Springer.

HU, C., CAO, Z. (2007) Size and activity of the soil microbial biomass and soil enzyme activity in long-term field experiments. World Journal of Agricultural Sciences 3 (1), pp. 63 - 70, IDOSI Publications.

HUDSON, B.D. (1994) Soil organic matter and available water capacity. Soil and Water Conservation Society 49 (2), pp. 189 - 194. SWCS.

HUGGINS, D.R., BUYANOVSKY, G.A., WAGNER, G.H., BROWN, J.R., DARMODY, R.G., PECK, T.R., LESOING, G.W., VANOTTI, M.B., BUNDY, L.G. (1998) Soil organic C in the tallgrass prairie-derived region of the corn belt: effects of long-term crop management. Soil and Tillage Research 47 (3-4), pp. 219 - 234, Elsevier.

IPCC (2001) IPCC Guidelines for national greenhouse gas inventories. Volume 4: Agriculture, Forestry and other Land use, Chapter 5: Cropland: written by: EGGLESTON, S., BUENDIA, L., MIWA, K., NGARA, T., TANABE, K.

JONES, R.J.A., HIEDERER, R., RUSCO, E., LOVELAND, P.J., MONTANARELLA, L. (2005) Estimating organic carbon in the soils of Europe for policy support. European Journal of Soil Science 56 (5), pp. 655 - 671, WILEY.

KAHLE, P., BELAU, L. (1998) Modellversuche zur Prüfung der Verwertungsmöglichkeiten von Bioabfallkompost in der Landwirtschaft. Agribiological Research 51 (3), pp. 193 - 200, VDLUFA Verlag.

KANDELER, E., SCHINNER, F., ÖHLINGER, R., MARGESIN, R. (1993) Bestimmung der N-Mineralisation im anaeroben Brutversuch. In: Bodenbiologische Arbeitsmethoden. SCHINNER, F., ÖHLINGER, R., KANDELER, E., MARGESIN, R. (1993), 2., überarbeitete und erweiterte Ausgabe, pp. 160 - 161, Springer.

KEMPER, W.D., ROSENAU, R.C. (1986) Aggregate stability and size distribution. In: methods of soil analysis, Part I: Physical and mineralogical methods – Agronomy Monograph (2nd Edition), pp. 425 - 442, Soil Society of America.

KESSLER, W. (2007) Multivariate Datenanalyse für die Pharma, Bio- und Prozessanalytik, Ein Lehrbuch. WILEY.

KIKUCHI, R. (2004) Deacidification effect of the litter layer on forest soil during snowmelt runoff – laboratory experiment and its basic formularization for simulation modelling. Chemosphere 54 (8), pp. 1163 - 1169, Elsevier.

KLIK, A. (2009) Auswirkungen biologischer Bewirtschaftung und unterschiedlicher Düngungssysteme auf Boden und Pflanze - Bodenchemische Werte. In: Abschlussbericht zum Forschungsprojekt Nr.: 100040, Monitoring der Auswirkungen einer Umstellung auf den biologischen Landbau (MUBIL II). FREYER, B., SURBÖCK, A., HEINZINGER, M., FRIEDEL, J.K. (2009) Eigenverlag.

KÖGEL-KNABNER, I. (2009) Humusqualität und Standorteigenschaften, In: Rundgespräch der Kommission für Ökologie in Band 35, Humus in Böden. Pfeil Verlag.

KÖHLER, M., VÖLSGEN, F. (1997) Geomikrobiologie, Grundlagen und Anwendungen. WILEY.

KÖPKE, U., HAAS, G. (1995) Vergleich konventioneller und organischer Landbau – Teil II: Klimarelevante CO_2-Senken von Pflanzen und Boden. Berichte über Landwirtschaft 73, pp. 416 - 434, BMELV.

KUNTZE, H., RÖSCHMANN, G., SCHWERDTFEGER, G. (1994) Bodenkunde. 5. Auflage, Ulmer.

KVO, 2001: Kompostverordnung 292. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Qualitätsanforderungen an Komposte aus Abfällen (Kompostverordnung). www.ris.bka.gv.at.

LAL, R. (2003a) Soil erosion and the global carbon budget. Environmental International 29 (4), pp. 437 - 450, Elsevier.

LAL, R. (2003b) Global potential of soil C sequestration to mitigate the greenhouse effect. Critical Reviews in Plant Sciences 22 (2), pp. 151 - 184, Tylor and Francis.

LAL, R. (2004) Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. Science 304, pp. 1623 - 1627, AAAS.

LE BISSONNAIS, Y. (1995) Soil characteristics and aggregate stability. In: Soil Erosion, conservation and rehabilitation. AGASSI, M. (1996) CRC Press.

LEIFELD, J. (2009) Einfluss der Bewirtschaftung auf den Bodenkohlenstoff in der Landwirtschaft. In: Rundgespräch der Kommission für Ökologie in Band 35, Humus in Böden. Pfeil Verlag.

MACKOWIAK, C.L., GROSSL, P.R., BUGBEE, B.G. (2001) Beneficial effects of humic acid on micronutrient availability to wheat. Soil Science Society American Journal 65 (6), pp. 1744 - 1750, Soil Science Society America.

MARSCHNER, B. (2009) Humusabbau: Stabilität und Labilität organischer Bodensubstanz. In: Rundgespräch der Kommission für Ökologie in Band 35, Humus in Böden. Pfeil Verlag.

MEISSL, K., SMIDT, E., TINTNER, J. (2007) Humus als Qualitätskriterium für Kompost, Infrarotspektroskopie (FTIR) – Eine neue Bewertungsmethode und ihre praktische Anwendung. Eigenverlag.

MICHEL, K., BRUNS, C., TERHOEVEN-URSELMAN, T., KLEIKAMP, B., LUDWIG, B. (2006) Determination of chemical and biological properties of composts using near infrarered spektroskopy. Journal of Near Infrared Spektroskopy 14 (4), pp. 251 – 259, IM Publications.

MOKRY, M. (2009) Aspekte einer nachhaltigen Humuswirtschaft. Wintertagung ökologischer Landbau, KA-Augustenberg am 19.02.2009.

MOKRY, M., BERGER, E. (2007) Humus und Nährstoffbilanz eines 20-jährigen Feldversuches mit unterschiedlicher organischer Düngung. Tätigkeitsbericht 2005 - 2006 der LUFA Augustenberg. Eigenverlag.

MONTREAL, C.M. (1993) Soil organic-carbon dynamics after 80 years of cropping a dark brown Chernozem. Canadian Journal of Soil Science 73, pp. 133 - 136, NRC Research Press.

MORTON, R.A. (1965) Biochemistry of quinines. Acad. Press, London.

NARDI, S., PIZZEGHELLO, D., MUSCOLO, A., VIANELLO, A. (2002) Physiological effects of humic substances on higher plants. Soil Biology and Biochemistry 34 (11), pp. 1527 - 1536, Pergamon.

NISSENBAUM, A., KAPLAN, I.R. (1972) Chemical and isotopic evidence for the in-situ origin of marine humic substances. Limnology and Oceanography 17, pp. 570 - 582, ITHAKA.

OLDEMAN, L.R., GREENLAND, D.J., SZABOLCS, I. (1992) Soil resilience and sustainable land use: Proceedings of a symposium held in Budapest, 28. September to 2. October 1992, including the Second Workshop on the Ecological Foundations of Sustainable Agriculture (WEFSA II). CAB International.

OLSON, K.R., LANG, J.M., EBELHAR, S.A. (2005) Soil organic changes after 12 years of no-tillage and tillage of Grantsburg soils in southern Illinois. Soil and Tillage Research 81 (2), pp. 217 - 225, Elsevier.

ÖNORM L 1068 (2005) Physikalische Bodenuntersuchungen – Bestimmung der Dichte von Mineralböden, Wien: Österreichisches Normungsinstitut.

ÖNORM L 1080 (1999) Chemische Bodenuntersuchungen – Bestimmung des organischen Kohlenstoffs durch trockene Verbrennung, Wien: Österreichisches Normungsinstitut.

ÖNORM L 1082 (1999) Chemische Bodenuntersuchungen – Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl, Wien: Österreichisches Normungsinstitut.

ÖNORM L 1083 (1999) Chemische Bodenuntersuchungen – Bestimmung der Acidität (pH-Wert), Wien: Österreichisches Normungsinstitut.

ÖNORM L 1087 (2005) Chemische Bodenuntersuchungen – Bestimmung von "pflanzenverfügbarem" Phosphor und Kalium nach der Calcium-Acetat-Lactat (CAL)-Methode, Wien: Österreichisches Normungsinstitut.

PANDEM, H., OCAL, A. (1999) Effects of humic acid application on yield and some characteristics of processing tomato, Part 1, Proc 6th Int. ISHS Symposium on the processing Tomato.

PAUSTIAN, K., COLLINS, H.P., PAUL, A.E. (1997) Management controls on soil carbon. In: Soil organic matter in temperate agro ecosystems – Long-term experiments in North America. PAUL, E.A., PAUSTIAN, K., ELLIOT, E.T., COLE, C.V., HABER, N. (1997), CRC Press.

PHANUPHONG, R.; PARTIDA, G.J. (2003) The effect of humic acid and phosphoric acid on grafted hass avocado on mexican seedling rootstocks. Proceedings V World Avocado Congress (Actas V Congreso Mundial del Aguacate), pp. 395 - 400.

PINTON, R., CESCO, S., SANTI, S., AGNOLON, F., VARANINI, Z. (1999) Water-extractable humic substances enhance iron deficiency responses by Fe-deficient cucumber plants. Plant and Soil 210 (2), pp. 145 - 157, Springer.

POWLSON, D.S., SMITH, P., COLEMAN, K., SMITH, J.U., GLENDINING, M.J., KÖRSCHENS, M., FRANKO, U. (1998) A European network of long term sites for studies on soil organic matter. Soil and Tillage Research 47 (3-4), pp. 263 - 274, Elsevier.

POVOLEDO, D., GOLTERMAN, H.L. (1973) Humic substances – Their structure and function in the biosphere. Proceedings of an international meeting held at Nieuwersluis, Netherlands, 29. - 31. Mai, Centre for agricultural publishing and documentation, IHSS.

PRZEMECK, E. (1962) Physiologische und histochemische Untersuchungen über Einfluss von synthetischen und natürlichen Huminstoffen auf das Wurzelwachstum. In: Huminstoffe und ihre Wirkung. ZIECHMANN, W. (1996), Spektrum Akademischer Verlag.

RASCH, D., VERDOOREN, L.R., GOWERS, J. (2007) Planung und Auswertung von Versuchen und Erhebungen. 2. Auflage, Oldenburger Wissenschaftsverlag.

RAT DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN (1991) EU-VERORDNUNG 2092/91 des Rates vom 24. Juni 1991 über den ökologischen Landbau und die entsprechende Kennzeichnung der landwirtschaftlichen Erzeugnisse und Lebensmittel. (ABl. L 198 vom 22.7.1991, S. 1).

RUSCO, E., JONES, R., BIDOGLIO, G. (2001) Organic Matter in the soils of Europe: Present status and future trends. European Soil Bureau: Soil and Waste Unit. Institute for Environment and Sustainability. Eigenverlag.

SAUERBECK, D.R. (2001) CO_2 emissions and C sequestration by agriculture – Perspectives and limitations. Nutrient Cycling in Agroecosystems 60, pp. 253 - 266. Springer.

SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P. (1998) Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag.

SCHERR, J.S. (1999) Soil degredation: A threat to developing-country food – Food security by 2020? International Food Policy Research Institute.

SCHLEGEL, G.H. (1992) Past and present cycle of carbon on our planet. FEMS Microbiology Reviews 103 (2-4), pp. 347 - 354, ProQuest.

SCHRÖDER, D., BLUM, W. (1992) Bodenkunde in Stichworten. 5. erweiterte Auflage, Hirts Stichwörterbücher.

SENESI, N., MIANO, T.M., BRUNETTI, G. (1996) Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. PICCOLO, A. (1996), pp. 531 - 593. Elsevier.

SIX, J., PAUSTIAN, K., ELLIOTT, E.T., COMBRINK, C. (2000) Soil Structure and Organic Matter I. Distribution of Aggregate-Size Classes and Aggregate-Associated Carbon. Soil Science Society of American Journal 64 (2), pp. 681 - 689, Soil Science Society America.

SMIDT, E., SCHWANNINGER, M. (2005) Characterization of waste materials using FTIR Spectroscopy: Process monitoring and quality assessment. Spectroscopy Letters 38, pp. 247 - 270, Tylor and Francis.

SMITH, B. (1999) Infrared spectral interpretation, A systematic approach. CRC Press.

SPACCINI, R., MBAGWU, J.S.C., CONTE, P., PICCOLO, A. (2005) Changes of humic substances characteristics from forested to cultivated soils in Ethiopia. Geoderma 132 (1-2), pp. 9 - 19, Elsevier.

STAMATIADIS, S., WERNER, M., BUCHANAN, M. (1999) Field assessment of soil quality as affected by compost and fertilizer application in a broccoli field (San Benito County, California). Applied Soil Ecology 12 (3), pp. 217 - 225, Elsevier.

STEVENSON, F.J. (1985) Geochemistry of soil humic substances. In: Humic substances in soil, sediment and water. AIKEN, G.R., MCKNIGHT, G.R., WESHAW, D.M. (1985), WILEY.

STEVENSON, F.J. (1994) Humus Chemistry – Genesis, Composition, Reactions. 2. Ausgabe. WILEY.

TAN, H.K. (1998) Andosols (in Indonesia), Syllabus of lectures, Grad School, University of North Sumatra, Medan, Indonesia.

TAN, H.K. (2003) Humic matter in soil and the environment, Principles and Controversies. Marcel Dekker.

TATTINI, M., CHIARINI, A., TAFANI, R., CASTEGNETO, M. (1990) Effect of humic acids on growth and biomass paritioning of container grown olive plants. ISHS Acta Horticulturae No. 294, II Symposium on Horticultural Substrates and their Analysis, XXIII IHC.

THIESSEN, H., STEWARD, J.W.B., BETTANY, J.R. (1982) Cultivation effects on the amounts and concentration of carbon, nitrogen, and phosphorus in grassland soils. Agronomical Journal 74, pp. 831 - 835, EDP Sciences.

UBA (2010) Umweltbundesamt http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/boden/gefaehrdungen/verlust.htm, Zugriff am 13.5.2010.

Universität Zürich (2010) Department of Geography, http://www.geo.unizh.ch/bodenkunde/Figuren/fig8.jpg, Zugriff am 13.2.2010.

VAUGHAN, D., MALCOM, R.E. (1985) Influence of humic substances on growth an physiological processes. In: Soil organic matter and biological activity. VAUGHAN, D., MALCOLM, R.E. (1985), Kluwer Academic Publishers.

VITOSH, M.L., LUCAS, R.E., SILVA, G.H. (1997) Long-term effects of fertilizer and manure on corn yield, soil carbon and other soil chemical properties in Michigan. In: Soil organic matter in temperate agroecosytems – Long term experiments in North America. PAUL, E.A., PAUSTIAN, K., ELLIOT, E.T., COLE, C.V., HABER, N. (1997), CRC Press.

VREEKEN-BUJIS, M.J., HASSNIK, J., BRUSSAARD, L. (1998) Relationship of soil microartropod biomass with organic matter and pore size distribution in soils under different land use. Soil Biology and Biochemistry 30 (1), pp. 97 - 106, Pergamon.

WAKSMAN, S. (1932) Humus. In: Humic matter in soil and the environment, Principles and Controversies. TAN, H.K. (2003), Marcel Dekker.

WALLMÜLLER, J., TODOROVIC, G.R. (2006) Kompostanwendungs-Langzeitversuch an der LBFS Ritzlhof 1993 - 2003 im Auftrag des Amtes der OÖ Landesregierung Abteilung Umwelt- und Anlagentechnik, Eigenverlag.

WALTER, I., MARTINEZ, F., CUEVAS, G. (2006) Plant and soil responses to the application of composted MSW in a degraded, semiarid shrubland in Central Spain. Compost Science and Utilisation 14 (2), pp. 147 - 154, JG Press.

WANG, Y., AMUNDSON, R. (1996) Radiocarbon dating of soil organic matter. Quaternary Research 45, pp. 282 - 288, Elsevier.

WEBER, J., KARCZEWSKA, J., LICZNAR, M., LICZNAR, S., JAMROZ, E., KOCOWICZ, A. (2007) Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts. Soil Biology and Biochemistry 39 (6), pp. 1294 - 1302, Elsevier.

WEIL, R.R., MAGDOFF, F. (2004) Soil organic matter management in sustainable agriculture. CRC Press.

WIEGAND, C. (2005) Spurensuche in Niedersachen, Historische Kulturlandschaften entdecken. Schlütersche Verlagsgesellschaft.

WOOD, S., SCHERR, S., SCHERR, S.J. (2000) Pilot analysis of global ecosystems: agroecosystems. WRI (Internatiónal Food Policy Research Institute and World Resources Institute).

WRIGHT, A.L., DOU, F., HONS, F.M. (2007) Soil organic C and N distribution for wheat cropping systems after 20 years of conservation tillage in central Texas. Agriculture, Ecosystems and Environment 121 (4), pp. 376 - 382, Elsevier.

WRG (1959) Wasserrechtsgesetz idF BGBl. I Nr. 82/2003. Lebensministerium. www.ris.bka.gv.at.

YOUNG, A. (2001) Soils in the Australian landscape, Melbourne. Oxford University Press.

ZAMG (2010) Zentral Anstalt für Meteorologie und Geodynamik. http://www.zamg.ac.at/fix/klima/oe71-00/klima2000/klimadaten_oesterreich_1971_frame1.htm, Zugriff am 27.4.2010.

ZHANG, B., YAN, Y., ZEPP, H. (2004) Effect of vegetation restoration on soil and water erosion and nutrient losses of a severely eroded clayey Plinthudult in southeastern China. Catena 57 (1), pp. 77 - 90, Elsevier.

ZHANG, J., CHANGCHUN, S., SHENMIN, W. (2008) Short-term dynamics of carbon and nitrogen after tillage in a freshwater marsh of northeast China. Soil and Tillage Research 99 (2), pp.149 – 157, Elsevier.

ZIECHMANN, W., MÜLLER-WEGENER, U. (1990) Bodenchemie. BI-Wissenschafts-Verlag.

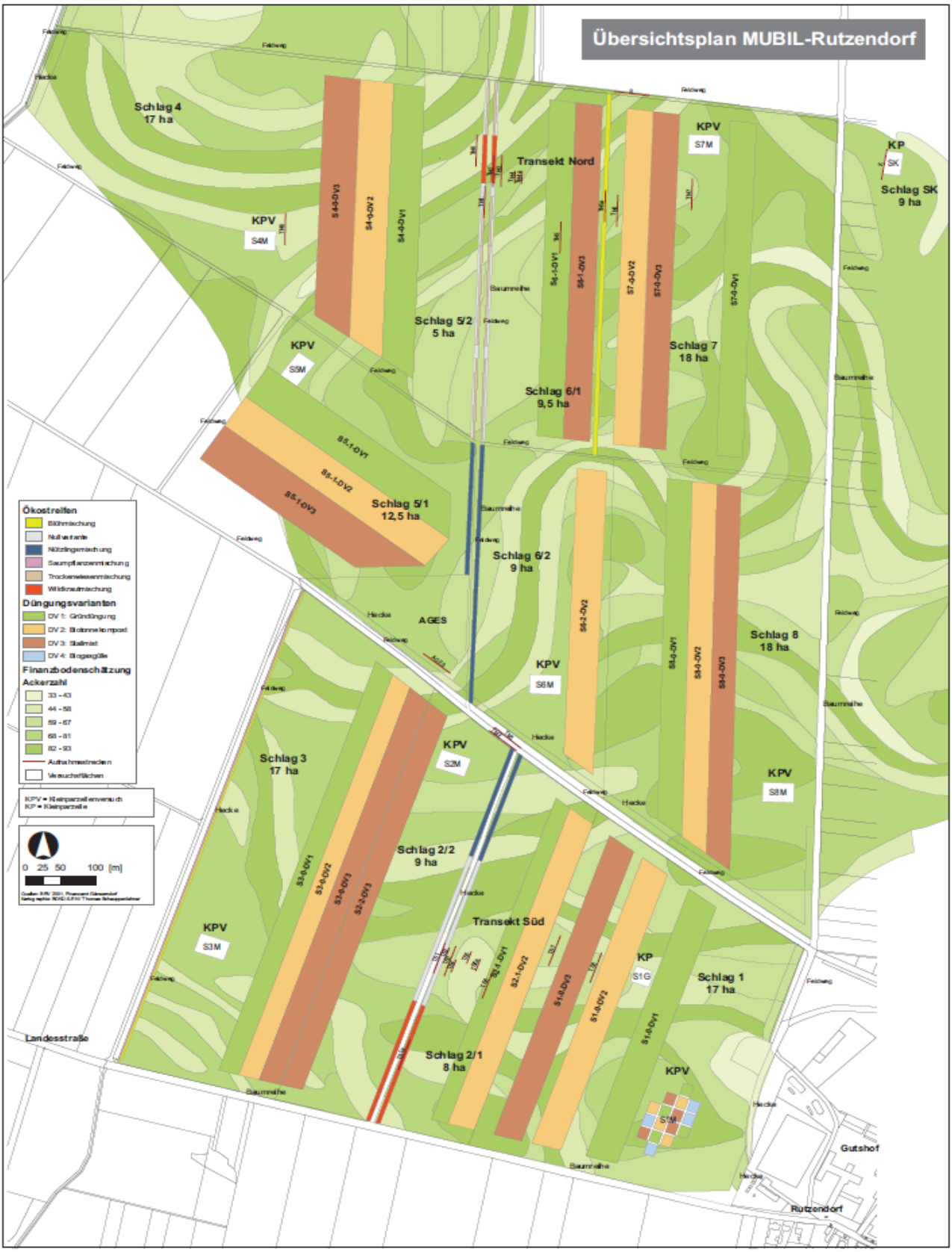
ZIECHMANN, W. (1994) Humic substances. BI-Wissenschafts-Verlag.

ZIECHMANN, W. (1996) Huminstoffe und ihre Wirkung. Spektrum Akademischer Verlag.

ZINN, Y.L., LAL, R., RESCK, D.V.S. (2005) Changes in soil organic carbon stocks under agriculture in Brazil. Soil and Tillage Research 84 (1), pp. 28 - 40, Elsevier.

7 Annex

Annex 1 – Plan Rutzendorf



Annex 2 – Verfügbare Bodenproben

Bodenproben für ABF und Übersicht Düngung (Kleinparzellenversuch S1M):							
Düngungs-varianten	Düngungs-varianten	Wieder-holung	Abnehmer:	ABF - 50 g	ABF - 50 g	ABF - 50 g	ABF - 50 g
			Lieferant:	IfÖL	IfÖL	IfÖL	IfÖL
			Termin:	April 2003	April 2005	März 2008 03.03.2008	Mai 2008 26.-28.05.2008
			Versuch:	S1M	S1M	S1M	S1M
			Horizont:	0 - 30 cm	0 - 30 cm	0 - 30 cm	0 - 90 cm
DV (Düngungs - variante)	DV (Düngungs - variante)	WH (Wieder-holung)	Anmerkung:	Parzellen-Nr. Mischprobe aus verhandenen Proben: 1 Probe je DV aus jeweils 2 Wiederholungen	Parzellen-Nr.	Parzellen-Nr.	Parzellen-Nr.
3	3	1	Parzellen:	1	1		1
2	2	1		2	2		2
1	1	1		3	3		3
1	1	2		4	4		4
3	3	2		5	5		5
2	2	2		6	6		6
2	2	3		7	7		7
1	1	3		8	8		8
3	3	3		9	9		9
1	1 (bis 2008) 4 (ab 2008)	4		10	10	10	10
2	2	4		11	11		11
3	3	4		12	12		12
	3				13		13
	1				14		14
	2				15		15
	4					16	16
	4					17	17
	4					18	18
	1					19	19
			Siebung:	ungesiebt	ungesiebt	ungesiebt	ungesiebt
			Lagerung:	luftgetrocknet	Gefroren, -20°C	Gefroren, -20°C	Gekühlt, 4°C
			Feuchte:	luftgetrocknet	naturfeucht	naturfeucht	naturfeucht

Annex 3 – Probenumfang

P.Nr.	Bez.	DV	Tiefe	Jahr	P.Nr.	Probe	DV	Tiefe	Jahr
P1	WH1-SK	0	0-30	2008	P53	Parz.8 S1M	1	0-30	2008
P2	WH1-SK	0	30-60	2008	P54	Parz.8 S1M	1	30-60	2008
P3	WH1-SK	0	60-90	2008	P55	Parz.8 S1M	1	60-90	2008
P4	WH1-S1G	1	0-30	2008	P56	Parz.8 S1M	1	0-30	2005
P5	WH1-S1G	1	30-60	2008	P57	Parz.9 S1M	3	0-30	2008
P6	WH1-S1G	1	60-90	2008	P58	Parz.9 S1M	3	30-60	2008
P7	WH2-SK	0	0-30	2008	P59	Parz.9 S1M	3	60-90	2008
P8	WH2-SK	0	30-60	2008	P60	Parz.9 S1M	3	0-30	2005
P9	WH2-SK	0	60-90	2008	P61	Parz.10 S1M	1	0-30	2008
P10	WH2-S1G	1	0-30	2008	P62	Parz.10 S1M	1	30-60	2008
P11	WH2-S1G	1	30-60	2008	P63	Parz.10 S1M	1	60-90	2008
P12	WH2-S1G	1	60-90	2008	P64	Parz.10 S1M	1	0-30	2005
P13	WH3-SK	0	0-30	2008	P65	Parz.10 S1M	1	0-30	2005
P14	WH3-SK	0	30-60	2008	P66	Parz.11 S1M	2	0-30	2008
P15	WH3-SK	0	60-90	2008	P67	Parz.11 S1M	2	30-60	2008
P16	WH3-S1G	1	0-30	2008	P68	Parz.11 S1M	2	60-90	2008
P17	WH3-S1G	1	30-60	2008	P69	Parz.11 S1M	2	0-30	2005
P18	WH3-S1G	1	60-90	2008	P70	Parz.12 S1M	3	0-30	2008
P19	WH4-SK	0	0-30	2008	P71	Parz.12 S1M	3	30-60	2008
P20	WH4-SK	0	30-60	2008	P72	Parz.12 S1M	3	60-90	2008
P21	WH4-SK	0	60-90	2008	P73	Parz.12 S1M	3	0-30	2005
P22	WH4-S1G	1	0-30	2008	P74	Parz.13 S1M	3	0-30	2008
P23	WH4-S1G	1	30-60	2008	P75	Parz.13 S1M	3	30-60	2008
P24	WH4-S1G	1	60-90	2008	P76	Parz.13 S1M	3	60-90	2008
P25	Parz.1 S1M	3	0-30	2008	P77	Parz.13 S1M	3	0-30	2005
P26	Parz.1 S1M	3	30-60	2008	P78	Parz.14 S1M	1	0-30	2008
P27	Parz.1 S1M	3	60-90	2008	P79	Parz.14 S1M	1	30-60	2008
P28	Parz.1 S1M	3	0-30	2005	P80	Parz.14 S1M	1	60-90	2008
P29	Parz.2 S1M	2	0-30	2008	P81	Parz.14 S1M	1	0-30	2005
P30	Parz.2 S1M	2	30-60	2008	P82	Parz.15 S1M	2	0-30	2008
P31	Parz.2 S1M	2	60-90	2008	P83	Parz.15 S1M	2	30-60	2008
P32	Parz.2 S1M	2	0-30	2005	P84	Parz.15 S1M	2	60-90	2008
P33	Parz.3 S1M	1	0-30	2008	P85	Parz.15 S1M	2	0-30	2005
P34	Parz.3 S1M	1	30-60	2008	P86	Parz.16 S1M	4	0-30	2008
P35	Parz.3 S1M	1	60-90	2008	P87	Parz.16 S1M	4	30-60	2008
P36	Parz.3 S1M	1	0-30	2005	P88	Parz.16 S1M	4	60-90	2008
P37	Parz.4 S1M	1	0-30	2008	P89	Parz.16 S1M	4	0-30	2008
P38	Parz.4 S1M	1	30-60	2008	P90	Parz.17 S1M	4	0-30	2008
P39	Parz.4 S1M	1	60-90	2008	P91	Parz.17 S1M	4	30-60	2008
P40	Parz.4 S1M	1	0-30	2005	P92	Parz.17 S1M	4	60-90	2008
P41	Parz.5 S1M	3	0-30	2008	P93	Parz.17 S1M	4	0-30	2008
P42	Parz.5 S1M	3	30-60	2008	P94	Parz.18 S1M	4	0-30	2008
P43	Parz.5 S1M	3	60-90	2008	P95	Parz.18 S1M	4	30-60	2008
P44	Parz.5 S1M	3	0-30	2005	P96	Parz.18 S1M	4	60-90	2008
P45	Parz.6 S1M	2	0-30	2008	P97	Parz.18 S1M	4	0-30	2008
P46	Parz.6 S1M	2	30-60	2008	P98	Parz.19 S1M	1	0-30	2008
P47	Parz.6 S1M	2	60-90	2008	P99	Parz.19 S1M	1	30-60	2008
P48	Parz.6 S1M	2	0-30	2005	P100	Parz.19 S1M	1	60-90	2008
P49	Parz.7 S1M	2	0-30	2008	P101	Parz.19 S1M	1	0-30	2008
P50	Parz.7 S1M	2	30-60	2008	P102	DV1_Mischprobe	1	0-30	2003
P51	Parz.7 S1M	2	60-90	2008	P103	DV2_Mischprobe	2	0-30	2003
P52	Parz.7 S1M	2	0-30	2005	P104	DV3_Mischprobe	3	0-30	2003

Annex 4 – Gehalt organische Substanz Parzellen zugeordnet

Parz1		2008	2005	2003
DV3	0-30	6,6	6,5	6,2
	30-60	6,5		
	60-90	4,6		

Parz2		2008	2005	2003
DV2	0-30	6,9	7,1	6,2
	30-60	7,4		
	60-90	4,8		

Parz3		2008	2005	2003
DV1	0-30	6,8	6,6	6,6
	30-60	6,8		
	60-90	4,7		

Parz4		2008	2005	2003
DV1	0-30	7,0	6,5	6,6
	30-60	6,3		
	60-90	4,6		

Parz5		2008	2005	2003
DV3	0-30	6,8	6,6	6,2
	30-60	6,4		
	60-90	4,2		

Parz6		2008	2005	2003
DV2	0-30	6,8	6,6	6,2
	30-60	6,5		
	60-90	4,9		

Parz7		2008	2005	2003
DV2	0-30	6,8	6,3	6,2
	30-60	6,7		
	60-90	5,0		

Parz8		2008	2005	2003
DV1	0-30	6,5	6,3	6,6
	30-60	7,3		
	60-90	6,0		

Parz9		2008	2005	2003
DV3	0-30	6,4	6,2	6,2
	30-60	6,7		
	60-90	5,1		

Parz10		2008	2005	2003
DV4	0-30	6,7	6,7	6,6
	30-60	7,4		
	60-90	6,3		

Parz11		2008	2005	2003
DV2	0-30	6,6	6,8	6,2
	30-60	6,5		
	60-90	5,5		

Parz12		2008	2005	2003
DV3	0-30	6,8	6,4	6,2
	30-60	6,8		
	60-90	4,8		

Parz13		2008	2005
DV3	0-30	6,4	6,4
	30-60	6,7	
	60-90	4,9	

Parz14		2008	2005
DV1	0-30	6,2	6,3
	30-60	7,0	
	60-90	5,9	

Parz15		2008	2005
DV2	0-30	6,3	6,2*
	30-60	6,4	
	60-90	5,3	

Parz16		2008	2008
DV4	0-30	6,7	6,7
	30-60	5,2	
	60-90	4,1	

Parz17		2008	2008
DV4	0-30	6,6	6,6
	30-60	6,9	
	60-90	4,9	

Parz18		2008	2008
DV4	0-30	6,7	6,7
	30-60	6,2	
	60-90	4,5	

Parz19		2008	2008
DV1	0-30	6,5	6,8
	30-60	6,4	
	60-90	5,1	

Annex 5 – Verfügbare Daten Vorhersagemodell

P.Nr.	GV (%)	Nnachl (mg/kg*7d)	pH	PCAL (mg/kg)	KCAL (mg/kg)	Corg (%)	Ct (%)	Nt (%)	P.Nr.	GV (%)	Nnachl (mg/kg*7d)	pH	PCAL (mg/kg)	KCAL (mg/kg)	Corg (%)	Ct (%)	Nt (%)
P1	6,8	26,78		64,29	180,40				P55	6,0							
P2	5,1								P56	6,3	26,00	7,56	67,56	149,43	3,08	4,34	0,16
P3	2,4								P57	6,4	37,51		**3,26 6,86**				
P4	6,0	49,78		62,20	211,93				P58	6,7							
P5	3,9								P59	5,1							
P6	2,3								P60	6,2	28,00	7,65	63,46	198,88	2,83	4,41	0,27
P7	6,5	26,72		57,13	168,19				P61	6,7	46,38		59,96	170,70			
P8	5,9								P62	7,3							
P9	3,2								P63	5,8							
P10	5,8	49,35		65,51	232,71				P64	7,0							
P11	3,9								P65	6,7	25,00	7,72	62,27	137,89	2,47	4,25	0,15
P12	2,5								P66	6,6	39,42		**14,68 36,49**				
P13	6,4	23,31		68,58	206,32				P67	6,5							
P14	5,3								P68	5,5							
P15	2,7								P69	6,8	26,00	7,69	72,83	167,39	2,66	4,11	0,17
P16	6,0	40,40		65,65	231,19				P70	6,8	35,15		**8,90 6,68**				
P17	4,5								P71	6,8							
P18	3,2								P72	4,8							
P19	6,5	19,02		59,11	140,14				P73	6,4	25,00	7,52	64,44	176,90	3,39	4,37	0,12
P20	5,9								P74	6,4	34,57						
P21	2,8								P75	6,7							
P22	6,0	42,05		66,95	232,20				P76	4,9							
P23	4,2								P77	6,3	24,00						
P24	2,8								P78	6,1	33,47						
P25	6,6	33,93		**9,05 6,00**					P79	7,0							
P26	6,5								P80	5,9							
P27	4,6								P81	6,3	27,00						
P28	6,5	30,00	7,68	63,42	185,95	3,67	4,16	0,12	P82	6,2	40,53						
P29	6,8	47,26		**-1,67 11,19**					P83	6,4							
P30	7,3								P84	5,3							
P31	4,8								P85	6,6	29,00						
P32	7,1	28,00	7,90	66,13	171,63	2,88	4,44	0,14	P86	6,3	46,02						
P33	6,8	40,31		60,15	166,23				P87	5,8							
P34	6,8								P88	4,1							
P35	4,7								P89	5,7							
P36	6,6	24,00	7,68	61,40	159,73	2,79	4,54	0,15	P90	6,6	33,58						
P37	7,0	43,09		54,45	172,94				P91	6,9							
P38	6,3								P92	5,5							
P39	4,6								P93	6,6							
P40	6,5	24,00	7,78	60,32	120,19	2,16	4,41	0,12	P94	6,7	37,48						
P41	6,8	35,93		**8,32 5,53**					P95	6,2							
P42	6,4								P96	4,5							
P43	4,2								P97	6,7							
P44	6,6	21,00	7,89	50,97	219,92	2,90	4,33	0,14	P98	6,5	39,15						
P45	6,8	41,46		**16,00 37,64**					P99	6,4							
P46	6,5								P100	5,1							
P47	4,9								P101	6,8							
P48	6,6	25,00	7,82	67,74	203,34	3,33	4,40	0,10	P102	6,6	18,25	7,55			2,35		0,16
P49	6,8	55,27		**18,35 56,08**					P103	6,3	19,25	7,54			2,17		0,17
P50	6,7								P104	6,2	20,25	7,54			2,12		0,17
P51	5,0																
P52	6,3	24,00	7,76	57,90	144,38	3,34	4,25	0,15									
P53	6,5	44,09		21,23	117,93												
P54	7,2																

Annex 6 – Daten der Vorhersagemodelle aus OPUS

MIR organischer Kohlenstoff			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P28	3,67	2,86	0,81
P32	2,88	3,02	-0,14
P36	2,79	2,99	-0,20
P40	2,16	3,31	-1,15
P44	2,90	2,83	0,07
P48	3,33	2,89	0,44
P52	3,34	2,95	0,39
P56	3,08	3,12	-0,04
P60	2,83	2,93	-0,10
P64	2,47	3,59	-1,12
P69	2,66	2,89	-0,23
P73	3,39	2,95	0,44

NIR organischer Kohlenstoff			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P28	3,67	2,41	1,26
P32	2,88	3,01	-0,13
P36	2,79	2,99	-0,20
P40	2,16	3,06	-0,90
P44	2,90	3,04	-0,14
P48	3,33	2,90	0,43
P52	3,34	2,94	0,40
P56	3,08	2,98	0,11
P60	2,83	2,94	-0,11
P64	2,47	3,01	-0,54
P69	2,66	2,98	-0,32
P73	3,39	2,87	0,52

MIR Gesamtkohlenstoff			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P28	4,56	4,50	0,06
P32	4,52	4,41	0,11
P36	4,44	4,53	-0,09
P40	4,48	4,60	-0,12
P44	4,46	4,45	0,01
P48	4,40	4,30	0,10
P52	4,59	4,44	0,15
P56	4,25	4,28	-0,03
P60	4,35	4,39	-0,04
P64	4,21	4,37	-0,16
P69	4,35	4,39	-0,04
P73	4,46	4,50	-0,04

NIR Gesamtkohlenstoff			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P28	4,56	4,33	0,23
P32	4,52	4,41	0,11
P36	4,44	4,42	0,02
P40	4,48	4,41	0,07
P44	4,46	4,43	0,03
P48	4,40	4,44	-0,04
P52	4,59	4,40	0,19
P56	4,25	4,45	-0,20
P60	4,35	4,43	-0,08
P64	4,21	4,46	-0,25
P69	4,35	4,43	-0,08
P73	4,46	4,58	-0,12

MIR pflanzenverfübgares Kalium			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P1	180,40	173,70	6,72
P4	211,93	205,90	6,08
P7	176,90	151,60	25,30
P10	232,71	243,50	-10,80
P13	206,32	202,70	3,63
P16	231,19	215,30	15,90
P22	232,20	247,70	-15,50
P28	185,95	195,00	-9,04
P32	171,63	166,20	5,47
P33	166,23	146,90	19,40
P36	159,73	190,90	-31,20
P37	172,94	187,30	-14,30
P44	219,92	197,70	22,30
P48	203,34	206,90	-3,52
P52	144,38	161,10	-16,70
P56	149,43	154,80	-5,38
P60	198,88	198,20	0,70
P61	170,70	195,30	-24,60
P64	137,89	138,60	-0,68
P73	168,19	168,90	-0,70

NIR pflanzenverfübgares Kalium			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P1	180,40	184,60	-4,17
P7	168,19	183,30	-15,10
P10	232,71	225,60	7,11
P13	206,32	169,30	37,00
P16	231,19	248,20	-17,00
P19	140,14	172,00	-31,90
P22	232,20	185,70	46,50
P28	185,95	205,70	-19,80
P32	171,63	158,50	13,10
P33	166,23	163,50	2,73
P36	159,73	172,00	-12,30
P37	172,94	162,30	10,70
P40	120,19	137,70	-17,50
P44	219,92	225,60	-5,68
P48	203,34	188,50	14,90
P52	144,38	132,60	11,80
P53	117,93	145,60	-27,70
P56	149,43	168,60	-19,20
P60	198,88	165,00	33,90
P61	170,70	162,60	8,08
P65	137,89	162,40	-24,50
P69	167,39	149,60	17,80
P73	176,90	188,80	-11,90

MIR Gesamtstickstoff			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P28	0,12	0,12	0,00
P32	0,14	0,14	0,00
P36	0,15	0,14	0,01
P40	0,12	0,13	-0,01
P44	0,14	0,13	0,01
P48	0,10	0,11	-0,01
P52	0,15	0,14	0,01
P56	0,16	0,16	0,00
P64	0,15	0,15	-0,01
P69	0,17	0,17	-0,01
P73	0,12	0,12	0,00
P102	0,16	0,16	0,00
P103	0,17	0,16	0,01
P104	0,17	0,17	0,00

NIR Gesamtstickstoff			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P28	0,12	0,14	-0,02
P32	0,14	0,14	0,00
P36	0,10	0,12	-0,02
P40	0,15	0,13	0,02
P44	0,16	0,15	0,01
P48	0,15	0,15	0,00
P52	0,17	0,13	0,03
P56	0,12	0,17	-0,05
P64	0,16	0,14	0,02
P69	0,17	0,15	0,02
P73	0,17	0,18	-0,01
P102	0,12	0,13	-0,02
P103	0,14	0,16	-0,01
P104	0,15	0,15	0,00

MIR pH-Wert			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P28	7,68	7,75	-0,07
P32	7,90	7,70	0,20
P36	7,68	7,65	0,03
P40	7,78	7,87	-0,09
P44	7,89	7,75	0,14
P48	7,82	7,76	0,06
P52	7,76	7,62	0,14
P56	7,56	7,61	-0,04
P60	7,65	7,74	-0,09
P64	7,72	7,71	0,01
P69	7,69	7,86	-0,17
P73	7,52	7,67	-0,15
P102	7,69	7,76	-0,07
P103	7,79	7,79	0,00
P104	7,69	7,71	-0,03

NIR pH-Wert			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P28	7,68	7,65	0,03
P32	7,90	7,75	0,15
P36	7,68	7,79	-0,11
P40	7,78	7,66	0,12
P44	7,89	7,77	0,12
P48	7,82	7,82	0,00
P52	7,76	7,75	0,01
P56	7,56	7,75	-0,19
P60	7,65	7,66	-0,01
P64	7,72	7,68	0,04
P69	7,69	7,72	-0,03
P73	7,52	7,69	-0,17
P102	7,69	7,74	-0,06
P103	7,79	7,67	0,12
P104	7,69	7,67	0,01

MIR pflanzenverfübares PCAL			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P1	64,29	62,44	1,85
P4	62,20	65,60	-3,40
P7	57,13	63,45	-6,32
P10	65,51	64,70	0,81
P13	68,58	62,19	6,39
P16	65,65	64,46	1,19
P19	59,11	62,88	-3,77
P22	66,95	64,29	2,66
P28	63,42	60,75	2,67
P32	66,13	60,10	6,03
P36	61,40	60,91	0,49
P40	60,32	61,49	-1,17
P44	50,97	61,38	-10,40
P48	67,74	59,59	8,15
P52	57,90	61,04	-3,14
P56	67,56	59,02	8,54
P60	63,46	60,23	3,23
P64	62,27	59,60	2,67
P69	72,83	59,11	13,70
P73	64,44	60,75	3,69
P102	46,40	61,23	-14,80
P103	52,25	60,58	-8,33
P104	50,23	60,77	-10,50

NIR pflanzenverfübares PCAL			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P1	64,29	63,40	0,89
P4	62,20	61,89	0,32
P7	57,13	63,02	-5,89
P10	65,51	66,34	-0,83
P13	68,58	63,99	4,59
P16	65,65	64,28	1,37
P19	59,11	64,19	-5,08
P22	66,95	62,09	4,86
P28	63,42	61,85	1,57
P32	66,13	59,72	6,41
P36	61,40	60,65	0,75
P40	60,32	61,25	-0,93
P44	50,97	60,52	-9,55
P48	67,74	58,81	8,93
P52	57,90	60,76	-2,86
P56	67,56	60,37	7,19
P60	63,46	60,29	3,17
P64	62,27	60,90	1,37
P69	72,83	59,66	13,20
P73	64,44	59,11	5,33
P102	46,40	61,59	-15,20
P103	52,25	61,43	-9,17
P104	50,23	61,49	-11,30

MIR organische Substanz			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P1	6,8	6,3	0,5
P2	5,1	5,5	-0,4
P3	2,4	2,9	-0,5
P4	6,0	5,6	0,4
P5	3,9	4,2	-0,3
P6	2,3	2,7	-0,4
P7	6,5	6,2	0,3
P8	5,9	6,0	-0,1
P9	3,2	3,5	-0,3
P10	5,8	6,1	-0,3
P11	3,9	4,1	-0,2
P12	2,5	2,9	-0,4
P13	6,4	6,3	0,1
P14	5,3	5,6	-0,3
P15	2,7	2,6	0,1
P16	6,0	5,9	0,1
P17	4,5	4,3	0,2
P18	3,2	2,0	1,2
P19	6,5	6,2	0,3
P20	5,9	5,8	0,1
P21	2,8	3,3	-0,5
P22	6,0	5,5	0,5
P23	4,2	4,3	-0,1
P24	2,8	2,0	0,8
P25	6,6	6,7	-0,1
P26	6,5	6,8	-0,3
P27	4,6	5,4	-0,8
P28	6,5	6,6	-0,1
P29	6,8	6,6	0,2
P30	7,3	7,0	0,3
P31	4,8	5,3	-0,5
P32	7,1	6,7	0,4
P33	6,8	6,6	0,2
P34	6,8	6,6	0,2
P35	4,7	4,5	0,2
P36	6,6	6,7	-0,1
P37	7,0	6,6	0,4
P38	6,3	5,9	0,4
P39	4,6	4,5	0,1
P40	6,5	6,6	-0,1
P41	6,8	6,6	0,2
P42	6,4	5,9	0,5
P43	4,2	4,0	0,2
P44	6,6	6,5	0,1
P45	6,8	6,4	0,4
P46	6,5	6,6	-0,1
P47	4,9	5,1	-0,2
P48	6,6	6,5	0,1
P49	6,8	6,5	0,3
P50	6,7	6,5	0,2
P51	5,0	4,5	0,5
P52	6,3	6,7	-0,4
P53	6,5	6,8	-0,3

NIR organische Substanz			
Probe	WAHR	Vorhersage	Differenz
P1	6,8	6,1	0,7
P2	5,1	5,7	-0,6
P3	2,4	2,4	0,0
P4	6,0	6,0	0,0
P5	3,9	3,8	0,1
P6	2,3	1,8	0,5
P7	6,5	6,3	0,2
P8	5,9	5,7	0,2
P9	3,2	3,5	-0,3
P10	5,8	5,6	0,2
P11	3,9	4,3	-0,4
P12	2,5	2,1	0,4
P13	6,4	6,4	0,0
P14	5,3	5,5	-0,2
P15	2,7	3,1	-0,4
P16	6,0	6,1	-0,1
P17	4,5	4,5	0,0
P18	3,2	2,1	1,1
P19	6,5	6,6	-0,1
P20	5,9	5,9	0,0
P21	2,8	3,1	-0,3
P22	6,0	6,0	0,0
P23	4,2	4,7	-0,5
P24	2,8	3,0	-0,2
P25	6,6	6,5	0,1
P26	6,5	6,5	0,0
P27	4,6	5,2	-0,6
P28	6,5	6,4	0,1
P29	6,8	6,6	0,2
P30	7,3	6,9	0,4
P31	4,8	5,5	-0,7
P32	7,1	6,6	0,5
P33	6,8	6,7	0,1
P34	6,8	6,5	0,3
P35	4,7	5,0	-0,3
P36	6,6	6,6	0,0
P37	7,0	6,7	0,3
P38	6,3	6,0	0,3
P40	6,5	6,4	0,1
P41	6,8	6,6	0,2
P42	6,4	6,1	0,3
P43	4,2	4,3	-0,1
P44	6,6	6,7	-0,1
P45	6,8	6,5	0,3
P46	6,5	6,8	-0,3
P47	4,9	5,3	-0,4
P48	6,6	6,8	-0,2
P49	6,8	6,6	0,2
P50	6,7	6,5	0,2
P51	5,0	4,6	0,4
P52	6,3	6,8	-0,5
P53	6,5	6,7	-0,2
P54	7,2	7,2	0,0

P54	7,2	7,3	-0,1
P55	6,0	5,6	0,4
P56	6,3	6,7	-0,4
P57	6,4	6,7	-0,3
P58	6,7	6,7	0,0
P59	5,1	5,1	0,0
P60	6,2	6,6	-0,4
P61	6,7	6,5	0,2
P62	7,3	6,8	0,5
P63	5,8	5,2	0,6
P64	7,0	6,6	0,4
P65	6,7	6,5	0,2
P66	6,6	6,6	0,0
P67	6,5	6,8	-0,3
P68	5,5	5,2	0,3
P69	6,8	6,6	0,2
P70	6,8	6,5	0,3
P71	6,8	6,7	0,1
P72	4,8	5,0	-0,2
P73	6,4	6,6	-0,2
P74	6,4	6,5	-0,1
P75	6,7	6,6	0,1
P76	4,9	5,0	-0,1
P77	6,3	6,4	-0,1
P78	6,1	6,3	-0,2
P79	7,0	6,7	0,3
P80	5,9	5,4	0,5
P81	6,3	6,3	0,0
P82	6,2	6,4	-0,2
P83	6,4	6,7	-0,3
P84	5,3	5,3	0,0
P85	6,6	6,7	-0,1
P86	6,3	6,1	0,2
P87	5,8	6,0	-0,2
P88	4,1	4,8	-0,7
P89	5,7	6,2	-0,5
P90	6,6	6,5	0,1
P91	6,9	7,0	-0,1
P92	5,5	5,6	-0,1
P93	6,6	6,8	-0,2
P94	6,7	6,7	0,0
P95	6,2	6,5	-0,3
P96	4,5	4,7	-0,2
P97	6,7	6,7	0,0
P98	6,5	6,5	0,0
P99	6,4	6,8	-0,4
P100	5,1	5,4	-0,3
P101	6,8	6,8	0,0
P102	6,6	6,8	-0,2
P103	6,3	6,7	-0,4
P104	6,2	6,8	-0,6

P55	6,0	5,9	0,1
P56	6,3	6,9	-0,6
P57	6,4	6,6	-0,2
P58	6,7	6,8	-0,1
P59	5,1	4,9	0,2
P60	6,2	6,8	-0,6
P61	6,7	6,7	0,0
P62	7,3	6,8	0,5
P63	5,8	5,2	0,6
P64	7,0	6,6	0,4
P65	6,7	6,6	0,1
P66	6,6	6,6	0,0
P67	6,5	6,8	-0,3
P68	5,5	5,2	0,3
P69	6,8	6,6	0,2
P70	6,8	6,5	0,3
P71	6,8	6,3	0,5
P72	4,8	5,0	-0,2
P73	6,4	6,7	-0,3
P74	6,4	6,7	-0,3
P75	6,7	6,3	0,4
P76	4,9	4,8	0,1
P77	6,3	6,6	-0,3
P78	6,1	6,4	-0,3
P79	7,0	6,9	0,1
P80	5,9	5,4	0,5
P81	6,3	6,5	-0,2
P82	6,2	6,1	0,1
P83	6,4	6,4	0,0
P84	5,3	4,9	0,4
P85	6,6	6,5	0,1
P86	6,3	5,7	0,6
P87	5,8	5,8	0,0
P88	4,1	4,4	-0,3
P89	5,7	6,1	-0,4
P90	6,6	6,5	0,1
P91	6,9	7,2	-0,3
P92	5,5	5,8	-0,3
P93	6,6	6,6	0,0
P94	6,7	6,4	0,3
P95	6,2	6,5	-0,3
P96	4,5	4,4	0,1
P97	6,7	6,5	0,2
P98	6,5	6,6	-0,1
P99	6,4	7,2	-0,8
P100	5,1	5,2	-0,1
P101	6,8	6,5	0,3
P102	6,6	6,7	-0,1
P103	6,3	6,5	-0,2
P104	6,2	6,8	-0,6