

Untersuchungen der Auswirkungen von Abwässern der Olivenölproduktion auf Böden

vorgelegt von
staatlich geprüftem Lebensmittelchemiker
Benjamin Peikert aus Lamsheim

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Fachbereich 7: Natur- und Umweltwissenschaften
Universität Koblenz-Landau

1. Gutachter: Prof. Dr. Gabriele E. Schaumann (Universität Koblenz-Landau)
2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Marschner (Ruhr-Universität Bochum)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19.11.2015

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig gefertigt habe und die angegebenen Quellen und Hilfsmittel in einem vollständigen Verzeichnis enthalten sind. Alle Stellen der Arbeit, die aus anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, gegebenenfalls auch aus elektronischen Medien, wurden eindeutig unter Angabe der Quellen gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher nicht an anderer Stelle als Prüfung oder Abschlussarbeit eingereicht, weder an einem Institut der Universität Koblenz-Landau noch an einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung.

Unterschrift

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meiner Freundin, Silke Lumma, bedanken, die mich unentwegt insbesondere während der mühevollen Phase des Schreibens unterstützt hat. Ebenso bin ich für die ständigen Aufmunterungen von Familie und Freunden sehr dankbar. Dass mir meine Eltern das Studium ermöglicht und mich auch bei schwierigen Entscheidungen immer unterstützt haben, werde ich Ihnen nie vergessen.

Prof. Dr. Gabriele E. Schaumann gebührt ebenfalls besonderer Dank, weil ich durch Sie an einem nicht immer ganz einfachen, aber allezeit spannenden Projekt teilhaben durfte. Außerdem gab Sie mir Möglichkeit, Studenten interessante Themengebiete in Form von Praktika und einem Seminar nahe zu bringen, sowie die Betreuung der Ausbildung von Eugenia Podolskaja zu übernehmen. Frau Schaumann hat es stets verstanden, durch ihre zielstrebige und gleichzeitig offene und freundliche Diskussionskultur eine produktive und angenehme Arbeitsatmosphäre zu schaffen. Aus diesem Grund hat mir die Zeit an der Universität Koblenz-Landau viel Freude bereitet.

Weiterhin bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch die Finanzierung des Projektes SCHA 849/13 ermöglicht hat.

Bei unseren ausländischen Projektpartnern möchte ich ebenfalls bedanken:

Besides the scientific experiences, this project influenced me in a positive way personally. I enjoyed discussions of scientific, political and religious topics together with our Israeli and Palestinian project partners having always a friendly atmosphere. Special thanks to Nisreen Tamimi and Yonathan Keren for all the fun during various excursions, meetings and conferences.

Weiterhin bereicherten das Projekt Markus Kurtz, Ulrike Braun, Felix Thelen, Eugenia Podolskaja, Daniel Bibus, Jonas Fischer, Christian Buchmann, Andreas Felten, Kilian Kenngott, Zacharias Steinmetz und Nicole Bandow bereichert. Für die tolle Zeit möchte ich mich bei allen bedanken.

Prof. Bernd Marschner spreche ich für die Begutachtung dieser Arbeit meinen Dank aus.

Danken möchte ich auch Anna-Lena Fabricius, Mohammed Azeroual und Ahmad Amer für die stets gute Stimmung im Büro und bei der gesamten Arbeitsgruppe Umweltchemie für das tolle Arbeitsklima. Ich bedanke mich bei Dörte Diehl, Jette Schwarz, Christopher Jahnel, Karin Meyer, Andreas Hirsch, Pavel Ondruch, Helma Ederer, Jiri Kucerik, Angelika Holderle, Marin Alt, Priya Abraham, Yamuna Kunhi Mouvenchery, Anna Baskal, Doris Burgard, Silvia Eichhöfer, Wolfgang Fey, George Metreveli, Katherine Munoz, Allan Philippe, Denis Rakcheev und allen Hilfskräften und Austauschstudenten.

Abschließend spreche ich Paul Bendig und Alexander von Wilamowitz-Möllendorf meinen Dank für den wissenschaftlichen Rat bzw. die Hilfe bei der Übersetzung eines Kapitels dieser Arbeit aus.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Stand der Forschung	6
2.1	Die Produktion von Olivenöl als wichtiger Bestandteil der Agrarwirtschaft	6
2.2	OMW: Problematisches Nebenprodukt der Olivenölgewinnung	6
2.3	Die organische Bodensubstanz	10
2.3.1	Die Struktur von Bodenaggregaten	10
2.3.2	Stabilität der organischen Bodensubstanz	11
2.4	Benetzbarkeit von Böden	13
2.4.1	Vorkommen hydrophober Böden	13
2.4.2	Hydrophob wirkende Substanzen	14
2.4.3	Einfluss der Textur	15
2.4.4	Einfluss der Bodentemperatur	16
2.4.5	Einfluss der Bodenfeuchte	16
2.4.6	Entstehung hydrophober Böden	17
3	Zielsetzung und Hypothesen	19
4	Charakterisierung OMW-verunreinigter Böden aus den palästinensischen Gebieten und Israel – Eine Screening-Studie	22
4.1	Einleitung	22
4.2	Material, Probenahmeorte und Methoden	25
4.2.1	Annahmen und Beschränkungen	25
4.2.2	Standorte und Probenahmen der Screening-Studie	25
4.2.3	Untersuchung verschiedener OMW	27
4.2.4	Verwendete Methoden zur Bodencharakterisierung	28
4.2.5	Statistische Methoden	34
4.3	Ergebnisse und Diskussion	35
4.3.1	Charakterisierung von OMW zweier Ölmühlen	35
4.3.2	Vergleichbarkeit von OMW-verunreinigten und Kontrollproben	38
4.3.3	Bodenchemie und -benetzbarkeit	40
4.3.4	Bestimmung der Qualität der organischen Bodensubstanz mittels Kohlenstoffisotopenverhältnis	46
4.3.5	Bestimmung der Qualität der organischen Bodensubstanz mittels thermischer Analyse	47
4.3.6	Synthese: Abschätzung des Abbaus der organischen Substanz des OMW anhand von Qualitätsparametern der organischen Bodensubstanz	50
4.4	Fazit	57
5	Vergleich der Auswirkungen der Behandlung eines tonigen Lehmbodens mit OMW unter vier verschiedenen Inkubationsbedingungen	59
5.1	Einleitung	59
5.2	Material und Methoden	62
5.2.1	Boden und OMW	62
5.2.2	Laborinkubation	63

5.2.3	Methoden zur Bodencharakterisierung	64
5.3	Ergebnisse und Diskussion	68
5.3.1	Kenndaten von Boden und OMW vor der Inkubation.....	68
5.3.2	Physikalisch-chemische Bodeneigenschaften des inkubierten Bodens	69
5.3.3	Abbau und qualitative Veränderungen der zugesetzten organischen Substanz des OMW.....	71
5.3.4	Phytotoxizität und Phenolgehalt des inkubierten Bodens	81
5.3.5	Benetzbarkeit des inkubierten Bodens.....	84
5.4	Fazit	87
6	Ausbringung von OMW im Rahmen eines Feldexperimentes in Israel: positive und negative Auswirkungen auf den Boden.....	89
6.1	Einleitung.....	89
6.2	Material und Methoden	91
6.2.1	Standortwahl und Vergleichbarkeit des Feldexperimentes mit der vorangegangenen Laborinkubation.....	91
6.2.2	Konzeption des Feldexperimentes	91
6.2.3	Allgemeine Bodenparameter	94
6.2.4	Simultane thermische Analyse und Isotopenmassenspektrometrie....	94
6.2.5	Benetzbarkeit im Feld und Labor.....	95
6.2.6	Statistische Methoden.....	95
6.3	Ergebnisse und Diskussion	96
6.3.1	physikalisch-chemische Bodeneigenschaften	96
6.3.2	Abbaubarkeit, thermische Stabilität und Brennwert der zugesetzten organischen Substanz des OMW	103
6.3.3	Benetzbarkeit des Bodens	108
6.4	Fazit	115
7	Zusammenfassung und abschließendes Fazit.....	116
7.1	Vergleichbarkeit von Laborinkubation und Feldexperiment.....	116
7.2	Auswirkungen der OMW-Ausbringung.....	117
7.3	Bildung hydrophober Böden durch amphiphile Stoffe in Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen	118
7.4	Ausblick.....	120
8	Literatur.....	121
9	Anhang.....	134
9.1	Ergänzende Daten	134
9.2	Abkürzungsverzeichnis	140
9.3	Abbildungsverzeichnis	141
9.4	Tabellenverzeichnis	145
9.5	Lebenslauf.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
9.6	Publikationen.....	147

Abstract

The (un-)controlled application of olive oil mill wastewater (OMW) has positive and negative effects on soil quality. On the one hand it can be used as fertilizer, on the other hand especially the occurrence of soil water repellency is problematic. Due to this fact the objective of this study was to characterize the effects of OMW application on soil and to investigate the mechanisms that are in combination with changes of soil organic matter quality responsible for soil water repellency depending on the climatic conditions.

At first several locations of uncontrolled OMW disposal were screened for positive and negative impacts. Then, laboratory incubation experiments and finally a field experiment in Israel were conducted in order to determine the influence of climatic conditions. Besides standard soil parameters (pH, electric conductivity, total carbon, dissolved organic carbon, specific UV-Absorption) it was focused on the determination of phenolic compounds, the carbon isotope ratio, the water drop penetration time and the contact angle as well as the thermal analysis.

This thesis shows that soil water repellency of OMW-polluted soils depends on the climatic conditions, i.e. the application season. In the laboratory as well as in the field the wettability of the soil was strongly reduced under hot and dry conditions. It was observed, that the stable carbon fraction characterized by a high calorific value is responsible for soil water repellency. In particular, amphiphilic substances, e.g. fatty acids, may interact with soil particles as a consequence of drying. On the contrary, no reduction of the wettability of the soil was determined under moist conditions and degradation of organic matter of the OMW was enhanced. Nevertheless, too strong irrigation or rainfall, e.g. in winter, may leach phenolic ingredients of the OMW into the groundwater.

At the same time the application led to an increase of organic and inorganic nutrients, which should be emphasized as a positive effect. Due to these results, a controlled application of olive oil mill wastewater as alternative, low-cost and sustainable treatment option is recommended. But, instead of the current application season winter, the olive mill wastewater should be stored and not be spread before spring in order to avoid negative impacts on the soil.

Zusammenfassung

Die (un-)kontrollierte Ausbringung von Abwasser aus der Olivenölproduktion (OMW) kann sich sowohl positiv als auch negativ auf die Bodenqualität auswirken. Dabei stellt unter anderem die Verringerung der Benetzbarkeit des Bodens infolge der Ausbringung ein schwerwiegendes Problem dar. Die Auswirkungen der Ausbringung von Abwässern aus der Olivenölproduktion auf Böden zu charakterisieren und die Mechanismen zu untersuchen, die in Verbindung mit der Veränderung der Qualität der organischen Substanz in Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen zu einer verringerten Benetzbarkeit des Bodens führen, war Ziel dieser Arbeit. Zu diesem Zweck wurden in Form einer Screening-Studie die Qualität der organischen Bodensubstanz sowie positive und negative Effekte unkontrollierter Ausbringungen bestimmt. Anschließend wurde ein OMW-behandelter, toniger Lehmboden bei vier unterschiedlichen Bodenfeuchten- und Temperaturen inkubiert und ein Feldexperiment in Israel durchgeführt, um die Auswirkungen der OMW-Ausbringung in Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen zu untersuchen. Im Fokus stand dabei die Hypothese, dass unter nass-heißen Bedingungen aufgrund eines zügigen Abbaus der organischen Substanz kaum negative Auswirkungen zu erwarten waren. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden neben allgemeinen Bodenparametern (pH, elektr. Leitfähigkeit, Gesamtkohlenstoff, löslicher organischer Kohlenstoff, spezifische UV-Absorption) phenolische Verbindungen, Kohlenstoffisotopenverhältnis, Wassereindringzeit und Kontaktwinkel sowie thermische Stabilität und Brennwert der labilen und stabilen Kohlenstofffraktion ermittelt.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die verringerte Benetzbarkeit OMW-behandelter Böden entsprechend dem vorgeschlagenen Mechanismus von den klimatischen Bedingungen und damit dem Ausbringungszeitpunkt abhängt. Unter trocken-heißen Bedingungen war die Benetzbarkeit des Bodens sowohl im Feld als auch im Labor am stärksten beeinträchtigt. Die thermische Analyse zeigt, dass hierfür wahrscheinlich Substanzen der stabilen Kohlenstofffraktion mit erhöhtem Brennwert verantwortlich sind. Mit höherer Temperatur und insbesondere höherer Bodenfeuchte wurde ein zunehmender Abbau der organischen Substanz des OMW in Verbindung mit einer verbesserten Benetzbarkeit beobachtet. Jedoch kann eine zu intensive Bewässerung oder starker Niederschlag, z.B. im Winter, zu einer Auswaschung von phenolischen Inhaltsstoffen des OMW führen, welche eine Gefährdung des Grundwassers darstellen können.

Gleichzeitig hat eine Ausbringung positive Effekte auf den Boden, z.B. durch Zufuhr organischer und anorganischer Nährstoffe. Aufgrund der Ergebnisse stellt die kontrollierte Ausbringung von OMW eine alternative, kostengünstige und nachhaltige Abfallverwendung in Form von Dünger dar. Jedoch sollte, anstatt des bisherigen Ausbringungszeitraumes Winter, das OMW gelagert und erst nach dem letzten Niederschlag am besten unter regelmäßiger Bewässerung ausgebracht werden, um negative Auswirkungen auf den Boden zu vermeiden und von den positiven Effekten zu profitieren.

1 Einleitung

Durch die jährlich steigende Olivenölproduktion fallen immer größere Mengen an Abwasser (engl.: olive oil mill wastewater, kurz: OMW) an. Da Olivenöl direkt nach der Ernte im Winter produziert wird, entsteht in den Monaten November bis Februar am meisten OMW, welches aufgrund seiner Zusammensetzung nicht von kommunalen Kläranlagen angenommen wird. Aus diesem Grund wissen viele landwirtschaftliche Betriebe nicht, wie sie mit dem flüssigen Nebenprodukt verfahren sollen. Eine häufig praktizierte Entsorgungsvariante stellt die (un-)kontrollierte Ausbringung von OMW auf Böden dar, zum Teil mit verheerenden Folgen für die Umwelt. Beispielsweise ist bekannt, dass der verunreinigte Boden versauert, wasserabweisend wird oder die Keimung von Samen verhindert. Insbesondere die schlechtere Aufnahme von Wasser kann, vor allem in Ländern mit großer Wasserknappheit, zu erheblichen Ertragseinbußen führen.

Den negativen Auswirkungen stehen positive Effekte gegenüber: Das OMW enthält zahlreiche anorganische und organische Substanzen, die als Dünger wirken können. Demnach könnte sich die Ausbringung von OMW positiv auf die Bodenqualität auswirken, sofern negative Effekte vernachlässigbar blieben. Dieser Herausforderung stellt sich das Forschungsprojekt „TRILAT-OLIVEOIL“, das aus Forschern der Universität Koblenz-Landau sowie Israel und den palästinensischen Gebieten besteht. Im Rahmen dieses Projektes entstand die folgende Forschungsarbeit, die sich mit den Auswirkungen (un-)kontrollierter OMW-Ausbringung auf Böden befasst. Im Fokus stand dabei die Untersuchung von Mechanismen, die zu einer Verringerung der Benetzbarkeit des Bodens führen. In den folgenden Abschnitten wird der aktuelle Stand der Forschung bezüglich der OMW-Problematik sowie der organischen Bodensubstanz in Verbindung mit der Benetzbarkeit von Böden beschrieben und daraus der aktuelle Forschungsbedarf einschließlich Zielen und Hypothesen dieser Arbeit abgeleitet.

2 Stand der Forschung

2.1 Die Produktion von Olivenöl als wichtiger Bestandteil der Agrarwirtschaft

Der Olivenbaum gehört zu der Familie der *Oleaceae*, zu welcher insgesamt 30 Gattungen zählen. Lediglich eine davon, *Olea europaea*, ist essbar und wird wegen ihres Geschmacks als ganze Olive aber auch aufgrund des enthaltenen Öls zahlreich kultiviert (Kapellakis et al. 2008). Der Anbau von Olivenbäumen findet aufgrund des Klimas fast ausschließlich im Mittelmeerraum statt und ist für die dortige ländliche Bevölkerung eine beträchtliche Einnahmequelle (Niaounakis and Halvadakis 2006). Während die Kultivierung in den palästinensischen Gebieten überwiegend ohne zusätzliche Bewässerung und regelmäßige Anordnung der Bäume erfolgt, findet in Israel eine intensive landwirtschaftliche Nutzung statt (siehe Abbildung 1). Die weltweite Produktion von Olivenöl hat sich seit 2004 in etwa verdoppelt: In 2012 wurden 3,3 Millionen Tonnen Olivenöl, davon 2,4 Millionen in Europa (hauptsächlich Spanien), 22.951 in den palästinensischen Gebieten und 12.300 in Israel hergestellt (FAOSTAT 2012).



Abbildung 1 Traditionell bewirtschafteter, palästinensischer (links) und intensiv genutzter, israelischer Olivenhain (rechts)

2.2 Olive mill wastewater:

Problematisches Nebenprodukt der Olivenölgewinnung

Zur Gewinnung des Olivenöls werden überwiegend zwei Verfahren eingesetzt: zum einen die neuere zwei- und zum anderen die etwas ältere drei-Phasen-Extraktion. Bei ersterer erhält man neben dem Öl ein halbfestes Nebenprodukt, welches aus Wasser und Pressrückstand besteht. Die drei-Phasen-Extraktion liefert hingegen Öl, einen festen Pressrückstand und Abwasser. In einem kontinuierlichen Prozess werden alle drei Phasen durch

einen sogenannten Dekanter, eine horizontale Zentrifuge, voneinander getrennt (Kapellakis et al. 2008).

Das Verhältnis von Öl zu OMW bei der Gewinnung von Olivenöl ist beispielhaft in Abbildung 2 dargestellt. Es entstehen bei der Verarbeitung von einer Tonne Oliven 0,2 m³ Olivenöl und 0,9-2 m³ OMW (Cabrera et al. 1996, Shaheen 2007). Die jährliche Gesamtmenge, die im Verlauf der Erntesaison im Winter anfällt, beträgt allein in den palästinensischen Gebieten 200.000 m³ (Shaheen 2007). Trotz der hohen Menge an Abwasser wird in den palästinensischen Gebieten und Israel jedoch weiterhin bevorzugt die drei-Phasen-Extraktion eingesetzt (Laor 2011), da ein Umstieg auf die zwei-Phasen-Technologie mit hohen Kosten verbunden ist und außerdem die Entsorgung des hierbei entstehenden semi-festen Rückstandes noch ungeklärt ist (Azbar 2004).

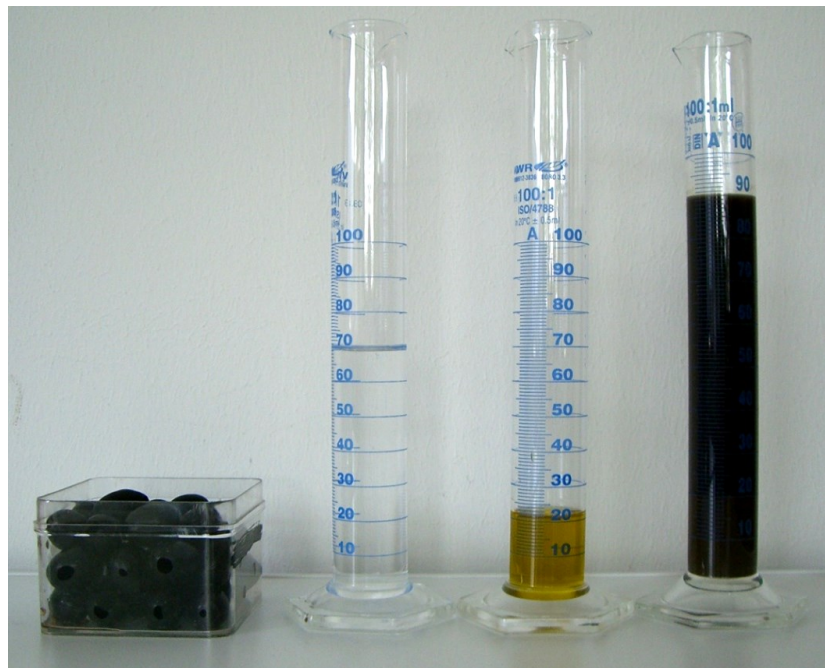


Abbildung 2 Menge an Haupt- (20 mL gelblich-braunes Öl) und Nebenprodukt (90 mL dunkelbraunes OMW) während der Gewinnung von Olivenöl aus 100 g Oliven unter Zugabe von ca. 70 mL Frischwasser (Werte nach Cabrera et al. (1996))

Die Entsorgung dieser OMW-Menge ist aufgrund seiner Inhaltsstoffe problematisch: Es besitzt einen sauren pH-Wert, einen hohen Salzgehalt und eine sehr hohe Konzentration an gelösten organischen Substanzen (siehe Tabelle 1). Weiterhin sind im Vergleich zu haushaltsüblichem Abwasser der biologische und chemische Sauerstoffbedarf in etwa

200-400-fach höher (El Hajouji et al. 2008). Zu den Hauptbestandteilen des OMW gehören außerdem Polyphenole, welche während des Extraktionsprozesses in die wässrige Phase übergehen und für phytotoxische Effekte (DellaGreca 2001, Fiorentino et al. 2003, Magdich et al. 2012) und eine schlechte biologische Abbaubarkeit des OMW verantwortlich gemacht werden (Fiorentino et al. 2004, Sobhi 2008, Khatib and Basheer 2009).

Tabelle 1 Ergebnisse der Charakterisierung von OMW durch Cabrera et al. (1996), Sierra et al. (2001)

Parameter	Konzentration
Wasser	830-940 g/kg
Chemischer Sauerstoffbedarf	45-195 g/L
Biologischer Sauerstoffbedarf	35-100 g/L
Elektrische Leitfähigkeit	8-22 mS/cm
pH	4-6
Organische Substanzen	40-165 g/L
Fette	0,3-23 g/L
Öl	10-140 g/kg
Polysaccharide	130-530 g/kg
Proteine	80-160 g/kg
Organische Säuren	30-100 g/kg
Polyalkohole	30-100 g/kg
Polyphenole	3-24 g/L
Salze	5-14 g/L
Carbonate	210 g/kg
Stickstoff	5-15 g/L
Phosphate	0,3-1,1 g/L
Natrium	0,04-0,9 g/L
Kalium	2,7-7,2 g/L
Magnesium	0,1-0,4 g/L
Calcium	0,12-0,75 g/L

Aufgrund dieser Zusammensetzung würde eingeleitetes OMW die Leistung von Kläranlagen beeinflussen und darf daher in den meisten Ländern nicht in das kommunale Abwassersystem eingeleitet werden (Isidori et al. 2005). Zur Vorbehandlung des OMW stehen

zahlreiche, technisch hochentwickelte Methoden zur Verfügung, die jedoch aus Kostengründen oftmals nicht zum Einsatz kommen (Isidori et al. 2005). Kostengünstigere Alternativen sind in vielen Mittelmeerländern, z.B. Südtalien (Greco et al. 2006), den palästinensischen Gebieten (Khatib and Basheer 2009) und Israel (Laor et al. 2011) nicht vorhanden. Daher wird das Abwasser oftmals in riesigen Verdampfungsbecken durch die Sonne aufkonzentriert, was zu einer starken Geruchsbelästigung, dem Anziehen von Insekten und zu einer Gefährdung des Grundwassers durch mögliche Leckagen führt (Kapellakis et al. 2006). Weitere Möglichkeiten sind das (un-)kontrollierte Ausbringen auf das Ackerland (Cabrera et al. 1996, Sierra et al. 2001, S'habou et al. 2009) oder das illegale Einleiten in Wadis. In Israel empfiehlt das Ministerium für Umweltschutz eine kontrollierte Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen mit Ausbringungsmenge von weniger als $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ (Laor et al. 2007b). Bereiche, die Bestandteil oder in der Nähe von Gebieten zur Trinkwassergewinnung liegen, sind davon ausgenommen. Es ist jedoch bekannt, dass trotz dieser Empfehlung OMW oftmals unkontrolliert auf benachbartes Land ausgebracht wird (Cabrera et al. 1996, Sierra et al. 2001, S'habou et al. 2009). Negative Auswirkungen, wie z.B. Versauerung, Versalzung und Phytotoxizität können die Folge sein (Greco et al. 2006, Barbera et al. 2013). Weiterhin wurde eine verringerte Benetzbarkeit OMW-verunreinigter Böden festgestellt (Mahmoud et al. 2010). Auf die Beteiligung der organischen Bodensubstanz an der Entstehung von wasserabweisenden Böden wird im Folgenden eingegangen.

2.3 Die organische Bodensubstanz

2.3.1 Die Struktur von Bodenaggregaten

Wenn sich Partikel aus Sand, Schluff, Ton und organischem Material stärker aneinander binden als andere, bilden sich Aggregate (Martin et al. 1955), welche Bestandteile der Bodenstruktur sind. Der Auf- bzw. Abbau solcher Bodenaggregate ist eng mit der Verstoffwechslung der organischen Bodensubstanz durch Mikroorganismen verbunden. Damit hängt der Umsatz der organischen Bodensubstanz von der Aktivität der Mikroorganismen ab. Die umgesetzte organische Bodensubstanz besteht dabei entweder aus pflanzlichen, tierischen oder mikrobiellen Überresten oder anderen organischen Abbauprodukten (Chesworth 2008). Bereits in den fünfziger Jahren wurde angenommen, dass Ton- und Quarzpartikel durch Bindungen mit organischen Substanzen zusammengehalten werden und auf diese Weise größere Einheiten bilden. Durch weitere Assoziationen, z.B. mithilfe polyvalenter Kationenbrücken mit organischen Substanzen, können sich diese Einheiten zu Aggregaten vergrößern (Emerson 1959). Die gebildeten Aggregate können nach Tisdall and Oades (1982) in folgende drei Größenfraktionen unterteilt werden:

2-20 μm \rightarrow 20-250 μm \rightarrow > 250 μm

Die erste Gruppe bilden Mikroaggregate mit einer Größe von 2-20 μm , die möglicherweise durch die Ausfällung von feinen Schluff- oder Tonpartikeln gebildet werden. Dieser Ausfällungsprozess negativ geladener Tonpartikel wird durch polyvalente Kationen wie z.B. Al^{3+} oder Ca^{2+} verstärkt. Auch die Anwesenheit von organischen Substanzen könnte den Vorgang beschleunigen, sofern diese in der Lage sind, Komplexe zwischen Tonpartikeln und polyvalenten Kationen zu bilden (Chesworth 2008). Es wird angenommen, dass organische Substanzen, die Bestandteil von Mikroaggregaten < 20 μm sind, im wesentlichen mikrobiellen Ursprungs sind (Oades and Waters 1991) und zur stabilen, d.h. schwer biologisch abbaubaren Kohlenstofffraktion gehören (Chesworth 2008).

Eine weitere Gruppe bilden die Mikroaggregate zwischen 20 und 250 μm . Obwohl zahlreiche untersuchte Mikroaggregate, vor allem im Bereich 20-90 μm , inhaltslos waren, geht man davon aus, dass sie in der Regel hauptsächlich Pflanzenreste enthalten (Oades

and Waters 1991). Vermutlich werden diese vollständig abgebaut, wobei die daraus gebildeten Abbauprodukte für die Stabilität des leeren Aggregats verantwortlich sind (Chesworth 2008).

Makroaggregate mit einer Größe von mehr als 250 µm bestehen aus Mikroaggregaten, Primärteilchen und partikelförmiger organischer Substanz. Sie werden durch ein Geflecht von Pflanzenwurzeln und Mykorrhizahyphen zusammengehalten, von welchen beide eine mit extrazellulären Polysacchariden bedeckte Oberfläche aufweisen, die möglicherweise die Makroaggregate stabilisieren (Chesworth 2008). Weiterhin ist die Stabilität der Aggregate abhängig von der Menge an partikelförmiger organischer Substanz (Cambardella and Elliott 1992) und dem Abbau von Wurzelbestandteilen im Boden (Gale et al. 2000).

Im Gegensatz zu den bereits geschilderten Annahmen besagt eine andere Theorie, dass nicht die Makroaggregate aus Mikroaggregaten aufgebaut sind, sondern dass erst durch den Abbau von Makroaggregaten Mikroaggregate entstehen (Oades 1984, Elliott and Coleman 1988, Beare et al. 1994, Gale and Cambardella 2000). Dabei wird angenommen, dass durch die Verzweigung von feinen Wurzeln Makroaggregate gebildet werden, an deren Entstehung Wurzel- und Hyphenreste und/oder andere organische Bestandteile beteiligt sein könnten. In Verbindung mit Tonpartikeln, Abbauprodukten und Schleimstoffen entstehen stabilere Mikroaggregate, deren Kern vor biologischem Abbau geschützt ist.

2.3.2 Stabilität der organischen Bodensubstanz

Aus dem Abbau der organischen Substanz resultieren zum einen Abbauprodukte und zum anderen eine große Vielfalt von Stoffen, die widerstandsfähig gegenüber einer weiteren Verstoffwechslung sind. Erstere bezeichnet man als schnell abbaubare, sogenannte labile Fraktion der organischen Bodensubstanz, während letztere als stabile Fraktion bekannt ist (Foth 1991).

Die labile Kohlenstofffraktion, deren Anteil an der gesamten organischen Bodensubstanz 10 -20 % beträgt, besteht aus einfach abbaubaren Substanzen, z.B. tierischen oder pflanzlichen Überresten sowie mikrobiologischen Stoffwechselprodukten. Aufgrund ihrer schnellen Verfügbarkeit wird die labile Kohlenstofffraktion rasch umgesetzt. Das führt im Umkehrschluss dazu, dass sie in kurzer Zeit aufgebraucht ist und zahlreiche an der Zerset-

zung beteiligte Organismen inaktiv werden bis wieder frisches, leicht verstoffwechselbares Ausgangsmaterial zur Verfügung steht. Aus diesem Grund ist die Zugabe von einfach abbaubaren Stoffen, z.B. Gülle, Pflanzenteilen oder andere organische Abfälle, für die Zufuhr von verfügbaren Nährstoffen wichtig und wahrscheinlich von größerer Bedeutung als die Freisetzung von Nährstoffen aus der stabilen Kohlenstofffraktion (Foth 1991).

Zur stabilen Kohlenstofffraktion zählen Zersetzungsreste und mikrobielle Abbauprodukte sowie Substanzen, die aus Wechselwirkungen mit anderen organischen Verbindungen oder Mineralien, insbesondere Ton, hervorgegangen sind. Sie ist überwiegend aus hochmolekularen, teilweise dunklen Stoffen des Humusbodens, den Huminstoffen zusammengesetzt (Scheffer and Ulrich 1960, Foth 1991) und die enthaltenen Substanzen werden dem Nährstoffkreislauf nur sehr langsam wieder zurückgeführt. Über die Bestimmung des Isotops ^{14}C wurde nachgewiesen, dass die stabile Kohlenstofffraktion teilweise mehrere 100 oder 1000 Jahre alt ist (Foth 1991). Wesentlicher Bestandteil dieser Fraktion ist Lignin, welches aufgrund seiner Struktur eine hohe Stabilität besitzt und sich im Boden anreichert (Melillo et al. 1989, Baldock et al. 1992). Mithilfe von Flüssigchromatographie und NMR konnten langkettige Carbonsäuren, Ether, Ester und Alkohole als weitere strukturelle Bestandteile identifiziert werden (Simpson et al. 2002). Weiterhin spielen Partikel mineralischen Ursprungs sowie Kationen eine wichtige Rolle (Torn et al. 1997, Baldock and Skjemstad 2000, Kaiser et al. 2002). Organische Substanzen, welche unter Laborbedingungen sehr schnell abbaubar sind, zeigen im Feldversuch aufgrund von Adsorption an Bodenpartikel und Kationen eine erhöhte Stabilität (Balesdent et al. 1987, Ludwig et al. 2003). Zu den Substanzen, die ebenfalls intensiv mit den mineralischen Partikeln in Wechselwirkung stehen, zählen zudem Proteine, Lipide (Lützow et al. 2006) und vor allem Polysaccharide (Gleixner et al. 2002, Kiem and Kögel-Knabner 2003, Knicker 2004). Ihre wichtigsten Vertreter sind Hemicellulose und Cellulose (Lützow et al. 2006). Jene organischen Polymere mit hohem Molekulargewicht und einer Netz- bzw. Seilstruktur sind am Aufbau und der Stabilität der Zellwände von Pflanzenzellen maßgeblich beteiligt. Durch Trocknen schrumpft das Bodenvolumen und die im Boden befindlichen Polysaccharide kommen in engen Kontakt mit den mineralischen Bodenpartikeln. Dabei stehen die Hydroxylgruppen der Polymere mit den Sauerstoffatomen der Partikel intensiv in Wechselwirkung. Da die

Polysaccharide auf diese Weise physikalisch oder chemisch gebunden werden (Sollins et al. 1996, Chesworth 2008), sind sie nur schlecht für Mikroorganismen verfügbar (Chenu et al. 2001). Die daraus resultierenden Bodengefügeformen sind zwar kaum abbaubar, allerdings gleichzeitig wichtig für die Aufnahme von Wasser, Nährstoffen und Kationen. Weiterhin wird durch die erhöhte Aggregatstabilität ein Zusammenfallen der Bodenstruktur beim Pflügen oder Bewässern verhindert (Foth 1991). Andererseits können starke Wechselwirkungen zwischen der organischen Bodensubstanz und mineralischen Bodenpartikeln die im Folgenden diskutierte Benetzbarkeit des Bodens verringern.

2.4 Benetzbarkeit von Böden

2.4.1 Vorkommen hydrophober Böden

Erstmals wurde eine Verringerung der Benetzbarkeit von Böden von Schreiner and Shorey (1910) beschrieben, nachdem ihnen aufgefallen war, dass einige Böden in Kalifornien kein Wasser aufnahmen und aus diesem Grund nicht für die Landwirtschaft geeignet waren (DeBano 1981). Damals ging man davon aus, dass wachsartige Substanzen (Schreiner and Shorey 1910) oder Schimmelpilze (Bayliss 1911) für die Hydrophobizität verantwortlich war. Später wurden hydrophobe Böden auf Zitrusplantagen in Florida entdeckt (Vernon 1942) und seit 1960 nahm die Anzahl der Publikation zum Thema Benetzbarkeit von Böden innerhalb kürzester Zeit rasant zu (DeBano 1981).

In der Regel sind mineralische Bodenpartikel sehr gut durch Wasser benetzbar. Dies trifft jedoch nicht auf alle Böden zu, wie Abbildung 3 anhand von Aufnahmen im Feld (links) und Labor (rechts) verdeutlicht.

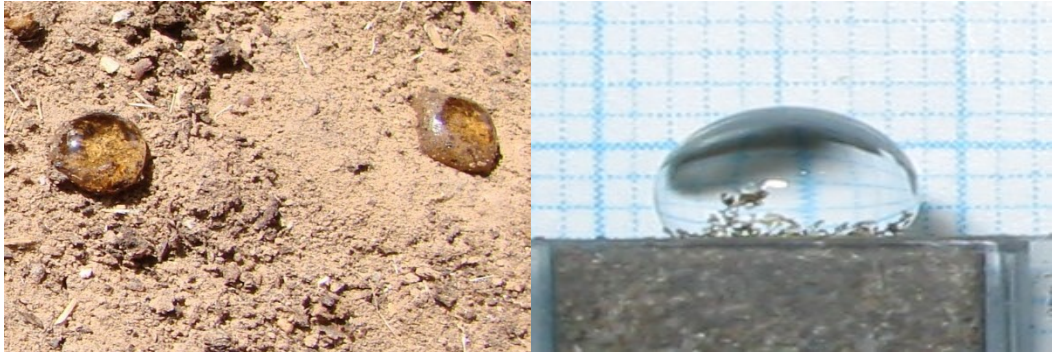


Abbildung 3 Wassertropfen auf wasserabweisendem sandigem Lehm, Gilat, Israel: links im Feld (eigenes Foto), rechts unter Laborbedingungen (mit freundlicher Genehmigung von Dr. Dörte Diehl)

Auch nach 20 min ist der Wassertropfen, der aufgrund abstoßender Kräfte keine flache, sondern eine deutlich ovale Form annimmt, noch nicht in die Bodenmatrix eingedrungen. Bei solch hydrophoben Böden handelt es sich nicht um lokal beschränkte, zufällige Phänomene, sondern um weltweit relevante Beobachtungen, beispielsweise in Australien (Bond 1969), Canada (Dormaar and Lutwick 1975), Ägypten (Bishay and Bakhati 1976), Holland (Hooghoudt 1950), Indien (Adhikari and Chakrabarti 1976), Japan (Nakaya et al. 1977), Russland (Kolyasev and Holodov 1958) und Neuseeland (van't Woudt 1959), auf naturbelassenen wie auch landwirtschaftlich genutzten Flächen anzutreffen.

2.4.2 Hydrophob wirkende Substanzen

An der Ausbildung hydrophober Böden sind Bestandteile der organischen Bodensubstanz beteiligt, welche mineralische Bodenpartikel bzw. Bodenaggregate mit einer hydrophoben Schicht überziehen (Bisdorn et al. 1993, Doerr et al. 2000) oder sich zwischen Bodenpartikeln anlagern (Franco et al. 2000). Eine wichtige Rolle spielen dabei vermutlich Überreste von Pflanzen (siehe Tabelle 2), z.B. Wurzeln (van't Woudt 1959, Letey et al. 1962, Roberts and Carbon 1971, Dekker and Ritsema 1996a, Doerr et al. 2000), oder mikrobielle Abbauprodukte (Bond and Harris 1964, Savage et al. 1969a, Savage et al. 1969b, Jex et al. 1985). Bisher wird davon ausgegangen, dass sowohl verschiedene aliphatische Verbindungen, z.B. n-Alkane, Olefine, als auch amphiphile Moleküle, z.B. Fettsäuren, die Benetzbarkeit des Bodens verringern können (Horn et al. 1964, Kolattukudy et al. 1976, Tulloch

1976, Doerr et al. 2000). Schwierigkeiten bei der Analyse wasserabweisender Böden beruhen zum einen auf der Substanzvielfalt, zum anderen auf den substanzspezifischen Wechselwirkungen mit Bodenpartikeln. Während eine Verbindung trotz hohem Massenanteil die Benetzbarkeit nur wenig beeinflusst, können geringste Mengen anderer Stoffe die Benetzbarkeit erheblich verringern (Doerr et al. 2000). Zudem liegt die Ursache hydrophober Böden meist im Zusammenspiel mehrerer Einflussfaktoren begründet (Doerr et al. 2000).

Tabelle 2 **Natürlich vorkommende, hydrophobe Substanzen und ihr Ursprung (nach Horn et al. (1964), Kolattukudy et al. (1976), Tulloch (1976), Doerr et al. (2000))**

Substanzklasse	Ursprung
n-Alkane	Bakterien, Schimmelpilze, Algen, höhere Pflanzen
Olefine	Bakterien, Schimmelpilze, Algen, höhere Pflanzen
Terpenoide	Viele pflanzliche Wachse
Monoketone	Bakterien, höhere Pflanzen
β-Diketone	Höhere Pflanzen (z.B. Gräser)
Polyester von Hydroxyfettsäuren	Höhere Pflanzen (z.B. Pinie)
Fettsäuren	Höhere Pflanzen

2.4.3 Einfluss der Textur

Bezüglich eines Zusammenhangs von Textur und Benetzbarkeit gibt es unterschiedliche Ergebnisse. Auch wenn Dekker and Ritsema (1996b) wasserabweisende Böden mit Tonanteilen von 25 % und bis zu mehr als 40 % untersuchten, wird davon ausgegangen, dass meistens Böden mit überwiegend grobkörniger, sandiger Textur betroffen sind (DeBano 1992, Doerr et al. 2000). Dies liegt in der kleineren Gesamtoberfläche begründet, welche bereits durch geringe Mengen hydrophober/amphiphiler Substanzen verändert werden kann. In diesem Zusammenhang kam eine von Harper et al. (2000) durchgeführte Multivariate Datenanalyse zu dem Ergebnis, dass mit zunehmender organischer Substanz und abnehmender Oberfläche (z.B. Tonanteil) eine stärkere Verringerung der Benetzbarkeit feststellbar ist.

2.4.4 Einfluss der Bodentemperatur

Weiterhin wird die Benetzbarkeit von Böden durch die Bodentemperatur beeinflusst. Beispielsweise zeigten Versuche unter Laborbedingungen, dass eine Mischung aus organischer Bodensubstanz und Boden in einem Muffelofen in Abhängigkeit von Temperatur und Erhitzungsdauer zunehmend hydrophober wurde (DeBano and Krammes 1966). Die Forscher folgerten daraus eine effizientere Ausbildung einer hydrophoben Oberfläche über die Bodenpartikel bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Erhitzungsdauern (316 °C, 4 min) als für hohe Temperaturen und lange Erhitzungsdauern (427 °C, 10 min). Letzteres führten vermutlich zu einer Zerstörung der für die wasserabweisende Wirkung verantwortlichen Substanzen (DeBano 2000). Weiterhin zeigten Crockford et al. (1991) und Dekker et al. (1998) ein zunehmend wasserabweisendes Verhalten von Bodenproben bei weitaus niedrigeren Temperaturen von 43 °C bzw. 70 °C. Aus diesem Grund sind bei der Vorbereitung von Bodenproben, die auf ihre Benetzbarkeit untersucht werden sollen, möglichst niedrige Temperaturen zu verwenden (Dekker et al. 1998, Doerr 1998).

2.4.5 Einfluss der Bodenfeuchte

Auch die Bodenfeuchte spielt bei der Benetzbarkeit von Böden eine wichtige Rolle. Anfangs wurde angenommen, dass trockene Böden die schlechteste Benetzbarkeit aufweisen, welche sich jedoch mit zunehmender Bodenfeuchte verbessert, bis jener Punkt erreicht ist, an welchem der Boden vollständig benetzbar wird (DeBano 1971, Witter et al. 1991, Carter et al. 1994). Aus diesem Grund schlugen Dekker and Ritsema (1994) vor, zwischen der aktuellen Benetzbarkeit der feldfeuchten und den potentiellen wasserabweisenden Eigenschaften der trockenen Probe zu unterscheiden. Auch wenn in der Regel nasse Böden nicht wasserabweisend sind, ist das Zusammenspiel zwischen Bodenfeuchte und Benetzbarkeit weitaus komplexer, da auch feuchte Böden hydrophob sein können (Crockford et al. 1991, Dekker and Ritsema 1996b). Beispielsweise zeigten sandige Lehme mit einer Bodenfeuchte von bis zu 22 gew% (Doerr and Thomas 2000), toniger Torf mit bis zu 38 vol% (Dekker and Ritsema 1996b) sowie Dünen sand mit 2 vol% (Dekker and Ritsema 1994) eine verringerte Benetzbarkeit. Insgesamt sind die Forschungsergebnisse betreffend eines Zusammenhangs von Bodenfeuchte und Benetzbarkeit widersprüchlich. Während zahlreiche Forscher von einer Abnahme der Hydrophobizität mit zunehmender

Bodenfeuchte berichteten (King 1981, Witter et al. 1991), zeigten andere Arbeiten eine umgekehrte Abhängigkeit. Beispielsweise wurde von Jex et al. (1985) ein Zusammenhang zwischen Bodenfeuchte und wasserabweisender Wirkung sowie der Anzahl an Bakterien der Gattung Actinomycetes und der Verringerung der Benetzbarkeit nachgewiesen. Möglicherweise sind hierfür mikrobielle Stoffwechselprodukte, wie z.B. Alkane oder Olefine verantwortlich (siehe Tabelle 2), die mit der Oberfläche der Bodenpartikel wechselwirken. Um das Auftreten hydrophober Böden in Abhängigkeit von der Qualität der organischen Bodensubstanz und den klimatischen Bedingungen besser verstehen zu können, sind weitere Untersuchungen, insbesondere in Bezug auf den Zusammenhang von Bodenbenetzbarkeit und Abbaubarkeit der organischen Bodensubstanz notwendig (Lützow et al. 2006). Dabei ist es wichtig, zwischen der Verringerung der Benetzbarkeit zum einen durch die organische Bodensubstanz an sich und zum anderen durch zusätzliche Mechanismen, z.B. Adsorption hydrophober Substanzen an mineralische Oberflächen, zu unterscheiden (Lützow et al. 2006). In der Literatur werden verschiedene Mechanismen diskutiert, wobei die für diese Arbeit relevantesten nachfolgend genauer betrachtet werden sollen.

2.4.6 Entstehung hydrophober Böden

Es wird davon ausgegangen, dass sowohl langkettige Kohlenwasserstoffe als auch amphiphile Substanzen die Benetzbarkeit von Böden verringern können (Horne and McIntosh 2000). Erstere wirken direkt wasserabweisend, sobald sie den Bodenpartikel durch Adsorption mit einer hydrophoben Schicht überziehen (Roy et al. 1999, Franco et al. 2000), Hingegen spielt bei Substanzen, die gleichzeitig hydro- und lipophil sind, die Ausrichtung der funktionellen Gruppen eine wichtige Rolle. Einen wahrscheinlichen Mechanismus für die Verringerung der Benetzbarkeit durch amphiphile Moleküle zeigt Abbildung 4 (Tschapek 1984, Ma'shum and Farmer 1985, Vemulapalli 1993, Doerr et al. 2000). Obwohl jene Substanzen wasserlöslich sind, können sie eine hydrophobe Schicht um einen Bodenpartikel bilden, wenn sich ihre polaren Enden zu dessen Oberfläche ausrichten. Daraufhin ist eine Benetzung des Bodenpartikels nicht mehr möglich, da die unpolaren Enden den Kontakt mit Wasser verhindern. Wahrscheinlich muss zuvor eine zwischen Bodenpartikel und amphiphiler Substanz eingelagerte Wasserschicht entfernt werden. Todoruk et al.

(2003) vermuteten im Zuge der Untersuchung von Petroleum-induzierter Hydrophobizität, dass sich zwischen Bodenpartikel und hydrophoben/amphiphilen Substanzen eine Wasserschicht befindet, die durch Trocknung entfernt werden kann, wodurch partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe direkt mit dem Bodenpartikel wechselwirken. Der Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Bodenpartikel und amphiphilen Substanzen ist jedoch nur unzureichend erforscht (Doerr et al. 2000). Weiterhin wurde der Beitrag von Mikroorganismen in Verbindung mit variierenden klimatischen Bedingungen sowohl zu einer Verbesserung als auch Verringerung der Benetzbarkeit bisher kaum erforscht (Doerr et al. 2000). Jene Informationen sind jedoch wichtig, um Erosionsprozesse zu verhindern und die Bodenqualität zu verbessern.

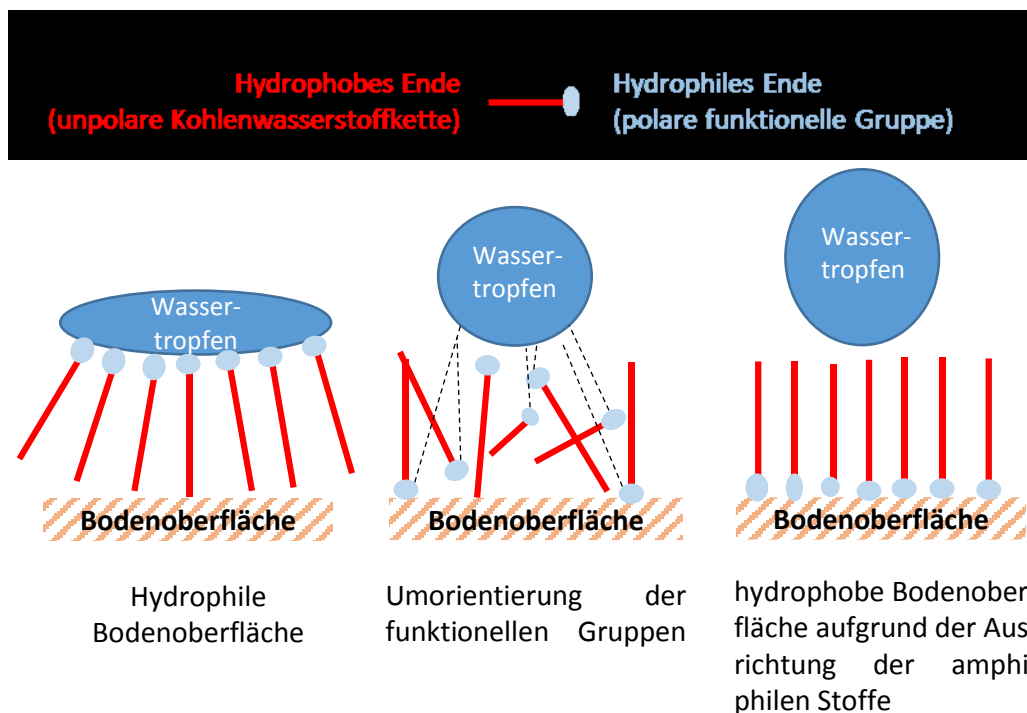


Abbildung 4 Möglicher Mechanismus der Verringerung der Benetzbarkeit durch amphiphile Substanzen (nach Tschapek (1984), Ma'shum and Farmer (1985), Doerr et al. (2000), Vemulapalli (1993)): Verringerung der Benetzbarkeit aufgrund der Orientierung der amphiphilen Substanzen (links); Änderung der Anordnung der Moleküle aufgrund der Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen mit Wasser (mittig); hydrophiler Bodenpartikel, über dessen Oberfläche sich problemlos Wasser verteilen kann (rechts).

3 Zielsetzung und Hypothesen

Bisher gibt es kaum Informationen über Prozesse und Mechanismen, die aufgrund von Boden-OMW-Wechselwirkungen die Bodenqualität, z.B. durch verringerte Benetzbarkeit, mindern. Weiterhin ist unklar, inwieweit die beschriebenen negativen Auswirkungen eine OMW-Ausbringung von den klimatischen Bedingungen abhängen. Aus diesem Grund befasst sich das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderte Forschungsprojekt „TRILAT-OLIVEOIL“ mit den Auswirkungen unkontrollierter Verunreinigung sowie kontrollierter Ausbringung von OMW. Im Zuge dieses Projektes wurden (i) verschiedene Standorte bezüglich des derzeitigen Ausmaßes von OMW-Verunreinigungen untersucht (Screening-Studie), (ii) mit Hilfe von Laborinkubationen der Einfluss von je vier verschiedenen klimatischen Bedingungen auf zwei unterschiedliche, OMW-behandelte Böden ermittelt und (iii) zwei mehrjährige Feldexperimente realisiert, um unterschiedliche Ausbringungszeiträume zu simulieren. Bei den beiden Standorten handelt es sich um die extensiv bzw. intensiv landwirtschaftlich genutzten Flächen in Bait Reema (palästinensische Gebiete) und Gilat (Israel).

Im Rahmen der ersten Phase dieses Forschungsprojektes entstand die folgende Dissertation, welche die Charakterisierung und Minimierung negativer Auswirkungen durch eine (un-)kontrollierte Ausbringung von OMW auf Böden zum Ziel hat. Weiterhin werden die Mechanismen, die durch eine Veränderung der Qualität der organischen Bodensubstanz zu wasserabweisenden Böden führen, untersucht. Zu diesem Zweck wurde zu Beginn der Untersuchungen die Hypothese aufgestellt, dass im OMW enthaltene amphiphile Substanzen einen Film um einen von einer Wasserschicht umgebenen Bodenpartikel bilden (siehe Abbildung 5). Unter trockenen Bedingungen wird die Wasserschicht entfernt und die Bestandteile des OMW binden irreversibel an die anorganische Oberfläche. Der Boden wird permanent wasserabweisend. Im Gegensatz dazu wird die organische Substanz unter feuchten Bedingungen abgebaut, wodurch die negativen Auswirkungen auf den Boden minimiert werden.

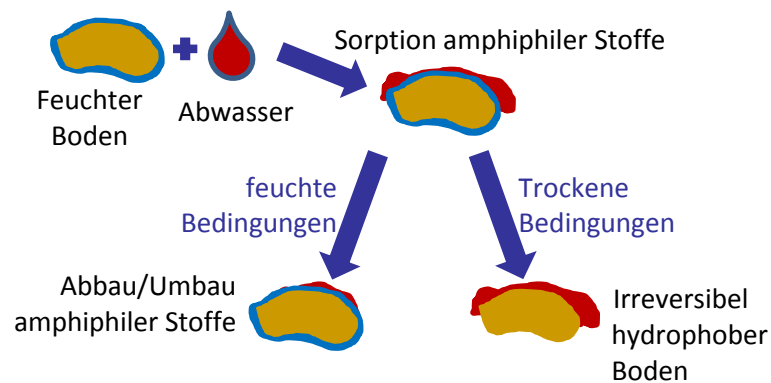


Abbildung 5 Möglicher Mechanismus des Oliveoil Projektes zur Verringerung der Benetzbarkeit: Nach Ausbringung von OMW sorbieren amphiphile Substanzen am feuchten Bodenpartikel. Unter feuchten Bedingungen ist ein Abbau der Substanzen möglich; unter trockenen Bedingungen wird die eingelagerte Wasserschicht entfernt und es kommt zu irreversiblen Wechselwirkungen zwischen Bodenpartikel und amphiphilen Substanzen.

Um die Ziele zu erreichen, wurden im Zuge der Doktorarbeit von den genannten Themenschwerpunkten des gesamten Projektes die in Tabelle 3 rot markierten Bereiche bearbeitet: Die Screening-Studie (siehe Abschnitt 4), die Laborinkubation eines tonigen Lehmbodens unter vier verschiedenen klimatischen Bedingungen (siehe Abschnitt 5) und die erste Ausbringung des Feldexperiments in Gilat (siehe Abschnitt 6). Ein Teil der in dieser Dissertation diskutierten Untersuchungen wurde von Studenten im Zuge von Studienleistungen durchgeführt. Dabei handelte es sich um die Durchführung der nasskalten und feuchtwarmen (Bibus 2014) sowie der nass-heißen und trocken-heißen Laborinkubation von Bait Reema (Fischer 2013) inklusive der Bestimmung der Bodenatmung, der Benetzbarkeit und zum Teil allgemeiner Bodenparameter. Weiterhin wurden von Braun et al. (2014) bei verkürzter Inkubationsdauer die Phytotoxizität und der Phenolgehalt unter nasskalten und feuchtwarmen Bedingungen bestimmt. Indes sind die von Buchmann et al. (2014) publizierten Ergebnisse der feuchtwarmen Inkubation eines sandigen Lehmbodens (Gilat) nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Tabelle 3 Übersicht über den Projektumfang der drei Kooperationspartner palästinensische Gebiete (grün), Israel (blau), Deutschland (orange). Schraffierte Bereiche wurden durch Studenten der Universität Koblenz-Landau im Zuge von Abschlussarbeiten an bearbeitet.

Screening Studie	Laborinkubationen								Erste OMW-Ausbringung Feldexperimente							
	Sandiger Lehm (Gilat) (s. Buchmann et al. 2014)				Toniger Lehm (Bait Reema) (s. Kapitel 5)				Standort Gilat (s. Kapitel 6)				Standort Bait Reema			
verschiedene Standorte	Nass-kalt	Feucht-warm	Nass-heiß	Trocken-heiß	Nass-kalt	Feucht-warm	Nass-heiß	Trocken-heiß	Nass-kalt	Feucht-warm	Nass-heiß	Trocken-heiß	Nass-kalt	Feucht-warm	Nass-heiß	Trocken-heiß
Planung		Planung				Planung			Planung				Planung			
Probenahme		Probenahme				Probenahme			Probenahme und OMW-Ausbringung				Probenahme und OMW-Ausbringung			
													Einkauf Feldmessgeräte			
													Feldmonitoring			
OMW Analyse		OMW Analyse				OMW Analyse			OMW Analyse				OMW Analyse			
		Bodenatmung				Bodenatmung										
Allgemeine Bodenparameter		Allg. Bodenparameter			(partiell) allg. Bodenparameter	Allg. Bodenparameter			Allgemeine Bodenparameter				Allg. Bodenparameter			
Sorption von Pestiziden																
$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{13}\text{C}$				$\delta^{13}\text{C}$			$\delta^{13}\text{C}$							
Thermische Analyse						(partiell) Thermische Analyse			(partiell) Thermische Analyse							
Benetzbarkeit						Benetzbarkeit			Benetzbarkeit				Benetzbarkeit			
Phenolische Substanzen		Phenolische Substanzen				Phenolische Substanzen			Phenolische Substanzen							
		Phyto-toxizität				Phytotoxizität										
		Sequen-tielle Extraktion														

4 Charakterisierung OMW-verunreinigter Böden aus den palästinensischen Gebieten und Israel – Eine Screening-Studie

Übersetzung des eigenen Beitrags, ausschließlich der Probenahme, des von Peikert et al. 2014 in Agriculture, Ecosystems and Environment veröffentlichten Artikels: Characterization of topsoils subjected to poorly controlled olive oil mill wastewater pollution in West Bank and Israel.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880914004332>

4.1 Einleitung

Bis jetzt wurden wissenschaftliche Untersuchungen hauptsächlich unter kontrollierten Bedingungen (siehe 6.1) mit definierter OMW-Menge in festgelegtem Zeitintervall durchgeführt (Magdich et al. 2013, Moraetis et al. 2011, Chartzoulakis et al. 2010). Diese Studien liefern wertvolle Hinweise, um empfehlenswerte OMW-Ausbringungsmengen für eine nachhaltige Landnutzung zu generieren. Jedoch sind sie nicht in der Lage, die reale Situation in der Umwelt zu erfassen. Jedes Jahr produzieren zahlreiche Olivenmühlen enorme Mengen OMW, obwohl eine umweltfreundliche Entsorgung in den seltensten Fällen möglich ist. Aus diesem Grund wird das OMW oftmals unkontrolliert auf benachbarten Feldern entsorgt (Cabrera et al. 1996, Sierra et al. 2001, S'habou et al. 2009). Solche Böden, bei denen das Ausmaß der Verunreinigung mit OMW unbekannt ist, auf mögliche Wechselwirkungen und Abhängigkeiten verschiedener Bodenparameter zu untersuchen, ist eine Herausforderung. Es ist jedoch notwendig, um die Effekte der Verunreinigung auf Böden und mögliche Wechselwirkungen zwischen der zugesetzten und der vorhanden organischen Substanz besser verstehen zu können. Insbesondere würde zusätzliches Wissen über Stabilität und Abbau der organischen Bodensubstanz dabei helfen, Informationen über das Ausmaß und ein mögliches Alter der unbekanntes OMW-Verunreinigung zu erhalten. Bisher wurden vorwiegend Böden untersucht, auf welche unter kontrollierten Bedingungen OMW ausgebracht wurde. Die Auswirkungen einer solchen Ausbringung sind detailliert in Abschnitt 6.1 beschrieben. Zusammenfassend werden hier die wichtigsten Effekte genannt:

- Steigerung der Fertilität und keine negativen Effekte (Chartzoulakis et al. 2010)
- Zunehmender Anteil an unzersetzten organischen Substanzen (Lopez-Pineiro et al. 2006)
- Zunehmende Bodenversalzung und –versauerung (Zenjari and Nejmeddine 2001)
- Negative Auswirkungen auf das Pflanzenwachstum (Komilis et al. 2005)
- Verminderung der hydraulischen Leitfähigkeit (Mahmoud et al. 2010)

Inwieweit sich bei einer unkontrollierten, eventuell mehrfachen Ausbringung von OMW ähnliche oder stärkere Effekte ausbilden, ist bisher kaum untersucht. S'habou et al. (2009) charakterisierten Boden, der in der Nähe eines Verdampfungsbeckens durch unkontrollierte Ausbringung stark mit OMW verunreinigt war. Neben einer Zunahme der organischen Bodensubstanz und der Leitfähigkeit wurde auch ein Anstieg der Konzentration phenolischer Verbindungen ermittelt. Außerdem konnten Veränderungen der Bodeneigenschaften durch das OMW bis in eine Bodentiefe von 6 m und ein Übergang phenolischer Verbindungen in das Grundwasser nachgewiesen werden. An einem anderen Standort, der über 10 Jahre der unkontrollierten Ausbringung von Abwasser ausgesetzt war, entwickelte sich ein ausgeprägter Horizont organischen Materials, welcher durch zahlreiche Nährstoffe, z.B. organische Substanzen, Stickstoff, Phosphor und Kalium, angereichert war. Dies führte zu einer Erhöhung der biologischen Aktivität in allen Bodenhorizonten (Sierra et al. 2001). Gleichzeitig wurde eine zunehmende Versalzung des Bodens und ein Anstieg der phenolischen Substanzen bis in eine Tiefe von 110-125 cm beobachtet. Aufgrund der hohen Zahl stark OMW-verunreinigter Böden ist es notwendig, mehr Informationen über die derzeitige Umweltbelastung zu erhalten. Weiterhin ist es wichtig zu wissen, (1) in wie fern die Auswirkungen einer OMW-Verunreinigung in Verbindung mit den allgemeinen Eigenschaften des OMW stehen und (2) wie das Ausmaß der OMW-Verunreinigung trotz mangelnder Hintergrundinformationen und variabler OMW-Zusammensetzungen beurteilt werden kann.

Bisher gibt es keine Methode, welche es ermöglicht, die organische Bodensubstanz allumfassend zu beschreiben. Thermogravimetrie ist ein vielfältiges Verfahren, das zwischen biogeochemisch labilen und stabilen Fraktionen unterscheiden (Dell'Abate et al. 2003,

Plante et al. 2005) und gleichzeitig das Ausmaß des Abbaus der organischen Bodensubstanz bestimmen kann (Lopez-Capel et al. 2005, Plante et al. 2011). Da hierbei nur wenig Zeit für die Probenvorbereitung benötigt wird und die Analysedauer vergleichsweise kurz ist, wird diese Methode meist zur Charakterisierung der organischen Bodensubstanz herangezogen (Plante et al. 2009). Außerdem ist es bei einigen Geräten möglich, Thermogravimetrie mit einem Massenspektrometer zu koppeln. So kann gleichzeitig die abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge einer Probe beim Aufheizen bestimmt werden (Dynamische Differenzkalorimetrie). Auf diese Weise werden zusätzlich wichtige Informationen über die Probe gewonnen, wie z.B. der Brennwert der labilen und stabilen Kohlenstofffraktion, welcher bis jetzt noch nicht in mit Abwasser verunreinigten Bodenproben ermittelt wurde. Eine andere, vergleichsweise neue Methode ist die Isotopenmassenspektrometrie. Kohlenstoff, der von C4-Pflanzen durch Photosynthese gebildet wurde, lässt sich von jenem der C3-Pflanzen aufgrund seines Verhältnisses des Isotops ^{13}C zu ^{12}C unterscheiden (Smith and Epstein 1971). Da es sich bei dem Olivenbaum um eine C3-Pflanze handelt, ist die infolge von Photosynthese aufgebaute organische Substanz dieser Pflanze durch ein stark negatives Kohlenstoffisotopenverhältnis gekennzeichnet (Ogrinc et al. 2003). Dieses Isotopenverhältnis wird als $\delta^{13}\text{C}$ -Wert angegeben und kann, sofern sich das Isotopenverhältnis der ursprünglichen und der zugefügten Substanz ausreichend voneinander unterscheiden (Staddon 2004), als Indikator für den Abbau der organischen Substanz dienen. Bisher gibt es zwar keine Literaturdaten zum Isotopenverhältnis des OMW, aufgrund des stark negativen $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes für Olivenöl sowie einzelner Bestandteile, z.B. Sterole (Bianchi et al. 1993) ist jedoch davon auszugehen, dass die organische Substanz des OMW deutlich von der ursprünglichen organischen Bodensubstanz abweicht. Damit wäre es zum ersten Mal möglich, Veränderungen der Qualität der organischen Bodensubstanz in Abhängigkeit von der OMW-Ausbringung und der Zeit zu untersuchen. In Verbindung mit der Bestimmung der Benetzbarkeit und allgemeiner Bodenparameter werden es diese Methoden ermöglichen, Veränderungen der Qualität der organischen Substanz zu bestimmen, die für negative Auswirkungen einer unkontrollierten Verunreinigung, z.B. einer Verringerung der Bodenbenetzbarkeit, verantwortlich sind. Mit Hilfe dieser umfassenden und vielversprechenden Zusammenstellung verschiedener Analysemethoden wurden OMW-verunreinigten Böden bislang nicht untersucht.

4.2 Material, Probenahmeorte und Methoden

4.2.1 Annahmen und Beschränkungen

Verschiedene Standorte zu untersuchen, die unter unbekanntem Bedingungen verunreinigt worden sind, ist mit offenen Fragen verbunden. Dazu gehören Häufigkeit, Ausmaß und Dauer der Verunreinigung sowie Wissen über mögliche zusätzliche Quellen der Verunreinigungen und die Schwierigkeit geeignete Kontrollproben zu nehmen. Trotzdem ist es wichtig zu verstehen wie sich die organische Bodensubstanz infolge der OMW-Verunreinigung verändert und Informationen über eben diese Fragen aufgrund der durchgeführten Analysen zu erhalten. Daher ist es in solchen Fällen hilfreich, die organische Bodensubstanz der verunreinigten Proben anhand verschiedener Herangehensweisen zu untersuchen.

Die Anzahl notwendiger Proben und Analysen, um lokale Variabilität, Tiefenabhängigkeit und Veränderungen von Boden und organischer Bodensubstanz zu erfassen, übersteigt die Ziele einer einzigen Studie. In Fällen, in denen diese Punkte ungeklärt sind, ist es am vernünftigsten zu Beginn mit der Auswahl geeigneter Methoden und Standorte zu beginnen. Aus diesem Grund wurden im Zuge dieser Studie mit der Untersuchung von (1) Mischproben (2) der obersten Bodenschicht (3) stark verunreinigter Standorte begonnen. Da die deutlichsten Auswirkungen der OMW-Verunreinigung in einer Probenahmetiefe von 0-3 cm erwartet wurden (Chartzoulakis et al. 2010, Laor et al. 2011, Mahmoud et al. 2010), erfolgte eine Beprobung weiterer Bodenschichten lediglich exemplarisch an einem Standort in einer Tiefe von 3-20 cm.

4.2.2 Standorte und Probenahmen der Screening-Studie

In den zwei Bezirken Bethlehem und Hebron produzieren 8 bzw. 25 Ölmühlen Olivenöl (PCBS 2012). Nach Begutachtung der Felder und Kommunikation mit den Grundstücksbesitzern, wurden zwei Standorte (Battir und Wadi Rahal) in Bethlehem und drei Standorte (AlKom, Deir Samit und Abu AlKamra) in Hebron beprobt. Tabelle 4 gibt detaillierte Informationen über Probenahmeorte, Bodentypen und die Verunreinigung mit OMW.

Tabelle 4 Informationen über Probenname, Probenahmeort und Bodenart der verschiedenen Bodenproben.

Probenname	Battir	Wade Rahal	AlKom-Hebron	Deir Samit	Abu Al-Kamra	Rev 0-3	Rev 3-20
Probenahmeort	Bezirk Bethlehem	Bezirk Bethlehem	Bezirk Hebron	Bezirk Hebron	Bezirk Hebron	Kibbuz Revivim	
Bodenart	Toniger Lehm	Schluffiger Lehm	Schluffiger Lehm	Schluffig toniger Lehm	Toniger Lehm	Sandiger Lehm	
Als OMW-Abladeplatz verwendet seit [a]	8	9	18	17	6	5	
Geschätzte Menge OMW±100 % [m ³ a ⁻¹ ha ⁻¹]	4400	5300	1300	2000	1800	200	

Nach Aussage der Besitzer der Olivenmühle unterlag die Menge an OMW jährlichen Schwankungen, sodass die gemachten Angaben lediglich Schätzungen mit einer Abweichung von ±100 % darstellen. Die Standorte Battir und Wade Rahal wurden mit der höchsten jährlichen Menge von bis zu 5300 m³ a⁻¹ ha⁻¹ verunreinigt, während die Mengen der übrigen Standorte zwischen 1300 bis 2000 m³ a⁻¹ ha⁻¹ betragen. Die Größe der Standorte in den palästinensischen Gebieten beläuft sich auf ca. 500-1500 m² und es wird überwiegend der Bodentyp Rendzina vorgefunden (Singer 2007). Weiterhin herrscht semi-arides bis arides Klima mit einem Niederschlag in Hebron von zwischen 2005 und 2010 durchschnittlich 531±91mm (PCBS 2012). Die landwirtschaftliche Nutzung ist überwiegend traditionell ohne zusätzliche Bewässerung oder Düngung und die Verteilung der Olivenbäume auf dem Ackerland ist zufällig. Kontroll- und OMW-verunreinigte Bodenproben wurden an Orten genommen, die nach Aussage der Farmer weder gedüngt oder gepflügt noch künstlich bewässert wurden. Aus persönlichen Gesprächen ist außerdem bekannt, dass über einen Zeitraum von 6-18 Jahren mindestens einmal pro Jahr OMW ausgebracht wurde. Die genaue Menge ist jedoch unbekannt. Auf einer Fläche von 20 x 20 m wurden in einem Abstand von 4 m in einer Tiefe von 0-3 cm pro Probenahmeort insgesamt zehn Bodenproben genommen. Aus den sorgfältig homogenisierten Proben wurden für die weitere Analyse (siehe 4.2.4) je drei Replikate gebildet.

Zusätzlich wurde in 2011 ein intensiv genutzter Olivenhain in Revivim (Negev, Südisrael) beprobt. Das Klima ist arid mit einem durchschnittlichen Niederschlag (5/2009) von (105 ± 74) mm (Laor et al. 2011). Bei dem lößhaltigen Boden handelt es sich um einen sandigen Lehmboden. Entlang eines Schlauches zur Tröpfchenbewässerung (800 mm/Jahr) standen in mehreren Reihen Olivenbäume. Der Abstand zwischen benachbarten Bäumen betrug 7 m. Der Bereich zwischen zwei Baumreihen wurde beprobt, da hier seit 2006 jährlich OMW unter unzureichend kontrollierten Bedingungen ausgebracht wurde. Der Bereich, in dem die Probenahme erfolgte, wurde weder bewässert noch gepflügt oder gedüngt. Die Probenahmetiefen betragen 0-3 und 3-20 cm. Kontrollproben mit vergleichbaren Bodeneigenschaften wurden angrenzend zum Olivenhain in denselben Tiefen genommen. Auch die Kontrollproben wurden in Bereichen genommen, die weder bewässert noch gepflügt oder gedüngt wurden. In Revivim wurden bereits zuvor Bodenproben genommen, nachdem OMW über zwei Jahre mit einer geschätzten Ausbringungsmenge von $100\text{-}150 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ausgebracht worden war (Laor et al. 2011). Damals wurde eine dreifach erhöhte Leitfähigkeit von Bodenextraktkonzentraten im Vergleich zur Kontrolle festgestellt. Außerdem war die Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff deutlich erhöht (~ 50 to $\sim 230 \text{ mg L}^{-1}$).

4.2.3 Untersuchung verschiedener OMW

Da eine Beprobung der unbekannteren Abwässer, die an den Standorten der Screening-Studie unkontrolliert ausgebracht wurden, nicht möglich war, wurde je eine Probe von insgesamt 12 L OMW in einer Ölmühle in Bait Reema (BR-0, Oktober 2010), palästinensische Gebiete, bzw. in Revivim (GI-107, Dezember 2011), Israel, genommen. Die nachfolgenden Analysen wurden jeweils mit drei Replikaten durchgeführt. Nach der Messung von pH und Leitfähigkeit (ISO 1997, ISO 2005) wurde das Abwasser sorgfältig durchmischt, in 200 mL Gefäße abgefüllt und bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Zusätzlich wurde ein Teil des Abwassers durch kontinuierliches Tropfen in flüssigen Stickstoff Schock gefroren. Anschließend wurden die gefrorenen Kügelchen bei $-33 \text{ }^\circ\text{C}$ und 0.28 mbar gefriergetrocknet (Gefrier Trockner ALPHA 1-2 LDplus, Martin Christ, Germany) und für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoff-, Gesamtwasserstoff- und Gesamtstickstoffgehaltes, die Isotopenmassenspektrometrie und die Thermogravimetrie verwendet. Weiterhin wurde die Trockenmasse durch Trocknen

von 25 mL bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt. Nachdem die Probe membranfiltriert wurde (PTFE, 0,45 µm, Whatman), wurden die Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff, der Gesamtphenolgehalt und die spezifische UV-Absorption bestimmt. Mithilfe eines N/C Analysators (multi N/C analyzer 2100/2100S, Analytik Jena, Germany) wurde der gelöste Gesamtkohlenstoff und der gelöste anorganische Kohlenstoff analysiert und daraus die Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff berechnet. Für die Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes wurde das Folin-Ciocalteu Reagenz (Sigma-Aldrich, Germany) verwendet, das einen blauen Farbkomplex bildet (Box 1983, Prior et al. 2005, Li et al. 2007, Buchmann 2013). Es wurden je 200 µL OMW mit 1 mL 1:10 verdünntem Folin-Ciocalteu Reagenz vermischt. Nach 4 min wurden weitere 800 µL gesättigte Natriumcarbonat-Lösung hinzugegeben. Es wurde eine Stunde gewartet bis die Reaktion beendet war und anschließend die Extinktion bei 760 nm gemessen und das Ergebnis bezogen auf die Standardsubstanz Gallussäure angegeben.

4.2.4 Verwendete Methoden zur Bodencharakterisierung

4.2.4.1 Allgemeine Bodenparameter

Mithilfe des Sedimentationsverfahrens wurde die Korngrößenverteilung des Bodens bestimmt (ISO 2002). Gesamtstickstoff und Gesamtkohlenstoff der luftgetrockneten Proben wurde mittels Elementaranalysator (Vario micro cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Deutschland) bestimmt. Weiterhin wurde das Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}$) wie unter 4.2.4.2 beschrieben ermittelt. Für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes wurde entsprechend ISO (1996) zum Austreiben der Carbonate ein Überschuss an 4 M Salzsäure zugegeben und die Proben bis zur Gewichtskonstanz bei 70 °C getrocknet. Anschließend wurde mithilfe des oben genannten Elementaranalysators der organische Kohlenstoffgehalt bestimmt. Nach der Zugabe von 25 mL Reinstwasser Typ 1 (Direct-Q 3 UV System, Millipore Corporation, Frankreich) zu 10 g luftgetrocknetem Boden entsprechend ISO 3696 wurde die Suspension intensiv durchmischt und anschließend 30 min gewartet bevor die Leitfähigkeit bestimmt wurde (ISO 1997). Nach weiteren 30 min wurde aus der gleichen Lösung der pH-Wert gemessen (ISO 2005). Weiterhin wurden wässrige Extrakte der Bodenproben hergestellt. Dafür wurden 3 g luftgetrockneter Boden und 30 mL Reinstwasser über Nacht über Kopf geschüttelt und anschließend

15 min zentrifugiert (RCF = 3717 g). Mithilfe des N/C Analysators wurde der wässrig extrahierbare Kohlenstoff bestimmt.

4.2.4.2 Bestimmung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses

Mittels Isotopenmassenspektrometrie wurde das Verhältnis natürlich vorkommender Kohlenstoffisotope bestimmt (Worsfold et al. 2004). Um den Arbeitsaufwand möglichst gering zu halten, wurde jeweils die Bodenprobe als Ganzes untersucht und nicht, wie häufig praktiziert, das Carbonat zuvor ausgetrieben. Diese Vorgehensweise war für die untersuchte Fragestellung aufgrund der Vergleichbarkeit des anorganischen Kohlenstoffgehaltes von OMW-verunreinigten und Kontrollproben ausreichend, jedoch ist ein Vergleich mit publizierten Kohlenstoffisotopenwerten der organischen Bodensubstanz nicht möglich.

Die festen Bodenproben wurden durch einen Elementaranalysator (Flash HAT 2000, Thermo Scientific) zu CO₂, N₂ und SO₂ verbrannt und das entstandene Wasser durch eine Wasserfalle entfernt. Anschließend wurden die Gase über eine gepackte Trennsäule (Poropack QS 50/80 mesh, 3 m × 5 mm) zu einer Verdünnungseinheit (Conflo IV, Thermo Scientific) geleitet, mit Helium automatisch verdünnt und schließlich im Isotopenmassenspektrometer (Delta V Advantage, Thermo Scientific) analysiert. Das Isotopenverhältnis der Proben wurde gegen das der Laborgasflasche gemessen, welche zuvor in Bezug zu internationalem Referenzmaterial gesetzt wurde (Weller et al. 2011). Zusätzlich wurde Casein (IVA Analystechnik, Germany), welches ebenfalls zuvor referenziert wurde ($\delta^{13}\text{C} = -26.98 \pm 0.13 \text{ ‰}$), zur Kalibrierung jeder Messung eingesetzt, da es leicht verfügbar, stabil und kostengünstig ist. Von der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) wurde als Referenzmaterial IAEA-CH3 ($\delta^{13}\text{C} = -24.724 \text{ ‰}_{\text{VPDB}}$) bezogen.

Im Allgemeinen wird das Isotopenverhältnis als δ -Wert bezogen auf Internationales Referenzmaterial entsprechend Formel 1 angegeben. Daraus ergeben sich negativere δ -Werte je weniger ¹³C in der analysierten Probe vorhanden ist (Abreicherung).

$$\delta^{13}\text{C}[\textit{per mil}] = \frac{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} (\textit{Probe})}{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} (\textit{Referenz})} - 1 \quad \text{Formel 1}$$

4.2.4.3 Simultane thermische Analyse (TG-DSC)

Bei der simultanen thermischen Analyse (engl.: simultaneous thermal analysis, STA) ist eine gleichzeitige Durchführung von Thermogravimetrie (TG), zur Bestimmung des Massenverlustes, und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), zur Bestimmung kalorischer Effekte, möglich. Für die Analyse wurde ein STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany) verwendet. Vor der Messung der Bodenproben wurden Temperatur- und Enthalpiemessung des Gerätes mithilfe der Standards In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag und Au kalibriert sowie die TG Waage über den Massenverlust von Calciumcarbonat überprüft.

Im Ofen des STA wurden zwei Tiegel aus Aluminiumoxid gleichzeitig gemessen. Ein Tiegel, welcher als Referenz diente, war leer, der andere enthielt 20 mg luftgetrockneten Boden der Korngrößenfraktion <1 mm. Um konstante Verbrennungsbedingungen zu erzielen, wurde das Gerät vor dem Beginn der Messung zweimal evakuiert und mit synthetischer Luft befüllt. Die eigentliche Messung wurde von 30 bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min mit einer Flussrate von 50 mL/min durchgeführt. Um eine Kondensation der Verbrennungsgase zwischen STA und Massenspektrometer zu vermeiden, wurde die Verbindungskapillare auf 150 °C erhitzt. Zur Analyse der Verbrennungsgase wurde pro Minute ein Massenspektrum von 0-150 amu bei einer Ionisierungsenergie 70 eV aufgenommen (MS 403 Aëolos II, Netzsch, Germany).

Die Daten wurden mithilfe der Netzsch Proteus Software 5.2.1 ausgewertet. Entsprechend der Empfehlung des Geräteherstellers erfolgte eine Glättung des TG-Signals (Faktor 8), wodurch rein optisch keine Abweichung zur Originalkurve zu erkennen war, jedoch Beginn und Ende der Massenstufen anhand der ersten Ableitung einfacher auszuwerten waren. Zusätzlich wurde das Wassersignal ($m/z = 18$) ausgewertet, um auf diese Weise präzise Anfang und Ende eines Verbrennungsprozesses bestimmen zu können. Aufgrund der Tatsache, dass die Bodenproben an verschiedenen Standorten genommen wurden, variierten die Temperaturbereiche der Massenstufen der Proben geringfügig um maximal 30 °C. Entsprechend den Angaben in der Literatur (Dell'Abate et al. 2003, Lopez-Capel et al. 2005, Manning et al. 2005, Plante et al. 2005) zeigten die Thermogramme vier Temperaturbereiche. In der Temperaturregion I (0-200 °C) finden Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsprozesse statt, wohingegen die Temperaturbereiche über 200 °C in der Wissenschaft nach wie vor intensiv diskutiert werden. Einige Autoren (Dell'Abate et al. 2003,

Lopez-Capel et al. 2005, Manning et al. 2005, Plante et al. 2005) schreiben sie den nachfolgenden Kohlenstofffraktionen zu:

- Labile Kohlenstofffraktion: Temperaturbereich II (220-400 °C)
- Stabile Kohlenstofffraktion: Temperaturbereich III (400-580 °C)
- Carbonate Temperaturbereich IV (580-850 °C)

Der Masseverlust der labilen bzw. stabilen Kohlenstofffraktion kann als Qualitätsparameter der thermischen Stabilität (TS) einer Probe verwendet werden (Lopez-Capel et al. 2005). TS2 (Temperaturbereich II) und TS3 (Temperaturbereich III) wurden berechnet, indem der Masseverlust der labilen bzw. stabilen Kohlenstofffraktion durch den Glühverlust also die Summe aus labiler und stabiler Kohlenstofffraktion geteilt wurde. Dementsprechend wurde die thermische Stabilität in mg/g Glühverlust angegeben.

Zusätzlich zum Massenverlust wurde der Brennwert der labilen Kohlenstofffraktion (CV2 für Temperaturbereich II) und der stabilen Kohlenstofffraktion (CV3 für Temperaturbereich III) ermittelt. Hierfür wurde die freigesetzte Wärme bestimmt, indem das DSC Signal innerhalb der gleichen Grenzen wie für die TG Auswertung integriert wurde. Durch Dividieren der integrierten Peakfläche (Wärmemenge) jedes Prozesses durch den gemessenen Masseverlust im selben Temperaturintervall wurde der Brennwert (CV) berechnet und in Kilojoule pro Gramm Masseverlust dieser Fraktion angegeben.

Da der Fokus dieser Untersuchung auf der Qualität der organischen Bodensubstanz lag, werden die Temperaturbereiche I und IV nicht diskutiert.

4.2.4.4 Abschätzung des Abbaus des zugegebenen organischen Materials

Nimmt man an, dass sich die Ausbringung von OMW hauptsächlich auf die organische Bodensubstanz auswirkt und die Veränderungen im Carbonatgehalt vernachlässigbar sind, kann mithilfe von Formel 2 der Abbau der organischen Substanz des zugegebenen OMW abgeschätzt werden. Für diesen Zweck wurden die Qualitätsparameter (QP) $\delta^{13}\text{C}$, TS2 und CV3 berechnet.

$$\text{QP (mix)} = x_{\text{SOM}} * \text{QP (SOM)} + x_{\text{OMD}} * \text{QP (OMD)} \quad \text{Formel 2}$$

Nach Einsetzen der entsprechenden Messgrößen in Formel 1 wurden drei Qualitätsparameter (QP_{OMD}) für das Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}$), die thermische Stabilität (TS2) und den Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion (CV3) ermittelt (Tabelle 5).

Tabelle 5 Formel 1 zur Berechnung der Qualitätsparameter der abgebauten organischen Substanz des Abwassers (OMD) mithilfe der Ergebnisse von $\delta^{13}\text{C}$, TG und DSC verändert.

Thermische Stabilität	$TS2 \text{ (OMD)} = \frac{TS2 \text{ (mix)} - x_{\text{SOM}} * TS2 \text{ (SOM)}}{x_{\text{OMD}}}$	$x_{\text{SOM}} = \frac{OC_{\text{Kontr}}}{OC_{\text{verunr}}}$ $x_{\text{OMD}} = \frac{OC_{\text{verunr}} - OC_{\text{Kontr}}}{OC_{\text{verunr}}}$
Brennwert	$CV3 \text{ (OMD)} = \frac{CV3 \text{ (mix)} - x_{\text{SOM}} * CV3 \text{ (SOM)}}{x_{\text{OMD}}}$	
$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C} \text{ (OMD)} = \frac{\delta^{13}\text{C} \text{ (mix)} - x_{\text{Cboden}} * \delta^{13}\text{C} \text{ (boden)}}{x_{\text{OMD}}}$	$x_{\text{Cboden}} = \frac{TC_{\text{Kontr}}}{TC_{\text{verunr}}}$ $x_{\text{OMD}} = \frac{TC_{\text{verunr}} - TC_{\text{Kontr}}}{TC_{\text{verunr}}}$

Für die Qualitätsparameter TS2 und CV3 beschreibt X den prozentualen Anteil von ursprünglicher organischer Bodensubstanz (SOM) und abgebauter organischer Substanz des OMW (OMD) an der gesamten organischen Substanz der OMW-verunreinigten Probe (mix). Unter der Annahme, dass die ursprüngliche organische Bodensubstanz in Kontroll- und OMW-verunreinigter Probe unverändert vorliegt, stellt x_{SOM} den organischen Kohlenstoffgehalt der Kontrollprobe dar, während x_{OMD} aus der Differenz zwischen organischem Kohlenstoffgehalt der OMW-verunreinigten Probe und dem der Kontrollprobe errechnet wurde (siehe Tabelle 5).

Bei der Berechnung von $\delta^{13}\text{C}$ (OMD) muss zusätzlich das Kohlenstoffisotopenverhältnis des anorganischen Kohlenstoffs berücksichtigt werden. Daher beschreibt hier X den prozentualen Anteil von Gesamtkohlenstoff, der sich aus der Summe aus anorganischem und organischem Kohlenstoff der ursprünglichen Bodenprobe (Cboden) sowie der abgebauten organischen Substanz des OMW (OMD) zusammensetzt. x_{Cboden} stellt den Anteil an Gesamtkohlenstoff der Kontrollprobe dar, während x_{OMD} aus der Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoffgehalt der OMW-verunreinigten Probe und dem der Kontrollprobe errechnet wurde (siehe Tabelle 5).

Werte für QP_{OMD} , die vergleichbar mit den Ergebnissen von frischem OMW sind, deuten auf einen geringfügigen Abbau der organischen Substanz hin, während von frischem OMW zunehmend verschiedene QP_{OMD} -Werte auf einen deutlichen Abbau der organischen Substanz des ausgebrachten OMW hinweisen.

4.2.4.5 Bestimmung der Benetzbarkeit

Um die Benetzbarkeit des Bodens zu bestimmen, wurden sowohl die Wassereindringzeit (engl.: water drop penetration time, WDPT) als auch der Kontaktwinkel nach der dynamischen Wilhelmy Plate Methode (WPM, Wilhelmy (1863), Diehl (2010) gemessen. Jede Analyse wurde mit fünf Wiederholungen durchgeführt.

Die Wassereindringzeit wurde nach (Diehl and Schaumann 2007) ermittelt. Da Temperaturen von weniger als 175 °C die Benetzbarkeit von Böden nur geringfügig beeinflussen und durch eine Konditionierung der Proben im Vorversuch eine geringere Standardabweichung erzielt werden konnte (DeBano 1981), wurden die Bodenproben bei 30°C im Trockenschrank über 24 h konditioniert. Anschließend wurde jede Probe in kleine, ca. 40 mm hohe Plastikgefäße gefüllt und die Oberfläche sorgfältig glatt gestrichen. Darauf wurde aus möglichst kurzer Distanz mit einer Kolbenhubpipette (Finnpipette F2, Thermo Scientific) ein Tropfen von 100 µL deionisiertem Wasser gegeben und die Zeit ermittelt, bis der Tropfen vollständig in den Boden eingedrungen war. Bei Wassereindringzeiten über einer Minute wurden in einem größer werdenden Zeitintervall von 12 s bis 10 min automatisch über eine Kamera vergrößerte Aufnahmen gemacht. Dabei war der relative Fehler der ermittelten WDPT stets < 5 % (Diehl and Schaumann 2007). Anschließend wurden die Böden anhand Tabelle 6 nach Bisdom et al. (1993) klassifiziert.

Tabelle 6 Klassifizierung der Wassereindringzeit nach Bisdom et al. (1993)

Wassereindringzeit	<5s	6-60s	61-600s	601-3600s	>3600s
Klassifizierung	benetzbar	geringfügig	mäßig	stark	extrem
			wasserabweisend		

Der Kontaktwinkel wurde entsprechend einer Abwandlung der Wilhelmy Plate Methode nach Diehl und Schaumann (2007) während des Eintauchvorgangs bestimmt. Die bei 30 °C

über Nacht im Trockenschrank konditionierten Bodenproben wurden mit doppelseitigem Klebeband auf Objektträgern aus Glas (76 x 26 x 1 mm) befestigt und anschließend mit einem Dynamischen Kontaktwinkelmessgerät bzw. Oberflächenspannungsmessgerät (DCAT 21, DataPhysics, Filderstadt, Germany) gemessen. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C (± 0.1 °C) in einer temperaturkontrollierten Kammer durchgeführt. Der Eintauchwinkel wurde durch die Software SCAT (Version 2.4.2.48 von DataPhysics) berechnet.

4.2.5 Statistische Methoden

Alle Ergebnisse sind als Mittelwerte einschließlich Standardabweichung dargestellt. Zur Auswertung der Daten wurde Excel 2007 (MS Office) und zur Analyse signifikanter Unterschiede wurde SPSS Statistics 21 (IBM) verwendet.

Die Ergebnisse der Screening-Studie wurden in einer Rangfolge mit ansteigender Nummerierung dargestellt, wobei nur signifikant unterschiedliche Ergebnisse (Kruskal-Wallis-Test, $p < 0,05$) durch verschiedene Nummern gekennzeichnet wurden. Zusätzlich wurden Korrelationen nach Pearson von den bestimmten Parametern ermittelt, wobei die Bezeichnungen „signifikant“ bzw. „hochsignifikant“ die entsprechende Irrtumswahrscheinlichkeit $p < 0,05$ bzw. $p < 0,01$ wiedergeben.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Charakterisierung von OMW zweier Ölmühlen

Wie bereits im Abschnitt Material und Methoden erwähnt finden sich in der Literatur zwar Daten über die Zusammensetzung von OMW, jedoch wurden das Kohlenstoffisotopenverhältnis und die thermischen Eigenschaften bisher nicht untersucht. Die Ergebnisse der Analyse der Abwässer aus Bait Reema und Gilat sind in Zusammenhang mit Literaturdaten von Abwässern aus den palästinensischen Gebieten (Khatib and Basheer 2009) und Israel (Aviani et al. 2012) in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7 Vergleich der Analyseergebnisse von OMW aus Bait Reema und Revivim mit Literaturdaten von OMW aus den palästinensischen Gebieten (Kathib et al. 2009) und Israel (Aviani et al. 2012). Es sind pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, löslicher Kohlenstoff (DOC), lösliche Phenole (SPC), spezifische UV-Absorption (SUVA), das Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$, die thermische Stabilität der labilen (TS2) und der stabilen (TS3) Kohlenstofffraktion sowie die Brennwerte der labilen (CV2) bzw. stabilen (CV3) Kohlenstofffraktion abgebildet.

OMW Eigenschaften	analysiertes OMW		Literaturdaten	
	BR-0	GI-107	Palästin. Gebiete	Israel
	Bait Reema	Revivim		
pH	4,6 ± 0,1	4,7 ± 0,1	5,1 - 5,8	4,8 - 5,1
Elektr. Leitfähigkeit [mS/cm]	10,8 ± 0,2	10,4 ± 0,1	6,8 - 7,1	8,4 - 12,1
Trockenmasse [mg/g]	53 ± 1	83 ± 1	-	-
DOC [g/L]	26 ± 2	35 ± 1	-	25 - 33
SPC [g/L]	2,8 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,1 - 3,3	3,7 - 6,0
SUVA [mL/mg C/m]	687 ± 75	47 ± 0,1		
$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	-24,4 ± 0,1	-27,5 ± 0,1	-	-
TS2 [mg/g Trockenmasse]	751 ± 12	680 ± 5	-	-
TS3 [mg/g Trockenmasse]	250 ± 12	320 ± 5	-	-
CV2 [kJ/g Trockenmasse]	0,7 ± 0,3	3,0 ± 0,4		
CV3 [kJ/g Trockenmasse]	2,1 ± 0,7	12,8 ± 2		

Die untersuchten OMW sind beide durch einen niedrigen pH-Wert (4,6), eine hohe Leitfähigkeit (10-11 mS/cm), einen hohen Gehalt gelöster organischer Stoffe (26-35 g/L), einen hohen Anteil an gelösten phenolischen Substanzen (2,8-3,9 g/L) und eine niedrige spezifische UV-Absorption (47-687 mL/mg C/m) charakterisiert. Abweichungen innerhalb der beiden Proben sind für die Trockenmasse, den gelösten organischen Kohlenstoff und die gelösten phenolischen Substanzen zu erkennen. Verglichen mit dem OMW aus Revivim wurden höhere Messwerte für jenes aus Bait Reema ermittelt, jedoch befinden sich die Ergebnisse mit Blick auf die Daten aus der Literatur (Tabelle 7) im zu erwartenden Bereich. Das Isotopenverhältnis beider Proben war ebenfalls geringfügig verschieden (-24 ‰ (Bait Reema) und -28 ‰ (Revivim)), wenn auch bei beiden OMW stark negativ. Die Charakterisierung beider OMW anhand der thermischen Analyse zeigt, dass bezogen auf 100 g organische Substanz der wesentliche Massenverlust in der labilen Kohlenstofffraktion beobachtet wird (75 % (Bait Reema) und 68 % (Revivim)). Weiterhin wurde ein höherer Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion (2,1 kJ/g (Bait Reema) und 12,8 kJ/g (Revivim)) als der labilen Fraktion (0,7 kJ/g (Bait Reema) und 3,0 kJ/g (Revivim)) festgestellt.

Um das Kohlenstoffisotopenverhältnis und die thermischen Eigenschaften der untersuchten OMW einordnen zu können, werden diese nachfolgend mit Literaturdaten von Olivenölen verglichen. Beispielsweise untersuchten Bianchi et al. (1993) Olivenöle verschiedener Varietäten bei sechs unterschiedlichen Reifegraden, wobei das Kohlenstoffisotopenverhältnis zwischen -27 und -28,5 ‰ lag. Außerdem sind die Isotopenverhältnisse einzelner Bestandteile von Olivenöl bekannt. Beispielsweise besitzen Öl und Alkohole ähnliche Isotopenverhältnisse (ca. -27 ‰), wohingegen Sterole (-26 bis -27 ‰) positivere und Glycerin (-29 bis -30 ‰) negativere Werte aufweisen (Bianchi et al. 1993, Angerosa et al. 1997). Geht man davon aus, dass das OMW ähnliche Stoffe enthält wie das Olivenöl, sind $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Bereich -26 bis -30 ‰ zu erwarten, was den Ergebnissen der beiden analysierten Proben entspricht. Bei der Untersuchung handelsüblicher Olivenöle definierten Dweck and Sampaio (2004) vergleichbare Temperaturbereiche. Im Gegensatz zu den Temperaturbereichen der OMW-Analyse beobachteten Sie innerhalb der Temperaturbereiche II und III weitere Massenverluste, was zum einen auf eine höhere Reinheit des Ausgangsmaterials schließen lässt. Zum anderen könnten im Vergleich zur organischen Substanz des OMW bestimmte Stoffgruppen in einer höheren Konzentration

vorliegen als andere. Obwohl keine exakten Werte angegeben sind, lässt sich anhand des Thermogramms aus Abbildung 1 dieser Publikation der Anteil der labilen Kohlenstofffraktion an der organischen Substanz auf 50 % schätzen. Im Vergleich mit den analysierten OMW-Proben liegt dieser niedriger. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass OMW mehr thermisch labile oder weniger stabile Stoffgruppen enthält als Olivenöl.

Domalski et al. (1972) ermittelte die Brennwerte von 719 organischen Substanzen. Ein direkter Vergleich dieser Einzelsubstanzen mit der komplexen Mischung OMW ist nicht möglich. Allerdings kann so abgeschätzt werden, welche Substanzen für einen vergleichsweise hohen bzw. niedrigen Brennwert verantwortlich sein könnten (Tabelle 8). So weisen kurzkettige Hydroxyl-, Keto- oder Dicarbonsäuren, die alle Teil von biochemischen Prozessen sind, überwiegend niedrige Brennwerte auf: Oxalsäure (2,7 kJ/g), Glyoxylsäure (7,1 kJ/g), Weinsäure (7,7 kJ/g), Malonsäure (8,3 kJ/g), Bernsteinsäure (12,6 kJ/g). Hingegen besitzen langkettige Fettsäuren (Capronsäure: 30,1 kJ/g, Ölsäure: 39,6 kJ/g), Phenole (Phenol: 32,4 kJ/g, o-Kresol: 34,3 kJ/g) und aromatische Säuren (Phenyllessigsäure: 28,6 kJ/g) meist höhere Brennwerte. Die niedrigen Brennwerte der OMW-Probe aus Bait Reema deuten darauf hin, dass bereits deutlich mehr Sauerstoff in die organische Substanz eingebaut wurde als in die der OMW-Probe aus Revivim. Dies lässt auf einen fortgeschritteneren Abbau, vermutlich durch die Aktivität von Mikroorganismen schließen. Weiterhin liegen überwiegend Substanzen mit C-O oder C=O Bindungen in der labilen Kohlenstofffraktion des Abwassers vor und wenige bis gar keine in der stabilen Fraktion. Es bedarf jedoch weiterer Untersuchungen von OMW-verunreinigten Proben, um Schwankungen durch Varietät der Olivenpflanze und klimatische Einflüsse ausschließen zu können. Da in dieser Arbeit lediglich zwei OMW Proben untersucht wurden, ist es notwendig weitere Abwässer zu analysieren, um den Einfluss der verwendeten Technik zur Herstellung des Öls, des Klimas sowie von Abbauprozessen und Varietät auf die thermischen Eigenschaften des OMW besser verstehen und daraus allgemein gültigere Rückschlüsse ziehen zu können.

Tabelle 8 Brennwerte einiger Substanzen (aus Domalski et al. (1972)) im Vergleich mit Brennwerten der labilen und stabilen Kohlenstofffraktion der OMW aus Bait Reema und Gilat

Bezeichnung	Vertreter	Brennwert [kJ/g]
Dicarbonsäuren	Oxal-,	2,7
	Glyoxyl-,	7,1
	Wein-,	7,7
	Malon-,	8,3
	Bernsteigsäure	12,6
Langkettige Fettsäuren	Capronsäure	30,1
	Ölsäure	39,6
Phenole	Phenol	32,4
	o-Kresol	34,3
Aromatische Säuren	Phenyllessigsäure	28,6
Brennwert der labilen Kohlenstofffraktion	Unbekannt	0,7 (Bait Reema) 3 (Revivim)
Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion	Unbekannt	2,1 (Bait Reema) 12,8 (Revivim)

4.3.2 Vergleichbarkeit von OMW-verunreinigten und Kontrollproben

Die Korngröße der Bodenproben der Screening-Studie ist in Abbildung 6 dargestellt. Die palästinensischen Bodenproben, bei denen es sich um schluffige oder tonige Lehme handelt, besaßen Tongehalte zwischen 25 % (Abu AlKamra) und 48 % (Deir Samit). Demgegenüber zeichneten sich die israelischen Bodenproben aus Revivim überwiegend durch eine gröbere Textur aus: Der Sandgehalt betrug hier 87% und der Tongehalt lediglich 2 %. Insgesamt unterschieden sich die OMW-verunreinigten Proben nicht signifikant von den Kontrollen.

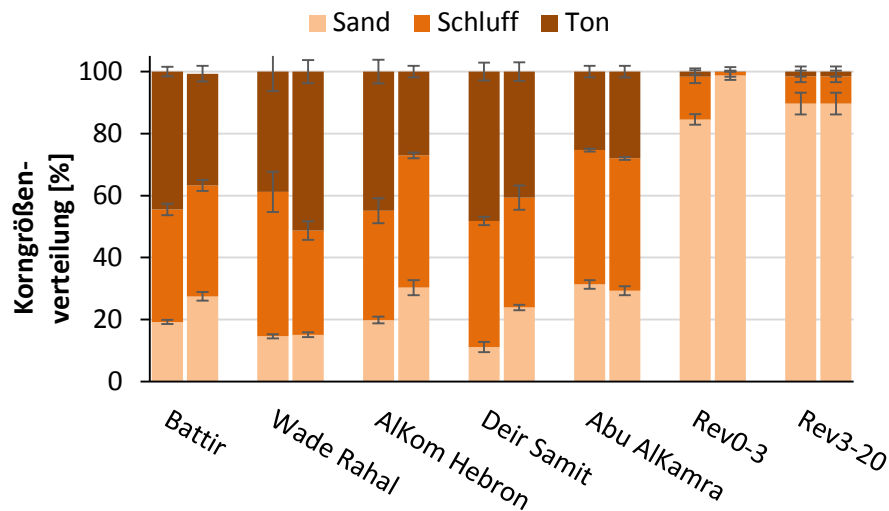


Abbildung 6 Korngrößenverteilung \pm SD der untersuchten OMW-verunreinigten und Kontrollproben der Standorte Battir, Wade Rahal, AlKom Hebron, Deir Samit, Abu AlKamra, Rev0-3 und Rev3-20

Der mithilfe des Elementaranalysators ermittelte anorganische Kohlenstoffgehalt korreliert mit dem thermogravimetrisch bestimmten Massenverlust von Temperaturbereich IV ($R^2 = 0,81$). Diese allgemeine Korrelation wurde bereits von Siewert et al. (2012) gezeigt und bestätigt die Eignung der Methode zur Bestimmung von anorganischem und organischem Kohlenstoff nach Behandlung mit Salzsäure. Sowohl die Thermogravimetrie als auch die Elementaranalyse weisen im Vergleich mit den Kontrollen auf einen erhöhten Carbonatgehalt der OMW-verunreinigten palästinischen Proben hin (siehe Tabelle A 1). Dies kann jedoch nicht anhand der OMW-Verunreinigung erklärt werden. Möglicherweise wurde versucht, dem durch die OMW-Verunreinigung absinkenden pH-Wert durch Zugabe von Kalk entgegenzuwirken. Eine entsprechende Praxis wurde zwar im persönlichen Gespräch von keinem Landwirt erwähnt, jedoch entspricht die Verwendung von Kalkstein, Dolomitkalk oder anderen Materialien, wie z.B. Holzasche, den Empfehlung der FAO für gute landwirtschaftliche Praxis im Nahen Osten, um eine Versauerung des Bodens zu verhindern (Al Ibrahim et al. 2010). Der erhöhte Gehalt an Ca^{2+} in den OMW-verunreinigten Proben (nicht abgebildet) deutet ebenfalls auf eine Kalkdüngung hin, ein zweifelsfreier Nachweis kann jedoch nicht erbracht werden.

Zusätzlich liefert die OMW-verunreinigte Probe Battir Hinweise auf die Ausbringung von Carbonaten: Der Masseverlust im Temperaturbereich IV war zwar geringer als jener der Kontrolle, jedoch wurde mittels Elementaranalysator kein verringerter Carbonatgehalt nachgewiesen (siehe Tabelle A 1). Eine Erklärung könnte Barium sein, welches lediglich in dieser Probe nachgewiesen wurde (nicht abgebildet). Die Zersetzungstemperatur von Bariumcarbonaten beträgt 1450 °C (Brill 1905) und liegt damit über dem Temperaturmaximum der verwendeten Thermogravimetriemethode. Daher wurden die Carbonate während der thermischen Analyse vermutlich nicht vollständig zersetzt (Frost et al. 2009) weshalb der durch die Thermogravimetrie bestimmte anorganische Kohlenstoffgehalt unterhalb des wahren Gehaltes lag. Warum Barium in der OMW-verunreinigten Probe Battir (und nur dort) nachgewiesen wurde, bleibt unklar. Das Bariumcarbonat-Mineral Witherit kommt in Vergesellschaftung mit Calcit vor, welches ein Bestandteil von Sedimentgestein und besonders von Kalkstein ist (Anthony 2003). Eventuell wurden Barium-verunreinigte Gesteine verwendet, um den pH-Wert zu erhöhen. Denkbar sind auch andere Faktoren, wie z.B. Asche aus anthropogenem Material. Zumindest für die Probe Battir können daher mögliche weitere Einflüsse neben der Verunreinigung mit OMW nicht ausgeschlossen werden. Weiterhin muss die Ausbringung von Carbonat auf die untersuchten OMW-verunreinigten Standorte in den palästinensischen Gebieten in Betracht gezogen werden. Dies könnte zu einer Verschiebung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses zu positiveren Werten führen.

4.3.3 Bodenchemie und -benetzbarkeit

Innerhalb der Kontrollproben (siehe Abbildung 7 A) wurden pH-Werte zwischen 8,1 (Abu AlKamra) und 9,2 (Revivim 3-20) gemessen. Die pH-Werte aller OMW-verunreinigten Proben waren mit Ausnahme von Abu AlKamra niedriger als die der entsprechende Kontrollproben. Die ermittelten Unterschiede lagen zwischen 1,0 (Wade Rahal) und 2,1 (Battir). Die Ergebnisse der Leitfähigkeit (siehe Abbildung 7 B) der Kontrollproben reichten von 0,1 mS/cm (Revivim0-3) bis 0,5 mS/cm (Deir Samit), während die Leitfähigkeit der verunreinigten Proben generell höher lag. Am deutlichsten war das für Battir (2,0 mS/cm) und

Wade Rahal (1,7 mS/cm) erkennbar. Aber auch für Bodenproben, die in 3-20 cm Tiefe genommen wurden (Rev3-20), war die Leitfähigkeit signifikant höher (0,3 mS/cm). Dies lässt darauf schließen, dass das OMW auch in tiefere Bodenschichten vordrang.

Im Vergleich mit den entsprechenden Kontrollproben war der organischen Kohlenstoffgehalt in allen OMW-verunreinigten Böden erhöht (siehe Abbildung 7 C). Der höchste organische Kohlenstoffgehalt wurde für Battir (75,9 g/kg) gemessen, gefolgt von Wade Rahal (31,2 g/kg), AlKom-Hebron (30,7 g/kg), Abu AlKamra (21,7 g/kg) und Deir Samit (13,0 g/kg). Die Bodenproben aus Revivim wiesen deutlich weniger organischen Kohlenstoff auf. Im Vergleich zur Kontrollprobe war jedoch eine Erhöhung messbar, sowohl für Rev0-3 (11,2 g/kg) als auch für Rev3-20 (8,7 g/kg). Weiterhin wiesen alle OMW-verunreinigten Proben mit Ausnahme von Rev3-20 im Vergleich mit den jeweiligen Kontrollen höhere Stickstoffgehalte auf (siehe Abbildung 7 D).

Abbildung 7 E zeigt, dass alle Kontrollproben eine Konzentration von wässrig extrahierbarem Kohlenstoff von weniger als 0,4 mg/g hatten. Die Ergebnisse der OMW-verunreinigten Proben lagen zwischen 0,1 mg/g (Rev3-20) und 14 mg/g (Battir) und waren stets höher als die entsprechende Kontrolle. Die Effektivität der wässrigen Extraktion betrug für die Kontrollen 3-7 % und für die OMW-verunreinigten Bodenproben 15-30 %, abgesehen von AlKom-Hebron und Revivim (8 %). Am Effektivsten war die Extraktion der OMW-verunreinigten Proben Deir Samit (30 %) und Battir (21 %). Die spezifische UV-Absorption aller OMW-verunreinigten Proben mit Ausnahme von Wade Rahal fiel geringer aus als jene der Kontrollen (siehe Abbildung 7 F). Dennoch wurde bei den OMW-verunreinigten Proben eine deutlich höhere UV-Absorption festgestellt als bei beiden OMW-Proben.

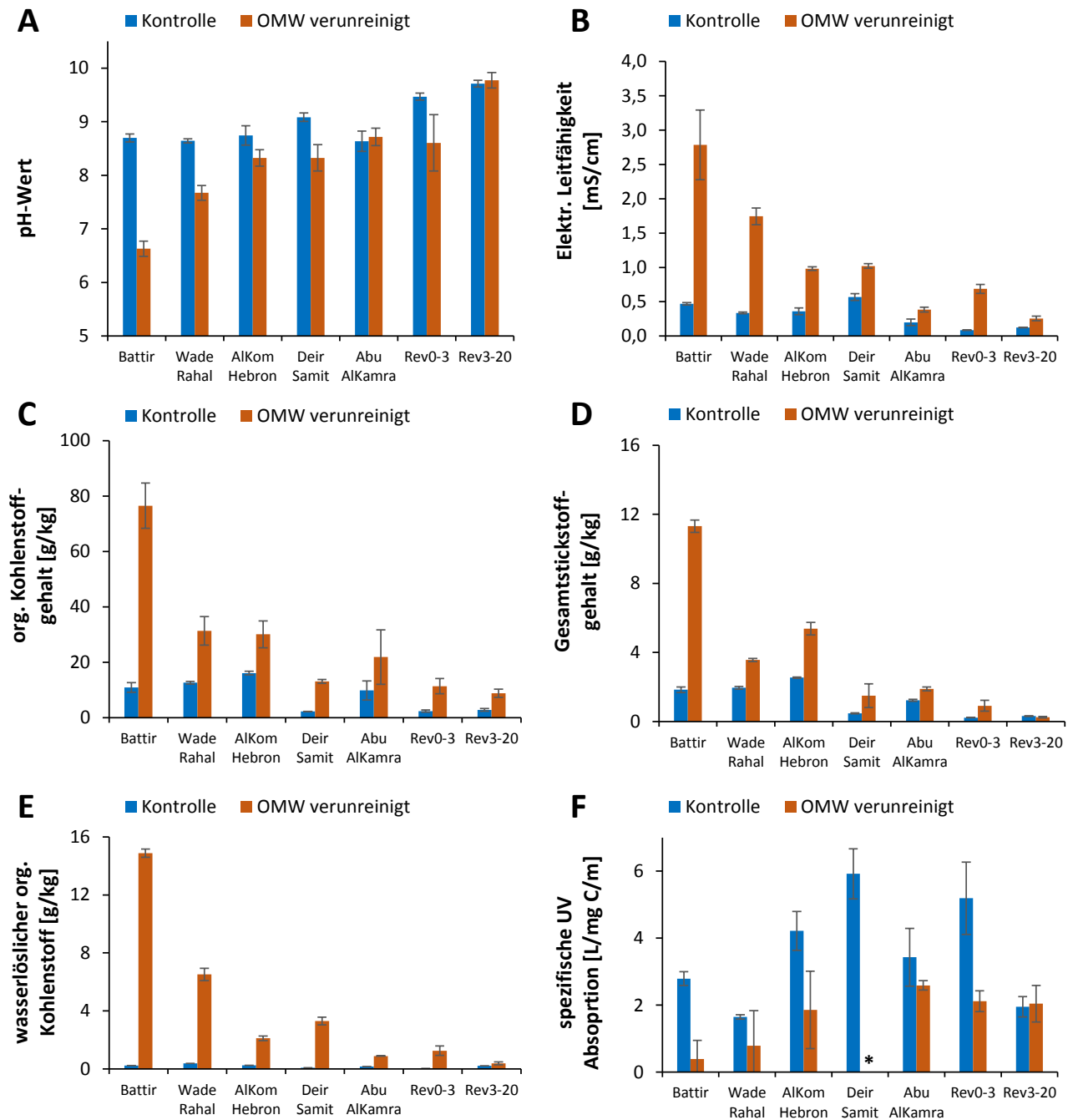


Abbildung 7

Vergleich von pH-Wert (A), elektrischer Leitfähigkeit (B), organischem Kohlenstoffgehalt (C), Stickstoffgehalt (D), wässrig extrahierbarem Kohlenstoff (E) und spezifischer UV-Absorption (SUVA) (F) \pm SD von Kontrollen und OMW-verunreinigten Bodenproben der Standorte Battir, Wade Rahal, AlKom Hebron, Deir Samit, Abu AlKamra, Rev0-3 und Rev3-20. Für die OMW-verunreinigte Probe Deir Samit (*) war nicht ausreichend Probenmaterial vorhanden.

Alle Kontrollproben waren ohne weiteres benetzbar und besaßen Wassereindringzeiten von 1-3 s (siehe Abbildung 8) und Kontaktwinkel zwischen 50 und 70° (siehe Abbildung 1). Im Gegensatz dazu waren fast alle OMW-verunreinigten Bodenproben der oberen Bodenschicht, außer Deir Samit und Abu AlKamra, wasserabweisend mit Wassereindringzeiten zwischen 15 s und 75 s und Kontaktwinkeln größer 110°. Insgesamt nahm die Hydrophobizität in der folgenden Reihenfolge zu: Rev3-30/Abu AlKamra/Deir Samit < Wade Rahal < AlKom-Hebron < Battir/Rev0-3. Die Wassereindringzeit der OMW-verunreinigten Proben Wade Rahal (15 s) und AlKom-Hebron (30 s) entsprach nach Tabelle 6 einer geringfügigen und für Battir (75 s) und Rev0-3 (70 s) einer mäßigen Hydrophobizität. Die OMW-verunreinigte Bodenprobe Rev0-3 wies mit 114° den höchsten Kontaktwinkel auf.

Insgesamt führte die Verunreinigung der oberen Bodenschicht mit OMW zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um das bis zu Siebenfache, des wässrig extrahierbaren Kohlenstoffs um bis zu Faktor 60, des organischen Kohlenstoffgehaltes um das bis zu Achtfache und des Stickstoffgehaltes um bis zu Faktor 3, während der pH-Wert des Bodens um bis zu zwei Einheiten verringert wurde. Dies wirkte sich jedoch nicht negativ auf das C/N-Verhältnis aus (siehe Tabelle A 1). Da sich die Proben Battir, Wade Rahal und Rev0-3 am deutlichsten in Bezug auf wässrig extrahierbaren Kohlenstoff, Gesamtkohlenstoff sowie Leitfähigkeit und pH-Wert von den entsprechenden Kontrollen unterscheiden, ist davon auszugehen, dass jene die am stärksten OMW-verunreinigten Standorte sind. Dies entspricht den Angaben der Grundstücksbesitzer (siehe Tabelle 4). Auch in tieferen Bodenschichten (Rev3-20) wurden im Vergleich zur Kontrollprobe Unterschiede in Leitfähigkeit, organischen Kohlenstoffgehalt und wässrig extrahierbarem Kohlenstoff nachgewiesen. Entsprechend den Erwartungen (Chartzoulakis et al. 2010, Laor et al. 2011, Mahmoud et al. 2010) waren diese Auswirkungen jedoch weitaus geringer als für eine Bodentiefe von 0-3 cm.

Der Olivenhain in Revivim wurde bereits 2008 durch Laor et al. (2011) beprobt. Zu dieser Zeit war die Leitfähigkeit von pastösen Bodenextrakten im Vergleich zur Kontrolle in der oberen Bodenschicht um Faktor 2 erhöht. Da die damalige Probenahme im Gegensatz zur jetzigen Studie direkt neben der Ausbringungsfläche nahe den Olivenbäumen durchgeführt wurde, ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Dennoch ist zu betonen, dass die

Leitfähigkeit der aktuellen Proben bereits siebenfach höher liegt als die der Proben von 2008. Daher ist von einer Akkumulation der Auswirkungen durch die OMW-verunreinigung zwischen 2008 und 2011 auszugehen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Screening-Studie führte eine kontrollierte Ausbringung von OMW mit einer Rate von 250 m³/ha im ersten und 420 m³/ha im zweiten und dritten Jahr zu keiner signifikanten Veränderung des pH-Wertes oder der Leitfähigkeit (Chartzoulakis et al. 2010). Demgegenüber beobachteten Magdich et al. (2013) einen Anstieg der Leitfähigkeit und der organischer Bodensubstanz innerhalb der obersten Bodenschicht um das 6- bzw. 2,5-fache sowie eine Erniedrigung des pH-Wertes um bis zu eine pH-Einheit, nachdem über drei Jahre 200 m³ OMW/ha ausgebracht wurden. Ein Vergleich dieser Feldexperimente mit unseren Untersuchungen deutet daraufhin, dass die Standorte der Screening-Studie über einen längeren Zeitraum und/oder mit größeren Mengen OMW als in bisherigen Untersuchungen verunreinigt wurden.

Mahmoud et al. (2010) beobachteten verminderte Infiltrationsraten in Braunerden nach Ausbringung von OMW über 15 Jahre, was auf eine Verringerung der Benetzbarkeit zurückzuführen sein könnte. Dass der Boden zunehmend wasserabweisend wird, geht wahrscheinlich auf Veränderungen von Qualität und Zusammensetzung der organischen Substanz zurück. Der Anteil wässrig extrahierbarer organischer Substanz besitzt einen geringeren Anteil aromatischer Verbindungen und damit im Umkehrschluss einen höheren Anteil aromatischer Substanzen einschließlich Fetten und Fettsäuren. Beide Substanzklassen sind im OMW enthalten (Cabrera et al. 1996, Sierra et al. 2001), absorbieren kaum UV-Licht (Andrikopoulos et al. 1991) und können die Benetzbarkeit von Böden verringern (Graber et al. 2009). Da bisher wenig über den Zusammenhang zwischen der Qualität der organischen Substanz und der Bodenbenetzbarkeit bekannt ist, wird dieser Zusammenhang in den folgenden Abschnitten mithilfe von zwei verschiedenen Herangehensweisen ausführlicher analysiert: Der Untersuchung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses sowie der thermischen Analyse. Schließlich werden aus den Ergebnissen Qualitätsparameter abgeleitet und in Kontext mit der Bodenbenetzbarkeit gesetzt.

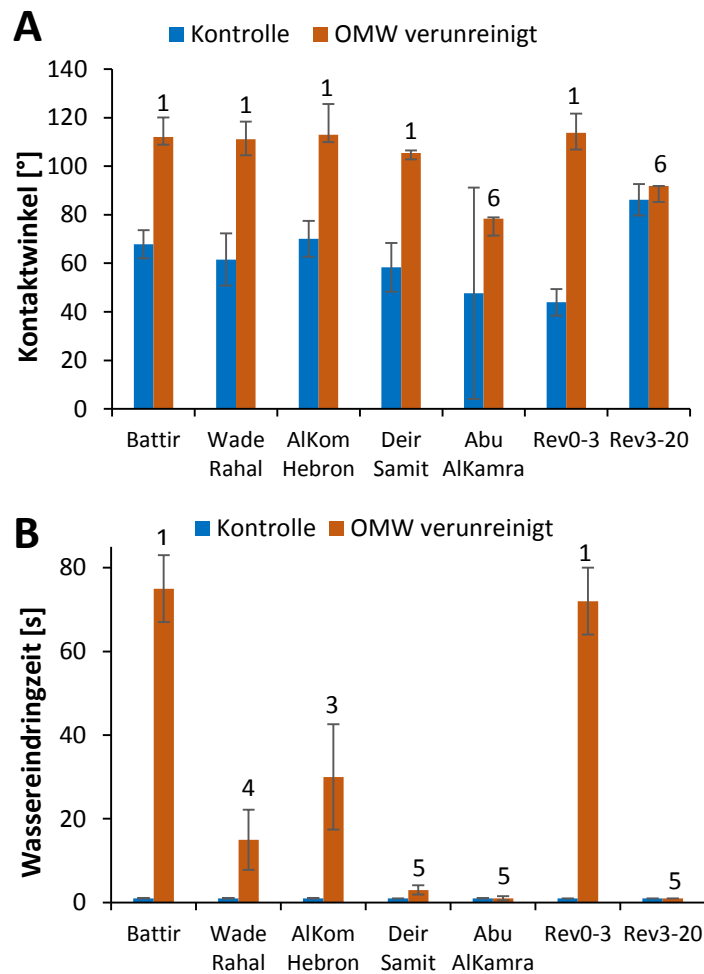


Abbildung 8 Kontaktwinkel und Wassereindringzeit \pm SD der untersuchten OMW-verunreinigten und Kontrollproben der Standorte Battir, Wade Rahal, AlKom Hebron, Deir Samit, Abu AlKamra, Rev0-3 und Rev3-20. Die Nummerierung kennzeichnet Ausprägung der Hydrophobizität beginnend mit 1 (stärkste) bei einer statistischen Signifikanz von $p < 0,05$.

4.3.4 Bestimmung der Qualität der organischen Bodensubstanz mittels Kohlenstoffisotopenverhältnis

Das Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ der Kontroll- und OMW-verunreinigten Proben lag zwischen -16 ‰ und -2 ‰ (siehe Abbildung 9). Dabei waren die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der verunreinigten Proben mit Ausnahme von Rev3-20 insgesamt niedriger als die der Kontrollen. Den niedrigsten $\delta^{13}\text{C}$ -Wert besaß die verunreinigte Probe Battir (-21,9 ‰), die sich gleichzeitig erheblich von der entsprechenden Kontrollprobe unterschied (-10,8 ‰). Am deutlichsten war der Unterschied zwischen Kontroll- (-2,7 ‰) und OMW-verunreinigter Probe (-11,7 ‰) jedoch bei Rev0-3, obwohl der absolute Wert positiver war als jener von Battir. Auch in größerer Bodentiefe (Rev3-20) unterschied sich das Isotopenverhältnis zwischen beiden Proben signifikant.

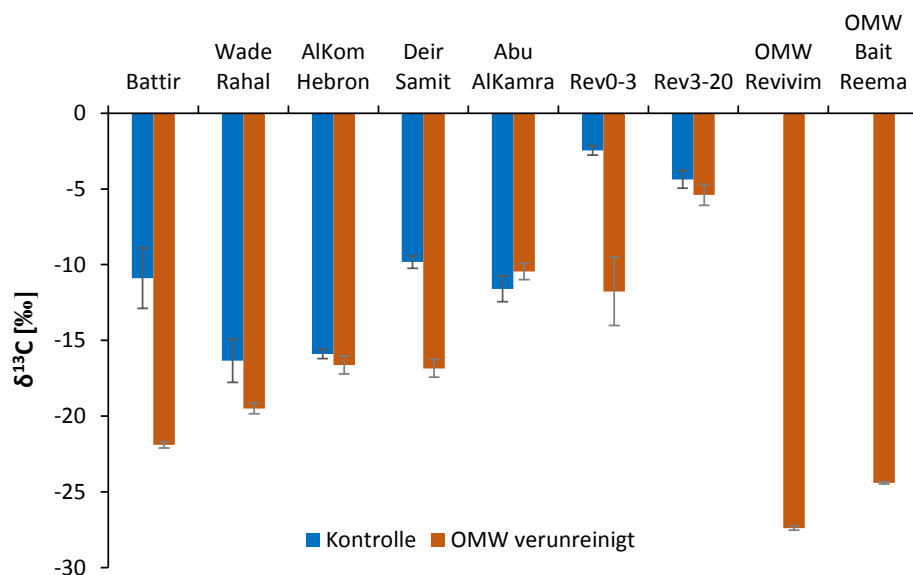


Abbildung 9 Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ $\pm\text{SD}$ von Kontroll- und OMW-verunreinigten Bodenproben Battir, Wade Rahal, AlKom-Hebron, Deir Samit, Abu AlKamra, Rev0-3 und Rev3-20 im Vergleich mit gefriergetrocknetem OMW aus Revivim und Bait Reema.

Das Kohlenstoffisotopenverhältnis der OMW-verunreinigten Proben lag zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Kontrollen und des gefriergetrockneten OMW (siehe Tabelle 7). Dabei resultiert das ermittelte Kohlenstoffisotopenverhältnis zum einen aus der Vermischung von OMW und Boden, zum anderen aus dem partiellen Abbau der organischen Substanz

des OMW. Beispielsweise können verschiedene biochemische Abbauewege zu einer Bevorzugung bzw. Diskriminierung von ^{13}C bzw. ^{12}C führen, woraus unterschiedliche $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen entstehen können (Staddon 2004). Demnach kann das Isotopenverhältnis von Substanzen oder Proben durch biologische Aktivität verändert werden. Elsner (2010) zeigte, dass das Isotopenverhältnis von tert-butylmethylether nach aerobem und anaerobem biologischem Abbau positiver wurde. Typischerweise werden Bindungen leichter Isotope (^{12}C) einfacher gespalten als Bindungen schwerer Isotope (^{13}C) (Melander and Saunders 1980), woraus eine Anreicherung schwerer Isotope resultiert, die als positivere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gemessen werden. Daraus könnte sich die Möglichkeit ergeben, anhand des Kohlenstoffisotopenverhältnisses Menge und Abbaugrad einer Verunreinigung mit OMW abschätzen zu können.

Weil Probenahmeort und -tiefe einen großen Einfluss auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte haben, gestaltet sich ein Literaturvergleich schwierig. Cerling and Quade (1993) nahmen weltweit verschiedene Bodenproben. In Abhängigkeit von C4 oder C3-Pflanzen, die das Kohlenstoffisotop ^{13}C unterschiedlich stark diskriminieren, bestimmten sie $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für die organische Bodensubstanz von -15 bis -24 ‰ und für Bodencarbonat von +5 bis -10 ‰. Die Variabilität der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Bodencarbonate könnte das vergleichsweise positive Kohlenstoffisotopenverhältnis der in Revivim genommenen Proben erklären. Denn hier enthält der Boden 16 mg g^{-1} Kohlenstoff, welcher überwiegend aus anorganischen Bestandteilen besteht (siehe Tabelle A 1).

4.3.5 Bestimmung der Qualität der organischen Bodensubstanz mittels thermischer Analyse

Neben der Isotopenmassenspektrometrie wurde auch die thermische Analyse angewandt, um die Qualität der organischen Bodensubstanz zu charakterisieren. Beispielhaft zeigt die Abbildung 10 A den Masseverlust des Thermograms (TG) und die dazugehörige erste Ableitung (DTG) der Verbrennung einer Kontroll- (blau) und einer OMW-verunreinigten (rot) Bodenprobe aus Wade Rahal.

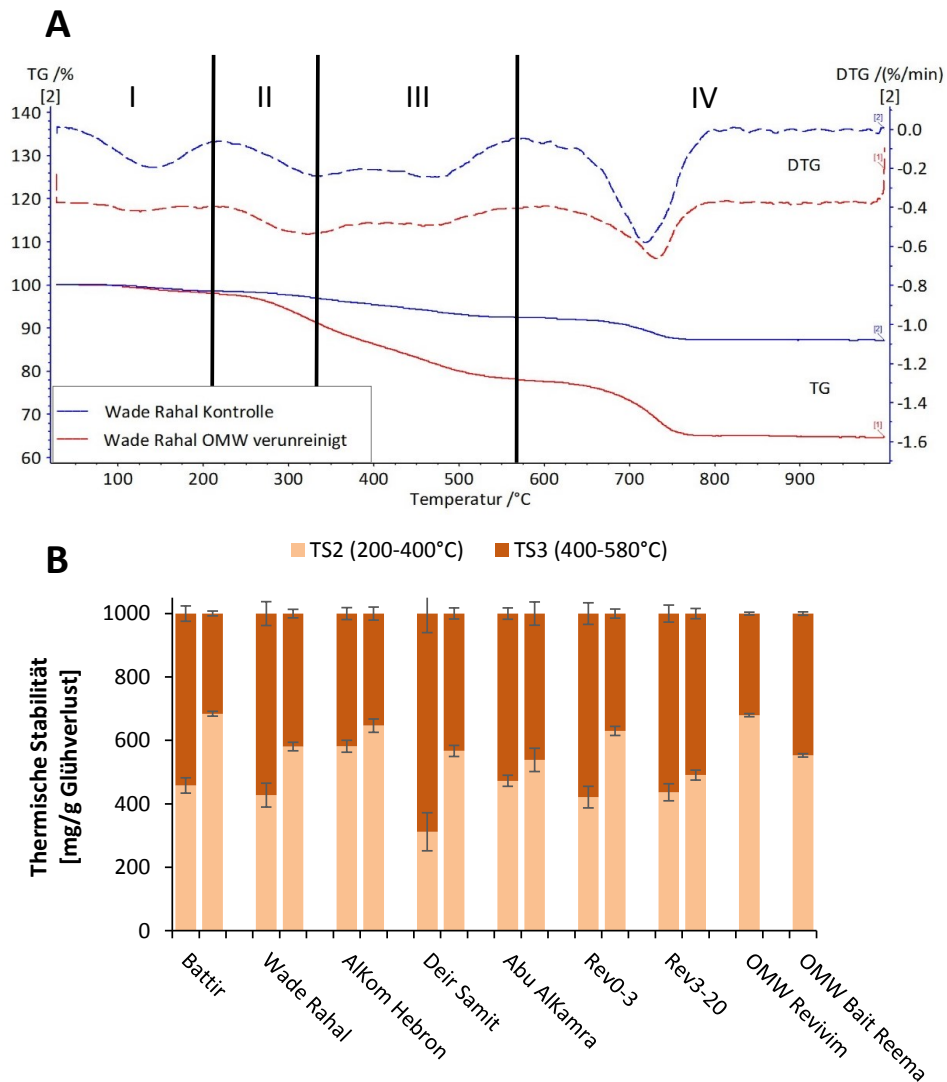


Abbildung 10 (A) Masseverlust (TG, durchgehende Linie) und erste Ableitung (DTG, gestrichelte Linie) des Thermogramms von Kontroll- (blau) und OMW-verunreinigter Probe (rot) aus Wade Rahal. (B) Masseverlust von Kontroll- (linke Spalte) und OMW-verunreinigten Proben (rechte Spalte) im Vergleich mit gefriergetrocknetem OMW aus Revivim und Bait Reema nach Normalisierung auf die Summe des Masseverlustes aus Temperaturbereich II+III (Glühverlust) \pm SD. Jede Spalte stellt den organischen Kohlenstoffgehalt dar und ist unterteilt in den prozentualen Anteil der labilen (TS2, grau) und stabilen (TS3, dunkelgrau) Kohlenstofffraktion.

Der mittels Thermogravimetrie bestimmte Glühverlust lag zwischen 9 und 200 mg/g (siehe Tabelle A 1) und war in den OMW-verunreinigten Bodenproben höher als in den

entsprechenden Kontrollen. Die Korrelation zwischen Glühverlust und organischem Kohlenstoff ($R^2 = 0,85$) wurde bereits zuvor diskutiert (siehe Abschnitt 4.3.2). Der Brennwert der organischen Substanz (CV_{LOI}) betrug zwischen $4,1 \text{ kJ g}^{-1}$ (Deir Samit, control) und $15,5 \text{ kJ g}^{-1}$ (Rev0-3, polluted).

Abbildung 10 B zeigt, dass sich die Zunahme der organischen Substanz bei allen Proben aus einer Zunahme beider Kohlenstofffraktionen mit einem größeren Beitrag der labilen Fraktion zusammensetzt. Bei den Kontroll- bzw. OMW-verunreinigten Proben betrug der Anteil der labilen Fraktion 23-60 % bzw. 50-69 %. Der Brennwert der labilen plus der stabilen Kohlenstofffraktion (siehe Tabelle A 1) erstreckte sich zwischen $4,1 \text{ kJ/g}$ (Deir Samit, control) und $15,5 \text{ kJ/g}$ (Rev0-3, OMW-verunreinigt). Die Spannbreite der Ergebnisse des Brennwertes der labilen Fraktion (CV_2) lag zwischen $8,9 \text{ kJ/g}$ (Deir Samit, control) und $19,1 \text{ kJ/g}$ (Rev0-3, OMW-verunreinigt) und die des Brennwertes der stabilen Fraktion (CV_3) zwischen $2,1 \text{ kJ/g}$ (Deir Samit, control) und 16 kJ/g (Battir, OMW-verunreinigt). Im Allgemeinen besaßen die OMW-verunreinigten Proben höhere CV_3 als ihre jeweiligen Kontrollproben (siehe Tabelle A 1). Die hohen Ergebnisse für CV_3 lassen im Vergleich mit CV_2 lassen auf einen hohen Energiegehalt der stabilen Kohlenstofffraktion schließen. Alle ermittelten Werte von CV_3 lagen zwischen den Ergebnissen der Kontrollproben und jenen des OMW aus Bait Reema (Tabelle 7). Dies trifft ebenfalls überwiegend auf das OMW aus Revivim zu. Im Gegensatz dazu ist CV_2 der Kontrollen vergleichbar mit CV_2 der OMW-verunreinigten Proben.

Der Brennwert spiegelt den Energiegehalt der organischen Substanz wider. In diesem Zusammenhang zeigten Ovington and Heitkamp (1960) eine Korrelation des Brennwertes mit dem Fortschritt des Abbaus der organischen Substanz finnischer Torfproben. Zudem bestimmten Gorham and Sanger (1967) die Brennwerte von Proben aus Wad-, Seegebieten und Mooren, jedoch wurde kein Zusammenhang mit dem Abbau der organischen Substanz festgestellt. Bisher wurden noch keine Brennwerte einzelner Kohlenstofffraktionen in der Literatur berichtet. Die Ergebnisse unserer Studie zeigen, dass es im Boden durch die Zugabe von OMW vorwiegend zu einer Veränderung der stabilen Kohlenstofffraktion kommt. Im Umkehrschluss bedeutet dies eine ähnliche Zusammensetzung der labilen

Kohlenstofffraktion von OMW und organischer Bodensubstanz, wohingegen der Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion erhöht wird. Dieser sollte sich erwartungsgemäß mit fortschreitendem Abbau wieder verringern.

Aus diesem Grund könnte nicht nur das Kohlenstoffisotopenverhältnis, sondern auch der Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion die Möglichkeit bieten, Qualitätsparameter abzuleiten, um das Fortschreiten des Abbaus der organischen Substanz des OMW abzuschätzen. Dies wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

4.3.6 Synthese: Abschätzung des Abbaus der organischen Substanz des OMW anhand von Qualitätsparametern der organischen Bodensubstanz

Die nachfolgenden Ergebnisse sowie die Diskussion basieren auf der Abschätzung von Qualitätsparametern der abgebauten organischen Substanz des OMW in den OMW-verunreinigten Böden (QP_{OMD}), die aus den Ergebnissen der Isotopenmassenspektrometrie und der thermischen Analyse mithilfe von Tabelle 5 berechnet wurden. Dabei wird angenommen, dass durch Differenzbildung aus Kontrolle und OMW-verunreinigter Probe die überschüssige organische Substanz ermittelt werden kann, die im Folgenden als OMD bezeichnet wird.

Die Hypothese lautet, dass durch den Vergleich der berechneten Qualitätsparameter von OMD mit dem ursprünglichem OMW auf den Abbau der zugesetzten organischen Substanz geschlossen werden kann. Diese Hypothese wurde anhand der folgenden Qualitätsparameter der abgebauten organischen Substanz des OMW berechnet:

- Kohlenstoffisotopenverhältnis: $\delta^{13}C$ (OMD) steht für $\delta^{13}C$ von OMD.
- Thermische Stabilität: TS3 (OMD) steht für stabile organische Kohlenstofffraktion von OMD
- Brennwert: CV3 (OMD) steht für den Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion von OMD

Wie Abbildung 11 A zeigt, werden die ermittelten Werte für $\delta^{13}C_{OMD}$ bei einem Signifikanzniveau von $p < 0,05$ in folgender Reihenfolge zunehmend negativer: Rev3-20 \approx Abu Al-Kamra $<$ AlKom Hebron \leq Deir Samit \leq Wade Rahal $<$ Battir \approx Rev0-3. Bei beiden übrigen Qualitätsparametern TS3_{OMD} (siehe Abbildung 11 B) und CV3_{OMD} (siehe Abbildung 11 C) ist

die Reihenfolge, wenngleich nicht so eindeutig, vergleichbar mit jener für $\delta^{13}\text{C}_{\text{OMD}}$. Mit Bezug zu TS3_{OMD} besitzen die Proben Rev0-3, Battir und AlKom-Hebron die niedrigsten Werte, jedoch unterscheiden sie sich zum Teil nicht signifikant von Wade Rahal, Deir Samit oder Abu AlKamra. Dennoch liegen alle Werte für TS3_{OMD} unter 500 mg/g. Das bedeutet, dass die OMW-verunreinigten Bodenproben, mit Ausnahme von Rev0-3 mehr labilen als stabilen organischen Kohlenstoff enthalten. Dennoch ist der Anteil an labilem Kohlenstoff verglichen mit beiden OMW-Proben geringer (TS3 Bait Reema und Revivim: 320 bzw. 250 mg/g). Unter den höchsten Werten für CV3_{OMD} finden sich erneut die Proben Rev0-3, Battir und AlKom-Hebron. Aufgrund der hohen Standardabweichung sind diese Werte zum Teil jedoch nicht signifikant von Wade Rahal, Deir Samit, Abu AlKamra oder Rev3-20 verschieden.

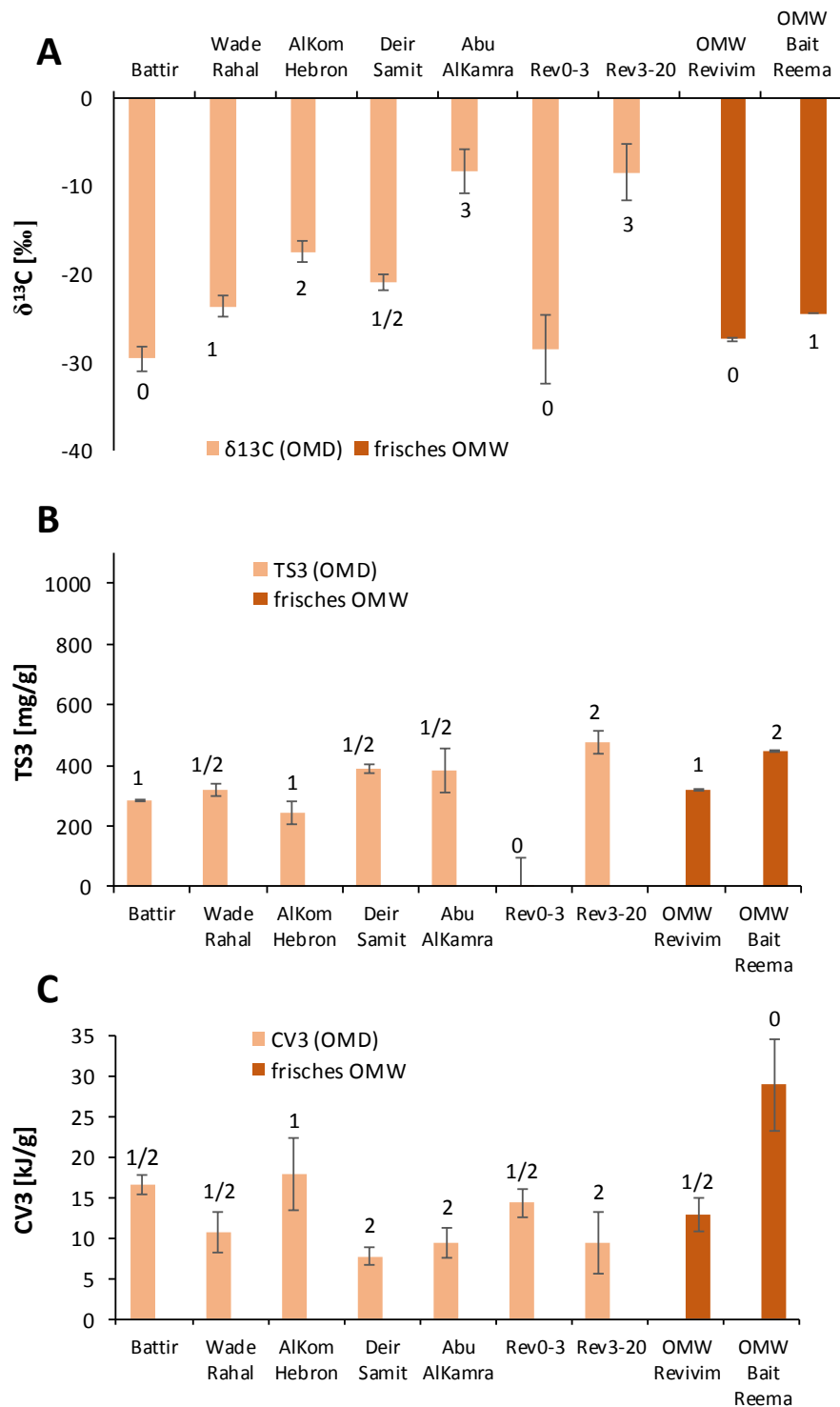


Abbildung 11 Berechnete Qualitätsparameter $\delta^{13}\text{C}_{\text{OMD}}$ (A), TS3_{OMD} (B) und CV3_{OMD} (C) \pm SD im Vergleich mit jenen des gefriergetrockneten OMW (aus Revivim). Die fortlaufende Nummerierung kennzeichnet eine zunehmende Abweichung beginnend mit 0 bei einer statistischen Signifikanz von $p < 0,05$.

Auf den ersten Blick wirken die Ergebnisse der drei Qualitätsparameter wenig vergleichbar. Während TS_{3OMD} und CV_{3OMD} auf den geringsten Abbau an organischer Substanz für Rev0-3, Battir und AlKom-Hebron schließen lassen, zeigt $\delta^{13}C_{OMD}$ für AlKom-Hebron ein gegenteiliges Ergebnis. Diese Diskrepanz ist vermutlich auf die bereits in Abschnitt 4.3.6 diskutierte Kalkdüngung zurückzuführen, da die Probe AlKom-Hebron den höchsten anorganischen Kohlenstoffgehalt besaß und gleichzeitig den größten Unterschied zur Kontrollprobe aufwies. Eine Zugabe von Kalk würde zu einem positiveren Isotopenverhältnis führen (Cerling and Quade 1993), was durch Formel 2 jedoch nicht berücksichtigt wird. Demzufolge wurde der ermittelte Wert für $\delta^{13}C_{OMD}$ vermutlich unterbewertet. Um solche Fehler zu minimieren, sollte zukünftig das Kohlenstoffisotopenverhältnis der organischen Substanz nach Entfernung der Carbonate bestimmt werden.

Insgesamt deuten alle drei Qualitätsparameter auf einen stärkeren Abbau der organischen Substanz des ausgebrachten OMW in Abu AlKamra, Wadi Rahal und Deir Samit hin als in Revivim, Battir und AlKom-Hebron. Weil die klimatischen Einflüsse an allen Probenahmeorten weitestgehend vergleichbar sind, kann man davon ausgehen, dass die Dauer des Abbaus der organischen Substanz der Einflussfaktor ist, welcher den Unterschied zwischen den Standorten wesentlich bedingt. Daraus lässt sich schließen, dass Revivim, Battir und AlKom-Hebron vermutlich die Orte mit der jüngsten OMW-Verunreinigung darstellen, wohingegen Abu AlKamra die älteste organische Substanz enthält, obwohl die Dauer der Verunreinigung kürzer ist im Vergleich mit Wadi Rahal und AlKom-Hebron. Wahrscheinlich beeinflussen weitere Effekte, wie z.B. Auswaschung und die Menge an OMW die Abbaurate.

Die OMW-verunreinigte Probe Rev3-20 unterschieden sich bezüglich $\delta^{13}C_{OMD}$ am stärksten von frischem OMW und waren gleichzeitig am vergleichbarsten mit der Kontrollprobe (siehe Abbildung 11 A). Obwohl sich die OMW-Verunreinigung auch auf tiefere Bodenschichten auswirkte, was durch die Zunahme des organischen Kohlenstoffgehaltes der Probe Rev3-20 belegt wurde (siehe Abbildung 7), veränderte sich das Kohlenstoffisotopenverhältnis der OMW-verunreinigten Probe kaum. Demzufolge gelangen vermutlich lediglich abgebaute Substanzen, die ein der ursprünglichen organischen Bodensubstanz ähnliches Isotopenverhältnis aufweisen, in tiefere Bodenschichten.

Die diskutierten Ergebnisse zeigen, dass thermische Analyse, Kohlenstoffisotopenverhältnis und die Berechnung der Qualitätsparameter für OMD hilfreiche Methoden darstellen, um den Abbaugrad der organischen Substanz des OMW abzuschätzen, auch wenn nur unzureichende Informationen über den Standort verfügbar sind. In wieweit andere Kontaminationsquellen, z.B. für Battir, diese Ergebnisse beeinflussen könnten, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht beurteilt werden. Aus diesem Grund wird abschließend vor einer Überinterpretation der Ergebnisse gewarnt bis weitere Verunreinigungen ausgeschlossen werden können.

Weiterhin korreliert der Kontaktwinkel mit den berechneten Qualitätsparametern (siehe Abbildung 12). Je ähnlicher die Qualitätsparameter $\delta^{13}\text{C}_{\text{OMD}}$, CV3_{OMD} bzw. TS3_{OMD} den Werten des frischen OMW waren, desto hydrophober waren die Bodenproben. Das bedeutet, dass sich die Benetzbarkeit mit zunehmendem Alter der zugesetzten organischen Substanz verbessert. Beispielsweise besitzen die Proben Battir und Rev0-3, welche wahrscheinlich die jüngste Verunreinigung aufweisen, die höchsten Kontaktwinkel. Vergleichbare Kontaktwinkel wurden bei den Proben AlKom-Hebron und Wade Rahal gemessen, wohingegen im Vergleich mit Battir und Rev0-3 niedrigere Wassereindringzeiten festgestellt wurden.

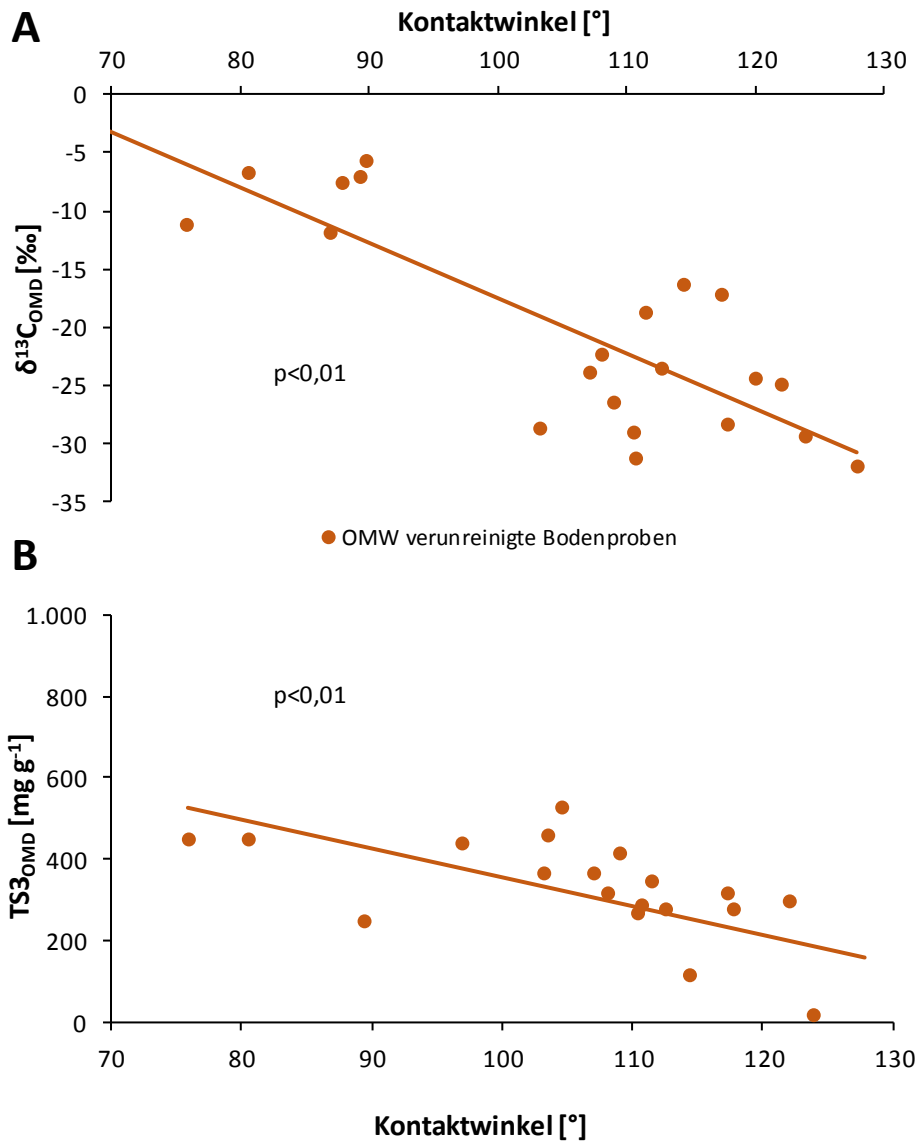


Abbildung 12 Lineare Regression von $\delta^{13}\text{C}_{\text{OMD}}$ (A) und TS3_{OMD} (B) mit dem Kontaktwinkel der OMW-verunreinigten Bodenproben (Korrelation nach Pearson, $p < 0,01$).

Die Korrelationen von einer Vielzahl an Parametern, die im Verlauf dieser Screening-Studie untersucht wurden, mit dem Kontaktwinkel und der Wassereindringzeit (siehe Tabelle 9), bekräftigt die Annahme, dass die Verunreinigung mit OMW für die Verringerung der Benetzbarkeit verantwortlich ist. Die Ergebnisse lassen weiterhin auf einen Abbau der daran beteiligten Substanzen schließen. Dennoch zeigten auch vergleichsweise ältere Pro-

ben eine verringerte Benetzbarkeit. Aus diesem Grund bleibt unklar, ob infolge des Abbaus der ursprüngliche Zustand des Bodens wieder hergestellt werden kann. Um die Mechanismen, die zu wasserabweisenden Böden führen, verstehen zu können, ist es notwendig weitere Studien über einen längeren Zeitraum durchzuführen.

Tabelle 9 Signifikanzniveaus ($p < 0,01$; $p < 0,05$) der Korrelation nach Pearson zwischen den Ergebnissen der Bodenuntersuchung und den berechneten Qualitätsparameter für den Abbau der organischen Substanz des OMW: thermische Stabilität ($TS3_{OMD}$), Brennwert ($CV3_{OMD}$) und Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}C_{OMD}$).

Korrelation nach Pearson	$\delta^{13}C_{OMD}$ [‰]	$CV3_{OMD}$ [kJ g ⁻¹]	$TS3_{OMD}$ [mg g ⁻¹]	Kontaktwinkel [°]	WDPT [s]
TS2 [mg/g]	$p < 0.01$	$p < 0.05$		$p < 0.01$	$p < 0.01$
TS3 [mg/g]	$p < 0.05$	$p < 0.05$		$p < 0.01$	$p < 0.01$
$TS3_{OMD}$ [mg/g]	$p < 0.01$			$p < 0.01$	$p < 0.01$
CV2 [kJ/g]	$p < 0.01$				
CV3 [kJ/g]	$p < 0.05$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
$CV3_{OMD}$ [kJ/g]			$p < 0.05$	$p < 0.05$	$p < 0.05$
Organischer Kohlenstoffgehalt [g/kg]				$p < 0.05$	$p < 0.01$
anorganischer Kohlenstoffgehalt [g/kg]		$p < 0.05$			
Wässrig extrahierbarer Kohlenstoff [g/kg]				$p < 0.01$	$p < 0.01$
$\delta^{13}C$ [‰]	$p < 0.01$			$p < 0.01$	$p < 0.01$
$\delta^{13}C_{OMD}$ [‰]			$p < 0.01$	$p < 0.01$	$p < 0.01$
Elektr. Leitfähigkeit [mS/cm]				$p < 0.01$	$p < 0.01$
pH	$p < 0.05$			$p < 0.01$	$p < 0.01$
SUVA [L mg C m ⁻¹]				$p < 0.01$	$p < 0.01$
WDPT [s]	$p < 0.01$	$p < 0.05$	$p < 0.01$	$p < 0.01$	
Kontaktwinkel [°]	$p < 0.01$	$p < 0.05$	$p < 0.01$		$p < 0.01$

4.4 Fazit

Die Ergebnisse dieser Screening-Studie zeigen, dass die derzeitige Praxis des unkontrollierten Ausbringens von OMW sowohl die Zusammensetzung des Bodens als auch die Qualität der organischen Bodensubstanz beeinflusst. Dabei wurden im Vergleich mit bisherigen Feldexperimenten, die sich mit der kontrollierten Ausbringung von OMW befassen, gravierendere Effekte beobachtet. Die Zunahme an organischem Kohlenstoff und elektrischer Leitfähigkeit deuten auf eine bessere Fertilität des Bodens hin, wohingegen die Versauerung und die verringerte Benetzbarkeit die Bodenqualität verschlechtern. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass mit der Zeit eine Akkumulation der Auswirkungen der OMW-Ausbringung stattfinden kann. Wenn es überhaupt möglich sein sollte, die ursprüngliche Bodenbeschaffenheit wieder herzustellen, dann wird sich die hierfür benötigte Zeit aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Dauer der OMW-Verunreinigung verlängern. Obwohl die OMW-verunreinigten Standorte zusätzlich gekalkt wurden, voraussichtlich um einer Versauerung entgegen zu wirken, kann die Mehrzahl der Effekte auf eine organische Verunreinigung zurückgeführt werden. Die verwendeten Qualitätsparameter und deren Zusammenhänge lassen auf eine gemeinsame, für die Auswirkungen verantwortliche Quelle schließen: OMW. Dies zeigt, dass die thermische Analyse, die Isotopenmassenspektrometrie sowie die Bestimmung des Kontaktwinkels und der Wassereindringzeit sehr gut für eine Charakterisierung der Qualität der organischen Substanz OMW-verunreinigter Böden geeignet sind. Mit Hilfe dieser Methoden können nützliche Qualitätsparameter, insbesondere der Anteil der labilen bzw. stabilen Kohlenstofffraktion und deren Brennwert sowie das Kohlenstoffverhältnis und die Verringerung der Benetzbarkeit ermittelt werden. Auf diese Weise können sowohl der Fortschritt des Abbaus der organischen Substanz des OMW abgeschätzt als auch unbekannte Verunreinigungen charakterisiert werden.

Die besorgniserregendste und langlebigste Auswirkung auf die Bodenqualität war die Ausbildung hydrophober Böden. Nach wie vor ist unklar, ob es sich um einen reversiblen Effekt handelt und jener aufgrund einer einmalig hohen Ausbringungsmenge oder regelmäßiger OMW-Verunreinigungen über einen längeren Zeitraum basiert oder beides.

Die Korrelation der bestimmten Qualitätsparameter der thermischen Analyse und des Kohlenstoffisotopenverhältnisses, weisen auf eine verbesserte Wasseraufnahme mit zunehmendem Abbau der zugesetzten organischen Substanz hin. Andererseits kann eine Persistenz der verringerten Benetzbarkeit nicht ausgeschlossen werden. Weitere Studien sind notwendig, um die Abhängigkeit der verwendeten Qualitätsparameter von einem Abbau der organischen Substanz des OMW besser verstehen zu können. Diese Untersuchungen sollten mit größere Mengen OMW als bisher durchgeführt werden, um eine realistische, größte anzunehmende Verunreinigung simulieren zu können.

5 Vergleich der Auswirkungen der Behandlung eines tonigen Lehmbodens mit OMW unter vier verschiedenen Inkubationsbedingungen

5.1 Einleitung

Zu den Hauptbestandteilen des OMW gehören phenolische Verbindungen, z.B. Phenolcarbonsäuren oder Hydroxybenzaldehyde (Knupp et al. 1996), welche während des Extraktionsprozesses in die wässrige Phase übergehen und für phytotoxische Effekte (DellaGreca 2001, Fiorentino et al. 2003, Magdich et al. 2012) und eine schlechte biologische Abbaubarkeit des OMW (Fiorentino et al. 2004, Sobhi 2008, Khatib and Basheer 2009) verantwortlich gemacht werden. Beispielsweise zeigte ein mit OMW behandelter Boden auch nach einer Inkubationszeit von 42 Tagen in einer Klimakammer bei 25 °C eine im Vergleich zur Kontrolle verminderte Keimungsrate von Kressesamen (Greco et al. 2006). Weiterhin kann es durch die Verunreinigung mit OMW zu einer Verringerung der Benetzbarkeit des Bodens kommen (Peikert et al. 2014). Dabei ist noch unklar, ob durch eine Behandlung mit OMW im Allgemeinen hydrophobe Böden entstehen können oder ob im Fall der von den Autoren durchgeführten Screening-Studie eine unüblich große, weil unkontrollierte Menge für die drastischen Effekte verantwortlich war (Peikert et al. 2014). Weiterhin führt die OMW-Ausbringung zu einer Veränderung der Zusammensetzung der mikrobiologischen Gemeinschaft (Di Serio et al. 2008). Karpouzas et al. (2010) bewässerten in einem Feldexperiment in wöchentlichen Abständen einen lehmigen Sandboden mit einer wässrigen Verdünnung von 4 % OMW. Aufgrund ihrer Untersuchungen der *Actinobacteria* und nitrifizierender Bakterien gehen die Autoren davon aus, dass die Änderung der mikrobiellen Gemeinschaft auf ungünstigere oxidative Bedingungen, die Limitierung von mineralischem Stickstoff und die Hemmung bestimmter Mikroorganismen durch phenolische Verbindungen zurückzuführen ist. Die Ergebnisse aus Feldexperimenten (Mekki et al. 2006, Laor et al. 2011) zeigen, dass die Gesamtkeimzahl (Bakterien und Schimmelpilze) infolge der Ausbringung von OMW zunimmt (Laor et al. 2011),

wobei vermehrt Pilze vorhanden sind. Mit Hilfe des Kohlenstoffisotopenverhältnisses, der Bodenatmung und des Phenolgehaltes zeigten Buchmann et al. (2014), dass sich der Abbau der organischen Substanz des OMW unter Frühlingsbedingungen in vier Phasen einteilen lässt: (i) der Abbau einfach abbaubarer Substanzen und die Umwandlung phenolischer Verbindungen, (ii) dazwischenliegende Verringerung der Phytotoxizität, (iii) Abbau phytotoxischer phenolischer Substanzen, (iv) Immobilisierung phytotoxischer Substanzen. Als eine Schlussfolgerung leiteten die Autoren die Notwendigkeit optimaler klimatischer Bedingungen für die Ausbringung von OMW ab, um einen raschen Abbau der organischen Substanz des OMW zu gewährleisten und die physikalische Immobilisierung sowie phytotoxische Effekte zu minimieren (Buchmann et al. 2014). Die Auswirkungen einer OMW-Ausbringung in Abhängigkeit von Temperatur und Bodenfeuchte wurde jedoch bisher kaum untersucht. Lediglich Chiesura et al. (2005) zeigten, dass sich die Porosität von OMW-behandelten Parzellen der Winterausbringung nicht signifikant veränderte, während sie im Frühling zunahm. Verantwortlich hierfür war eine Zunahme der biologischen Aktivität infolge der Veränderung von Bodenfeuchte und -temperatur (Barbera et al. 2013).

Um verstehen zu können, wie Temperatur und Bodenfeuchte Bodenatmung, Hydrophobizität, Phytotoxizität und die Qualität der organischen Bodensubstanz durch die Ausbringung von OMW beeinflusst werden, ist es wichtig, die Auswirkungen unter definierten Bedingungen zu untersuchen. Hierfür eignen sich insbesondere Inkubationsexperimente, um die Anzahl möglicher Einflussfaktoren zu kontrollieren und so Rückschlüsse auf eine Ausbringung im Feld ziehen zu können. Auch wenn biologische Aktivität sowie die abiotische CO₂-Freisetzung nicht vollständig vernachlässigbar sind, wird in der Regel die Bodenatmung verwendet, um Rückschlüsse auf die mikrobielle Aktivität zu gewinnen (Sparling et al. 1997). Neben einer Vielzahl von Bodenparametern, z.B. pH, Leitfähigkeit, Kationen, Anionen, gelöster organischer Kohlenstoff, spezifische UV-Absorption (SUVA), ist insbesondere die simultane thermische Analyse (STA) geeignet, um eine Bodenprobe als Ganzes zu untersuchen. Mit Hilfe dieser Methode kann zwischen

biogeochemischer labiler und stabiler organischer Kohlenstofffraktion unterschieden (Lopez-Capel et al., 2005, Plante, 2011) und ihr Brennwert bzw. Energiegehalt ermittelt werden. Insbesondere der Brennwert der labilen und stabilen Kohlenstofffraktion, die beide bisher kaum untersucht wurden, können wichtige Erkenntnisse bei der Charakterisierung der Qualität der organischen Bodensubstanz liefern (Peikert et al. 2014). Eine weitere vielversprechende Methode ist die Isotopenmassenspektrometrie, welche es aufgrund des natürlicherweise stark negativen $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes des OMW ermöglicht das Alter einer OMW-Verunreinigung abzuschätzen (Peikert et al. 2014). In Verbindung mit der Bestimmung der Hydrophobizität und der Phytotoxizität des Bodens sowie allgemeiner Bodenparameter bieten STA und Isotopenmassenspektrometrie die Möglichkeit, Veränderungen der Qualität der organischen Bodensubstanz zu ermitteln und damit Informationen über die Ursachen der negativen Auswirkungen infolge der Behandlung mit OMW zu erhalten. Diese Laborinkubation ist die erste, die einen direkten Vergleich OMW-behandelter Bodenproben, die unter verschiedenen klimatischen Bedingungen inkubiert wurden, ermöglicht.

Ziel dieser Untersuchungen war es, die negativen Auswirkungen der OMW-Behandlung, z.B. Hydrophobizität und Phytotoxizität, in Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wurde die Hypothese aufgestellt, dass unter nass-heißen Bedingungen die intensivste mikrobiologische Aktivität feststellbar ist und durch den raschen Abbau der zugefügten organischen Substanz des OMW minimale negative Effekte auftreten. Um diese Hypothese zu untersuchen wurde Boden mit OMW versetzt und unter definierten Temperatur- und Bodenfeuchtebedingungen, welche den palästinensischen Winter- (nasskalt), Frühlings- (feuchtwarm) und Sommerbedingungen (trocken-heiß) entsprachen, inkubiert. Zusätzlich wurde eine Sommervariante mit Bewässerung (nass-heiß) simuliert, um die gleiche Temperatur, aber verschiedene Bodenfeuchten (trocken-heiß, nass-heiß) und die gleiche Bodenfeuchte aber verschiedene Temperaturen (nass-heiß, nasskalt) zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Inkubationsexperimente werden dazu beitragen, die Veränderung der organischen Bodensubstanz durch die Behandlung mit OMW und die daraus resultierenden

Effekte besser zu verstehen. Gleichzeitig wird es möglich sein, Empfehlungen für einen optimalen Ausbringungszeitraum abzuleiten.

5.2 Material und Methoden

5.2.1 Boden und OMW

Im Probenahmegebiet in Bait Reema, palästinensische Gebiete, dominiert der Bodentyp Rendzina, dessen Ausgangsgestein carbonathaltig ist (Singer 2007). Hier wurden in einer Tiefe von 0-15 cm insgesamt neun Bodenproben genommen. Aus dem luftgetrockneten Boden mit einer Korngröße <2 mm wurde eine Mischprobe von ca. 5 kg Gewicht gebildet, bei der es sich um einen mittel tonigen Lehmboden mit einem Ton- und Schluffanteil von $38 \pm 0,6 \%$ bzw. $39 \pm 0,3 \%$ handelte. Vor Beginn der Inkubationsexperimente wurden von der Mischprobe pH, Leitfähigkeit, Kationen, Anionen, gelöster organischer Kohlenstoff, spezifische UV-Absorption, lösliche phenolische Substanzen, das Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}$), die Wassereindringzeit, der Kontaktwinkel sowie die Korngrößenverteilung und die Wasserspannungskurve bestimmt.

Um den Zusammenhang zwischen Saugspannung und Wassergehalt des untersuchten Bodens zu kennen, wurden vor Inkubationsbeginn die pF-Werte mit Hilfe der Zentrifugenmethode nach Wedler and Boguslawski (1965) berechnet. Hierfür wurden acht Replikate des Bodens in Zentrifugenröhrchen mit Filtereinsätzen (Maxi-spin filter tubes, PVDF, 0,45 μm , Chrom Tech, USA) eingewogen und mit Wasser gesättigt. Durch Zentrifugieren bei sieben verschiedenen relativen Zentrifugalbeschleunigungen (0,4, 36, 56, 211, 476, 1153, 2858, 3690 m/s^2) entsprechend den pF-Werten 0, 1,9, 2,0, 2,6, 3,0, 3,3, 3,7 und 3,8 wurde das Wasser für je 45 min aus dem Boden getrieben. Über die Gewichts Differenz vor und nach dem Zentrifugieren wurde der Wassergehalt der Probe ermittelt und daraus der pF-Wert berechnet.

Für die Inkubationsexperimente wurde eine Probe von 12 L OMW in einer Olivenmühle in Bait Reema, palästinensische Gebiete, genommen. Entsprechend Abschnitt 4.2.3 wurden die Parameter pH, elektrische Leitfähigkeit, Wassergehalt,

gelöster organischer Kohlenstoff, lösliche Phenole, spezifische UV Absorption, Gesamtkohlenstoff-, Gesamtwasserstoff- und Gesamtstickstoffgehalt bestimmt. Zudem wurden ca. 500 mL der Probe gefriergetrocknet und zur Analyse mittels Thermogravimetrie und der Isotopenmassenspektrometrie eingesetzt.

5.2.2 Laborinkubation

Auf Basis meteorologischer Daten (PCBS 2014) wurden die in Tabelle 10 aufgeführten Temperaturen (8 °C, 15 °C und 35 °C) und Bodenfeuchten (13-27 vol%) gewählt, um die klimatischen Bedingungen nasskalt, feuchtwarm, trocken-heiß und nass-trocken zu simulieren. Dabei entsprach die Bodenfeuchte unter nasskalten und feuchtwarmen Bedingungen der Feldkapazität bzw. 60 % der nutzbaren Feldkapazität.

Tabelle 10 **Bedingungen der Laborinkubation: Temperatur, Bodenfeuchte, Dauer, zugegebene OMW Menge und Anzahl der Replikate**

	Nasskalt	Feuchtwarm	Nassheiß	Trockenheiß
Temperatur	8°C	15°C	35°C	35°C
pF-Wert	1,8	2,8	1,8	3,8
Wassergehalt)	(27 gew%)	(19 gew%)	(27 gew%)	(13 gew%)
Vorinkubation	16 Tage (ohne Abwasser)			
OMW-Menge	0,31 mL/g			
Hauptinkubation	60 Tage (12 Probenahmen)			
Belüftung	alle 3 Tage			

Die Inkubation wurde in mit Schraubdeckeln verschlossenen Gläsern durchgeführt. Alle Proben wurden zwei Wochen unter den jeweils gewählten Bedingungen vorinkubiert. Die OMW-Menge von 0,31 mL/g entsprach unter Annahme einer Eindringtiefe und Porosität von 3 cm bzw. 50 % einer Ausbringungsmenge im Feld von 14 L/m². Insgesamt wurden im Anschluss an die Vorinkubation pro Probe 6,2 mL OMW bzw. zu den Kontrollproben 6,2 mL deionisiertes Wasser zugegeben. Um den Zielwassergehalt einzustellen, wurden die Proben nach Zugabe des OMW

in einem Exsikkator abhängig von Ihrem Wassergehalt 0-5 Tage unter Vakuum (75 mbar) über Phosphorpentoxid getrocknet. Hierbei ist es möglich, dass leichtflüchtige Bestandteile des OMW verdampften. Dies wurde jedoch bewusst in Kauf genommen, um eine möglichst geringe Zeitverzögerung des Inkubationsbeginns zu erzielen. Nach der Zugabe von OMW begann die Hauptinkubation unter regelmäßiger gravimetrischer Überprüfung des Wassergehaltes und einer alle drei Tage stattfindenden Belüftung. Weiterhin wurde die Temperatur alle 300 s mit Hilfe eines Datenloggers (Dostmann LOG 111) überwacht. Die Probenahme erfolgte, zu definierten Zeitpunkten nach Erreichen des Zielwassergehaltes (0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 9, 12, 15, 21, 39 und 60 Tage). Die Inkubation wurde für die OMW-behandelten Proben pro Probenahmezeitpunkt mit je drei Replikaten durchgeführt, während für die Kontrollen je ein Replikat angesetzt wurde, um die Gesamtprobenzahl auf 185 Proben zu reduzieren. Zu jedem Probenahmezeitpunkt wurde die jeweilige Probe luftgetrocknet und pH, Leitfähigkeit, Anionen, Kationen, DOC, SUVA, Kontaktwinkel, Wassereindringzeit (WDPT), $\delta^{13}\text{C}$ und thermisches Verhalten untersucht.

Die Bodenatmung wurde nach DIN ISO 16072 (2005) bestimmt. Das freigesetzte CO_2 wurde durch 20 mL 0,25 M Natronlauge adsorbiert. Spätestens nach 72 h wurde die Natronlauge erneuert und mit 2 mL einer 0,5 M BaCl_2 ausgefällt und die überstehende Lösung nach Zugabe von 2-3 Tropfen Phenolphthalein mit 0,5 M Salzsäure titriert und eine Blindwertkorrektur (20 mL Natronlauge in einem Inkubationsgefäß ohne Boden) durchgeführt.

5.2.3 Methoden zur Bodencharakterisierung

Allgemeine Bodenparameter

Die Bestimmung von elektrischer Leitfähigkeit, pH-Wert, Gesamtkohlenstoffgehalt gelöstem organischen Kohlenstoff und spezifischer UV Absorption wurde bis auf die nachfolgend beschriebenen Abweichungen entsprechend der Analyse der Proben der Screening-Studie durchgeführt (siehe 4.2.4.1). Um vergleichbare Ergebnisse mit den palästinensischen und israelischen Kooperationspartnern zu erhalten, wurde das Boden-Wasser-Verhältnis für die Analyse der Bodenproben der

Inkubationsexperimente und des Feldexperiments auf 1:5 geändert und entsprach somit nicht mehr dem der Screening-Studie. Weiterhin wurden die Bestimmungen folgender Parameter im Vergleich mit der Screening-Studie modifiziert:

Für die pH und Leitfähigkeitsbestimmung, sowie für die Herstellung der wässrigen Extrakte wurden 5 g Boden und 25 mL Reinstwasser verwendet. Außerdem wurden die wässrigen Extrakte nach Zentrifugation Membran filtriert (PTFE, 0.45 µm, Whatman), um daraus den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) und die spezifische UV Absorption zu bestimmen. Aufgrund des zeitlichen Aufwandes wurde der Gesamtkohlenstoffgehalt anstelle des organischen Kohlenstoffgehaltes bestimmt. Hierfür wurden die Proben mit Hilfe eines Löffels homogenisiert, auf 1 mm gesiebt und anschließend mit Hilfe eines Elementaranalysators (Vario micro cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Germany) gemessen.

Zusätzlich wurden die Kationen Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} und Na^+ sowie die Anionen F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} und SO_4^{2-} und die löslichen phenolischen Verbindungen (SPC) ermittelt. Die Analyse der Kationen erfolgte mittels ICP-MS (Agilent 7500 a), nachdem die wässrigen Bodenextrakte 1:10 verdünnt und Y, Rh und Ho als interne Standards zugegeben worden waren. Für die Bestimmung der Anionen wurden die Extrakte 1:6 verdünnt und anschließend mit Hilfe eines Ionenchromatographs (881 Compact IC pro, Metrohm, Schweiz) analysiert.

Simultane thermische Analyse und Isotopenmassenspektrometrie

Die Charakterisierung der organischen Bodensubstanz wurden analog zur Screening-Studie mittels Isotopenmassenspektrometrie und Thermogravimetrie durchgeführt (siehe Abschnitt 4.2.4.2 und 4.2.4.3). Aufgrund vorheriger Untersuchungen war zu erwarten, dass bei einmaliger OMW-Behandlung die Empfindlichkeit der thermischen Analyse lediglich zur Unterscheidung von Proben zu Inkubationsbeginn und –ende ausreichend sein würde. Aus diesem Grund wurde ausschließlich von den Proben von Tag 5 und Tag 60 der Masseverlust der labilen und stabilen Kohlenstofffraktion sowie der Brennwert der jeweiligen Fraktion bestimmt. Im Gegensatz zur thermischen Analyse der Screening-Studie wurde bei den Proben der Laborinkubation auf eine Evakuierung verzichtet, da das Vakuum zu einer

geringfügigen Veränderung des Wassergehaltes führte. Die Unterschiede der Messungen mit und ohne Evakuierung waren marginal. Letztere wiesen jedoch eine geringere Streuung auf. Die Ergebnisse der Thermogravimetrie zeigten, dass sich der Carbonatgehalt des Bodens durch die Behandlung mit OMW nicht signifikant verringerte. Demnach war nicht von einer signifikanten Beeinflussung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte durch eine mögliche Zersetzung von Carbonat auszugehen. Aus diesem Grund wurde die Entfernung von Carbonat vor der Messung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses verzichtet. Die Prozessanalyse dieser Laborinkubation blieb dadurch unbeeinflusst, jedoch gestaltet sich ein direkter Vergleich mit Literaturwerten schwierig.

Phytotoxizität und Phenolgehalt

Die durchgeführte Laborinkubation (siehe 5.2.2) wurde unter gleichen Bedingungen in zeitlich verkürzter Form für die Bestimmung der Phytotoxizität in Abhängigkeit des Phenolgehaltes wiederholt. Da das OMW überwiegend im Winter und Frühling anfällt und um den experimentellen Aufwand zu reduzieren wurden lediglich diese beiden klimatischen Bedingungen simuliert. In diesem Zusammenhang sollte zudem die Bestimmung der Bodenatmungsrate wiederholt werden. Jedoch war eine Auswertung aufgrund fehlerhafter Dokumentation der Messwerte durch die beteiligten Studenten nicht möglich. Entsprechend der vorherigen Inkubation wurde der Boden aufgrund der gestiegenen Bodenfeuchte nach der Behandlung mit OMW 5 Tage im Exsikkator getrocknet. Aufgrund der erhöhten Bodenatmung bis Tag 30 wurden in diesem Zeitraum folgende sieben Probenahmepunkte gewählt: Tag 5, 7, 9, 15, 20, 26, 35.

Nach Abschluss der Inkubationsdauer wurde der Boden in eine Petrischale überführt und die Phytotoxizität mit Hilfe eines Keimungstestes der Kressepflanze *Lepidium sarivum* bestimmt (Komilis et al. 2005, Buchmann et al. 2014). Je Probe bzw. Kontrolle wurden 10 Kressesamen äquidistant in den Boden eingesetzt. Nach einer Keimungszeit von 96 h bei 15 C unter täglicher Belüftung wurde aus der Wurzellänge der OMW-behandelten (RL_x) und der Kontrollprobe (RL_c) die relative

Wurzellänge (RRG) nach Hoekstra et al. (2002) ermittelt :

$$\text{RRG [\%]} = \text{RL}_x / \text{RL}_c \times 100 \quad \text{Formel 3}$$

RL_x = Wurzellänge der OMW-behandelten Variante

RL_c = Wurzellänge der Kontrollprobe

Zusätzlich wurden wie bereits beschrieben Bodenextrakte hergestellt, aus denen der Gehalt löslicher Phenole entsprechend Abschnitt 4.2.3 ermittelt wurde.

Benetzbarkeit

Gemäß den Untersuchungen der Screening-Studie 4.2.4.5 wurde die Bestimmung der Wassereindringzeit und des Kontaktwinkels durchgeführt und die Böden nach Bisdorn et al. (1993) klassifiziert.

Statistische Methoden

Alle Ergebnisse sind als Mittelwerte einschließlich Standardabweichung dargestellt. Zur Auswertung der Daten wurde Excel 2007 (MS Office) und zur Analyse signifikanter Unterschiede wurde SPSS Statistics 21 (IBM) verwendet. Der Kruskal-Wallis-Test wurde zur Bestimmung signifikanter ($p < 0,05$) bzw. hochsignifikanter ($p < 0,01$) Unterschiede und die Korrelation nach Pearson für die Ermittlung von Abhängigkeiten verwendet.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Kenndaten von Boden und OMW vor der Inkubation

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Boden und OMW sind in Tabelle 11 dargestellt. Es wurde eine elektrische Leitfähigkeit von $299 \pm 12 \mu\text{S}/\text{cm}$ und ein aufgrund der Pufferung durch Carbonate alkalischer pH-Wert von $8,3 \pm 0,1$ ermittelt. Der gemessene Kontaktwinkel und die Wassereindringzeit betragen 90° bzw. 1 s und die Bodenprobe als Ganzes war weiterhin durch ein Kohlenstoffisotopenverhältnis von $-9,2 \pm 0,4 \text{ ‰}$ charakterisiert.

Tabelle 11 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, löslicher organischer Kohlenstoff (DOC), gesamter organischer Kohlenstoff (OC), wasserlösliche phenolische Substanzen (SPC), spezifische UV-Absorption (SUVA), Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$, thermische Stabilität der labilen (TS2) und der stabilen (TS3) Kohlenstofffraktion, Brennwert der labilen (CV2) bzw. stabilen (CV3) Kohlenstofffraktion sowie Wassereindringzeit (WDPT) und Kontaktwinkel des verwendeten Bodens und OMW.

	Boden	Bodenextrakt	OMW
pH		$8,3 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,01$
Elektr. Leitfähigkeit [mS/cm]		299 ± 12	$10,1 \pm 0,1$
DOC [g/L]		0,008	$20,7 \pm 0,1$
SPC [g GAE/L]		$0,3 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$
SUVA [L/mg C/m]		$1,65 \pm 0,1$	$0,129 \pm 0,002$
Trockenmasse [mg/g]	936 ± 1		$82,2 \pm 0,3$
OC [mg/g]	31 ± 1		-
$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$-9,2 \pm 0,4$		$-25,6 \pm 0,1$
TS2 [mg/g Glühverlust]	473 ± 26		539 ± 4
TS3 [mg/g Glühverlust]	526 ± 26		461 ± 4
CV2 [kJ/g Trockenmasse]	$10,4 \pm 0,5$		$2,9 \pm 0,5$
CV3 [kJ/g Trockenmasse]	$4,5 \pm 0,8$		26 ± 4
WDPT [s]	1 ± 1		-
Kontaktwinkel [°]	92 ± 6		-

Das verwendete OMW besaß einen sauren pH-Wert (4,7), eine hohe Leitfähigkeit ($10,1 \text{ mS}/\text{cm}$) sowie eine hohe Konzentration phenolischer Verbindungen ($3,5 \text{ g}/\text{L}$). Weiterhin betrug die Konzentration von gelöstem organischem Kohlenstoff $20,7 \text{ g}/\text{L}$. Bezogen auf den gesamten organischen Kohlenstoff von $31 \text{ mg}/\text{g}$

setzte sich die organische Substanz zu fast gleichen Teilen aus Verbindungen der labilen (539 mg/g) und stabilen (461 mg/g) Kohlenstofffraktion zusammen. Dabei besaß die labile im Vergleich zur stabilen Kohlenstofffraktion einen niedrigeren Brennwert (2,9 kJ/g bzw. 26 kJ/g). Das Kohlenstoffisotopenverhältnis war mit -25,6 ‰ negativer als das des Bodens (-9,2 ‰). Insgesamt zeigten fast alle Ergebnisse für Boden und OMW eine gute Vergleichbarkeit mit vorherigen Untersuchungen (Peikert et al. 2014). Lediglich der organische Kohlenstoffgehalt des Bodens war vergleichsweise hoch.

5.3.2 Physikalisch-chemische Bodeneigenschaften des inkubierten Bodens

Die pH-Werte aller Kontrollproben lagen über die gesamte Inkubationsdauer unabhängig von den klimatischen Bedingungen zwischen 8,2 und 8,6. Durch die Behandlung mit OMW, welches einen pH-Wert von 4,7 besaß, sollte rein rechnerisch die Zunahme an H^+ zu einem pH-Wert von 6,9 führen. Jedoch betrug der niedrigste gemessene pH-Wert direkt nach der OMW-Behandlung aufgrund des Pufferungsvermögens des Bodens lediglich 7,4 (nasskalte Variante). Weiterhin erhöhte sich die elektrische Leitfähigkeit aller Proben durch die OMW-Behandlung um das Vier- bis Achtfache mit der stärksten Zunahme für die nasskalte Variante (bis zu 1707 $\mu S/cm$). Auch die Gehalte an wasserlöslichem Calcium und Magnesium nahmen infolge der Behandlung mit OMW stark zu (siehe Tabelle A 2). Die warm-feuchte Variante zeigte gefolgt von der trocken-heißen Inkubation die höchsten Gehalte an Ca^{2+} und Mg^{2+} , die für alle Inkubationsbedingungen über die Zeit abnahmen. Im Verlauf der Inkubation sank die elektrische Leitfähigkeit unter geringfügigen Schwankungen für alle Varianten auf unter 800 $\mu S/cm$, was jedoch weiterhin dem Doppelt- bis Vierfachen der Kontrollproben entsprach, während der pH-Wert zunahm. Abgesehen von der nasskalten Inkubation erreichten alle Inkubationsvarianten den pH-Wert der jeweiligen Kontrollprobe, wobei dies unter nass-heißen Bedingungen am schnellsten erfolgte. Zudem war hier der Abfall des pH-Wertes zu Beginn nicht so dramatisch wie bei den übrigen Inkubationsvarianten und bereits ab Tag 15 unterschieden sich die nass-heiße Inkubation nicht

mehr signifikant von der Kontrolle. Während der Gehalt an K^+ im Verlauf der feuchtwarmen und nasskalten Inkubation unter geringfügigen Schwankungen weitestgehend konstant blieb, nahm K^+ unter beiden heißen Bedingungen, welche die höchsten Gehalte an K^+ aufwiesen, ab. Die ermittelte Zunahme wasserlöslicher Kationen lag zu Beginn der Inkubation deutlich über der infolge der OMW-Behandlung erwarteten Erhöhung. Am Ende der Inkubation traf dies lediglich für die Konzentration an Ca^{2+} zu. Mit Blick auf die Konzentration an Anionen wurde lediglich eine Zunahme an Cl^- durch die OMW-Behandlung beobachtet. Während beide heißen Inkubationsvarianten über die gesamte Inkubationsdauer Chloridgehalte zwischen 396 ± 26 mg/kg aufwiesen, kam es unter nasskalten und feuchtwarmen Bedingungen zu einer markanten Verringerung zwischen Tag 17 und Tag 32. Dabei fiel das Minimum der nasskalten Variante extremer als das der warm-feuchten aus und es dauerte länger bis wieder das Ausgangsniveau von ca. 350 mg/kg erreicht wird. Im Gegensatz zu Cl^- lagen die Gehalte an F^- und PO_4^{3-} unterhalb der Bestimmungsgrenze (siehe Tabelle A 2).

Die Untersuchung wasserlöslicher Ionen zeigt, dass direkt nach der Behandlung mit OMW die Mobilität bodenbürtiger Kationen zunahm. Dabei korreliert die Abnahme des pH-Wertes hochsignifikant mit der Konzentration aller Kationen, mit Ausnahme von K^+ unter feuchtwarmen und nasskalten Bedingungen. Auch andere Untersuchungen (Buchmann et al. 2014) beobachteten eine kurzzeitige Verringerung des pH-Wertes und eine Zunahme der Leitfähigkeit infolge des sauren pH-Wertes und der Vielzahl an Ionen im OMW. Weiterhin sind die Gehalte der wasserlöslichen Kationen gut mit den Ergebnissen von Piotrowska et al. (2006) vergleichbar, die nach einer anfänglichen Zunahme durch die Behandlung mit OMW eine Abnahme feststellten. Nach Beendigung der Inkubation war der wasserlösliche Anteil an Ca^{2+} und Mg^{2+} für beide heißen Inkubationsvarianten geringer im Vergleich mit den nasskalten und feuchtwarmen Bedingungen, obwohl sich die pH-Werte kaum voneinander unterschieden. Daraus kann geschlossen werden, dass unter günstigen klimatischen Bedingungen ein wesentlicher Anteil dieser Kationen stärker an die organische Bodensubstanz gebunden war. Dennoch bleibt festzuhalten, dass auch nach Abschluss der Inkubation im Vergleich zur Kontrollprobe

mehr Ca^{2+} wasserlöslich war als durch die OMW-Behandlung zugesetzt wurde. Demnach wird Ca^{2+} durch Bestandteile des OMW aus seinen Komplexen verdrängt oder ursprünglich komplexierende organische Bestandteile im Verlauf der Inkubation abgebaut. Im Gegensatz zu Ca^{2+} entsprach die Zunahme an Cl^- den Erwartungen, da aufgrund der zugesetzten OMW-Menge und üblichen Gehalten an Cl^- in OMW von bis zu 1150 mg/L (Buldini et al. 2000) von einer Chloridkonzentration im Boden von ca. 360 mg/kg auszugehen war. Die Konzentrationen der zusätzlich untersuchten Anionen Nitrat- und Nitrit wird im nachfolgenden Abschnitt diskutiert, weil jene Hinweise auf am Abbau der organischen Substanz des OMW beteiligte Bakterien liefern.

5.3.3 Abbau und qualitative Veränderungen der zugesetzten organischen Substanz des OMW

Die Kontrollproben besaßen im Mittel über die gesamte Inkubationszeit $73 \pm 74 \mu\text{g/kg}$ wasserlösliches Mn^{2+} , ein Kohlenstoffisotopenverhältnis von $-8,7 \pm 0,6 \text{ ‰}$, einen Glühverlust von $65 \pm 2 \text{ mg/g}$ und eine Bodenatmungsrate von $4,5 \pm 4,1 \mu\text{g CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Weiterhin nahm der Gehalt an wasserlöslichem Nitrat und Nitrit der Kontrollproben unter nass-heißen und nasskalten Bedingungen zu bzw. ab, während sich unter feuchtwarmen und trocken-heißen Bedingungen kaum Veränderungen zeigten. Die Zugabe von OMW zu der jeweiligen Bodenprobe hatte eine Intensivierung der zuvor bereits vorhandenen Braunfärbung zur Folge, die auch nach 60 Tagen Inkubation noch sichtbar war. Außerdem trat unabhängig von der Inkubationsvariante ein Schimmelpilzbewuchs auf, der bereits nach ca. 10-12 Tagen beobachtet wurde und sich bis zum Ende der Inkubation nicht merklich veränderte. Infolge der OMW-Behandlung nahm die Bodenatmung in Verbindung mit dem Gehalt an löslichem Mn^{2+} zu, wohingegen die Konzentration von Nitrat und Nitrit unterhalb der Bestimmungsgrenze ($<15 \text{ mg/kg}$) lag und das Kohlenstoffisotopenverhältnis abnahm (siehe Abbildung 13 A-D). Über den gesamten Inkubationszeitraum wurden unter heißen Bedingungen 27 ± 5 und $35 \pm 6 \text{ mg CO}_2 \text{ g}^{-1}$ gemessen, während die OMW-behandelten Proben der nasskalten und feuchtwarmen Inkubation insgesamt 13 ± 4 bzw. $15 \pm 2 \text{ mg CO}_2/\text{g}$ frei-

setzten. Mit Blick auf den gesamten Inkubationsverlauf waren die höchsten Bodenatmungsraten in der Reihenfolge feuchtwarm, nasskalt, trocken-heiß und nass-heiß zu verzeichnen (siehe Abbildung 13A), wobei lediglich für die Bodenatmungsrate der heiß-nassen Variante ein Maximum (Tag 4: $122 \mu\text{g CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) beobachtet wurde. Im Gegensatz zur Bodenatmungsrate zeigte der Verlauf der Mn^{2+} -Konzentration eine nahezu gegensätzliche Rangfolge (siehe Abbildung 13B). Nach einem anfänglich starken Anstieg kam es mit zunehmender Inkubationsdauer unter großen Schwankungen zu einer Abnahme der Bodenatmungsraten sowie wasserlöslichem Mn^{2+} , wohingegen das Kohlenstoffisotopenverhältnis positiver wurde. Außerdem nahm zum Ende der Inkubation die Konzentration von wasserlöslichem Nitrat und Nitrit unter beiden heißen Bedingungen geringfügig zu. Am letzten Inkubationstag war das Kohlenstoffisotopenverhältnis der nass-heißen ($-9,0 \pm 0,8 \text{ ‰}$) gefolgt von der trocken-heißen Variante ($-9,9 \pm 0,4 \text{ ‰}$) am wenigsten negativ und unterschied sich signifikant von der feuchtwarmen Variante ($-11,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$). Gleichzeitig besaßen die Proben zum Ende der Inkubation unter heißen Bedingungen den niedrigsten Glühverlust (nass-heiß: $71,2 \pm 2,3 \text{ mg/g}$; trocken-heiß: $65,8 \pm 5,8 \text{ mg/g}$). Im Gegensatz dazu betrug der Glühverlust der feuchtwarmen und nasskalten Variante $80,7 \pm 3,7 \text{ mg/g}$ bzw. $76,9 \pm 2,9 \text{ mg/g}$. Bezogen auf den Glühverlust der jeweiligen Kontrollproben verblieben nach dem Ende der Inkubation unter nass-heißen und trocken-heißen Bedingungen 6 % bzw. 9 % der organischen Substanz des OMW im Boden, während der Anteil unter nasskalten und feuchtwarmen Bedingungen 18 % bzw. 20 % betrug. Das Kohlenstoffisotopenverhältnis sowie die kumulierte Bodenatmung lieferten vergleichbare Ergebnisse.

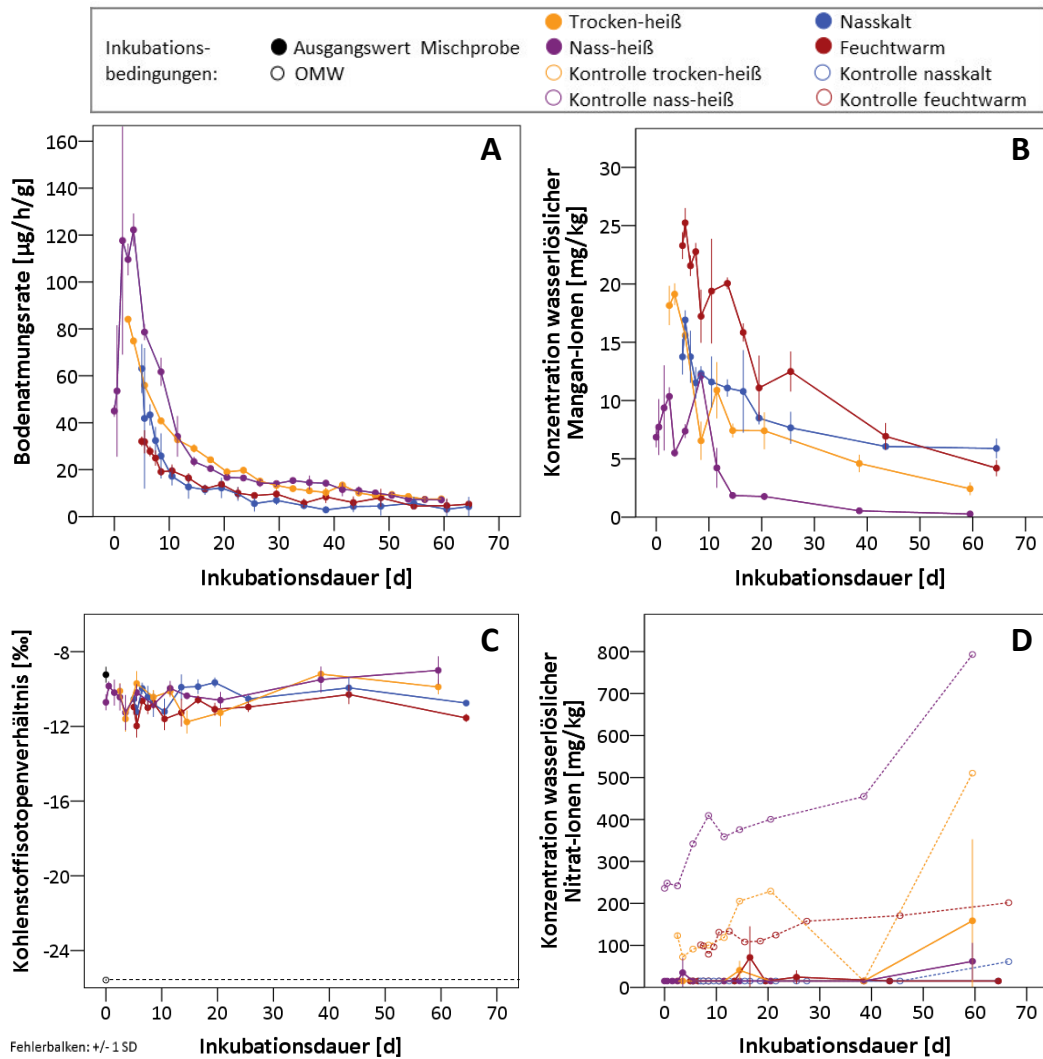


Abbildung 13 Bodenatmungsrate (A), Konzentration an Mangan-Ionen (B), Kohlenstoffisotopenverhältnis (C) und Konzentration an Nitrat-Ionen (D) $\pm \text{SD}$ über die gesamte Inkubationsdauer der nasskalten (blau), feuchtwarmen (braun), trocken-heißen (orange) und nass-heißen Variante (violett). Die jeweiligen Kontrollproben sind gestrichelt dargestellt.

Der Glühverlust setzte sich zusammen aus der Summe des in Abbildung 14 A-B dargestellten Massenverlustes aus labiler und stabiler Kohlenstofffraktion. Der Masseverlust der labilen Kohlenstofffraktion der Kontrollproben unterschied sich zu Inkubationsbeginn kaum von den Proben nach 60 Tagen Inkubation und betrug im Mittel $30,5 \pm 0,9 \text{ mg}/\text{g}$ Boden. Demgegenüber wurde unter nass-heißen Bedingungen eine geringfügige Zunahme der stabilen Kohlenstofffraktion beobachtet.

Zudem wurde verglichen mit dem Inkubationsbeginn nach Abschluss der Inkubation ein verringerter Brennwert der labilen (CV2) und stabilen Kohlenstofffraktion (CV3) der Kontrollproben der nasskalten Variante festgestellt, während sich die übrigen Brennwerte kaum voneinander unterschieden (siehe Abbildung 14 C-D). Durch die OMW-Behandlung wurde der Anteil beider Kohlenstofffraktionen erhöht, wobei die Unterschiede zwischen Kontrolle und OMW-behandelter Probe bezüglich des labilen Kohlenstoffs größer ausfielen. Zum Ende der Inkubation nahm der Anteil an labilem Kohlenstoff pro Gramm Boden in der folgenden Reihenfolge zu: nass-heiß<trocken-heiß<nasskalt<feuchtwarm. Die Unterschiede innerhalb der Inkubationsvarianten waren jedoch nicht signifikant. Verglichen mit dem Inkubationsbeginn verringerte sich nach trocken- und nass-heißer Inkubation der Masseverlust der stabilen Kohlenstofffraktion der OMW-behandelten Proben. Unter feuchtwarmen und nasskalten Bedingungen wurde hingegen ein mit dem Inkubationsbeginn vergleichbarer Anteil der stabilen Kohlenstofffraktion ermittelt. Obwohl das OMW im Vergleich zur Bodenprobe durch einen deutlich geringeren CV2 charakterisiert war (siehe Abschnitt 5.3.1), nahm CV2 der Bodenproben aller Inkubationsvarianten infolge der OMW-Behandlung geringfügig zu. Weiterhin blieb CV2 der OMW-behandelten Proben unter nass-heißen Bedingungen über die Gesamtinkubationsdauer konstant, während CV2 der übrigen Inkubationsvarianten abnahm. In diesem Zusammenhang wurde die stärkste Verringerung von CV2 unter feuchtwarmen Bedingungen beobachtet. Auch CV3 nahm verglichen mit den Kontrollproben durch die OMW-Behandlung geringfügig zu. Nach Abschluss der nass-heißen und feuchtwarmen Inkubation war CV3 mit den Proben zu Inkubationsbeginn vergleichbar. Hingegen nahm CV3 im Verlauf der Inkubation unter trocken-heißen Bedingungen zu und unter nasskalten Bedingungen ab.

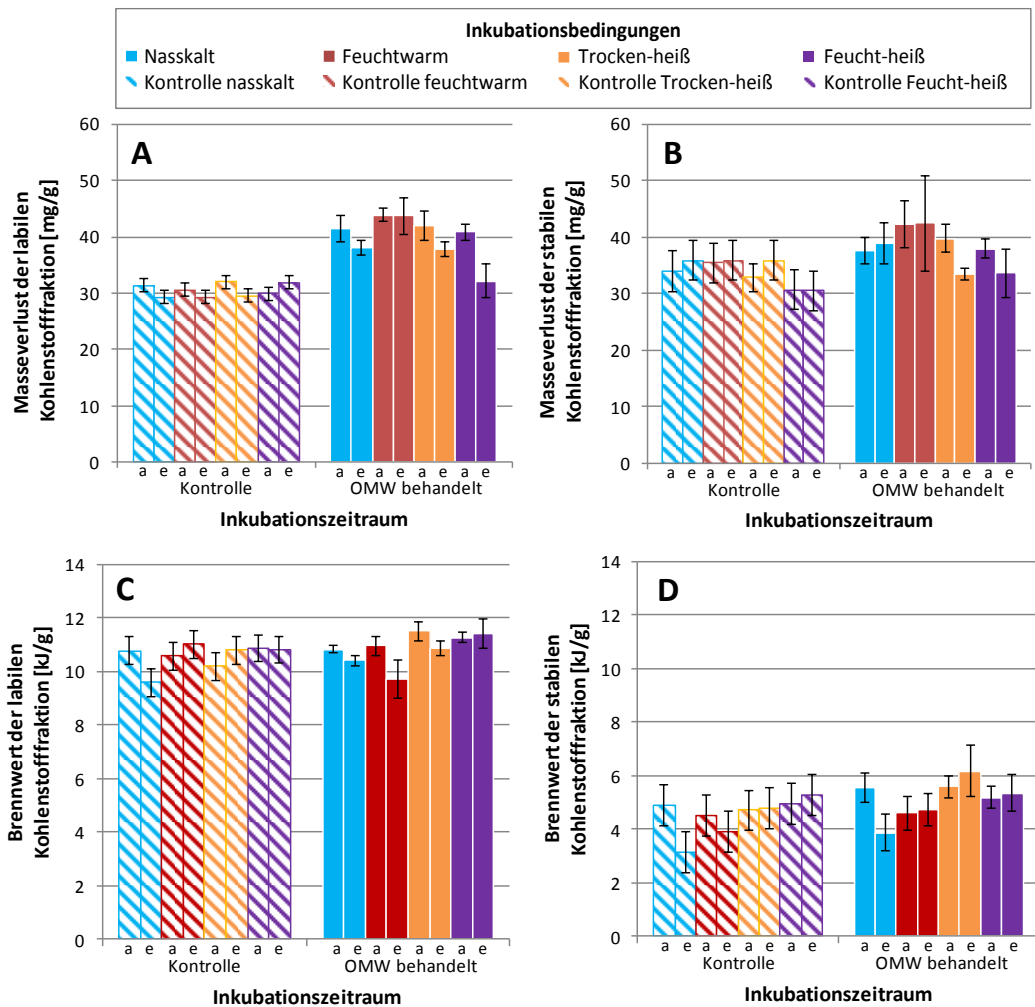
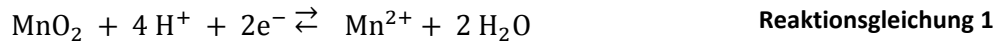


Abbildung 14 Massenverlust der labilen (A) und stabilen (B) Kohlenstofffraktion (\pm SD) sowie der jeweilige Brennwert beider Kohlenstofffraktionen (C und D) von Bodenproben der nasskalten (blau), feuchtwarmen (braun), trocken-heißen (orange) und nassheißen Variante (violett) zu Inkubationsanfang (a) und –ende (e). Die jeweiligen Kontrollproben sind schraffiert dargestellt.

Die Ergebnisse der Bodenatmung entsprechen den Beobachtungen anderer Forscher, die ebenfalls einen Anstieg infolge der OMW-Behandlung feststellten und dies auf biotische Prozesse zurückführten (Piotrowska et al. 2006, Saadi et al. 2007, Di Serio et al. 2008). Jedoch lässt sich die Zunahme an löslichem Mn^{2+} sowohl durch mikrobielle Aktivität als auch abiotische Prozesse erklären:

Das Gleichgewicht zwischen Oxiden und biologisch verfügbaren Mn^{2+} hängt entsprechend Reaktionsgleichung 1 stark von Redoxpotential und pH-Wert ab (Blume et al. 2002).



Mit sinkendem pH-Wert und Redoxpotential verschiebt es sich zunehmend nach rechts, wodurch vermehrt Mn^{2+} verfügbar wird. Einzig die Abnahme des pH-Wertes infolge der OMW-Behandlung begründet jedoch nicht den höchsten Gehalt an Mn^{2+} unter feuchtwarmen Bedingungen, da die nasskalte Inkubation stets einen noch niedrigeren pH-Wert besaß. Entsprechend Reaktionsgleichung 1 wird außerdem zunehmend Mn^{2+} gebildet, je niedriger das Redoxpotential ist. Unter diesen Bedingungen erfolgt neben abiotischer Mobilisierung von Mn^{2+} eine Reduktion von MnO_2 durch anaerob lebende Bakterien, welches unter aeroben Bedingungen wieder zu mehrwertigen Manganoxiden oxidiert werden kann (Blume et al. 2002). Dabei ist nicht ausschließlich die Bodenfeuchte für reduzierende Bedingungen ausschlaggebend. Bei hoher Substratverfügbarkeit in engen Poren kann es schon bei Wassergehalten von 60-70 % zu einer derart intensiven mikrobiellen Aktivität kommen, dass der Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen höher ist als die Nachlieferung durch Diffusion. Auf diese Weise können O_2 -freie bzw. -arme Räume entstehen, in denen Denitrifikanten aktiv werden (Di Serio et al. 2008). Die erhöhte Konzentration an löslichem Mn^{2+} im Anschluss an die durchgeführte OMW-Behandlung in Verbindung mit dem Abbau von Nitrat und Nitrit weisen auf reduzierende Bedingungen hin. In diesem Zusammenhang vermuteten Piotrowska et al. (2006) nach der Untersuchung der Aktivität diverser Enzyme in Verbindung mit OMW-Behandlung und Inkubation eine Limitierung von Sauerstoff infolge der Oxidation phenolischer Verbindungen. Bei unserer Inkubation waren bei der nasskalten und nass-heißen Variante aufgrund der höchsten Wassergehalte anaerobe Bedingungen und damit eine erhöhte Mn^{2+} -Konzentration zu erwarten. Im Gegensatz zu dieser Erwartung wies die feuchtwarme Variante die höchsten Gehalte an Mn^{2+} auf. Eine Überlagerung verschiedener abiotischer und biotischer Prozesse und deren (unterschiedliche) pH- und Temperaturabhängigkeiten könnten dafür

verantwortlich sein, dass unter feuchtwarmen Bedingungen zu Beginn der Inkubation im Vergleich zur nasskalten und nass-heißen Variante bei niedrigerem Wassergehalt mehr Mn^{2+} gebildet wird. In diesem Zusammenhang könnte die mangankatalysierte Oxidation und spätere Polymerisation monomerer Phenole eine Rolle spielen (Huang 1990, Piotrowska et al. 2006). Dabei formieren sich Metall-Phenol-Komplexe, die unter Einwirkung von Sauerstoff gespalten werden und auf diese Weise Radikale bilden. Durch die Kombination zweier Radikale kann schließlich Methanol oder Kohlenstoffdioxid freigesetzt werden (Gianfreda et al. 2006). Eine weitere Möglichkeit der CO_2 -Freisetzung stellen die Decarboxylierung phenolischer Verbindungen unter Beteiligung von MnO_2 (Dec et al. 2003) dar. Auch eine CO_2 -Freisetzung durch Zersetzung von Carbonat kommt in Betracht. Der Masseverlust im Temperaturbereiches IV (Carbonate) zeigte jedoch infolge der OMW-Behandlung keine signifikante Verringerung des anorganischen Kohlenstoffgehaltes bezogen auf die Mineralmasse. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass das ermittelte Kohlenstoffisotopenverhältnis der jeweiligen Bodenprobe als Ganzes nicht durch eine Zersetzung von Carbonat beeinflusst wurde.

Unabhängig von der Beteiligung (a)biotischer Prozesse bleibt festzuhalten, dass sich die Nitratkonzentration infolge der OMW-Behandlung verringerte. Wahrscheinlich wirken sich neben einer erhöhten Substratverfügbarkeit zusätzlich auch pH-Wert Verringerung, optisch sichtbare Krustenbildung, bakteriostatische, phenolische Verbindungen (Gamba et al. 2005) sowie ein hoher Salzgehalt (Sindhu and Cornfield 1967) negativ auf die Aktivität nitrifizierender Mikroorganismen aus. Die geringfügige Zunahme der Nitratkonzentration gegen Ende der Inkubation zeigt, dass es sich dabei lediglich um eine kurzfristige Auswirkung handelt. Auch Sierra et al. (2007) beobachteten im Zuge eines Feldexperimentes wenige Tage nach der Ausbringung von 30, 180 bzw. 360 m^3/ha OMW eine starke Abnahme der Nitratkonzentration im Vergleich zu den Kontrollproben. Jedoch wurden nach ca. 40 Tagen wieder die Gehalte vor der Ausbringung erreicht, die in den darauf folgenden 80 Tagen kontinuierlich anstiegen. Die Autoren schlussfol-

gerten, dass sich der kurzzeitige Nitratmangel infolge der OMW Ausbringung negativ auf das Pflanzenwachstum auswirken kann, die Fertilität des Bodens jedoch langfristig gesteigert wird (Sierra et al. 2007).

Insgesamt zeigen die Bodenatmungsrate, das Kohlenstoffisotopenverhältnis sowie die thermische Analyse, die erwartete Abhängigkeit des Abbaus der zugefügten organischen Substanz von Temperatur und Bodenfeuchte. Unter beiden heißen Bedingungen wurde die durch die OMW-Behandlung zugesetzte organische Substanz fast vollständig umgesetzt, wobei der Abbau während der nass-heißen Inkubation deutlich schneller verlief. Im Vergleich dazu wurde merklich weniger organische Substanz unter nasskalten und feuchtwarmen Bedingungen abgebaut. Demnach sollte eine Ausbringung von OMW unter möglichst warmen Bedingungen mit ausreichender Bodenfeuchte erfolgen, um eine zügige Umsetzung der organischen Substanz zu erzielen. Die unterschiedlichen Inkubationsbedingungen wirkten sich dabei nicht nur auf die Quantität, sondern auch die Qualität der organischen Substanz aus. Durch die Behandlung mit OMW erhöhte sich insbesondere der Anteil der labilen Kohlenstofffraktion, welche abhängig von den Inkubationsbedingungen unterschiedlich stark umgesetzt wurde. Abgesehen von der nass-heißen Inkubation, bei der die organische Substanz fast vollständig abgebaut wurde, besaßen nach Abschluss der Inkubation alle Proben im Vergleich mit den jeweiligen Kontrollen mehr Substanzen der labilen Kohlenstofffraktion bezogen auf den Glühverlust. Diese Proben waren also thermisch labiler als vor der OMW-Behandlung. Bei der trocken-heißen Inkubation wurde der Anteil der labilen Kohlenstofffraktion zusätzlich durch den überwiegenden Abbau von Verbindungen der stabilen Kohlenstofffraktion erhöht. Zu dieser Fraktion zählen hochmolekulare Stoffe (Scheffer and Ulrich 1960, Foth 1991), deren Masseverlust in Verbindung mit aromatischen Molekülen gebracht wird (Leinweber and Schulten 1992, Leinweber et al. 1992, Lopez-Capel et al. 2005). Interessanterweise nahm der Brennwert dieser Kohlenstofffraktion im Verlauf der trocken-heißen Inkubation zu und kann durch das beobachtete Schimmelpilzwachstum begründet sein: Laor et al. (2011) berichteten von einer erhöhten Anzahl an Pilzsporen und einer nied-

rigeren bakteriellen Keimzahl drei Monate nach der OMW-Behandlung im Gegensatz zur ersten Probenahme, die nach neun Tagen erfolgte. Die Autoren schlussfolgerten, dass Bakterien zu Anfang stark an der Veratmung einfach abbaubarer Substanzen beteiligt sind, wohingegen anschließend überwiegend Pilze die stabile Kohlenstofffraktion zersetzen (Scheu and Parkinson 1994, Borken et al. 2002, Mekki et al. 2006). In diesem Zusammenhang könnte die Bildung von Hyphen, die als Hauptbestandteil das mit 21 kJ/g (Groot 1995) vergleichsweise energiereiche Chitin (Aronson and Machlis 1959) enthalten, für die Zunahme des Brennwertes der stabilen Kohlenstofffraktion verantwortlich sein. Eine weitere Erklärung für eine Zunahme des Brennwertes der stabilen Kohlenstofffraktion im Verlauf der trocken-heißen Inkubation stellt die mögliche Anwesenheit von langkettigen Fettsäuren, die Bestandteil des OMW sind, dar (Peikert et al. 2014). Zwar zählen Fettsäuren aufgrund ihrer Verbrennungstemperaturen von 200-300 °C in der Regel zur labilen Kohlenstofffraktion (Santos et al. 2007). Jedoch kann die Zersetzungstemperatur durch Modifikation, z.B. Veresterung mit Stärke und Amylose, zu Temperaturen oberhalb 350 °C verschoben werden (Aburto et al. 1999). Möglicherweise findet während der Inkubation ein Umbau langkettiger Fettsäuren statt, wodurch der Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion während der Inkubation zunimmt.

Im Gegensatz zur trocken-heißen Variante blieb der Masseverlust der stabilen Kohlenstofffraktion unter nasskalten Bedingungen konstant, während sich der Brennwert dieser Fraktion verringerte. Demnach überwog der Umbau zu Stoffen mit niedrigerem Energiegehalt den Abbau von Verbindungen der stabilen Kohlenstofffraktion. Da auch der Brennwert der labilen Kohlenstofffraktion abnahm, sind diese Unterschiede wahrscheinlich auf den temperaturabhängigen Einbau ungesättigter (Russell et al. 1995) oder kürzerer (McGibbon and Russell 1983) Fettsäuren in Zellwände zurückzuführen. Dadurch versuchen Mikroorganismen den Schmelzpunkt der Lipide zu reduzieren und so ein Auskristallisieren der Membran zu verhindern (Beales 2004).

Mit Blick auf den gesamten Inkubationsverlauf zeigte sich eine große Spannweite der Bodenatmungsrate sowie des Kohlenstoffisotopenverhältnisses und der

Mn²⁺-Konzentration. Dabei bestand für die Bodenatmungsrate und Konzentration an wasserlöslichem Mn²⁺ aller OMW-behandelten Inkubationsvarianten eine hochsignifikante Korrelation, während lediglich Kohlenstoffisotopenverhältnis und Bodenatmungsrate der nass-heißen Variante signifikant korrelierten. Wahrscheinlich wurden die δ¹³C-Werte der übrigen Inkubationsvariante zu stark von zusätzlichen Effekten beeinflusst. Beispielsweise zeigten Šantrůčková et al. (2000) einen Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffisotopenverhältnis des Bodens und der mikrobiellen Aktivität in Abhängigkeit der Inkubationsdauer. Sie beobachteten eine Abreicherung an ¹³C in der analysierten mikrobiellen Biomasse und führten das auf eine Veränderung der mikrobiellen Gemeinschaft sowie des Isotopenverhältnisses des Substrates zurück. Dass unter nass-heißen Bedingungen eine Abhängigkeit zwischen Bodenatmungsrate und Kohlenstoffisotopenverhältnis mit lokalen Maxima an Tag 3,5 und Tag 7 bestand, ist mit den Ergebnissen von Buchmann et al. (2014) vergleichbar, die während der Inkubation eines sandigen Lehmbodens unter feuchtwarmen Bedingungen kurzzeitige Zunahmen der Bodenatmungsraten an Tag 5 und Tag 13 beobachteten. Die Autoren leiteten daraus in Verbindung mit der Untersuchung phenolischer Verbindungen, des Kohlenstoffisotopenverhältnisses und der Phytotoxizität des Bodens vier unterschiedliche Zeitabschnitte des OMW-Abbaus ab, die mit einer Veränderung der mikrobiellen Gemeinschaft einhergehen können. Im Gegensatz dazu zeigten die nasskalte, feuchtwarme und trocken-heiße Inkubation keinen vergleichbaren Zusammenhang. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die von Buchmann et al. (2014) postulierten vier Phasen des OMW-Abbaus zwar bei optimaler Bodenfeuchte und Temperatur (nass-heiß) auf einen tonigen Lehmboden übertragen lassen. Hingegen ist bei weniger günstigen klimatischen Bedingungen eine Einteilung in jene Zeitabschnitte nicht zweifelsfrei möglich.

5.3.5 Phytotoxizität und Phenolgehalt des inkubierten Bodens

Die Wiederholung der nasskalten und feuchtwarmen Inkubation in verkürzter Form zeigte den Einfluss der klimatischen Bedingungen auf den Gehalt wasserlöslicher phenolischer Verbindungen und das Wurzelwachstum von Kresse. Während die Kontrollproben beider Inkubationsvarianten im Mittel unabhängig von der Inkubationsdauer einen Phenolgehalt von $0,2 \pm 0,4$ mg GAE/L aufwiesen (nicht abgebildet), besaßen die Proben nach der OMW-Behandlung bis zu 63 mg GAE/L (siehe Abbildung 15). Direkt nach der Behandlung mit OMW wurde unter nasskalten Bedingungen kein Wurzelwachstum festgestellt (siehe Abbildung 15), während das relative Wurzelwachstum unter feuchtwarmen Bedingungen 14 ± 8 % betrug. Ab dem zweiten Probenahmetag war bei beiden Inkubationsvarianten ein Abbau der Phenole erkennbar, der unter feuchtwarmen Bedingungen deutlich schneller verlief. Dennoch nahm das relative Wurzelwachstum bis einschließlich Tag 15 ab (feuchtwarm) bzw. verblieb auf niedrigem Niveau (nasskalt). Im weiteren Verlauf der Inkubation nahm das relative Wurzelwachstum beider Inkubationsvarianten zu, wobei diese positive Entwicklung unter feuchtwarmen Bedingungen deutlich schneller eintrat. Die Ergebnisse des letzten Probenahmetages beider Inkubationsvarianten zeigten ebenfalls deutliche Unterschiede: Während der Phenolgehalt unter feuchtwarmen Bedingungen $10,3 \pm 0,6$ mg GAE/L betrug und ein relatives Wurzelwachstum von 86 ± 32 % ermittelt wurde, besaßen die Proben der nasskalten Inkubation einen Phenolgehalt von $19,5 \pm 0,1$ mg GAE/L und ein rel. Wurzelwachstum von 54 ± 20 %.

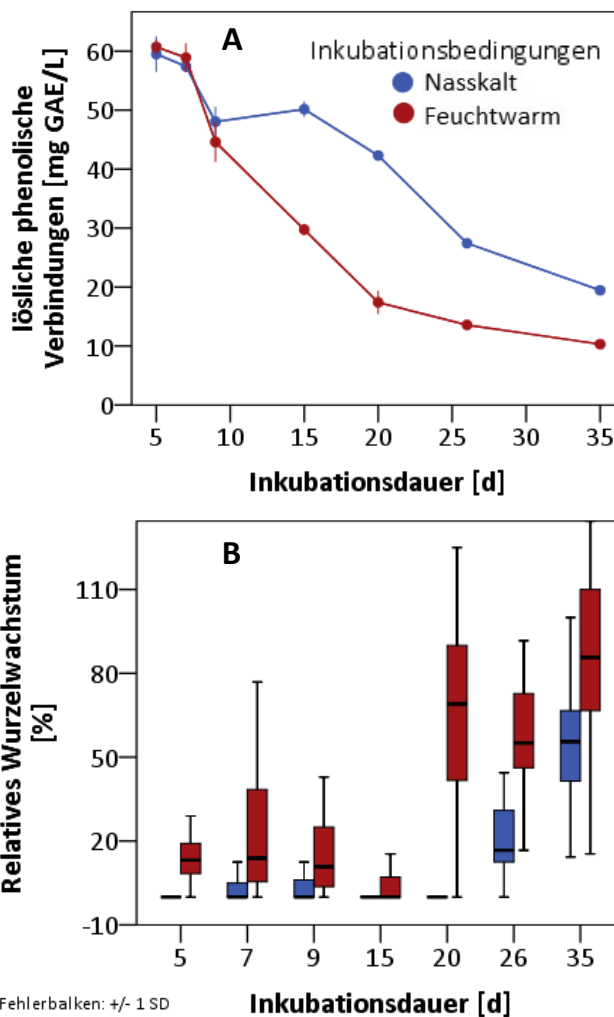


Abbildung 15 Gehalt wasserlöslicher phenolischer Substanzen (A) und relatives Wurzelwachstum (B) \pm SD der untersuchten Bodenproben der nasskalten (blau) und feuchtwarmen Variante (braun) über die Inkubationsdauer von 5-35 Tagen.

Die durch die OMW-Behandlung zugegebenen phenolischen Substanzen wurden unter feuchtwarmen und nasskalten Bedingungen mit zunehmender Inkubationsdauer abgebaut. Die Konzentration phenolischer Verbindungen korrelierte dabei hochsignifikant mit der Bodenatmung. Dies könnte entweder auf eine abnehmende mikrobielle Aktivität aufgrund der verringerten Phenolkonzentration hinweisen oder auf eine geringere CO₂-Freisetzung infolge verminderter abiotischer Phenoloxidation. Während phenolische Verbindungen im Verlauf der Inkubation ab- bzw. umgebaut wurden, nahm das Wurzelwachstum zu und könnte auf die

von beispielsweise Iamarino et al. (2009) ermittelte geringere Toxizität polymerer Phenole gegenüber Bakterien und Pflanzen zurückzuführen sein. Weiterhin kann die im Verlauf der Inkubation beobachtete Abnahme von phytotoxischem Mn^{2+} das Wurzelwachstum verbessern (Millaleo et al. 2010). Neben der Inkubationsdauer hing die Zunahme des Wurzelwachstums von der Temperatur und Bodenfeuchte ab. Das kurzzeitig verringerte Wurzelwachstum an Tag 15 wurde bei beiden Inkubationsvarianten beobachtet, unter feuchtwarmen Bedingungen war dieser Effekt jedoch geringer. Die anschließende Zunahme von Wurzelwachstum und Bodenatmungsrate wurde ebenfalls von Buchmann et al. (2014) beobachtet. Die Autoren vermuteten einen positiven Einfluss von Mikroorganismen auf das Wurzelwachstum, z.B. durch die Bereitstellung wachstumsfördernder Stoffe oder durch einen Schutz vor phytotoxischen Substanzen (Buchmann et al. 2014). Insgesamt wiesen die OMW-behandelten Proben nach dreißig Tagen Inkubation unter feuchtwarmen Bedingungen ein mit den Kontrollproben vergleichbares Wurzelwachstum sowie eine Verringerung der Phenolkonzentration um 83 % auf. Hingegen wurde der Phenolgehalt während der nasskalten Inkubation lediglich um 67 % verringert und der Boden zeigte deutlich stärkere phytotoxische Effekte.

5.3.7 Benetzbarkeit des inkubierten Bodens

Die Wassereindringzeit lag für alle Kontrollen unter 5 s (siehe Abbildung 16), während sich die Kontaktwinkel zwischen den verschiedenen Inkubationsbedingungen zum Teil deutlich unterschieden: Die Kontrollproben beider heißen Inkubationsvarianten besaßen im Mittel über die gesamte Inkubationszeit einen mit der Mischprobe ($91^\circ \pm 6^\circ$) vergleichbaren Kontaktwinkel von $84^\circ \pm 5^\circ$. Im Gegensatz dazu wiesen die feuchtwarmen und nasskalten Kontrollen stetig sinkende und im Mittel deutlich geringere Kontaktwinkel von $6^\circ \pm 13^\circ$ bzw. $10^\circ \pm 8^\circ$ auf. Nach der Behandlung mit OMW waren die meisten Bodenproben benetzbar. Lediglich die Proben der trocken-heißen Variante abhängig von der Inkubationsdauer waren nach Bisdom et al. (1993) als geringfügig bis mäßig wasserabweisend einzustufen. Hier betrug die Wassereindringzeit bereits ab Tag 5 7 s und war ab diesem Zeitpunkt signifikant höher als die der Kontrolle und der OMW-behandelten Proben der nass-heißen Variante (4 s). Von Tag 11 auf Tag 14 verringerte sich die Wassereindringzeit unter trocken-heißen Bedingungen von 15 s auf 8 s und stieg bis zum Tag 38 wieder auf 155 s an. Dabei wurde stets eine signifikant niedrigere Benetzbarkeit verglichen mit allen anderen Proben beobachtet. Mit Blick auf die übrigen Inkubationsvarianten waren einzig die feuchtwarmen Proben von Tag 44 durch eine Wassereindringzeit von mehr als 5 s charakterisiert (6 s). Weiterhin wies der Kontaktwinkel innerhalb der ersten 10-15 Tage eine große Spannweite von 50° bis 100° auf (siehe Abbildung 16). Anschließend waren sowohl die OMW-behandelten Proben der nasskalten als auch der trocken-heißen Variante durch Kontaktwinkel über 100° charakterisiert, während die Kontaktwinkel unter feuchtwarmen und nass-heißen Bedingungen stets darunter lagen. Zum Ende der Inkubation verringerte sich die Wassereindringzeit unter trocken-heißen Bedingungen. Der Boden blieb jedoch weiterhin geringfügig wasserabweisend (14 s) und besaß einen Kontaktwinkel von $>100^\circ$. Weiterhin wurden für alle Varianten nach Abschluss der Inkubation in folgender Reihenfolge zunehmende Kontaktwinkel beobachtet: nasskalt < feuchtwarm < nass-heiß < trocken-heiß.

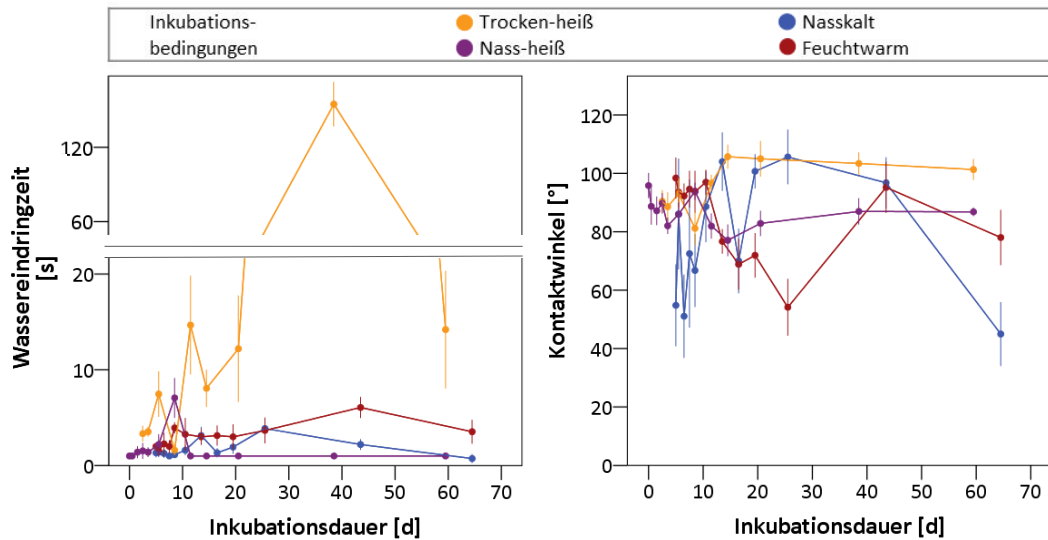


Abbildung 16 Wassereindringzeit (links) und Kontaktwinkel (rechts) (\pm SD) über die gesamte Inkubationsdauer der nasskalten (blau), feuchtwarmen (braun), trocken-heißen (orange) und nass-heißen Variante (violett).

Die Behandlung mit OMW führte abhängig von den Inkubationsbedingungen zu einer Verringerung der Benetzbarkeit des Bodens. Die Kontaktwinkel der nasskalten, feuchtwarmen und nass-heißen Variante waren zum Ende der Inkubation mit den Messwerten zu Beginn vergleichbar. Dagegen besaßen die Proben der trocken-heißen Variante Kontaktwinkel von deutlich über 90° , sodass der Boden als nicht benetzbar zu bewerten war (Adamson and Gast 1997, Travis et al. 2008). Die Messung der Wassereindringzeit zeigte ebenfalls eine nur geringfügige bis mäßige Benetzbarkeit. Interessanterweise wurde der trocken-heiß inkubierte Boden nicht direkt nach der Behandlung mit OMW wasserabweisend, sondern erst nach 12-15 Tagen. In diesem Zeitraum wurde ein Wachstum von Pilzen festgestellt, die in Verbindung mit Bodenpartikeln stabile Aggregate bilden (Ingham 2011). Unestam (1991) untersuchte die Benetzbarkeit verschiedener auf Waldböden gewachsenen Pilzmyzele und stellte fest, dass bei 20 von 24 untersuchten Pilzmyzelen ein Wassertropfen auch nach einer Stunde noch nicht eingedrungen war. Laut Rillig et al. (2010) ist einzig das Pilzwachstum von *Glomus intraradices* in Abwesenheit anderer Mikroorganismen ausreichend, um durch Myzelbildung die Be-

netzbarkeit des Bodens zu verringern. Auf diese Weise schützen sich diese Mikroorganismen vor Wasser zur Bewahrung lebenswichtiger aerober Bedingungen und verschaffen sich durch die reduzierte Wasseraktivität zusätzlich einen Wachstumsvorteil gegenüber Bakterien (Unestam 1991). Eine andere mögliche Erklärung der Verringerung der Benetzbarkeit unter trocken-heißen Bedingungen lieferten Todoruk et al. (2003) im Zuge der Untersuchung von Petroleum-induzierter Hydrophobizität. Die Autoren schlussfolgerten, dass sich Wasser zwischen partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen und Bodenpartikeln befindet. Durch Trocknung wird diese Wasserschicht entfernt, wodurch die beteiligten Substanzen in direkte Wechselwirkung mit dem Bodenpartikel treten (Todoruk et al. 2003). Dies würde nicht nur die Entstehung eines hydrophoben Bodens unter trocken-heißen Bedingungen, sondern auch die gute Benetzbarkeit trotz geringem Abbau der organischen Substanz des OMW nach nasskalter und feuchtwarmer Inkubation erklären. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Benetzbarkeit des Bodens zwar unbeeinflusst bleibt, die relevanten Substanzen jedoch vorhanden sind. Möglicherweise kommen sie aufgrund der Bodenfeuchte nicht in direkten Kontakt mit dem von einer Wasserschicht umgebenen Bodenpartikel. Im Gegensatz zur feuchtwarmen und nasskalten Inkubation wurde die organische Substanz des OMW unter nass-heißen Bedingungen fast vollständig abgebaut, wodurch die Benetzbarkeit des Bodens erhalten blieb. Für den Abbau wasserabweisender, wachsartiger Substanzen eignen sich insbesondere einige Actinobacteria (Muller and Deurer 2011), z.B. *Streptomyces* ssp. (McKenna et al. 2002, Roper 2004), *Rhodococcus* ssp. (McKenna et al. 2002, Roper 2004) und *Mycobacterium* ssp. (Roper 2004). Insgesamt zeigen die Ergebnisse die Notwendigkeit einer ausreichenden Bodenfeuchte, um eine Bildung hydrophober Böden infolge einer OMW-Ausbringung zu verhindern.

5.4 Fazit

Die Inkubationsexperimente zeigen, dass die OMW-Behandlung zu einer kurzfristigen Erhöhung sowohl anorganischer als auch organischer Nährstoffe im Boden führt. Dies ist aus landwirtschaftlicher Sicht positiv zu bewerten. Die Behandlung mit OMW stimuliert weiterhin die Bodenatmung, wodurch die zugegebene organische Substanz rasch umgesetzt wird. Im Zuge dieses Experiments konnte jedoch nicht zwischen einer biotischen und abiotischen CO₂-Freisetzung unterschieden werden. Der Anstieg an Mn²⁺ direkt nach der Zugabe von OMW deutet jedoch auf eine gewisse Beteiligung abiotischer Prozesse hin. Im weiteren Verlauf der verschiedenen Inkubationsvarianten wird die labile Kohlenstofffraktion verringert, während unter trocken-heißen Bedingungen auch ein Abbau der stabilen Kohlenstofffraktion, wahrscheinlich durch Pilze, stattfindet. Das Kohlenstoffisotopenverhältnis zeigt, dass unter nasskalten und feuchtwarmen Bedingungen auch nach 60 Tagen Inkubation ca. ein Fünftel der organischen Substanz des OMW im Boden verbleibt, während unter heißen Bedingungen ein nahezu vollständiger Abbau erfolgt.

Als negative Auswirkungen der OMW-Behandlung sind pH-Wert-Verringerung, Nitratabbau, Phytotoxizität und unter trockenen Bedingungen eine geringere Benetzbarkeit des Bodens zu nennen. Während gegen Ende der Inkubation pH-Wert und Nitratkonzentration zunehmen und die Phytotoxizität abnimmt, bleibt die Hydrophobizität unter trocken-heißen Bedingungen auch nach 60 Tagen Inkubation bestehen. Diese Verringerung der Benetzbarkeit könnte entweder auf ein Pilzwachstum oder Wechselwirkungen langkettiger Fettsäuren mit Bodenpartikeln zurückzuführen sein. Beide Annahmen stehen mit der beobachteten Erhöhung des Brennwertes der stabilen Kohlenstofffraktion in Einklang.

Dass sich eine Behandlung mit OMW unter nass-heißen Bedingungen am besten auf die Bodenqualität auswirkt, deckt sich mit den Erwartungen. Überraschend ist, dass sich die Auswirkungen der OMW-Behandlung unter feuchtwarmen Bedingungen kaum von der nasskalten Variante unterscheiden. Wahrscheinlich liegen aufgrund des Überschusses an Substrat und der einsetzenden Phenoloxidation im Anschluss an die Behandlung mit OMW bei beiden Varianten reduzierende

Bedingungen vor, die eine schnelle Umsetzung der zugesetzten organischen Substanz verzögern. Es ist jedoch zu beachten, dass bei der Laborinkubation weitere wichtige Einflüsse, wie z.B. Wurzelatmung und tierische Aktivität, nicht berücksichtigt wurden. Sie könnten im Freiland, insbesondere zu Frühlingsbeginn, zu veränderten Ergebnissen führen. Trotz des schlechten Abbaus der organischen Substanz während der nasskalten und feuchtwarmen Inkubation wird die Benetzbarkeit des Bodens nicht verringert. Wahrscheinlich verhindert eine Wasserschicht um die Bodenpartikel direkte Wechselwirkungen mit Verbindungen des OMW. Um eine Verringerung der Benetzbarkeit des Bodens zu verhindern, sollte eine OMW-Ausbringung nur auf ausreichende feuchte Böden erfolgen. Weiterhin könnte eine höhere mikrobielle Aktivität z.B. durch eine in Israel und den palästinensischen Gebieten übliche, intensive Bodenbearbeitung den Ein- bzw. Abbau der organischen Substanz des OMW positiv beeinflussen.

6 Ausbringung von OMW im Rahmen eines Feldexperimentes in Israel: positive und negative Auswirkungen auf den Boden

6.1 Einleitung

Bisherige Ergebnisse von Feldexperimenten zeigen sowohl positive als auch negative Auswirkungen. Beispielsweise brachten Chartzoulakis et al. (2010) in einem Feldexperiment in Griechenland $420 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ aus, was zu einer Steigerung der Fertilität und zu einem schnellen Abbau von Phenolen führte, während keine Veränderungen im Sickerwasser in einer Tiefe von zwei Metern festgestellt wurden. Auch bei einem Feldexperiment über drei Jahre, bei welchem 80 und $120 \text{ m}^3 \text{ OMW/ha}$ ausgebracht wurden, zeigte sich eine erhöhte Fertilität und ein daraus resultierendes verbessertes Pflanzenwachstum (Montemurro et al. 2011). Nachdem 0-40 t OMW ha^{-1} in einem Gewächshaus ausgebracht wurden, stellten Lopez-Pineiro et al. (2006) eine starke Erhöhung von unzersetzten organischen Substanzen fest. In anderen Untersuchungen wurde eine zunehmende Versalzung und Versauerung des Bodens beobachtet (Zenjari and Nejmeddine 2001). Weiterhin verringerten sich die hydraulische Leitfähigkeit und Infiltrationsrate des Bodens während eines Feldexperimentes in Syrien, bei welchem OMW über 5 und 15 Jahre ausgebracht wurde. Nach Meinung der Autoren können sich als Folge spezifische Fließwege ausbilden und zunehmend Bodenbestandteile abgetragen werden, wodurch eine Erosion des Bodens beginnt oder verstärkt wird (Mahmoud et al. 2010). Dass die Ausbringung von Wasser, welches organische Bestandteile enthält, zu hydrophoben Böden führen kann, ist bereits aus Studien mit aufgereinigtem, häuslichem Abwasser bekannt (Tarchitzky et al. 2007, Nadav et al. 2011). Um die negativen Auswirkungen einer OMW-Ausbringung zu minimieren wurden verschiedene Verfahren überprüft, z.B. die Aufreinigung durch Kalk (Aktas et al. 2001) oder den Abbau von OMW Inhaltsstoffen in Bioreaktoren (Aggelis et al. 2003), die jedoch aufgrund der zusätzlichen Arbeitsschritte von den Olivenölherstellern nicht in die Praxis umgesetzt werden. In diesem Zusammenhang lassen die Ergebnisse der Inkubationsexperimente (siehe 5) darauf schließen, dass bereits eine Ausbringung unter optimalen klimatischen Bedingungen negative Effekte minimieren kann. Bisher ist lediglich italiensprachige Literatur vorhanden, die sich mit dem Einfluss von Temperatur und Bodenfeuchte unter Feldbedingungen auf die Auswirkungen einer Ausbringung von OMW

beschäftigt. Beispielsweise schlugen Bonari and Ceccarini (1993) vor, OMW im Frühling oder Sommer 45 Tage vor der Aussaat auf Sonnenblumen- und Maisfeldern auszubringen, um negative Auswirkungen zu vermeiden (Barbera et al. 2013). Chiesura et al. (2005) ermittelten unter Frühlingsbedingungen eine erhöhte biologische Aktivität und optimale Ergebnisse bezüglich der Porosität (Barbera et al. 2013). Eine Veränderung des Phenolgehaltes, der organischen Bodensubstanz oder der Benetzbarkeit des Bodens mit Bezug auf eine saisonale Ausbringung wurde jedoch bislang nicht untersucht.

Zur Überprüfung inwieweit die Auswirkungen einer OMW-Ausbringung aufgrund unterschiedlicher klimatischer Bedingungen vom Ausbringungszeitpunkt abhängen, wurden die Effekte der ersten von drei OMW-Ausbringungen des Feldexperimentes in Gilat, Israel, untersucht. Dieser Olivenhain ist Teil der Agricultural Research Organization und wurde als für die Region typischer Olivenhain für Versuchszwecke angelegt. Zusätzlich zur Bestimmung allgemeiner Bodenparameter wurden mit Hilfe der thermischen Analyse, der Isotopenmassenspektrometrie und der Kontaktwinkelmessung OMW-Effekte auf den Boden ermittelt und ein Zusammenhang zwischen organischer Substanz des OMW und der Hydrophobizität untersucht. Weiterhin wurde der Phenolgehalt als wichtiger Parameter für die Abschätzung der Phytotoxizität bestimmt. Die größte Verringerung negativer Effekte wurde für den Ausbringungszeitpunkt Sommer unter zusätzlicher Bewässerung (nass, heiß) erwartet. Unter diesen Bedingungen werden vermutlich sowohl amphiphile sowie phenolische Substanzen, die für eine verringerte Benetzbarkeit bzw. phytotoxische Auswirkungen verantwortlich gemacht werden, aufgrund der optimalen mikrobiellen Bedingungen abgebaut.

6.2 Material und Methoden

6.2.1 Standortwahl und Vergleichbarkeit des Feldexperimentes mit der vorangegangenen Laborinkubation

Im Zuge des trilateralen Projekts der Universität Koblenz-Landau, dessen Bestandteil unter anderem diese Forschungsarbeit war, standen zur Durchführung eines Feldexperimentes zwei Standorte zur Auswahl: Die extensiv bzw. intensiv genutzten landwirtschaftlichen Flächen in Bait Reema (palästinensische Gebiete) bzw. Gilat (Israel). Aufgrund der automatisierten Bewässerung eignete sich insbesondere der Standort in Gilat, um mit minimiertem Personalaufwand und ohne permanente Präsenz vor Ort Ausbringungsvarianten bei hoher und niedriger Bodenfeuchte zu untersuchen. Weiterhin ließ die gröbere Textur erwarten, dass ein größerer Anteil der Oberfläche mit organischer Substanz des OMW in Kontakt kommt. Dadurch sollte sich die Benetzbarkeit im Vergleich mit feineren Bodenpartikeln stärker verringern und auch nach einmaliger Ausbringung Veränderungen nachweisbar sein. Aus diesen Gründen wurde der Standort Gilat dem in Bait Reema vorgezogen, obwohl sich die Bodenart (sandiger Lehm) von der des für die Laborinkubation verwendeten Bodens (toniger Lehm) unterschied.

6.2.2 Konzeption des Feldexperimentes

Das Feldexperiment wurde im Olivenhain des Agricultural Research Center Gilat, Israel (31° 20' N; 34° 40' E), durchgeführt, welches sich im Flachland des westlichen Teils der Negev Wüste befindet. In den Monaten Dezember und Januar fiel ca. die Hälfte des Jahresniederschlags 2011 von 204 mm (Israel Meteorological Service). Auf einer Fläche von ca. 14 km² standen in gleichbleibendem Abstand von 3,5 m Olivenbäume in Reihen nebeneinander (siehe Abbildung 17). Der Abstand zwischen den Reihen betrug 7 m. Über einen Bewässerungsschlauch, der entlang der Baumreihen verlief, wurde der Boden in Abhängigkeit von der Außentemperatur über Tröpfchenbewässerung befeuchtet.

Je Ausbringungsvariante (Kontrolle, Winter, Frühling, Sommer) wurden zufällig drei Parzellen ausgewählt. Die Parzellengröße der zuerst durchgeführten Winter-Ausbringung betrug 3,5 x 3,5 m. Um zusätzliche Rückstellproben bilden zu können, wurde die Parzellengröße der folgenden Ausbringungen auf 7 x 3,5 m erhöht, wobei die längere Seite stets entlang des Bewässerungsschlauches verlief (siehe Abbildung 17).

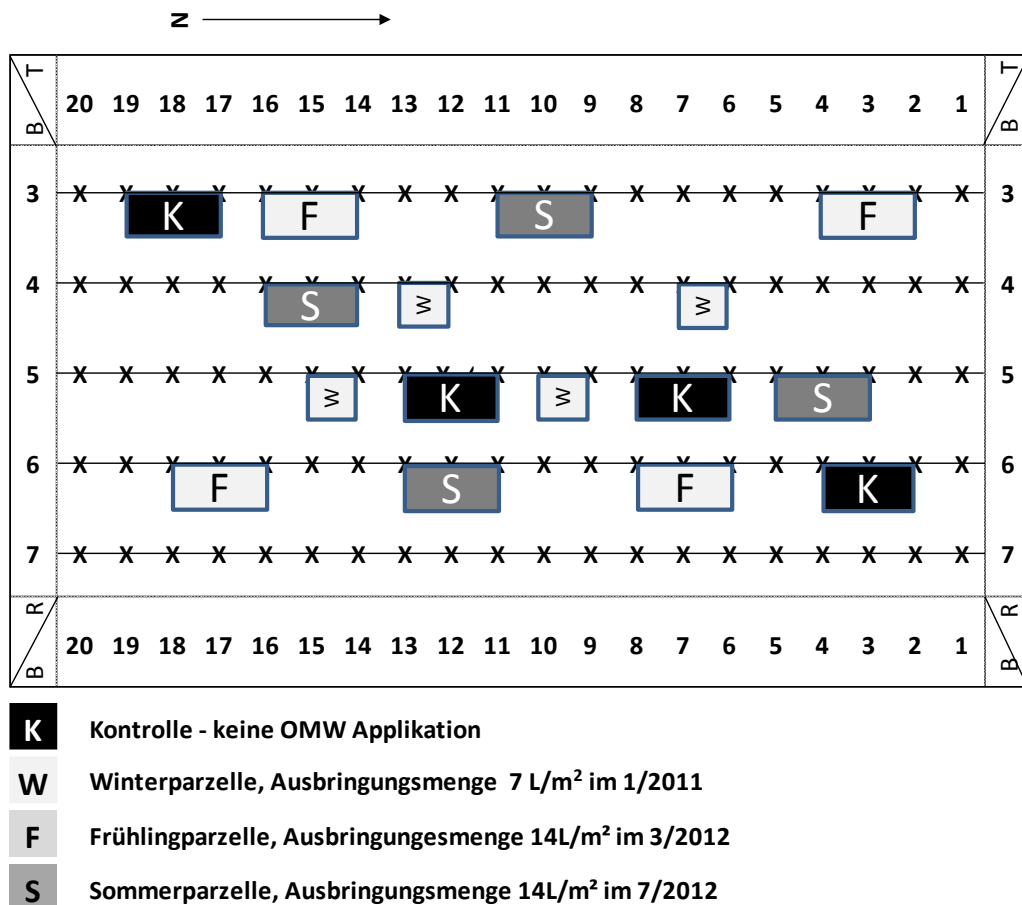


Abbildung 17 Ausschnitt des Olivenhains in Gilat: Kontrollparzellen (K), sowie mit 7-14 L/m² OMW-behandelte Parzellen für Winter (W), Frühling (F) und Sommer (S) befinden sich zwischen mit „x“ gekennzeichneten Bäumen (B).

Über den gesamten Zeitraum des Feldexperimentes wurde keine Parzelle gedüngt oder gepflügt. Im Januar 2011 wurde mit der ersten Ausbringung von OMW von 7 L/m² begonnen (Winter). Das OMW, welches im Zuge der Screening-Studie charakterisiert worden war (siehe Abschnitt 4.3.1), wurde von einer Olivenmühle in Revivim auf das Feld transportiert und mit einer Gießkanne ausgebracht. Im Jahr 2012 erfolgten die übrigen Ausbringungen für Frühling, Sommer und die Kontrolle (siehe Tabelle 12), wobei die ausgebrachte Menge an OMW aufgrund der Ergebnisse der Screening-Studie auf 14 L/m² erhöht wurde, um ein Worst-Case-Szenario zu simulieren. Diese Menge lag damit deutlich über der derzeit vom israelischen Umweltministerium erlaubten Menge von 4 L/m² (Laor et al. 2007a). Die Probenahme erfolgte für die Wintervariante im März 2011, während die Sommer-, Frühlings-, und Kontrollparzellen im August 2012 beprobt wurden.

Tabelle 12 Zeitpunkte der Probenahme (X), ausgebrachte Menge OMW (L/m²) und Zeitpunkte der Bestimmung der Wassereindringzeit im Feld (WDPT) für die Winter- (blau), Frühling- (rot), Sommer- (orange) und Kontrollparzelle (grün).

2011												2012														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
7 L/m ²		X												14 L/m ²												WDPT
												14 L/m ²												X	WDPT	
																		14 L/m ²						X	WDPT	
																	0 L/m ²							X	WDPT	

Es wurden auf jeder Parzelle je zwei Bodenproben genommen, zum einen 25 cm (feucht), zum anderen 170 cm (trocken) entfernt vom Bewässerungsschlauch (siehe Abbildung 18). Dabei waren die Proben „feucht1“ und „trocken1“ genauso weit (70 cm) vom linken Baum (B) entfernt wie „feucht2“ und „trocken2“ vom rechten. Die Probenahmetiefe betrug für die Winterproben 0-3 cm, 3-15 cm und 15-30 cm. Pro Probenahmetiefe und Parzelle wurde eine Mischprobe aus jeweils zwei feuchten bzw. zwei trockenen Proben gebildet. Nach der Winterprobenahme erfolgte die Probenahme aufgrund einer wahrscheinlichen Auswaschung für alle nachfolgenden Ausbringungen in einer höheren Auflösung: 0-3 cm, 3-10 cm und 10-20 cm. Für die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde eine Mischprobe aus sechs beprobten Parzellen, die zufällig ausgewählt wurden, gebildet. Die Proben wurden in direkter Nähe des Bewässerungsschlauches in der Mitte von zwei Bäumen in einer Tiefe von 0-15 cm genommen. Alle genommenen Proben wurden vor Ort luftgetrocknet und zur weiteren Analyse nach Landau, Deutschland gebracht.

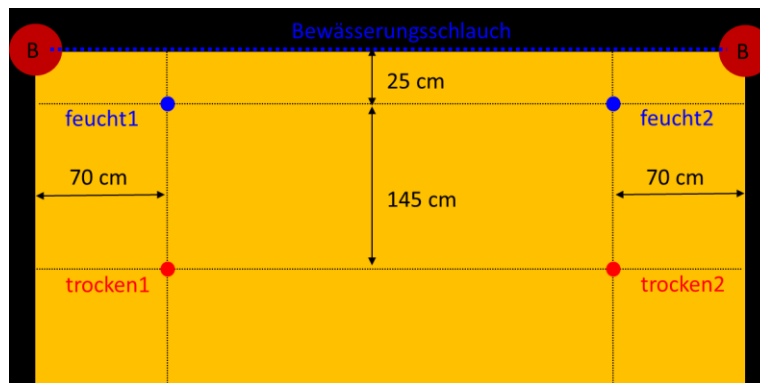


Abbildung 18 Schema der Probenahme einer Parzelle: Es wurden zwischen zwei mit einem Abstand von 3,5 m voneinander entfernten Bäumen (B) je zwei Proben nahe der Bewässerungslinie (feucht) sowie 170 cm entfernt (trocken) genommen und jeweils aus beiden feuchten bzw. trockenen Proben eine Mischprobe gebildet.

6.2.3 Allgemeine Bodenparameter

Die Bestimmung von elektrischer Leitfähigkeit, pH-Wert, Gesamtkohlenstoffgehalt, Gesamtstickstoffgehalt, Gesamtwasserstoffgehalt, gelöstem organischen sowie anorganischem Kohlenstoff, löslichen Phenolen, spezifischer UV-Absorption, Anionen und Kationen wurde entsprechend der Analyse der Proben der Laborinkubation durchgeführt (siehe 5.2.3).

6.2.4 Simultane thermische Analyse und Isotopenmassenspektrometrie

Die Charakterisierung der organischen Bodensubstanz wurden analog zur Laborinkubation mittels Isotopenmassenspektrometrie und Thermogravimetrie durchgeführt (siehe 5.2.3). Hierfür wurde jeweils die Bodenprobe als Ganzes untersucht ohne vorhandenes Carbonat auszutreiben. Aufgrund der Ergebnisse der Screening-Studie und der Laborinkubation war davon auszugehen, dass die Empfindlichkeit der thermischen Analyse eine Unterscheidung zwischen Kontrolle und OMW-Behandlung lediglich für Proben der oberen Bodenschicht ermöglicht. Aus diesem Grund wurden mittels Thermogravimetrie und Isotopenmassenspektrometrie einzig die Proben der Probenahmetiefe 0-3 cm untersucht. Zusätzlich zur Laborinkubation wurde mit TG4 der Massenverlust in Temperaturbereich IV (Carbonate) bezogen auf die Mineralmasse ermittelt.

6.2.5 Benetzbarkeit im Feld und Labor

Auf je zwei von vier Parzellen jeder Variante des Feldexperimentes wurde die Wassereindringzeit direkt im Feld gemessen. Dafür wurde rechtwinklig zum Bewässerungsschlauch auf einer Entfernung von 200 cm in einem Abstand von je 4 cm ein 100 µL Tropfen auf den Boden aufgebracht und die Zeit ermittelt bis der Wassertropfen vollständig eingedrungen war. Aus Zeitgründen wurde die Messung ab einer Wassereindringzeit >20 min abgebrochen. Wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben, wurde eine Klassifizierung nach Bisdom et al. (1993) durchgeführt, wobei ermittelt wurde, wie häufig die jeweilige Hydrophobizitätsklasse bei den 50 Messungen je Parzelle auftrat. Weiterhin wurde bei der Auswertung der Abstand zur Bewässerungslinie berücksichtigt. Die Messpunkte mit einer Entfernung von 0-85 cm wurden als „feucht“ deklariert, während Tropfen mit einem Abstand von mehr als 85 cm von der Bewässerungslinie als trocken eingestuft wurden (siehe Abbildung 18).

Zusätzlich wurde entsprechend zu den Untersuchungen der Screening-Studie (siehe 4.2.4) die Wassereindringzeit und der Kontaktwinkel im Labor bestimmt.

6.2.6 Statistische Methoden

Zur Auswertung der Daten Excel 2007 (MS Office) und zur Analyse signifikanter Unterschiede wurde SPSS Statistics 21 (IBM) verwendet. Der Kruskal-Wallis-Test wurde zur Bestimmung signifikanter ($p < 0,05$) bzw. hochsignifikanter ($p < 0,01$) Unterschiede und die Korrelation nach Pearson für die Ermittlung von Abhängigkeiten verwendet.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 physikalisch-chemische Bodeneigenschaften

Die in einer Tiefe von 0-3 cm genommenen Kontrollproben der trockenen und feuchten Parzellbereiche waren durch eine vergleichsweise geringe elektrische Leitfähigkeit, einen alkalischen pH-Wert und einen Gesamtkohlenstoffgehalt von 25-28 g/kg charakterisiert (siehe Abbildung 19). Die wässrigen Extrakte jener Proben besaßen 0,1 g/kg DOC, 4 mg/kg phenolische Verbindungen und eine spezifische UV-Absorption von 4,6 L/mg/m. Weiterhin zeigten die Kontrollproben einen Gesamtstickstoff- und Gesamtwasserstoffgehalt von $1,3 \pm 1,2$ g/kg bzw. 4,3 g/kg (siehe Tabelle A 3). Verglichen mit den Kontrollproben der trockenen Parzellbereiche waren elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, wasserlösliche phenolische Substanzen und spezifische UV-Absorption der Proben Nahe der Bewässerungslinie geringfügig erhöht, während der Gesamtkohlenstoffgehalt und der lösliche organische Kohlenstoff geringer ausfielen.

Das verwendete OMW besaß einen sauren pH-Wert (4,7), eine hohe Leitfähigkeit (10,4 mS/cm) sowie eine hohe Konzentration phenolischer Verbindungen (3,9 g/L). Weiterhin betrug die Konzentration von gelöstem organischem Kohlenstoff 35 g/L. Bezogen auf den gesamten organischen Kohlenstoff von 35 mg/g setzte sich die organische Substanz aus Verbindungen der labilen (680 mg/g) und stabilen (320 mg/g) Kohlenstofffraktion zusammen. Dabei besaß die labile im Vergleich zur stabilen Kohlenstofffraktion einen niedrigeren Brennwert (3,0 kJ/g bzw. 12,8 kJ/g). Das Kohlenstoffisotopenverhältnis war mit 27,5 ‰ stark negativ. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften des OMW wurden infolge der Ausbringung folgende Auswirkungen auf den Boden erwartet: Verringerung von pH-Wert und Kohlenstoffisotopenverhältnis sowie Zunahme von elektrischer Leitfähigkeit, organischem Kohlenstoff und phenolischen Verbindungen. Da im Sommer unter zusätzlicher Bewässerung (nass, heiß) eine erhöhte mikrobielle Aktivität erwartet werden kann, wurde für die Ausbringungsvariante die größte Verringerung negativer Effekte erwartet.

In Abhängigkeit des Ausbringungszeitpunktes wirkte sich die OMW-Ausbringung verglichen mit den jeweiligen Kontrollproben jedoch unterschiedlich auf die physikalisch-chemischen Bodeneigenschaften aus (siehe Abbildung 19): Bei einer Ausbringung im Sommer bzw. Frühling erfolgte einerseits eine Zunahme von elektrischer Leitfähigkeit (bis zu 1,5

mS/cm), Gesamtkohlenstoffgehalt (bis zu 33 g/kg), löslichem organischem Kohlenstoff (bis zu 2,6 g/kg) und phenolischer Substanzen (bis zu 154 mg/kg). Andererseits nahmen pH-Wert und die spezifische UV-Absorption auf bis zu 7,6 bzw. 0,8 L/mg/m ab. Im Gegensatz dazu zeigten die Proben der Winterausbringung eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit (0,2 mS/cm) und einen unveränderten Gesamtkohlenstoffgehalt (24 g/kg), wohingegen pH-Wert (8,9), löslicher organischer Kohlenstoff (0,4 g/kg), wasserlösliche phenolische Verbindungen (54 mg/kg) und spezifische UV-Absorption (3,8 L/mg/m) zunahmen. Weiterhin blieben Gesamtstickstoff- bzw. wasserstoffgehalt bei fast allen Ausbringungsvarianten unverändert. Lediglich die Proben der trockenen Sommerausbringung wiesen einen geringfügig höheren Gesamtwasserstoffgehalt auf (siehe Tabelle A 3).

Unterschiedliche Auswirkungen zeigten sich nicht nur mit Blick auf die verschiedenen Ausbringungsvarianten, sondern auch innerhalb einzelner Parzellen: Mit abnehmender Entfernung zur Bewässerungslinie waren die Auswirkungen der OMW-Ausbringung geringer. Im Vergleich mit den jeweils trockenen Proben waren Leitfähigkeit, pH-Wert und spezifische UV-Absorption der Proben nahe der Bewässerungslinie höher, wenngleich niedriger als die jeweiligen Kontrollen. Indes nahmen Gesamtkohlenstoffgehalt, gelöster organischer Kohlenstoff und wasserlösliche phenolische Verbindungen ab.

Mit der obersten Bodenschicht vergleichbare, wenngleich geringere Veränderungen der physikalisch-chemischen Bodeneigenschaften wurde für die tiefer genommenen Bodenproben (3-10 und 10-20 cm) ermittelt (siehe Tabelle A 3). Insbesondere die in 3-10 cm genommenen Proben der trockenen Sommerausbringung wiesen im Vergleich zur Kontrolle eine Zunahme von elektrischer Leitfähigkeit (0,3 mS/cm), Gesamtkohlenstoff (22 g/kg), gelöstem organischem Kohlenstoff (0,5 g/kg) sowie eine Abnahme der spezifischen UV-Absorption (1,2 L/mg/m) und des pH-Wertes (8,5) auf. Weiterhin zeigten die Proben der trockenen Frühlingsvariante sowie die Proben der Winterparzellen eine Zunahme des gelösten organischen Kohlenstoffs sowie eine Abnahme der spezifischen UV-Absorption. Der Phenolgehalt lag unabhängig von der Ausbringungsvariante unterhalb von 12 mg/kg. Mit Blick auf die in einer Tiefe von 15-30 cm genommenen Bodenproben unterschieden sich lediglich die Winterausbringung durch einen hohen pH-Wert (8,9) und eine niedrige spezifische UV-Absorption (3,6 L/mg/m) von allen anderen Parzellen.

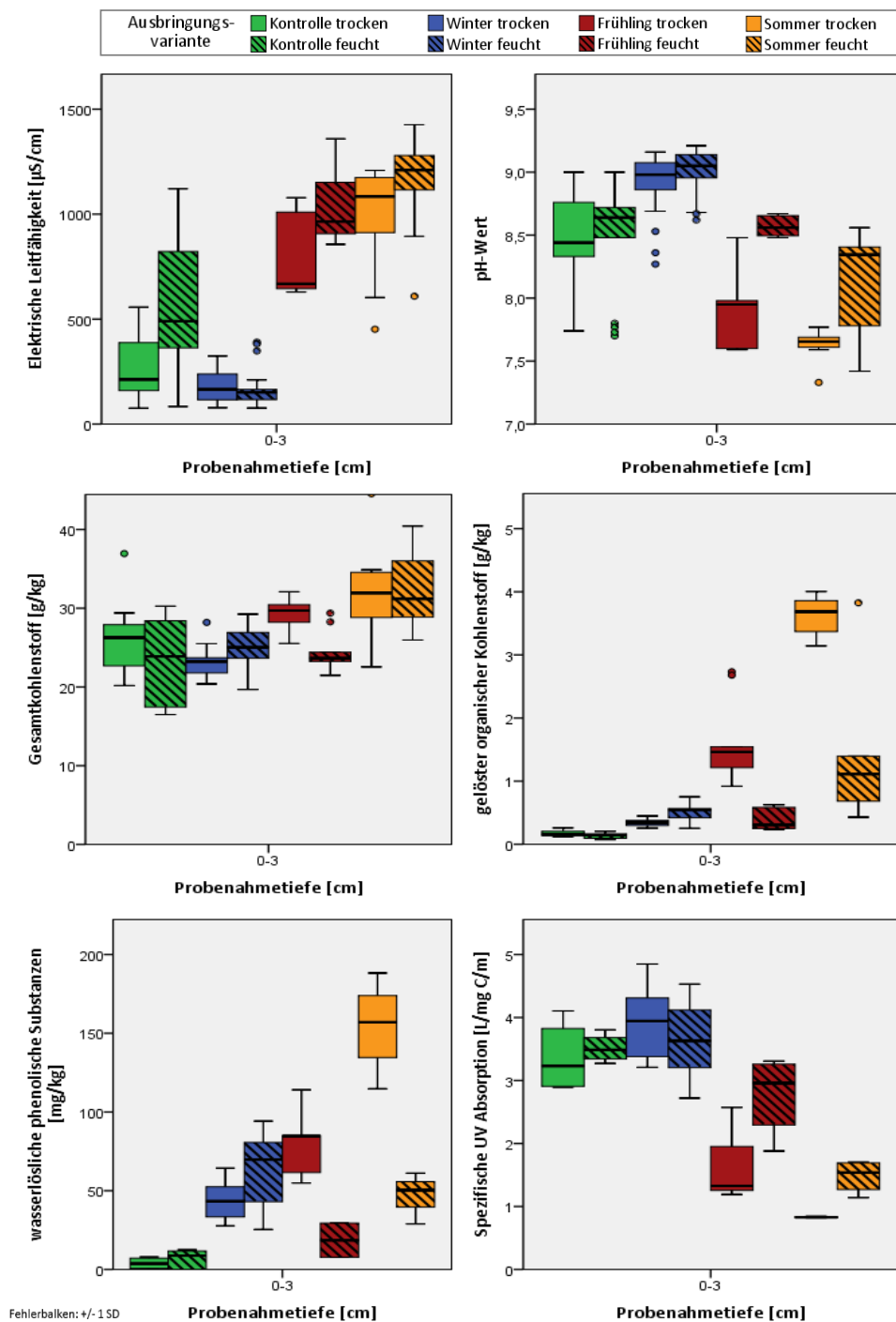


Abbildung 19 Elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Gesamtkohlenstoffgehalt, gelöster organischer Kohlenstoffgehalt, Konzentration wasserlöslicher phenolischer Verbindungen und spezifische UV-Absorption \pm SD von Bodenproben der Kontrolle (grün) sowie der Ausbringung in Winter (blau), Frühling (braun) und Sommer (orange) in Abhängigkeit von der Probenahmetiefe. Proben nahe der Bewässerungslinie (feucht) sind jeweils schraffiert dargestellt.

Insgesamt nahmen bei fast allen Ausbringungsvarianten infolge der Ausbringung von OMW die elektrische Leitfähigkeit, der Gesamtkohlenstoff, der gelöste organische Kohlenstoff und der Gehalt löslicher phenolischer Substanzen zu, während sich pH-Wert und spezifische UV-Absorption verringerten. Jene Beobachtungen werden nachfolgend mit Blick auf die einzelnen Ausbringungsvarianten diskutiert:

Bei der Ausbringung von OMW im niederschlagsreichen Winter wurden anorganische und zum Teil organische Substanzen in tiefere Bodenschichten ausgewaschen, da elektrische Leitfähigkeit, Konzentration wasserlöslicher Phenole, Gesamtkohlenstoffgehalt sowie der gelöste organische Kohlenstoff der obersten Bodenschicht im Vergleich zu den übrigen Parzellen stark verringert waren. Da während des Feldexperimentes keine Untersuchung des Sickerwassers erfolgte, kann ein Transport insbesondere von phenolischen Verbindungen in Bodenschichten > 30 cm nicht ausgeschlossen werden. Jedoch konnten Chartzoulakis et al. (2010) während eines Feldexperimentes in Griechenland keine erhöhte Phenolkonzentration im Sickerwasser, welches in zwei Meter Tiefe aufgefangen worden war, feststellen. Dass im Gegensatz zur obersten Bodenschicht kaum phenolische Verbindungen in 3-30 cm Tiefe nachgewiesen wurden, deutet auf eine gewisse Immobilisierung hin. Oades (1988) zeigte, dass der Transport von gelöstem organischem Kohlenstoff in tiefere Bodenschichten durch Wechselwirkungen an der Bodenoberfläche verlangsamt werden kann. Wahrscheinlich sind die wesentlichen Mechanismen für die Adsorption an Mineraloxiden van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbildung, Protonierung, Wasser- und Kationenbrücken (Gu et al. 1994, Vasudevan and Stone 1996, Oades 1988). Trotz jener möglichen Wechselwirkungen und obwohl der Gesamtkohlenstoffgehalt in tieferen Bodenschicht im Vergleich mit den übrigen Parzellen nicht signifikant erhöht war, führte die Auswaschung von Inhaltsstoffen des OMW zu einer Veränderung der Qualität der organischen Bodensubstanz: Während die Winterproben der obersten Bodenschicht einen zur Kontrollprobe vergleichbaren Anteil UV-aktiver Substanzen besaßen, wurde in einer Tiefe von 15-30 cm eine geringere UV-Aktivität festgestellt. Weiterhin war das C/H-Verhältnis (5,5) in dieser Bodentiefe im Vergleich zu den Kontrollen (5) erhöht. Die spezifische UV-Absorption korreliert im Allgemeinen mit der Aromatizität und dem Molekulargewicht (Violleau 1999, Leenheer et al. 2001, Leenheer and Croué 2003), wohingegen das C/H-Verhältnis den Humifizierungsgrad und damit das Ausmaß

der Vernetzung der organischen Substanz widerspiegelt (Goveia et al. 2013). Einzelne Moleküle besitzen ein vergleichsweise niedriges C/H-Verhältnis, wie z.B. Ölsäure (C/H = 0,5) oder Hydroxytyrosol (C/H = 0,8). Im Gegensatz dazu weist das aus dem Phenol Hydrochinon abgeleitete Polyhydrochinon ein C/H-Verhältnis von 18 auf (Cataldo 1998). Demnach handelt es sich bei den Bestandteilen des OMW, welche die organische Bodensubstanz in 15-30 cm verändern wahrscheinlich um polymerisierte Verbindungen mit geringer UV-Aktivität. Einen weiteren wesentlichen Unterschied der Winterproben zu den übrigen Parzellen stellt der hohe pH-Wert dar, welcher vor allem in ariden Klimagebieten mit kalkreichen Böden vorkommt. Durch Kontakt mit Wasser setzen Natriumcarbonate Hydroxidionen frei. Die daraus resultierende Erhöhung des pH-Wertes fällt stärker aus, je weniger Neutralsalze, z.B. NaCl, vorhanden sind, da eine Unterdrückung der Hydrolysereaktion durch Na-gesättigte Tonminerale ausbleibt (Blume et al. 2002). In diesem Zusammenhang weist die niedrige Leitfähigkeit der Winterparzellen auf einen geringen Salzgehalt hin, was im Vergleich mit den übrigen Parzellen eine stärkere Erhöhung des pH-Wertes zur Folge hat.

Unter trockenen Sommer- und Frühlingsbedingungen hatte die OMW-Ausbringung die größten Auswirkungen auf den Boden: der pH-Wert war um bis zu eine pH-Einheit erniedrigt, der Gehalt an organischem Kohlenstoff und phenolischen Substanzen wurde um das 16- bzw. 14-fache erhöht und gleichzeitig wurde eine um das Vierfache geringere spezifische UV-Absorption beobachtet. Sowohl die Proben der Sommer- als auch die Frühlingsvariante zeigten einen deutlich erhöhten Anteil an organischem Kohlenstoff. Dabei besaß der Boden nicht nur mehr organische Substanz, jene ließ sich durch Wasser auch leichter extrahieren als die ursprüngliche organische Bodensubstanz. Daraus lässt sich schließen, dass die organische Substanz des OMW im Vergleich mit der organischen Bodensubstanz weniger stark an Bestandteile des Bodens gebunden war. Die photometrische Analyse zeigt zudem, dass die wasserlöslichen Substanzen wenig UV-Licht absorbieren, weshalb wahrscheinlich Substanzen von geringer Aromatizität vorlagen. Auffällig war weiterhin, dass der Boden die Verringerung des pH-Wertes in dem Zeitraum bis zur Probenahme nicht kompensieren konnte, wenn die Ausbringung des OMW unter trockenen Sommer- bzw. Frühlingsbedingungen erfolgte. Andere OMW Feldexperimente (Cabrera

et al. 1996, Sierra et al. 2007, Chartzoulakis et al. 2010) konnten keine signifikanten Unterschiede im pH-Wert zwischen Kontrolle und OMW-behandelten Parzellen nachweisen. Dies könnte möglicherweise an der verwendeten Probenahmestrategie liegen, deren Auflösung deutlich geringer war (erste Probenahmetiefe 0-50 cm). Demgegenüber warnten Zenjari and Nejmeddine (2001) nach der Durchführung von Laborexperimenten vor einer möglichen Mobilisierung von Schwermetallionen durch eine Verringerung des pH-Wertes. Ein veränderter pH-Wert, unabhängig davon, ob er erhöht oder erniedrigt ist, kann sich auf Bodenorganismen auswirken (Kurtz 2012). Zum einen direkt, z.B. durch Veränderung der Enzymaktivität, zum anderen indirekt durch Veränderung der Löslichkeit von Ionen (Blume et al. 2002). Ob der Boden in der Lage ist, sich über ein Jahr vollständig zu regenerieren oder ob es aufgrund des pH-Wertes zu einer negativen Beeinflussung der Bodenqualität kommt, sollte durch weitere Analysen über mehrere Jahre beobachtet werden. Im Gegensatz zu den trockenen waren die Auswirkungen auf den jeweils feuchten Parzellenbereichen insbesondere der Frühlingsvariante deutlich schwächer ausgeprägt. Bei beiden feuchten Varianten zeigten sich im Vergleich mit der Kontrolle kaum Unterschiede bei pH-Wert, organischem Kohlenstoffgehalt und der Konzentration löslicher phenolischer Substanzen. Grund hierfür war wahrscheinlich eine intensivere Bodenatmung, die auch unter Laborbedingungen zu einem schnellen Erreichen des Ausgangszustandes führte (siehe Abschnitt 5.3.3). Im Gegensatz zur Laborinkubation stellte sich im Feld nicht die feuchte Sommervariante, sondern die Frühlingsausbringung mit zusätzlicher Bewässerung als idealer Ausbringungszeitraum dar. Denn hier kam es zu einem nahezu vollständigen Abbau der durch die Ausbringung zugefügten organischen Substanz. Auch unter feuchten Sommerbedingungen waren die negativen Effekte gegenüber der trockenen Variante weniger stark ausgeprägt. Dennoch wurden im Vergleich zur feuchten Frühlingsvariante ein niedrigerer pH-Wert, höherer Gesamtkohlenstoffgehalt, eine niedrigere spezifische UV-Absorption sowie ein höherer Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff und phenolischen Substanzen ermittelt. Weiterhin war bei allen feuchten Parzellenbereichen die Leitfähigkeit erhöht, woraus auf einen gewissen Salzgehalt des zur Bewässerung eingesetzten Wassers geschlossen werden kann. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die Leitfähigkeit durch die Ausbringung des OMW beträchtlichen zunimmt, wodurch salzempfindliche Pflanzen in ihrem Wachstum beeinträchtigt werden könnten (Sierra et al.

2007). Eine Versalzung des Bodens ist dennoch auch nach wiederholter OMW-Ausbringung nicht zu erwarten, da durch den jährlichen Niederschlag Ionen ausgewaschen werden. Im Zuge dieser Arbeit erfolgte die Probenahme der Frühlings- und Sommerparzellen vor der Regenzeit. Dennoch zeigte sich bei den trockenen Sommerproben aus 3-10 cm Bodentiefe im Vergleich mit allen anderen, insbesondere den feuchten Proben eine hochsignifikante Verringerung des pH-Wertes. Weiterhin wurde im Gegensatz zur jeweils feuchten Variante in dieser Tiefe ein erhöhter Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff bei den Proben der trockenen Sommer- und Frühlingsvariante bestimmt. Möglicherweise dringt das Abwasser entgegen der Annahme aus Abschnitt 5.2.2 auch in Bodentiefen >3 cm vor oder die organische Substanz des OMW wird durch Bioturbation in tiefere Bodenschichten transportiert. Unter feuchten Bedingungen konnte aufgrund des raschen Abbaus kein vergleichbarer Effekt nachgewiesen werden. Obwohl die in 10-20 cm genommenen Proben der Frühlings- und Sommerparzellen keine Veränderungen zur Kontrolle aufwiesen, kann eine Auswaschung anorganischer und organischer Substanzen während der Regenzeit nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass der Boden, trotz anfänglich negativer Auswirkungen der Ausbringung von OMW, in der Lage ist, den Ausgangszustand unter günstigen klimatischen Bedingungen wieder zu erreichen. Während unter nasskalten Winterbedingungen die Gefahr einer Auswaschung der ausgebrachten organischen Substanz in tiefere Bodenschichten und in das Grundwasser besteht, verbleibt die zugesetzte organische Substanz unter trockenen Bedingungen fast vollständig in der obersten Bodenschicht. Im Frühling, insbesondere bei zusätzlicher Bewässerung, findet ein erhöhter Abbau phenolischer Verbindungen sowie von Substanzen mit geringer UV-Aktivität statt. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Phenolkonzentration und Phytotoxizität (siehe Abschnitt 5.3.4) ist davon auszugehen, dass diese Proben eine geringere Phytotoxizität aufweisen. Weiterhin zeigen die spezifische UV-Absorption und das C/H-Verhältnis, dass die Qualität der organischen Bodensubstanz durch die Ausbringung von OMW verändert wird.

6.3.2 Abbaubarkeit, thermische Stabilität und Brennwert der organischen Bodensubstanz

Die Bodenproben der OMW-behandelten Parzellen besaßen im Vergleich zur Kontrolle ein negativeres Kohlenstoffisotopenverhältnis (siehe Abbildung 20 A). Hinsichtlich der trockenen Sommervariante war diese Veränderung signifikant. Mit Ausnahme der Winterausbringung wurde zudem bei fast allen OMW-behandelten Bodenproben ein höherer Glühverlust (siehe Abbildung 20 B), während der Masseverlust in Temperaturbereich IV bezogen auf die Mineralmasse (TG4) weitestgehend unverändert blieb und für beide Wintervarianten zunahm. Der Glühverlust der Proben der Sommervarianten sowie der trockenen Frühlingsausbringung unterschied sich signifikant von beiden Winterproben und der feuchten Kontrolle. Mit Blick auf TG4 zeigten die Proben beider Winterausbringungen signifikante Unterschiede zu den Frühlings- und Sommervarianten. Weiterhin unterschied sich einzig TG4 der nicht bewässerten Kontrolle signifikant von der feuchten Sommervariante. Bezogen auf den Glühverlust und das Kohlenstoffisotopenverhältnis zeigten die Proben der trockenen Sommer- bzw. Frühlingsvariante im Vergleich mit der Kontrolle die größten Unterschiede. Im Gegensatz dazu entsprachen der Glühverlust der Bodenproben der Winterausbringung dem der Kontrollproben, während für dieselben OMW-behandelten Proben im Vergleich mit der Kontrolle negativere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ermittelt wurden und eine Zunahme von TG4 ermittelt wurden.

Der Masseverlust der organischen Substanz pro Gramm Boden setzt sich aus dem Masseverlust der labilen und der stabilen Kohlenstofffraktion zusammen. Durch die Ausbringung von OMW nahm der Masseverlust beider Kohlenstofffraktionen zu (siehe Abbildung 20 C-D), wobei die deutlichsten Veränderungen für die labile Kohlenstofffraktion beobachtet wurden. Hier unterschieden sich die trockenen Proben der Frühlings- und Sommerausbringung signifikant von den Proben der feuchten Winter- und Frühlingsvariante sowie den Kontrollen, während sich der Massenverlust der stabilen Kohlenstofffraktion pro Gramm Boden nicht signifikant veränderte. Bei der Betrachtung des anteilig auf den Glühverlust bezogenen Masseverlustes der stabilen Kohlenstofffraktion (thermische Stabilität) zeigte sich im Vergleich mit der Kontrolle eine geringfügige Zunahme bei den Proben der feuchten Frühlings- und beider Wintervarianten. Im Gegensatz dazu besaßen die Proben der trockenen Frühlingsausbringung sowie beider Sommervarianten eine im

Vergleich zur Kontrolle geringere thermische Stabilität. Weiterhin blieb der Brennwert, der jeweils in Kilojoule pro Gramm Masseverlust der jeweiligen Fraktion angegeben wurde, weitestgehend unverändert (siehe Abbildung 20 E). Lediglich die Bodenproben der Parzellen der Winterausbringung besaßen im Mittel einen höheren Brennwert der labilen Kohlenstofffraktion. Die große Spannweite resultierte zu etwa gleichen Teilen aus vergleichsweise hohen (ca. 20 kJ/g) und niedrigen Brennwerten (ca. 12 kJ/g) von Proben unterschiedlicher Parzellen. Mit Blick auf den Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion (siehe Abbildung 20 F) verglichen mit der Kontrolle wurde für die Proben der trockenen Frühlings- und Sommerausbringung sowie beiden Wintervarianten eine Zunahme festgestellt. Auch hier zeigten die Proben der Wintervarianten eine vergleichsweise große Spannweite. Möglicherweise bildeten sich an einigen der späteren Probenahmestellen durch den im Winter auftretenden Niederschlag Wasseransammlungen, die die Vergleichbarkeit der Parzellen entscheidend beeinflussten.

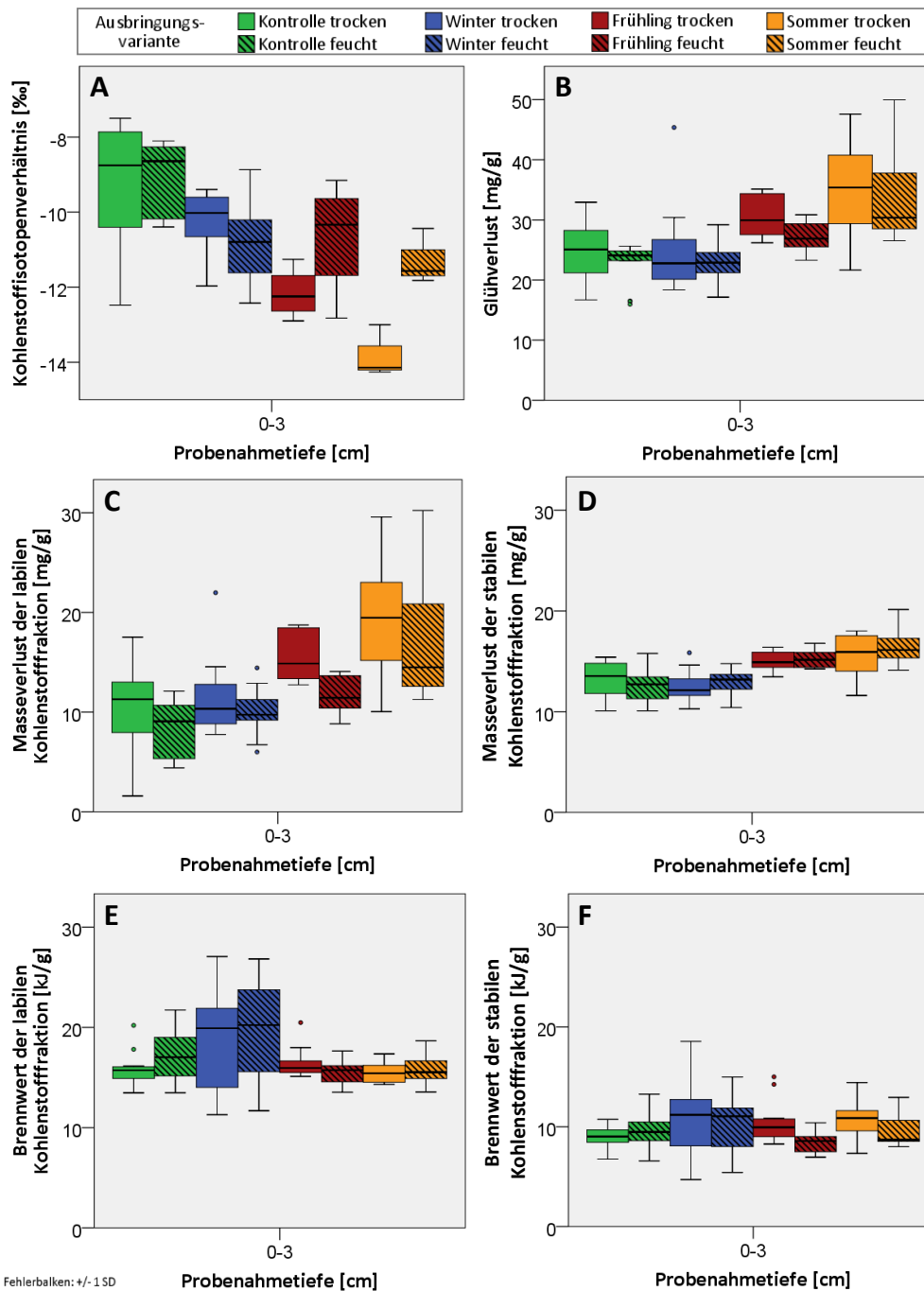


Abbildung 20 Kohlenstoffisotopenverhältnis (A), Thermogravimetrisch bestimmter Glühverlust (B), Masseverlust der labilen (C) und stabilen Kohlenstofffraktion pro Gramm Boden (D) sowie Brennwert beider Kohlenstofffraktionen bezogen auf den Masseverlust der organischen Substanz der jeweiligen Fraktion (E-F) \pm SD von Bodenproben der Kontrolle (grün) sowie der Ausbringung in Winter (blau), Frühling (braun) und Sommer (orange) der Probenahmetiefe 0-3 cm. Proben nahe der Bewässerungslinie (feucht) sind jeweils schraffiert dargestellt.

Glühverlust und Isotopenmassenspektrometrie zeigten eine Zunahme der organischen Substanz nach der OMW-Ausbringung unter trockenen Bedingungen in Sommer (38 mg/g) und Frühling (29 mg/g) in Verbindung mit einer Verschiebung zu negativeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten aufgrund des geringen Anteils an ^{13}C im OMW ($-27,5 \pm 0,1 \text{ ‰}$). Weiterhin wurde eine Abnahme des Carbonatgehaltes beobachtet, welche zu negativeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten führen würde. Der größte Unterschied wurde dabei zwischen den Mittelwerten von trockener Sommerausbringung (5,9 mg/g) und trockener Winterprobe (6,5 mg/g) ermittelt, was einer Verringerung um 10 % bezogen auf die Trockenmasse entspricht. Im Vergleich mit der trockenen Kontrolle war TG4 der trockenen Sommerproben um 7 % geringer. Obwohl sich lediglich der Carbonatgehalt der feuchten Sommervariante signifikant von der trockenen Kontrolle unterscheidet, weist er dennoch auf eine CO_2 -Freisetzung infolge der OMW-Ausbringung hin. Nimmt man entsprechend den Erkenntnissen von Cerling und Quade (1993), die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für die organische Bodensubstanz von -15 bis -24 ‰ und für Bodencarbonat von +5 bis -10 ‰ bestimmten, im schlechtesten Fall einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der organischen Bodensubstanz und des Bodencarbonates der trockenen Kontrollprobe von -26 ‰ bzw. +5 ‰ an. Dann würde eine CO_2 -Freisetzung von 7 % des Carbonats bezogen auf die Trockenmasse zu einer Verschiebung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von -9,29 ‰ auf -9,55 ‰ führen. Demnach ist der Beitrag der Verringerung des anorganischen Kohlenstoffs an einer Verschiebung zu niedrigeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten gering.

Wird eine Porosität des Bodens von 50 % angenommen, ergibt sich aus der ausgebrachten Menge OMW von 14 L/m² und dem gelösten organischen Kohlenstoff von 35 g/L rechnerisch eine Erhöhung des organischen Kohlenstoffgehaltes um ca. 10 mg/g im Vergleich zur Kontrolle (24 mg/g). Demnach ist davon auszugehen, dass bei der trockenen Sommerausbringung kaum organische Substanz abgebaut wurde, während unter feuchten Bedingungen eine Verringerung um 2 % erfolgte (ca. 0,1 %/Tag). Unter trockenen Frühlingsbedingungen wurde ein Abbau von 12 % beobachtet, hingegen verringerte sich die organische Substanz unter feuchten Bedingungen um 22 % (ca. 0,2 %/Tag). Die hochsignifikante Korrelation zwischen Glühverlust und Kohlenstoffisotopenverhältnis weist darauf hin, dass der Abbau der zugesetzten organischen Substanz zu positiveren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten führte. Weiterhin bestätigt das Kohlenstoffisotopenverhältnis nicht nur, dass bei der Ausbringung im Sommer und Frühling nahe der Bewässerungslinie mehr organische Substanz abgebaut

wird, sondern dass hierbei überwiegend die organische Substanz des OMW zersetzt wird. Dennoch enthält der Boden unter feuchten Bedingungen auch ein und drei Monate (Sommer bzw. Frühling) nach der Ausbringung noch organische Substanz des OMW. Ein mit den Proben der feuchten Sommer- bzw. Frühlingsvariante vergleichbares Kohlenstoffisotopenverhältnis besaßen die Proben der Winterparzellen. Dies ist zum einen auf eine geringere Ausbringungsrate, zum anderen auf die bereits diskutierte Auswaschung zurückzuführen (vgl. Abschnitt 6.3.1). Insgesamt wurde die organische Bodensubstanz durch die OMW-Ausbringung erhöht und anschließend in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte und -temperatur abgebaut oder blieb weitgehend unverändert.

Weiterhin wurde die thermische Stabilität der organischen Bodensubstanz verringert und der Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion nahm zu. Die beobachtete Abnahme der thermischen Stabilität entsprach den Erwartungen, da das OMW zu 68 % aus Kohlenstoff der labilen Fraktion bestand (siehe Abschnitt 4.3.1). Unter feuchten Bedingungen nahm die thermische Stabilität der Bodenproben zu, da der absolute Masseverlust der labilen Kohlenstofffraktion verringert wurde, während der absolute Masseverlust der stabilen Kohlenstofffraktion konstant blieb. Die labile organische Substanz des OMW wurde nach der Ausbringung also hauptsächlich zu CO₂ umgesetzt, wohingegen kein Umbau zu Stoffen stattfand, welche Bestandteil der stabilen Kohlenstofffraktion waren. Weiterhin unterschied sich zwar der Masseanteil der stabilen Kohlenstofffraktion der OMW-verunreinigten Proben kaum voneinander, jedoch verringerte sich der Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion der feuchten Frühlings- und Sommerproben im Vergleich mit der jeweils trockenen Variante. Demnach wurden die ausgebrachten thermisch stabileren Substanzen mit hohem Energiegehalt nicht abgebaut, sondern modifiziert, beispielsweise durch Oxidationsprozesse unter Sauerstoffbeteiligung, wodurch sich der Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion verringerte. Peikert et al. (2014) zeigten, dass die Benetzbarkeit von Bodenproben verschiedener Standorte, die über mehrere Jahre mit OMW verunreinigt worden waren, mit abnehmendem Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion zunahm. Dieser Zusammenhang wird im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

6.3.3 Benetzbarkeit des Bodens

Abbildung 21 A zeigt die im Feld bestimmten Wassereindringzeiten. Jede Messung wurde in Abhängigkeit der Dauer nach Bisdom et al. (1993) klassifiziert. Während die Wassereindringzeiten der Kontroll- und Winterparzellen überwiegend zu Klasse I (< 5 s) zählten, waren die Messungen der Frühlings- und Sommerparzellen vorwiegend Klasse II (6-60 s) und Klasse III (61-600 s) zuzuordnen. Einzig die Frühlings- und insbesondere Sommerparzellen zeigten Wassereindringzeiten > 601 s (Klasse IV). Aufgrund der hohen Standardabweichung ergaben sich keine signifikanten Unterschiede innerhalb einer Hydrophobizitätsklasse. Zusätzlich zur direkten Messung im Feld wurde im Labor die Wassereindringzeit der bei 30 °C konditionierten Bodenproben gemessen. Da alle Proben mit einer Probenahmetiefe >3 cm benetzbar waren (WDPT < 5 s), zeigt

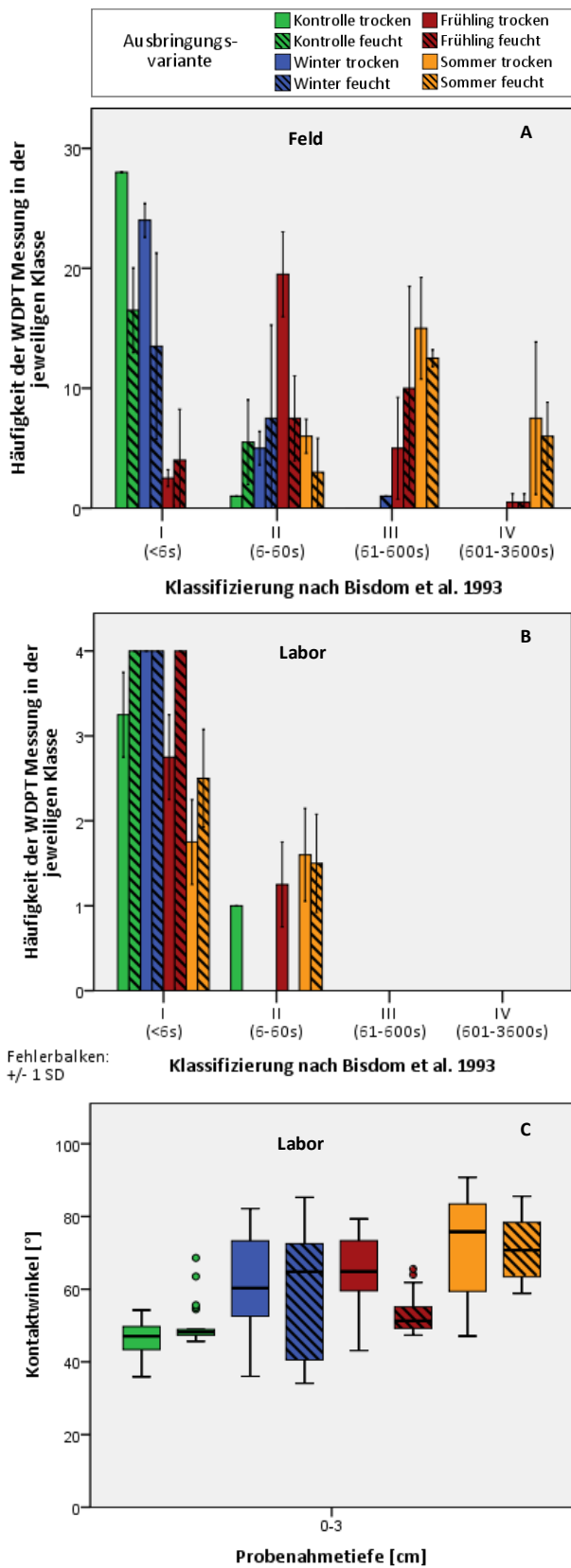
Abbildung 21 B lediglich die Ergebnisse der Proben der obersten Bodenschicht. Während die Kontroll- und Winter- sowie die feuchten Frühlingsproben benetzbar waren, wurden für beide Sommer- und die trockene Frühlingsprobe Wassereindringzeiten zwischen 6 und 60 s (Klasse II) ermittelt, welche sich signifikant von beiden Kontrollproben und der feuchten Frühlingsprobe unterschieden. Ebenfalls besaßen die Winterproben im Vergleich zur trockenen Frühlings- und trockenen Sommerprobe signifikant niedrigere Wassereindringzeiten. Weiterhin zeigten die Bodenproben der verschiedenen Ausbringungsvarianten deutliche Unterschiede mit Blick auf den Kontaktwinkel (siehe

Abbildung 21 C). Die Kontrollproben der obersten Bodenschicht wiesen im Vergleich mit allen anderen Proben die signifikant niedrigsten Kontaktwinkel (45-50°) auf. Dagegen besaßen die Proben der Winter- und Sommerausbringung die höchsten Werte (60-85°). Verglichen mit den feuchten Proben der Frühlingsparzellen zeigten die Proben der Wintervariante deutlich höhere Kontaktwinkel, wenngleich sich nur die feuchten Winterproben von den trockenen Proben der Frühlingsausbringung unterschieden. Zudem war der Kontaktwinkel der feuchten Frühlingsprobe signifikant niedriger als jener beider Sommer- sowie der trockenen Frühlingsprobe.

Die Bodenproben, die in einer Probenahmetiefe von 3-10 cm genommen wurden, besaßen unabhängig von der Ausbringungsvariante Kontaktwinkel zwischen 40 und 45 ° (siehe Tabelle A 3). Während sich die feuchten Kontrollproben sowie die Proben der Winterausbringung kaum von den jeweils trockenen unterschieden, waren die Kontaktwinkel der

trockenen Frühlings- und Sommerproben, wenngleich insgesamt niedrig, höher als die der jeweiligen feuchten Proben. Signifikant war der Unterschied dabei lediglich zwischen Sommer feucht und Sommer trocken. Weiterhin zeigte die feuchte Sommerprobe signifikant niedrigere Kontaktwinkel als beide Winterproben. Auch die feuchte Frühlingsprobe unterschied sich signifikant von beiden Winterproben sowie der trockenen Sommerprobe.

Die Bodenproben, welche in einer Tiefe von 10-20 cm genommen wurden, wiesen Kontaktwinkel zwischen 40 und 45° auf, die mit den Proben der Probenahmetiefe 3-10 cm vergleichbar waren. Hier zeigte einzig die trockene Frühlingsprobe signifikant niedrigere Werte als alle anderen Proben (siehe Tabelle A 3).



Zusammenfassend wurde eine Verringerung der Benetzbarkeit im Feld durch die Ausbringung von OMW unter Frühlings- und Sommerbedingungen beobachtet. Dabei spiegelten die Ergebnisse der im Labor bestimmten Wassereindringzeit mit Ausnahme der Winterausbringung die Resultate aus der direkten Messung im Feld wieder. Auch bei den feuchten Proben der Sommerausbringung wurde eine verringerte Benetzbarkeit festgestellt. Diese Beobachtung deckt sich nicht mit der Ausgangshypothese, da aufgrund mikrobieller Aktivität unter nass-heißen Bedingungen eine gute Benetzbarkeit erwartet wurde. Dabei ist zu beachten, dass die Probenahme bereits einen Monat nach der OMW-Ausbringung erfolgte. Im Vergleich mit den jeweils feuchten Ausbringungsvarianten zeigten die Proben der trockenen Parzellbereiche eine noch schlechtere Benetzbarkeit. Indes waren die Proben der Wintervariante benetzbar.

Dass es durch die Ausbringung von OMW zu einer Abnahme der Benetzbarkeit kommen kann, beobachteten ebenfalls Diamantis et al. (2013). Gleichzeitig zeigten die Autoren, dass verdünntes OMW dazu verwendet werden kann, hydrophobe Böden wieder benetzbar zu machen. Wahrscheinlich ermöglichen amphiphile kurzkettige Fettsäuren eine Wasseraufnahme des hydrophoben Bodens, wodurch die mikrobielle Aktivität erhöht wird. Infolgedessen findet ein Abbau der für die verringerte Benetzbarkeit verantwortlichen Substanzen statt (Diamantis et al. 2013). Die Ergebnisse des Feldexperimentes zeigen, dass die Auswirkungen der Ausbringung nicht nur von der OMW-Menge, sondern auch vom Ausbringungszeitpunkt abhängen. In diesem Zusammenhang wurden je nach Jahreszeit unterschiedliche Korrelationen zwischen den Untersuchungsergebnissen beobachtet. Insbesondere die Ergebnisse der Winter- und Kontrollparzellen sowie die der Frühlings- und Sommerausbringung waren gut miteinander vergleichbar. Beispielhaft ist in Abbildung 22 das Streudiagramm des Kontaktwinkels des Brennwertes der stabilen Kohlenstofffraktion (CV3) der Winter- und Kontrollproben sowie ein Streudiagramm derselben Parameter für die Frühlings- und Sommervariante dargestellt.

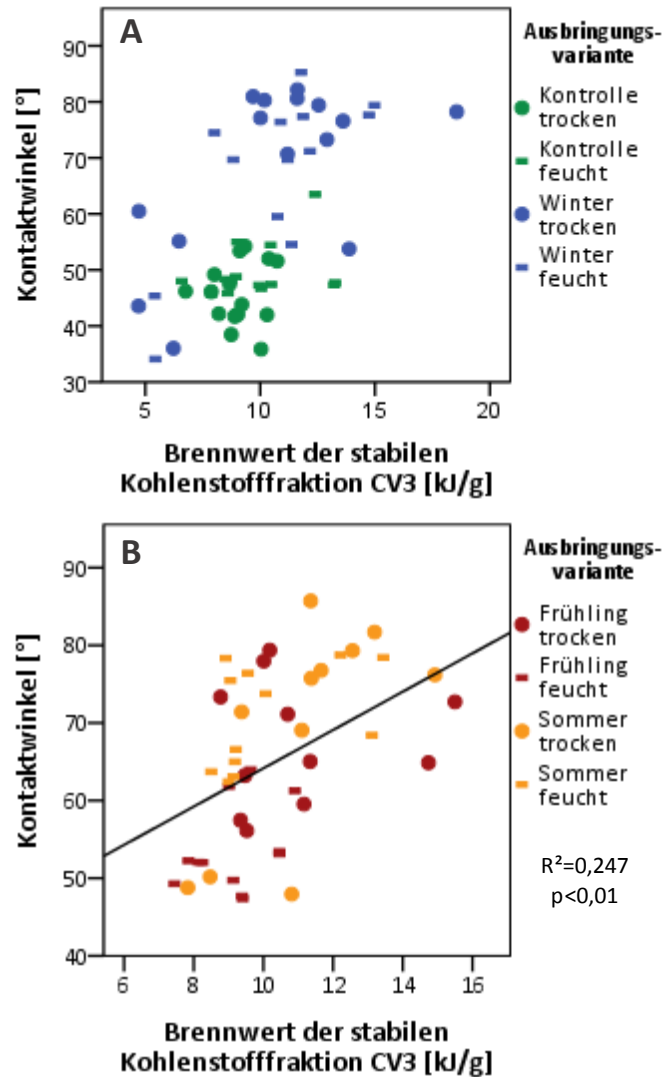


Abbildung 22 Korrelation zwischen Kontaktwinkel und dem Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion für Kontroll- und Winterparzelle (A) sowie Frühlings- und Sommerparzelle (B). Ergebnisse der feuchten Proben sind jeweils rechteckig, der trockenen Proben kreisförmig dargestellt.

Unter Winterbedingungen und für die Kontrolle ergab sich weder bei gemeinsamer noch einzelner Betrachtung der Varianten eine Korrelation. Demgegenüber war der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und dem Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion für die Frühlings- und Sommergebiet hochsignifikant. Offensichtlich bestand, im Gegensatz zu Frühling und Sommer, im Winter kein Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und der durch die Ausbringung veränderten Qualität der organischen Bodensubstanz. Für

die Proben der Frühling- und Sommerausbringung wurden weitere Abhängigkeiten festgestellt, von denen die wichtigsten in Tabelle 13 abgebildet sind. Dabei zeigten sich hochsignifikante, gegenseitige Wechselbeziehungen zwischen Kontaktwinkel, Wassereindringzeit, dem Masseverlust der labilen Kohlenstofffraktion sowie des Brennwertes der stabilen Kohlenstofffraktion. Weiterhin gab es einen hochsignifikanten Zusammenhang zwischen dem Gehalt löslicher Phenole und der Wassereindringzeit. Erwähnenswert ist ferner die (nicht signifikante ($p < 0,08$)) Korrelation zwischen Phenolgehalt und Kontaktwinkel. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Wechselbeziehung zwischen dem Kontaktwinkel und den physikalisch-chemischen Eigenschaften von thermischer Stabilität und Phenolgehalt um Scheinkorrelationen, da die labile Kohlenstofffraktion und der Phenolgehalt zwar durch die OMW-Ausbringung zunehmen, eine Beteiligung dieser Substanzklassen an einer abnehmenden Bodenbenetzbarkeit jedoch unwahrscheinlich ist. Weiterhin lässt sich die negative Korrelation von Kontaktwinkel und TS3 mit der aus der Zunahme an labilem Kohlenstoff resultierende anteilige Abnahme der stabilen Kohlenstofffraktion erklären.

Als mögliche Ursache-Wirkungs-Beziehung kommt die Korrelation zwischen dem Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion mit dem Kontaktwinkel in Betracht. Demzufolge ist nicht die Quantität, sondern die Qualität der stabilen Kohlenstofffraktion für die Benetzbarkeit des Bodens ausschlaggebend. Dabei lässt die Zunahme des Brennwertes dieser Fraktion darauf schließen lässt, dass vor allem thermisch stabile Substanzen mit hohem Energiegehalt beteiligt sind. Zu den Bestandteilen von OMW mit hohem Brennwert zählen beispielsweise langkettige Fettsäuren (Abschnitt 2.2), welche aufgrund ihrer Zersetzungstemperatur von 200-300°C überwiegend der labilen Kohlenstofffraktion zuzuordnen sind (Santos et al. 2007). Jedoch beobachteten Ishiguro et al. (1995) eine Erhöhung des Zersetzungspunktes von Linolsäure auf 300-400°C durch Einschluss in Cyclodextrine. Weiterhin zeigten Aburto et al. (1999), dass der Zersetzungspunkt von Stärke und Amylose durch die Veresterung mit Caprylsäure (C 8:0) und Stearinsäure (C 18:0) zu Temperaturen $> 350^{\circ}\text{C}$ verschoben wird. Die Autoren vermuteten eine höhere Stabilität infolge einer geringeren Anzahl an Hydroxylgruppen, welche als Ausgangspunkt für eine Dehydratation gelten. In Verbindung mit der erhöhten thermischen Stabilität nahm die Benetzbarkeit des Polysac-

charides mit zunehmendem Veresterungsgrad und Kettenlänge der Fettsäure ab (Kontaktwinkel bis 132°; (Aburto et al. 1999)). Jene Ergebnisse stimmen gut mit der im Zuge dieser Arbeit ermittelten Korrelation des Kontaktwinkels mit dem Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion überein und deuten darauf hin, dass langkettiger Fettsäuren, deren thermische Stabilität erhöht wurde, an einer Verringerung der Benetzbarkeit des Bodens beteiligt sind.

Auch Phenole können je nach Vernetzungsgrad zur stabilen Kohlenstofffraktion zählen (Lochte et al. 1965) und besitzen einen vergleichsweise hohen Brennwert (Phenol: 32,4 kJ/g, o-Kresol: 34,3 kJ/g, Domalski et al. (1972)). Da Phenole jedoch in der Regel gut wasserlöslich sind und keine amphiphile Struktur aufweisen, ist eine Beteiligung dieser Substanzklasse an einer verringerten Benetzbarkeit des Bodens unwahrscheinlich. Die Korrelation der Menge an gelösten phenolischen Substanzen mit dem Kontaktwinkel ist wahrscheinlich durch die unter feuchten Bedingungen erhöhte biologische Aktivität bedingt, da die Bodenproben der feuchten Frühlings- und Sommervariante nicht nur niedrigere Kontaktwinkel, sondern auch verminderte Phenolgehalte aufwiesen. Demnach führt die Ausbringung von OMW zu einer Veränderung beider Parameter, die mit der Zeit durch die biologische Aktivität beeinflusst werden. Die Phenolkonzentration ist dabei ein Indikator für die Ausbringungsmenge sowie den Abbau der zugesetzten organischen Substanz und nicht für eine Verringerung der Benetzbarkeit.

Tabelle 13 Korrelationen nach Pearson mit einem Signifikanzniveau von $p < 0,05$ zwischen Benetzbarkeit (Kontaktwinkel und Wassereindringzeit (WDPT)) löslichen Phenolen, thermischer Stabilität der labilen Kohlenstofffraktion (TS2) und Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion (CV3) der OMW behandelten Proben der Sommer- und Frühlingsparzellen (Tiefe: 0-3 cm). Negative Korrelationen sind grau dargestellt.

Korrelation	Kontaktwinkel	WDPT	TS2	TS3	CV3	Lösliche Phenole
Kontaktwinkel		$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,08$
WDPT	$p < 0,01$		$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,01$
Lösliche Phenole	$p < 0,08$	$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,01$		
TS2	$p < 0,01$	$p < 0,01$		$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,01$
TS3	$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,01$		$p < 0,01$	$p < 0,01$
CV3	$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p < 0,01$		

6.4 Fazit

Im Vergleich mit bisherigen Feldexperimenten zeigen unsere Ergebnisse, dass die positiven Effekte einer OMW-Ausbringung bei entsprechenden klimatischen Bedingungen überwiegen können. Beispielsweise werden durch die Ausbringung von OMW im Frühling und Sommer dem Boden sowohl anorganische als auch organische Nährstoffe zugeführt und Verbindungen der labilen Kohlenstofffraktion sowie als phytotoxisch eingestufte, phenolische Substanzen rasch abgebaut. Dagegen besteht im Winter aufgrund des in Israel und den palästinensischen Gebieten einsetzenden Niederschlags die Gefahr der Auswaschung. Dabei können insbesondere Phenole eine Bedrohung für das Grundwasser darstellen. Auch Nährstoffe werden durch den Niederschlag ausgetragen, weshalb positive Auswirkungen auf das Pflanzenwachstum oder den Ertrag unwahrscheinlich sind. Im Gegensatz dazu zeigen sowohl der Glühverlust als auch das Kohlenstoffisotopenverhältnis, dass die zugesetzte organische Substanz unter trockenen Bedingungen fast vollständig im Boden verbleibt, wodurch dessen Benetzbarkeit abnimmt. Das Ausmaß der Verringerung der Benetzbarkeit hängt dabei vor allem von dem Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion ab und deutet damit auf eine Beteiligung langer Kohlenstoffketten hin, die intensiv mit Bodenpartikeln wechselwirken. Um eine ausreichende Bodenbenetzbarkeit zu gewährleisten, sollte das OMW daher möglichst nicht auf unter trockenen Bedingungen ausgebracht werden. Die Ergebnisse dieses Feldexperiments zeigen, dass optimale Ergebnisse hinsichtlich gesteigerter Fertilität und guter Benetzbarkeit erzielt werden, wenn das OMW unter warmen Temperaturen auf einen Boden mit ausreichend hoher Bodenfeuchte ausgebracht wird. Zusätzlich könnte ein Unterpflügen des OMW in Bodenschichten mit höherer Bodenfeuchte die biologische Aktivität stimulieren, wodurch die negativen Effekte der Ausbringung weiter minimiert werden könnten. Ferner sollte untersucht werden, ob eine wiederholte Anwendung zu einer Akkumulation von Bestandteilen der stabilen Kohlenstofffraktion führt und ob die verringerte Benetzbarkeit auch im weiteren saisonalen Verlauf, insbesondere nach der Regenzeit bestehen bleibt.

7 Zusammenfassung und abschließendes Fazit

7.1 Vergleichbarkeit von Laborinkubation und Feldexperiment

Obwohl es sich bei der Laborinkubation und dem Feldexperiment um Böden unterschiedlicher Textur (sandiger Lehm bzw. toniger Lehm) handelt, sind die Ergebnisse zum Teil miteinander vergleichbar: Sowohl bei der trocken-heißen Inkubation als auch bei der Sommerausbringung im Feld wurden die stärksten negativen Auswirkungen beobachtet, wobei die Benetzbarkeit im Feldexperiment aufgrund der gröberen Textur deutlich schlechter war. Eine höhere Bodenfeuchte führte bei gleicher Temperatur sowohl im Feld als auch im Labor zu einer besseren Benetzbarkeit. Jene Beobachtungen stehen im Zusammenhang mit dem Abbau der organischen Substanz, der anhand des Glühverlustes ermittelt wurde. Im Feld wurden pro Tag 0,1 und 0,2 % der im Sommer bzw. Frühling ausgebrachten organischen Substanz abgebaut. Hingegen zeigten die nassheiße und feuchtwarme Laborinkubation deutlich höhere Abbauraten von 1,6 bzw. 1,2 %/Tag. Jene schlechtere Umsetzung der organischen Substanz unter Feldbedingungen ist wahrscheinlich auf größere Temperaturunterschiede und/oder Feuchtigkeitsschwankungen durch Tag-Nacht-Zyklen zurückzuführen. Weiterhin wurde im Feld entgegen den Ergebnissen der Laborinkubation keine bestmögliche Umsetzung der organischen Substanz bei einer Ausbringung im Sommer unter zusätzlicher Bewässerung beobachtet. Da es aus Kostengründen nicht möglich war, das Feldexperiment mit Messgeräten für Klima, Bodentemperatur und Bodenfeuchte auszustatten, fällt eine detaillierte Diskussion der unterschiedlichen Ergebnisse schwer. Die Klimadaten des Israel Meteorological Service vom August 2011 zeigen für die von Gilat 21 km entfernte Stadt Be'er Scheva Temperaturen von bis zu 45,5°C. Diese hohen Temperaturen könnten die Bodenfeuchte auch nahe der Bewässerungslinie verringert haben, wodurch die Abbaurate im Feld unter Sommerbedingungen mit zusätzlicher Bewässerung im Vergleich zur Laborinkubation niedriger ausfiel. Demzufolge hat eine ausreichende Bodenfeuchte eine größere Bedeutung für den Abbau der organischen Substanz des OMW als eine hohe Bodentemperatur.

7.2 Auswirkungen der OMW-Ausbringung

Die Ergebnisse der Screening-Studie zeigen, dass sich eine mehrjährige, unkontrollierte Ausbringung von Abwasser aus der Olivenölproduktion insbesondere durch eine Versauerung, Versalzung und Verringerung der Benetzbarkeit negativ auf die Bodenqualität auswirkt. Die negativen Auswirkungen sind gravierender als die Effekte, die in bisherigen, unter kontrollierten Bedingungen durchgeführten Feldexperimenten ermittelt wurden. Weiterhin wird die Qualität der organischen Bodensubstanz verändert: der Anteil wässrig extrahierbarer organischer Substanz, wasserlöslicher phenolischer Substanzen und der Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion nehmen zu, während die spezifische UV-Absorption, das Kohlenstoffisotopenverhältnis und der Anteil der thermisch stabilen Kohlenstofffraktion abnehmen. Insbesondere das Kohlenstoffisotopenverhältnis sowie der Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion eignen sich als Qualitätsparameter zur Abschätzung des Abbaus der organischen Substanz des OMW.

Die Laborinkubation und das Feldexperiment zeigen, dass die Auswirkungen der OMW-Ausbringung von den vorliegenden klimatischen Bedingungen abhängen und bestätigen damit zum Teil die Ergebnisse der Screening-Studie. Bei vergleichsweise warmen Temperaturen und hoher Bodenfeuchte werden kaum negative Auswirkungen beobachtet. Im Gegensatz dazu verbleibt die organische Substanz des OMW unter trockenen Bedingungen fast vollständig in der obersten Bodenschicht und verschlechtert die Bodenqualität: phenolische Verbindungen werden unzureichend abgebaut, der Boden versauert und die Benetzbarkeit wird verringert. Dies kann zu einer geringeren Wasseraufnahme des Bodens sowie einem schlechteren Pflanzenwachstum und damit zu Ertragsverlusten führen. Um solche Auswirkungen zu vermeiden, gab es bisher für die Landwirte lediglich Hinweise bezüglich der ausgebrachten OMW-Menge. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass auch der Ausbringungszeitpunkt berücksichtigt werden sollte. Da die Olivenölproduktion in der Regel im Winter stattfindet, ist eine Lagerung des anfallenden OMW bis zum Frühlingsbeginn sinnvoll. Dadurch würde in den niederschlagsreichen Wintermonaten eine Auswaschung grundwassergefährdender phenolischer Substanzen verhindert und die Bedingungen für einen Abbau der organischen Substanz des OMW wären optimal. Für die Landwirte könnte sich der Mehraufwand durch eine erhöhte Bodenfruchtbarkeit aufgrund der Zuführung von Nährstoffen lohnen.

7.3 Bildung hydrophober Böden durch amphiphile Stoffe in Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen

Die Screening-Studie, die Laborinkubation und das Feldexperiment lassen auf einen Zusammenhang zwischen der Ausbringung von OMW und einer verringerten Benetzbarkeit des Bodens schließen. Dabei zeigen alle Untersuchungen eine Abhängigkeit zwischen dem Masseverlust der stabilen Kohlenstofffraktion und der Benetzbarkeit. Demzufolge ist der Boden mit zunehmender thermischer Stabilität der organischen Substanz benetzbarer. Hingegen nimmt die Benetzbarkeit mit zunehmendem Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion ab. Nach derzeitigem Wissensstand gilt es als wahrscheinlich, dass amphiphile Stoffe die Benetzbarkeit des Bodens verringern (Doerr et al. 2000). Zu diesen Verbindungen zählen auch langkettige Fettsäuren, wie z.B. Palmitin- und Ölsäure, die mit 2-100 mg/L im OMW enthalten sind (Procida and Ceccon 2006) und einen vergleichsweise hohen Brennwert von 39,6 kJ/g besitzen (Domalski et al. 1972). Jene Fettsäuren könnten zu einer Erhöhung des Brennwertes der stabilen Kohlenstofffraktion führen, obwohl sie aufgrund der Verbrennungstemperatur (200-300°C) normalerweise zu den thermisch labilen Substanzen zählen (Santos et al. 2007). Denn durch Modifikationen kann die thermische Stabilität organischer Moleküle zunehmen. Beispielsweise besitzt Stearinsäure nach Veresterung mit Amylose eine Verbrennungstemperatur oberhalb 350°C (Aburto et al. 1999). Damit ist eine Beteiligung langkettiger Fettsäuren an der Verringerung der Benetzbarkeit OMW-behandelter Böden wahrscheinlich. Weiterhin kann das Wachstum von Pilzen, welche in Verbindung mit Bodenpartikeln stabile Aggregate bilden (Ingham 2011), die Benetzbarkeit von Böden verringern (Unestam 1991). Einige Pilze bilden wasserabweisende Myzele aus, um sich so lebenswichtige aerobe Bedingungen zu erhalten und sich durch die verringerte Wasseraktivität einen Wachstumsvorteil gegenüber Bakterien zu schaffen (Unestam 1991). In diesem Zusammenhang könnte die Bildung von Hyphen, die als Hauptbestandteil vergleichsweise energiereiche Chitin (Aronson and Machlis 1959) enthalten, für die Zunahme des Brennwertes der stabilen Kohlenstofffraktion verantwortlich sein.

Aus den Ergebnissen der Laborinkubation und des Feldexperimentes kann weiterhin geschlossen werden, dass die Bodenfeuchte entscheidenden Einfluss darauf hat, wie stark die Benetzbarkeit des Bodens verringert wird. Dabei lässt sich eine bessere Benetzbarkeit

nicht ausschließlich auf den vollständigen Abbau der organischen Substanz des OMW zurückführen. Unter Laborbedingungen zeigten die Proben der nass-heißen und nasskalten Inkubation eine gute Benetzbarkeit, wenngleich der Abbaugrad deutlich verschieden war. Während innerhalb von 60 Tagen unter nass-heißen Bedingungen ein fast vollständiger Abbau erfolgte, verblieb nach Abschluss der nasskalten Inkubation ein Fünftel der organischen Substanz des OMW im Boden. Demnach blieb die Benetzbarkeit trotz des unvollständigen Abbaus der Inhaltsstoffe des OMW erhalten. Diese Beobachtung entspricht dem in Abschnitt 3 beschriebenen Mechanismus, wonach unter feuchten Bedingungen direkte Wechselwirkungen amphiphiler Stoffe mit der Partikeloberfläche durch eine den Bodenpartikel umgebende Wasserschicht verhindert werden. Unter trockenen Bedingungen ist jene Wasserschicht nicht vorhanden und der OMW-behandelte Boden wird hydrophob. Interessanterweise wurde unter trocken-heißen Bedingungen erst 12 Tage nach der OMW-Behandlung eine wesentlich schlechtere Benetzbarkeit festgestellt. Was innerhalb dieses Zeitraumes stattfindet, bleibt unklar. Dennoch sind diese Beobachtungen durch den von Tschapek (1984), Ma'shum and Farmer (1985), Doerr et al. (2000), Vemulapalli (1993) beschriebenen Mechanismus erklärbar (siehe Abschnitt 2.4.6), nach dem es einer Umorientierung amphiphiler Substanzen bedarf, um die Benetzbarkeit des Bodens zu verringern. Infolge der Wechselwirkung der polaren Enden mit der Oberfläche des Bodenpartikels verhindern die unpolaren Ketten den Kontakt mit Wasser (Tschapek 1984, Ma'shum and Farmer 1985, Doerr et al. 2000, Vemulapalli 1993). Diese Umorientierung amphiphiler Stoffe könnte der Grund dafür sein, dass die Benetzbarkeit erst nach 12 Tagen Inkubation verringert wird.

Zwar könnte das beobachtete Pilzwachstum die mit Verzögerung einsetzende wasserabweisende Wirkung erklären, jedoch bekräftigen die Ergebnisse dieser Forschungsarbeit insgesamt den in Abschnitt 3 postulierten Mechanismus, der die Veränderung der Benetzbarkeit eines OMW-behandelten Bodens in Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen beschreibt. Demnach sind unter trockenen Bedingungen wahrscheinlich Wechselwirkungen zwischen Bodenpartikeln und langkettigen Fettsäuren für die verringerte Benetzbarkeit OMW-behandelter Böden verantwortlich. Unter feuchten Bedingungen interagieren diese amphiphilen Stoffe nicht direkt mit der Partikeloberfläche, werden ab- bzw. umgebaut und der Boden bleibt benetzbar.

7.4 Ausblick

Da die Bodenatmung Hinweise auf unterschiedliche Zeiträume des Abbaus der organischen Substanz des OMW liefern kann, sollten zukünftige Laborinkubationen möglichst auf eine automatisierte Bestimmung der Bodenatmung zurückgreifen. Dadurch würde die Messgenauigkeit zunehmen und Extremwerte könnten besser erkannt und mit anderen Parametern verglichen werden. Weiterhin könnten Inkubationen von Boden, dem freie Fettsäuren zugesetzt wurden, unter verschiedenen klimatischen Bedingungen die Schlussfolgerungen dieser Arbeit bestätigen. Jene Inkubationen könnten zusätzlich unter sterilen Bedingungen durchgeführt werden, um zu untersuchen inwieweit biotische oder abiotische Prozesse die Benetzbarkeit beeinflussen.

In Zukunft durchgeführte Feldexperimente sollten sich aufgrund der starken negativen Auswirkungen im Sommer und der Gefahr der Auswaschung im Winter auf eine OMW-Ausbringung im Anschluss an die Regenzeit zu Frühlingsbeginn konzentrieren. In diesem Zusammenhang könnte der Einsatz von Bodenmesssonden zur Aufzeichnung von Temperatur und Bodenfeuchte weitere Erkenntnisse bezüglich eines optimalen Ausbringungszeitpunktes liefern. Weiterhin ist es notwendig, die Effekte einer Ausbringung in Verbindung mit einer nachfolgenden Bodenbearbeitung zu charakterisieren. Dadurch könnte die Bildung von Bodenkrusten verhindert und somit die Sauerstoffversorgung des Bodens verbessert werden, wodurch die mikrobielle Aktivität zusätzlich stimuliert werden könnte. Mit Blick auf die Verringerung der Benetzbarkeit des Bodens sollte über einen mehrjährigen Zeitraum beobachtet werden, ob es zu einem Anstieg der stabilen Kohlenstofffraktion unter gleichzeitiger Erhöhung des Brennwertes dieser Fraktion kommt. Ferner bleibt die Frage unbeantwortet, ob ein infolge der OMW-Ausbringung hydrophober Boden unter feuchten Bedingungen wieder benetzbar wird oder ob es sich um eine irreversible Verschlechterung der Bodenqualität handelt. Umgekehrt bedarf es weiterer Untersuchungen um zu ermitteln, ob die Benetzbarkeit des Bodens nach einigen Wochen abnimmt, wenn das OMW zwar bei hoher Bodenfeuchte ausgebracht wurde, der Boden im Anschluss jedoch austrocknet, bevor die Inhaltsstoffe des OMW vollständig abgebaut wurden. Zudem bedarf es weiteren Untersuchungen, um zweifelsfrei klären zu können, ob amphiphile Stoffe und/oder Pilze für die verringerte Benetzbarkeit nach der Ausbringung von OMW unter trockenen Bedingungen verantwortlich sind.

8 Literatur

- ABURTO J, ALRIC I, THIEBAUD S, BORREDON E, BIKIARIS D, PRINOS J AND PANAYIOTOU C. 1999. Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch. *Journal of Applied Polymer Science* 74: 1440-1451.
- ADAMSON AW AND GAST AP. 1997. *Physical chemistry of surfaces*. 784.
- ADHIKARI M AND CHAKRABARTI G. 1976. Contribution of natural and microbial humic acids to water repellency in soil. *Journal of the Indian Society of Soil Science* 24: 217-219.
- AGGELIS G, ICONOMOU D, CHRISTOU M, BOKAS D, KOTZAILIAS S, CHRISTOU G, TSAGOU V AND PAPANIKOLAOU S. 2003. Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process. *Water Research* 37: 3897-3904.
- AKTAS ES, IMRE S AND ERSOY L. 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research* 35: 2336-2340.
- AL IBRAHEM A, GREGORIOU C, KSANTINI M, SHDIEFAT S, BOULOUHA B, EL-KHOLY M AND SERAFIDS N. 2010. Olive gap manual - Good agricultural practices for the Near East & North Africa countries. Food and agriculture organization (FAO) of the United Nations regional office for the Near East: ISBN 978-92-5-106348-4.
- ANDRIKOPOULOS N, BRUESCHWEILER H, FELBER H AND TAESCHLER C. 1991. HPLC analysis of phenolic antioxidants, tocopherols and triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 68: 359-364.
- ANGEROSA F, CAMERA L, CUMITINI S, GLEIXNER G AND RENIERO F. 1997. Carbon stable isotopes and olive oil adulteration with pomace oil. *Journal of agricultural and food chemistry* 45: 3044-3048.
- ANTHONY JWB, R.A.; BLADH, K.W.; NICHOLS, M.C. 2003. *Handbook of Mineralogy*. V. Borates, Carbonates, Sulfates. Mineral data publishing, Inc.
- ARONSON JM AND MACHLIS L. 1959. The chemical composition of the hyphal walls of the fungus *Allomyces*. *American Journal of Botany*: 292-300.
- AVIANI I, RAVIV M, HADAR Y, SAADI I, DAG A, BEN-GAL A, YERMIYAHU U, ZIPORI I AND LAOR Y. 2012. Effects of harvest date, irrigation level, cultivar type and fruit water content on olive mill wastewater generated by a laboratory scale *Abencor*™ milling system. *Bioresource technology* 107: 87-96.
- AZBAR N, BAYRAM, A., FILIBELI, A., MUEZZINOGLU, A., SENGUL F., AND OZER, A. 2004. A review of waste management options in olive oil production. *Crit Rev Environ Sci Technol* 34: 209-247.
- BALDOCK JA, OADES JM, WATERS AG, PENG X, VASALLO AM AND WILSON MA. 1992. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid state ¹³C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry* 16: 1-42.
- BALDOCK JA AND SKJEMSTAD JO. 2000. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry* 31: 697-710.
- BALESDENT J, MARIOTTI A AND GUILLET B. 1987. Natural ¹³C abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. *Soil Biology and Biochemistry* 19: 25-30.

- BARBERA AC, MAUCIERI C, CAVALLARO V, IOPPOLO A AND SPAGNA G. 2013. Effects of spreading olive mill wastewater on soil properties and crops, a review. *Agricultural Water Management* 119: 43-53.
- BAYLISS JS. 1911. Observations on *Marasmius oreades* and *Clitocybe gigantea* as parasitic fungi causing fairy rings. *Journal of Economic Biology* 6: 111-132.
- BEALES N. 2004. Adaptation of microorganisms to cold temperatures, weak acid preservatives, low pH, and osmotic stress: a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 3: 1-20.
- BEARE M, HENDRIX P, CABRERA M AND COLEMAN D. 1994. Aggregate-protected and unprotected organic matter pools in conventional-and no-tillage soils. *Soil Science Society of America Journal* 58: 787-795.
- BIANCHI G, ANGEROSA F, CAMERA L, RENIERO F AND ANGLANI C. 1993. Stable carbon isotope ratios (carbon-13/carbon-12) of olive oil components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41: 1936-1940.
- BIBUS D. 2014. Auswirkungen der Applikation von Abwasser aus der Olivenölproduktion auf biologische, chemische und physikalische Bodenparameter: Eine Laborinkubationsstudie. Diplomarbeit.
- BISDOM EBA, DEKKER LW AND SCHOUTE JFT. 1993. Water repellency of sieve fractions from sandy soils and relationships with organic material on soil structure. *Geoderma* 56: 105-118.
- BISHAY BG AND BAKHATI KH. 1976. Water repellency of soils under citrus trees in Egypt and means of improvement. *Agric Resour Rev (Cairo)*: 63-74.
- BLUME HP ET AL. 2002. Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde, 15. Auflage. n. 24: Enke Stuttgart.
- BONARI E AND CECCARINI L. 1993. Sugli effetti dello spargimento delle acque di vegetazione sul terreno agrario: risultati di una ricerca sperimentale. *Genio Rurale* 5: 60-67.
- BOND R, D. 1969. The occurrence of water-repellent soils in Australia. *Proceedings of Symposium of Water Repellent Soils, Univ of Calif, Riverside.*
- BOND RD AND HARRIS JR. 1964. The influence of the microflora on physical properties of soils. *Australian Journal of Soil Research* 2: 111-122.
- BORKEN W, MUHS A AND BEESE F. 2002. Changes in microbial and soil properties following compost treatment of degraded temperate forest soils. *Soil Biology and biochemistry* 34: 403-412.
- BOX JD. 1983. Investigation of the Folin-Ciocalteu Phenol Reagent for the Determination of Polyphenolic Substances in Natural Waters *Water Resources* 17: 511-525.
- BRAUN U, ALTENDORFER K, BRUNKHARDT J AND ROHRBACHER T. 2014. Untersuchungen der Phytotoxizität anhand von *Lepidium sativum* unter Berücksichtigung der mikrobiellen Aktivität in mit OMW bewässerten Böden unter Frühlings – und Winterbedingungen in Israel. Projekt Umweltwissenschaften.
- BRILL O. 1905. Über die Dissoziation der Karbonate der Erdalkalien und des Magnesiumkarbonats. *Zeitschrift für anorganische Chemie* 45: 275-292.

- BUCHMANN C. 2013. Short-term impact of Olive mill wastewater (OMW) application on a Mediterranean soil: Effects on microbial activity, carbon isotope ratio and phytotoxicity. Diplomarbeit.
- BUCHMANN C, FELTEN A, PEIKERT B, MUÑOZ K, BANDOW N, DAG A AND SCHAUMANN G. 2014. Development of phytotoxicity and composition of a soil treated with olive mill wastewater (OMW): an incubation study. *Plant and Soil*: 1-14.
- BULDINI PL, MEVOLI A AND QUIRINI A. 2000. On-line microdialysis-ion chromatographic determination of inorganic anions in olive-oil mill wastewater. *Journal of Chromatography A* 882: 321-328.
- CABRERA F, LÓPEZ R, MARTINEZ-BORDIÚ A, DE LOME ED AND MURILLO JM. 1996. Land treatment of olive oil mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 38: 215-225.
- CAMBARDELLA CA AND ELLIOTT ET. 1992. Particulate Soil Organic-Matter Changes across a Grassland Cultivation Sequence. *Soil Science Society of America Journal* 56: 777-783.
- Proceedings of the 2nd national water repellency workshop, 1994. 1-5 p.
- CATALDO F. 1998. On the structure of macromolecules obtained by oxidative polymerization of polyhydroxyphenols and quinones. *Polymer International* 46: 263-268.
- CERLING TE AND QUADE J 1993. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Washington, DC: AGU, p. 217-231.
- CHARTZOULAKIS K, PSARRAS G, MOUTSOPOULOU M AND STEFANOUDAKI E. 2010. Application of olive mill wastewater to a Cretan olive orchard: Effects on soil properties, plant performance and the environment. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 138: 293-298.
- CHENU C, STOTZKY G, HUANG P, BOLLAG J AND SENESI N. 2001. Interactions between microorganisms and soil particles: an overview. *Interactions between soil particles and microorganisms: impact on the terrestrial ecosystem*: 3-40.
- CHESWORTH W 2008. *Encyclopedia of Soil Science*. Springer.
- CHIESURA A, MARANO V, DE FRANCESCO P AND MARAGLINO A. 2005. *Verso la sostenibilità della filiera olivicola: trattamento, recupero e valorizzazione dei sottoprodotti oleari*. UNASCO: Roma.
- CROCKFORD H, TOPALIDIS S AND RICHARDSON DP. 1991. Water repellency in a dry sclerophyll eucalypt forest - measurements and processes. *Hydrological Processes* 5: 405-420.
- DEBANO LF. 1971. The effect of hydrophobic substances on water movement in soil during infiltration. *Soil Science Society of America Journal* 35: 340-343.
- DEBANO LF 1981. *Water repellent soils: a state-of-the-art*. Berkeley, California: Pacific Southwest Forest and Range Experiment Station, p. 20pp.
- DEBANO LF 1992. *The effect of fire to soil properties*. Portland: USDA Forest Service General Technical Report, p. 151-156.
- DEBANO LF. 2000. The role of fire and soil heating on water repellency in wildland environments: a review. *Journal of Hydrology* 231-232: 195-206.

- DEBANO LF AND KRAMMES JS. 1966. Water repellent soils and their relation to wildfire temperatures. *International Bulletin of the Association of Hydrological Scientists* 2: 14-19.
- DEC J, HAIDER K AND BOLLAG J-M. 2003. Release of substituents from phenolic compounds during oxidative coupling reactions. *Chemosphere* 52: 549-556.
- DEKKER LW AND RITSEMA CJ. 1994. How water moves in a water repellent sandy soil: 1. Potential and actual water repellency. *Water Resources Research* 30: 2507-2517.
- DEKKER LW AND RITSEMA CJ. 1996a. Preferential flow paths in a water repellent clay soil with grass cover. *Water Resources Research* 32: 1239-1249.
- DEKKER LW AND RITSEMA CJ. 1996b. Variation in water content and wetting patterns in Dutch water repellent peaty clay and clayey peat soils. *Catena* 28: 89-105.
- DEKKER LW, RITSEMA CJ, OOSTINDIE K AND BOERSMA OH. 1998. Effect of drying temperature on the severity of soil water repellency. *Soil Science* 163: 780-796.
- DELL'ABATE MT, BENEDETTI A AND BROOKES PC. 2003. Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances. *Journal of Separation Science* 26: 433-440.
- DELLAGRECA M, MONACO, P., PINTO, G., POLLIO, A., PREVITERA, L., TEMUSSI, F. 2001. Phytotoxicity of Low-Molecular-Weight Phenols from Olive Mill Waste Waters. *Bull Environ Contam Toxicol* 67: 352-359.
- DI SERIO MG, LANZA B, MUCCIARELLA MR, RUSSI F, IANNUCCI E, MARFISI P AND MADEO A. 2008. Effects of olive mill wastewater spreading on the physico-chemical and microbiological characteristics of soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 62: 403-407.
- DIAMANTIS V, PAGOROGON L, GAZANI E, DOERR SH, PLIAKAS F AND RITSEMA CJ. 2013. Use of olive mill wastewater (OMW) to decrease hydrophobicity in sandy soil. *Ecological Engineering* 58: 393-398.
- EGU General Assembly 2010, 2010. Vienna. p.
- DIEHL D AND SCHAUMANN GE. 2007. The nature of wetting on urban soil samples: wetting kinetics and evaporation assessed from sessile drop shape. *Hydrological Processes* 21: 2255 - 2265.
- DOERR SH. 1998. On standardizing the "Water Drop Penetration Time" and the "Molarity of an Ethanol Droplet" techniques to classify soil hydrophobicity . A case study using medium textured soils. *Earth Surface Processes and Landforms* 23: 663-668.
- DOERR SH, SHAKESBY SH AND WALSH RPD. 2000. Soil water repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. *Earth-Science Reviews* 51: 33-65.
- DOERR SH AND THOMAS AD. 2000. The role of soil moisture in controlling water repellency: new evidence from forest soils in Portugal. *Journal of Hydrology* 231-232: 134-147.
- DOMALSKI ES, PHYSICS AIO, STANDARDS USNBO AND SOCIETY AC 1972. Selected values of heats of combustion and heats of formation of organic compounds: containing the elements C, H, N, O, P, and S. American Chemical Society and the American Institute of Physics.

- DORMAAR J AND LUTWICK L. 1975. Pyrogenic evidence in paleosols along the North Saskatchewan River in the Rocky Mountains of Alberta. *Canadian Journal of Earth Sciences* 12: 1238-1244.
- DWECK J AND SAMPAIO CMS. 2004. Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 75: 385-391.
- EL HAJOUJI H, BARJE F, PINELLI E, BAILLY JR, RICHARD C, WINTERTON P, REVEL JC AND HAFIDI M. 2008. Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW). *Bioresource technology* 99: 7264-7269.
- ELLIOTT E AND COLEMAN D. 1988. Let the soil work for us. *Ecological bulletins*: 23-32.
- ELSNER M. 2010. Stable isotope fractionation to investigate natural transformation mechanisms of organic contaminants: principles, prospects and limitations. *Journal of Environmental Monitoring* 12: 2005-2031.
- EMERSON WW. 1959. The structure of soil crumbs. *Journal of Soil Science* 10: 235-244.
- FAOSTAT. 2012. Commodity Balances, Crops, Primary Equivalent (Dataset). (Latest update: 02 May 2012) Accessed (6 Dec 2012). Food and Agriculture Organization of the United Nations <http://ref.data.fao.org/ac2f9731-8464-4589-89fd-7e8242009929>.
- FIORENTINO A, GENTILI A, ISIDORI M, LAVORGNA M, PARRELLA A AND TEMUSSI F. 2004. Olive Oil Mill Wastewater Treatment Using a Chemical and Biological Approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 5151-5154.
- FIORENTINO A, GENTILI A, ISIDORI M, MONACO P, NARDELLI A, PARRELLA A AND TEMUSSI F. 2003. Environmental effects caused by olive mill wastewaters: toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 1005-1009.
- FISCHER J. 2013. The impact of olive mill waste water application on soil microbial activity and water repellency under moist and dry summer conditions in Bait Reema, Palestine. Fallstudie.
- FOTH HD 1991. *Fundamentals of soil science*. John Wiley and Sons, Inc.
- FRANCO CMM, CLARKE PJ, TATE ME AND OADES JM. 2000. Hydrophobic properties and chemical characterisation of natural water repellent materials in Australian sands. *Journal of Hydrology* 231-232: 47-58.
- FROST RL, HALES MC AND MARTENS WN. 2009. Thermogravimetric analysis of selected group (II) carbonate minerals — Implication for the geosequestration of greenhouse gases. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 95: 999-1005.
- GALE W AND CAMBARDELLA C. 2000. Carbon dynamics of surface residue—and root-derived organic matter under simulated no-till. *Soil Science Society of America Journal* 64: 190-195.
- GALE WJ, CAMBARDELLA CA AND BAILEY TB. 2000. Root-Derived Carbon and the Formation and Stabilization of Aggregates. *Soil Sci Soc Am J* 64: 201-207.
- GAMBA C, PIOVANELLI C, PAPINI R, PEZZAROSSA B, CECCARINI L AND BONARI E. 2005. Soil microbial characteristics and mineral nitrogen availability as affected by olive oil waste water applied to cultivated soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36: 937-950.

- GIANFREDA L, IAMARINO G, SCELZA R AND RAO MA. 2006. Oxidative catalysts for the transformation of phenolic pollutants: a brief review. *Biocatalysis and Biotransformation* 24: 177-187.
- GLEIXNER G, POIRIER N, BOL R AND BALESSENT J. 2002. Molecular dynamics of organic matter in a cultivated soil. *Organic Geochemistry* 33: 357-366.
- GORHAM E AND SANGER J. 1967. Caloric values of organic matter in woodland, swamp, and lake soils. *Ecology* 48: 492-494.
- GOVEIA D, MELO CDA, OLIVEIRA LKD, FRACETO LF, ROCHA JC, DIAS FILHO NL AND ROSA AH. 2013. Adsorption and release of micronutrients by humin extracted from peat samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 24: 721-730.
- GRABER ER, TAGGER S AND WALLACH R. 2009. Role of Divalent Fatty Acid Salts in Soil Water Repellency. *Soil Science Society of America Journal* 73: 541-549.
- GRECO G, COLARIETI ML, TOSCANO G, IAMARINO G, RAO MA AND GIANFREDA L. 2006. Mitigation of Olive Mill Wastewater Toxicity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 6776-6782.
- GROOT C 1995. *Physiological Ecology of Pacific Salmon*. UBC Press.
- GU BH, SCHMITT J, CHEN ZH, LIANG LY AND MCCARTHY JF. 1994. Adsorption and Desorption of Natural Organic-Matter on Iron-Oxide - Mechanisms and Models. *Environmental Science & Technology* 28: 38-46.
- HARPER RJ, MCKISSOCK I, GILKES RJ, CARTER DJ AND BLACKWELL PS. 2000. A multivariate framework for interpreting the effects of soil properties, soil management and land use on water repellency. *Journal of Hydrology* 231-232: 371-383.
- HOEKSTRA N, BOSKER T AND LANTINGA E. 2002. Effects of cattle dung from farms with different feeding strategies on germination and initial root growth of cress (*Lepidium sativum* L.). *Agriculture, ecosystems & environment* 93: 189-196.
- HOOGHOUTD S. 1950. Irreversibly desiccated peat, clayey peat and peaty clay soils; the determination of the degree of reversibility. *Transactions 4th Int Cong Soil Sci* 2: 31-34.
- HORN D, KRANZ Z AND LAMBERTON J. 1964. The composition of Eucalyptus and some other leaf waxes. *Australian Journal of Chemistry* 17: 464-476.
- HORNE DJ AND MCINTOSH JC. 2000. Hydrophobic compounds in sands in New Zealand—extraction, characterisation and proposed mechanisms for repellency expression. *Journal of Hydrology* 231-232: 35-46.
- HUANG P. 1990. Role of soil minerals in transformations of natural organics and xenobiotics in soil. *Soil biochemistry* 6: 29-115.
- IAMARINO G, RAO MA AND GIANFREDA L. 2009. Dephenolization and detoxification of olive-mill wastewater (OMW) by purified biotic and abiotic oxidative catalysts. *Chemosphere* 74: 216-223.
- INGHAM ER. 2011. *Soil Biology*. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service Web 19.
- ISHIGURO T, SHUJI A AND RYUICHI M. 1995. Thermogravimetric Analysis of Cyclodextrin—Fatty Acid Complex Formation and Its Use for Predicting Suppressed Autoxidation of Fatty Acids. *Bioscience Biotechnology Biochemistry* 59: 51-54.

- ISIDORI M, LAVORGNA M, NARDELLI A AND PARRELLA A. 2005. Model study on the effect of 15 phenolic olive mill wastewater constituents on seed germination and *Vibrio fischeri* metabolism. *Journal of agricultural and food chemistry* 53: 8414-8417.
- ISO. 1996. Soil Quality - Deterioration of organic carbon and total carbon after dry combustion (elemental analysis) (ISO 10694:1996).
- ISO. 1997. Soil quality; determination of electrical conductivity (ISO 11265: 1997).
- ISO. 2002. Soil quality - Determination of particle size distribution in mineral soil material - Method by sieving and sedimentation (ISO 11277:1998 + ISO 11277:1998/Cor.1:2002).
- ISO. 2005. Soil quality, determination of pH (ISO 10390:2005). DIN Deutsches Institut für Normung eV, Beuth.
- JEX GW, BLEAKLEY BH, HUBBELL DH AND MUNRO LL. 1985. High humidity-induced increase in water repellency in some sandy soils. *Soil Science Society of America Journal* 49: 1177-1182.
- KAISER K, EUSTERHUES K, RUMPEL C, GUGGENBERGER G AND KÖGEL-KNABNER I. 2002. Stabilization of organic matter by soil minerals - investigations of density and particle-size fractions from two acid forest soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165: 451 - 459.
- KAPELLAKIS I, TSAGARAKIS K AND CROWTHER J. 2008. Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7: 1-26.
- KAPELLAKIS IE, TSAGARAKIS KP, AVRAMAKI C AND ANGELAKIS AN. 2006. Olive mill wastewater management in river basins: A case study in Greece. *Agricultural Water Management* 82: 354-370.
- KARPOUZAS DG, NTOUGIAS S, ISKIDOU E, ROUSIDOU C, PAPADOPOULOU KK, ZERVAKIS GI AND EHALIOTIS C. 2010. Olive mill wastewater affects the structure of soil bacterial communities. *Applied soil ecology* 45: 101-111.
- KHATIB A, AQRA, FATHI, YAGHI, NADER, SUBUH, YOUSEF, HAYEEK, BASSAM, MUSA, MOHAMMED, AND BASHEER S, SABBAH, ISAM 2009. Reducing the Environmental Impact of Olive Mill Wastewater. *American Journal of Environmental Sciences* 5: 1-6.
- KIEM R AND KÖGEL-KNABNER I. 2003. Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils. *Soil Biology and Biochemistry* 35: 101-118.
- KING PM. 1981. Comparison of methods for measuring severity of water repellence of sandy soils and assessment of some factors that affect its measurement. *Australian Journal of Soil Research* 19: 275-285.
- KNICKER H. 2004. Stabilization of N-compounds in soil and organic-matter-rich sediments—what is the difference? *Marine Chemistry* 92: 167-195.
- KNUPP G, RÜCKER G, RAMOS-CORMENZANA A, GARRIDO HOYOS S, NEUGEBAUER M AND OSSENKOP T. 1996. Problems of identifying phenolic compounds during the microbial degradation of olive mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 38: 277-282.
- KOLATTUKUDY P, CROTEAU R AND BUCKNER J. 1976. Biochemistry of plant waxes. *Chemistry and biochemistry of natural waxes* 1976.

- KOLYASEV F AND HOLODOV A. 1958. Hydrophobic earth as a means of moisture-, thermal-, and electric-insulation. Highway Research Board Special Report.
- KOMILIS DP, KARATZAS E AND HALVADAKIS CP. 2005. The effect of olive mill wastewater on seed germination after various pretreatment techniques. *Journal of Environmental Management* 74: 339-348.
- KURTZ MP. 2012. Effects of Olive Oil production Wastewater on Soil Arthropods in Two Different Cultivation Scenarios in Israel and Palestine. M.Sc. Master thesis, Universität Koblenz-Landau.
- LAOR Y, RAVIV M AND CAPUA S. 2007a. The Israeli Olive oil industry and viable solutions for its associated wastes. Proceeding of the International Conference on New Technologies for The Treatment and Valorization of Agro By-products, October 3-5, Terni, Italy.
- LAOR Y, SAADI I, RAVIV M, MEDINA S, EREZ-REIFEN D AND EIZENBERGC H. 2011. Land spreading of olive mill wastewater in Israel: Current knowledge, practical experience, and future research needs. *Israel Journal of Plant Sciences* 59: 39-51.
- LAOR YS, IBRAHIM; RAVIV, MICHAEL; MEDINA, SHLOMIT; EREZ-REIFEN, DALIA; EIZENBERGC, HANAN. 2011. Land spreading of olive mill wastewater in Israel: Current knowledge, practical experience, and future research needs. *Israel Journal of Plant Sciences* 59: 39.
- LEENHEER JA AND CROUÉ J-P. 2003. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 37: 18A-26A.
- LEENHEER JA, ROSTAD CE, GATES PM, FURLONG ET AND FERRER I. 2001. Molecular resolution and fragmentation of fulvic acid by electrospray ionization/multistage tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 73: 1461-1471.
- LEINWEBER P AND SCHULTEN HR. 1992. Differential Thermal-Analysis, Thermogravimetry and in-Source Pyrolysis-Mass Spectrometry Studies on the Formation of Soil Organic-Matter. *Thermochimica Acta* 200: 151-167.
- LEINWEBER P, SCHULTEN HR AND HORTE C. 1992. Differential thermal analysis, thermogravimetry and pyrolysis-field ionisation mass spectrometry of soil organic matter in particle-size fractions and bulk soil samples. *Thermochimica Acta* 194: 175-187.
- LETEY J, OSBORN J AND PELISHEK RE. 1962. The influence of the water-solid contact angle on water movement in soil. 75-81.
- LI H-B, CHENG K-W, WONG C-C, FAN K-W, CHEN F AND JIANG Y. 2007. Evaluation of antioxidant capacity and total phenolic content of different fractions of selected microalgae. *Food Chemistry* 102: 771-776.
- LOCHTE HW, STRAUSS EL AND CONLEY RT. 1965. The thermo-oxidative degradation of phenol-formaldehyde polycondensates: Thermogravimetric and elemental composition studies of char formation. *Journal of Applied Polymer Science* 9: 2799-2810.
- LOPEZ-CAPEL E, SOHI SP, GAUNT JL AND MANNING DAC. 2005. Use of thermogravimetry-differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. *Soil Science Society of America Journal* 69: 136-140.

- LOPEZ-PINEIRO A, FERNANDEZ J, NUNES JMR AND GARCIA-NAVARRO A. 2006. Response of soil and wheat crop to the application of two-phase olive mill waste to Mediterranean agricultural soils. *Soil Science* 171: 728-736.
- LUDWIG B, JOHN B, ELLERBROCK R, KAISER M AND FLESSA H. 2003. Stabilization of carbon from maize in a sandy soil in a long-term experiment. *European Journal of Soil Science* 54: 117-126.
- LÜTZOW MV, KÖGEL-KNABNER I, EKSCHMITT K, MATZNER E, GUGGENBERGER G, MARSCHNER B AND FLESSA H. 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review. *European Journal of Soil Science* 57: 426-445.
- MA'SHUM M AND FARMER VC. 1985. Origin and assessment of water repellency of a sandy South Australian Soil. *Australian Journal of Soil Research* 23: 623-626.
- MAGDICH S, BEN AHMED C, JARBOUI R, BEN ROUINA B, BOUKHRIS M AND AMMAR E. 2013. Dose and frequency dependent effects of olive mill wastewater treatment on the chemical and microbial properties of soil. *Chemosphere* 93: 1896-1903.
- MAGDICH S, JARBOUI R, ROUINA BB, BOUKHRIS M AND AMMAR E. 2012. A yearly spraying of olive mill wastewater on agricultural soil over six successive years: Impact of different application rates on olive production, phenolic compounds, phytotoxicity and microbial counts. *Science of the Total Environment* 430: 209-216.
- MAHMOUD M, JANSSEN M, HABOUB N, NASSOUR A AND LENNARTZ B. 2010. The impact of olive mill wastewater application on flow and transport properties in soils. *Soil and Tillage Research* 107: 36-41.
- MANNING DAC, LOPEZ-CAPEL E AND BARKER S. 2005. Seeing soil carbon: use of thermal analysis in the characterization of soil C reservoirs of differing stability. *Mineralogical Magazine* 69: 425-435.
- MARTIN JP, MARTIN WP, PAGE J, RANEY W AND DE MENT J 1955. *Soil aggregation*. Academic Press.
- MCGIBBON L AND RUSSELL NJ. 1983. Fatty acid positional distribution in phospholipids of a psychrophilic bacterium during changes in growth temperature. *Current Microbiology* 9: 241-244.
- MCKENNA F, EL-TARABILY KA, PETRIE S, CHEN C AND DELL B. 2002. Application of actinomycetes to soil to ameliorate water repellency. *Letters in Applied Microbiology* 35: 107-112.
- MEKKI A, DHOUB A AND SAYADI S. 2006. Changes in microbial and soil properties following amendment with treated and untreated olive mill wastewater. *Microbiological Research* 161: 93-101.
- MELANDER L AND SAUNDERS WH. 1980. *Reaction Rates of Isotopic Molecules*. Wiley, New York.
- MELILLO JM, ABER JD, LINKINS AE, RICCA A, FRY B AND NADELHOFFER KJ 1989. Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: plant litter to soil organic matter. *Ecology of Arable Land—Perspectives and Challenges*: Springer, p. 53-62.
- MILLALEO R, REYES- DIAZ M, IVANOV AG, MORA ML AND ALBERDI M. 2010. Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. *Journal of soil science and plant nutrition* 10: 470-481.

- MONTEMURRO F, DIACONO M, VITTI C AND FERRI D. 2011. Potential use of olive mill wastewater as amendment: crops yield and soil properties assessment. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 42: 2594-2603.
- MORAETIS D, STAMATI FE, NIKOLAIDIS NP AND KALOGERAKIS N. 2011. Olive mill wastewater irrigation of maize: Impacts on soil and groundwater. *Agricultural Water Management* 98: 1125-1132.
- MULLER K AND DEURER M. 2011. Review of the remediation strategies for soil water repellency. *Agriculture Ecosystems & Environment* 144: 208-221.
- NADAV I, TARCHITZKY J, LOWENGART-AYCICEGI A AND CHEN Y. 2011. Soil surface water repellency induced by treated wastewater irrigation: physico-chemical characterization and quantification. *Irrigation Science*: 1-10.
- NAKAYA N, YOKOI H AND MOTOMURA S. 1977. The method for measuring of water repellency of soil. *Soil Science and Plant Nutrition (Tokyo, Japan)* 23: 417-426.
- NIAOUNAKIS M AND HALVADAKIS CP 2006. *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey 2nd Edition*. Elsevier Science.
- OADES J. 1988. The retention of organic matter in soils. *Biogeochemistry* 5: 35-70.
- OADES J AND WATERS A. 1991. Aggregate hierarchy in soils. *Soil Research* 29: 815-828.
- OADES JM. 1984. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant and Soil* 76: 319-337.
- OGRINC N, KOŠIR IJ, SPANGENBERG JE AND KIDRIČ J. 2003. The application of NMR and MS methods for detection of adulteration of wine, fruit juices, and olive oil. A review. *Analytical and bioanalytical chemistry* 376: 424-430.
- OVINGTON JD AND HEITKAMP D. 1960. The Accumulation of Energy in Forest Plantations in Britain. *Journal of Ecology* 48: 639-646.
- PCBS 2012. Press Release by the Palestinian Central Bureau of Statistics (PCBS) and the Palestinian Meteorological Directorate on the Occasion of World Meteorological Day - March 23, 2011.
- PEIKERT B, SCHAUMANN GE, KEREN Y, BUKHANOVSKY N, BORISOVER M, ABO GARFHA M, SHOQEIR JH AND DAG A. 2014. Characterization of topsoils subjected to poorly controlled olive oil mill wastewater pollution in West Bank and Israel. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 199: 176-189.
- PIOTROWSKA A, IAMARINO G, RAO MA AND GIANFREDA L. 2006. Short-term effects of olive mill waste water (OMW) on chemical and biochemical properties of a semiarid Mediterranean soil. *Soil Biology & Biochemistry* 38: 600-610.
- PLANTE AF, FERNANDEZ JM, HADDIX ML, STEINWEG JM AND CONANT RT. 2011. Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils. *Soil Biology & Biochemistry* 43: 1051-1058.
- PLANTE AF, FERNÁNDEZ JM AND LEIFELD J. 2009. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma* 153: 1-10.
- PLANTE AF, PERNES M AND CHENU C. 2005. Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma* 129: 186-199.
- PRIOR RL, WU X AND SCHAICH K. 2005. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 4290-4302.

- PROCIDA G AND CECCON L. 2006. Gas chromatographic determination of free fatty acids in olive mill waste waters. *Analytica chimica acta* 561: 103-106.
- RILLIG MC, MARDATIN NF, LEIFHEIT EF AND ANTUNES PM. 2010. Mycelium of arbuscular mycorrhizal fungi increases soil water repellency and is sufficient to maintain water-stable soil aggregates. *Soil Biology and Biochemistry* 42: 1189-1191.
- ROBERTS FJ AND CARBON BA. 1971. Water repellence in sandy soils of southwestern Australia. I. Some studies related to field occurrence. *Field station record* 10: 13-20.
- ROPER MM. 2004. The isolation and characterisation of bacteria with the potential to degrade waxes that cause water repellency in sandy soils. *Australian Journal of Soil Research* 43: 801-810.
- ROY JL, MCGILL B AND RAWLUK P. 1999. Petroleum residues as water-repellent substances in weathered nonwetable oil-contaminated soils. *Canadian Journal of Soil Science* 79: 367-380.
- RUSSELL N, EVANS R, TER STEEG P, HELLEMONS J, VERHEUL A AND ABEE T. 1995. Membranes as a target for stress adaptation. *International journal of food microbiology* 28: 255-261.
- S'HABOU R, ZAIRI M, KALLEL A, AYDI A AND DHIA HB. 2009. Assessing the effect of an olive mill wastewater evaporation pond in Sousse, Tunisia. *Environmental geology* 58: 679-686.
- SAADI I, LAOR Y, RAVIV M AND MEDINA S. 2007. Land spreading of olive mill wastewater: Effects on soil microbial activity and potential phytotoxicity. *Chemosphere* 66: 75-83.
- SANTOS N, TAVARES MA, ROSENHAIM R, SILVA FC, FERNANDES JR VJ, SANTOS IG AND SOUZA AG. 2007. Thermogravimetric and calorimetric evaluation of babassu biodiesel obtained by the methanol route. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87: 649-652.
- ŠANTRŮČKOVÁ H, BIRD M AND LLOYD J. 2000. Microbial processes and carbon-isotope fractionation in tropical and temperate grassland soils. *Functional Ecology* 14: 108-114.
- SAVAGE SM, MARTIN JP AND LETEY J. 1969a. Contribution of humic acid and a polysaccharide to water repellency in sand and soil. *Soil Science Society of America Proceedings* 33: 149-151.
- SAVAGE SM, MARTIN JP AND LETEY J. 1969b. Contribution of some soil fungi to natural and heat-induced water repellency in sand. *Soil Science Society of America Proceedings* 33: 405-409.
- SCHEFFER F AND ULRICH B. 1960. *Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde*.
- SCHEU S AND PARKINSON D. 1994. Changes in bacterial and fungal biomass C, bacterial and fungal biovolume and ergosterol content after drying, remoistening and incubation of different layers of cool temperate forest soils. *Soil Biology and Biochemistry* 26: 1515-1525.
- SCHREINER O AND SHOREY EC 1910. *Chemical nature of soil organic matter*. US Government Printing Office.
- SHAHEEN HK, RIYAD ABDEL. 2007. Management of Olive-Mills Wastewater in Palestine. *An - Najah Univ J Res (N Sc)* 21: 63-83.

- SIERRA J, MARTI E, GARAU MA AND CRUANAS R. 2007. Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater: Field experiment. *Science of the Total Environment* 378: 90-94.
- SIERRA J, MARTI E, MONTSERRAT G, CRUANAS R AND GARAU MA. 2001. Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *Science of the Total Environment* 279: 207-214.
- SIEWERT C, DEMYAN M AND KUCERIK J. 2012. Interrelations between soil respiration and its thermal stability. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 110: 413-419.
- SIMPSON AJ, KINGERY WL, HAYES MHB, SPRAUL M, HUMPFER E, DVORTSAK P, KERSSEBAUM R, GODEJOHANN M AND HOFMANN M. 2002. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften* 89: 84-88.
- SINDHU M AND CORNFIELD A. 1967. Effect of sodium chloride and moisture content on ammonification and nitrification in incubated soil. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 18: 505-506.
- SINGER A 2007. *The soils of Israel*. Springer.
- SMITH BN AND EPSTEIN S. 1971. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. *Plant physiology* 47: 380-384.
- SOBHI BI, SABBAAH ; AHMAD, YAZBEK AND HAJ JACOB. 2008. Reducing the Environmental Impact of Olive Mill Wastewater in Jordan, Palestine and Israel. 1-8.
- SOLLINS P, HOMANN P AND CALDWELL BA. 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: Mechanisms and controls. *Geoderma* 74: 65-105.
- SPARLING G, PANKHURST C, DOUBE B AND GUPTA V. 1997. Soil microbial biomass, activity and nutrient cycling as indicators of soil health. *Biological indicators of soil health*: 97-119.
- STADDON PL. 2004. Carbon isotopes in functional soil ecology. *Trends in Ecology & Evolution* 19: 148-154.
- TARCHITZKY J, LERNER O, SHANI U, ARYE G, LOWENGART-AYCICEGI A, BRENER A AND CHEN Y. 2007. Water distribution pattern in treated wastewater irrigated soils: hydrophobicity effect. *European Journal of Soil Science* 58: 573-588.
- TISDALL JM AND OADES JM. 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science* 33: 141-163.
- TODORUK TR, LITVINA M, KANTZAS A AND LANGFORD CH. 2003. Low-Field NMR Relaxometry: A Study of Interactions of Water with Water-Repellant Soils. *Environmental Science and Technology* 37: 2878-2882.
- TORN MS, TRUMBORE SE, CHADWICK OA, VITOUSEK PM AND HENDRICKS DM. 1997. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature* 389: 170-173.
- TRAVIS MJ, WEISBROD N AND GROSS A. 2008. Accumulation of oil and grease in soils irrigated with greywater and their potential role in soil water repellency. *Science of the Total Environment* 394: 68-74.
- TSCHAPEK M. 1984. Criteria for determining the hydrophilicity - hydrophobicity of soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 147: 137-149.
- TULLOCH A 1976. *Chemistry of waxes of higher plants*. Chemistry and biochemistry of natural waxes: Elsevier, p. 235-287.

- UNESTAM T. 1991. Water repellency, mat formation, and leaf-stimulated growth of some ectomycorrhizal fungi. *Mycorrhiza* 1: 13-20.
- VAN'T WOUDET BD. 1959. Particle coatings affecting the wettability of soils. *Journal of Geophysical Research* 64: 263-267.
- VASUDEVAN D AND STONE AT. 1996. Adsorption of catechols, 2-aminophenols, and 1, 2-phenylenediamines at the metal (hydr) oxide/water interface: effect of ring substituents on the adsorption onto TiO₂. *Environmental science & technology* 30: 1604-1613.
- VEMULAPALLI G 1993. *Physical Chemistry*. Prentice-Hall, London, p. 991 pp.
- VERNON C. 1942. The slow reversible drying of sandy surface soils beneath citrus trees in central Florida.
- VIOLLEAU D. 1999. Intérêt du fractionnement et de l'extraction des matières organiques naturelles d'eaux de surface pour l'étude de leurs propriétés structurales et de leur pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre.
- WEDLER W AND BOGUSLAWSKI EV. 1965. Zur Methodik der pF-Wert-Bestimmung mit der Zentrifuge. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde* 109: 249-260.
- WELLER P, BONER M, FOERSTEL H, BECKER H, PEIKERT B AND DREHER W. 2011. Isotopic Fingerprinting for the Authenticity Control of Crop Protection Active Compounds using the Representative Insecticide Fipronil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59: 4365-4370.
- WILHELMY L. 1863. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts - Constante des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. *Annalen der Physik und Chemie* 119: 177.
- WITTER JV, JUNGERIUS PD AND TEN HARKEL MJ. 1991. Modeling water erosion and the impact of water repellency. *Catena* 18: 115-124.
- WORSFOLD PP, TOWNSHEND A AND POOLE CC 2004. *Encyclopedia of Analytical Sciences*. Academic Press.
- ZENJARI B AND NEJMEDDINE A. 2001. Impact of spreading olive mill wastewater on soil characteristics: laboratory experiments. *Agronomie* 21: 749-755.

9 Anhang

9.1 Ergänzende Daten

Tabelle A 1 Mittelwerte einschließlich Standardabweichung der folgenden Untersuchungsparameter von Kontrollen (k) und OMW-verunreinigten (v) Bodenproben: Sand, Schluff, Ton, pH, Leitfähigkeit (LF), organischer Kohlenstoff (OC), anorganischer Kohlenstoff (IC), Gesamtstickstoff (total N), wasserlöslicher organischer Kohlenstoff (WOC), SUVA, Masseverlust in Abhängigkeit des Temperaturbereiches (MV I, II, III und IV), Glührückstand (GR), Thermische Stabilität (TS3), CV_{Loi}, CV2 und CV3 sowie die errechneten Qualitätsparameter $\delta^{13}\text{C}$ (OMD), TS3 (OMD) und CV3 (OMD)

Parameter	Battir		Wadi Rahal		Al Kom Hebron		Deir Samit		Abu AlKamra		Rev0-3		Rev3-20	
	k	v	k	v	k	v	k	v	k	v	k	v	k	v
Sand [%]	19±1	28±1	15±1	15±1	20±1	30±2	11±2	25±1	31±1	29±1	85±2	85±2	90±4	90±4
Schluff [%]	36±2	36±2	47±7	34±3	35±4	43±1	41±1	38±5	43±1	43±1	14±2	14±2	9±2	9±2
Ton [%]	45±2	36±3	39±6	51±4	45±4	27±2	48±3	38±6	25±2	28±2	2±1	2±1	2±2	2±2
pH	8.2±0.1	6.1±0.1	8.1±0.1	7.2±0.1	8.2±0.2	7.8±0.2	8.6±0.1	7.8±0.3	8.1±0.2	8.2±0.2	9.0±0.1	8.4±0.7	9.3±0.1	9.2±0.1
LF [mS cm ⁻¹]	0.5±0.1	2.8±0.5	0.3±0.1	1.7±0.1	0.4±0.1	1.0±0.1	0.6±0.1	1.0±0.1	0.2±0.1	0.4±0.1	0.1±0.1	0.7±0.1	0.1±0.1	0.3±0.1
OC [g kg ⁻¹]	12±0.9	77±4	12±0.5	31±5.1	16±0.7	30±4.9	2.1±0.5	13±0.7	9.7±3.4	22±9.8	2.2±0.4	31±6.3	2.7±0.5	8.7±1.5
IC [g kg ⁻¹]	42±7.7	69±5.0	12±0.5	36±6.7	47±1.8	84±4.9	22±0.6	29±1.7	27±3.9	35±9.7	13±1.7	8±14	14±1.7	7±1.9
Total N [g kg ⁻¹]	1.7±0.2	6.8±0.2	1.8±0.1	3.3±0.1	2.4±0.1	5.1±0.2	0.4±0.1	1.3±0.1	1.1±0.1	1.7±0.1	0.1±0.1	0.1±0.1	0.1±0.1	0.1±0.1
C/N	71±11	87±47	68±5	90±16	65±2	57±9	57±4	93±5	86±29	124±62	182±17	139±34	128±25	601±21
WOC [g kg ⁻¹]	0.2±0.1	15±0.3	0.4±0.1	6.5±0.4	0.3±0.1	2.1±0.2	0.1±0.1	3.3±0.3	0.2±0.1	0.9±0.1	0.1±0.1	1.3±0.4	0.1±0.1	0.3±0.1
SUVA [L mg C ⁻¹ m ⁻¹]	2.8±0.2	0.4±0.6	1.6±0.1	0.8±1.0	4.2±0.6	1.9±1.2	5.9±0.7	*	3.4±0.9	3.8±2.2	5.2±1.1	2.3±0.2	1.9±0.3	2.3±0.2
$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	-10.9±2.0	-21.9±0.2	-16.3±1.4	-19.5±0.4	-15.9±0.3	-16.6±0.6	-9.8±0.4	-16.8±0.6	-11.6±0.9	-10.5±0.5	-2.7±0.8	-11.7±0.9	-3.9±0.7	-5.2±1.2
MV I [mg g ⁻¹ soil]	14±3	15±7	14±2	11±1	9±1	8±2	10±1	7±1	47±1	37±2	12±0	8±1	8±3	8±0
MV II [mg g ⁻¹ soil]	24±2	139±10	28±1	63±4	39±2	83±1	10±1	32±2	18±1	24±1	4±1	15±2	4±1	5±1
MV III [mg g ⁻¹ soil]	28±2	64±5	38±4	45±1	28±2	46±4	22±3	25±1	20±2	21±2	6±1	9±1	6±1	5±1

|| 9 Anhang

MV IV [mg g ⁻¹ soil]	126±14	94±3	58±5	71±5	135±1	175±15	78±4	71±3	103±3	144±4	51±2	48±5	53±3	52±5
GR [mg g ⁻¹ soil]	803±24	690±17	853±22	802±18	784±17	686±23	871±22	866±2	831±13	778±4	930±5	920±2	928±3	928±4
TS3 [mg g ⁻¹ LOI]	542±24	316±8	573±38	419±14	418±19	353±21	688±60	433±18	527±18	462±37	579±34	370±14	563±27	509±16
CV2 [kJ g ⁻¹]	11.8±0.5	12.1±0.5	12.5±0.5	12.8±0.5	13.6±0.9	13.6±0.7	9.7±1.2	14.5±1.0	10.4±0.3	13.6±0.5	16.9±2.2	13.9±1.7	19.0±1.5	19.2±3.9
CV3 [kJ g ⁻¹]	6.6±0.5	15.2±0.8	6.7±2.1	9.2±0.3	9.8±1.5	13.5±0.9	2.6±0.6	6.9±1.0	4.2±0.3	6.8±0.1	8.2±1.5	13.8±1.4	10.3±1.2	9.9±2.2
CV _{LOI} [kJ g ⁻¹]	9.0±0.2	13.1±0.6	9.2±1.2	11.3±0.4	12.0±1.2	13.6±0.7	4.8±1.0	11.2±0.9	7.1±0.1	10.5±0.5	11.8±1.7	13.9±1.4	14.1±1.0	14.4±3.0
δ ¹³ C (OMD) [‰]		-29.6±1.4		-23.6±1.3		-17.5±1.2		-20.9±1.0		-8.3±1.6		-28.5±3.9		-8.4±3.2
TS3 (OMD) [mg g ⁻¹ LOI]		717±8		681±40		756±111		611±26		618±115		1055±97		523±43
CV3 (OMD) [kJ g ⁻¹]		16.5±1.1		10.6±2.5		17.8±4.5		7.7±1.1		9.4±1.8		14.3±1.8		9.4±3.8
*nicht ausreichend Bodenprobe vorhanden														

Tabelle A 2 Mittelwerte einschließlich Standardabweichung der folgenden Untersuchungsparameter vor (Tag 0) und nach Inkubation des OMW-behandelten Bodens unter nasskalten (nk), feuchtwarmen (fw), nass-heißen (nh) und trocken-heißen (th) Bedingungen: pH, Leitfähigkeit, Kalium-, Nitrit, Sulfat-, Chlorid-Ionen, Masseverlust in Temperaturbereich IV bezogen auf die Mineralmasse und Glühverlust. Zusätzlich sind die Kontaktwinkel der jeweiligen Kontrollproben (nk(k), fw(k), nh(k), th(k)) angegeben.

		Probenahmetag nach OMW-Applikation											
		5	5,5	6,5	7,5	8,5	10,5	13,5	16,5	19,5	25,5	43,5	64,5
pH	nk	7,5±0,03	7,4±0,03	7,5±0,07	7,6±0,01	7,6±0,03	7,6±0,03	7,6±0,04	7,7±0,03	7,7±0,06	7,8±0,05	8,0±0,07	8,0±0,06
	fw	7,6±0,06	7,6±0,03	7,6±0,05	7,5±0,04	7,6±0,08	7,8±0,06	7,7±0,06	7,7±0,08	7,8±0,05	7,9±0,02	8,0±0,03	8,3±0,02
Leitfähigkeit [µS/cm]	nk	750±59	834±21	800±49	672±40	708±18	637±9	636±13	671±28	580±25	597±36	493±6	357±24
	fw	469±79	565±69	442±42	549±113	476±28	341±27	405±67	770±47	647±38	561±72	307±17	355±55
K ⁺ [mg/kg]	nk	188±23	209±19	206±18	191±17	178±3	213±30	199±3	174±48	155±7	146±9	180±34	199±20
	fw	261±24	264±34	234±12	222±16	249±14	248±21	268±6	190±5	214±25	248±41	227±44	238±6
NO ₂ ⁻ [mg/kg]	nk	23±3	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
	fw	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
SO ₄ ²⁻ [mg/kg]	nk	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
	fw	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	34±17	39±21	37±39
Cl [mg/kg]	nk	298±32	324±23	333±15	322±5	327±15	329±10	309±13	260±45	215±28	177±17	339±11	320±7
	fw	324±16	294±21	236±6	245±2	348±22	352±16	334±10	289±75	243±9	347±19	354±13	334±5
TG4 [mg/g Mineralmasse]	nk		15,5±0,6										15,1±0,4
	fw		15,8±0,8										14,8±0,5
Glühverlust [mg/g]	nk		79,2±4,5										76,9±2,9
	fw		86,2±3,0										86,1±9,8
Kontakt- winkel	nk(k)	0±0	38±12	28±10	0±0	3±8	0±0	3±5	0±0	0±0	3±7	0±0	0±0
	fw(k)	6±13	0±0	1±0	3±6	15±11	24±9	9±8	14±12	22±5	15±15	15±13	2±4

9 Anhang

		Probenahmetag nach OMW-Applikation											
		0	0,5	1,5	2,5	3,5	5,5	8,5	11,5	14,5	20,5	38,5	59,5
pH	nh	8,1±0,24	8,1±0,07	8,0±0,09	8,0±0,1	8,1±0,1	8,0±0,02	7,8±0,02	8,2±0,06	8,3±0,02	8,3±0,03	8,3±0,04	8,4±0,02
	th				7,6±0,02	7,6±0,02	7,7±0,06	8,0±0,04	7,1±0,07	7,9±0,09	8,0±0,06	8,2±0,01	8,3±0,04
Leitfähigkeit [µS/cm]	nh	836±34	898±97	970±197	1065±66	847±103	945±31	1049±14	800±115	723±15	701±14	668±17	725±12
	th				1185±6	1231±24	1113±26	909±36	966±122	952±28	847±56	753±44	715±22
K ⁺ [mg/kg]	nh	278±18	272±27	298±27	309±5	273±37	292±12	329±20	273±19	245±34	224±18	181±3	193±17
	th				336±50	380±10	365±2	303±20	309±47	299±19	259±55	230±9	229±4
NO ₂ ⁻ [mg/kg]	nh	<15±	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
	th				<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
SO ₄ ²⁻ [mg/kg]	nh	35±35	<15	<15	<15	35±35	<15	<15	32±30	102±23	80±3	79±4	96±10
	th				<15	33±32	<15	<15	33±30	41±22	41±46	72±4	84±2
Cl [mg/kg]	nh	286±50	402±27	409±3	376±38	427±10	423±8	425±16	421±5	392±6	400±3	381±8	396±5,8
	th				373±16	414±12	409±7	385±34	362±40	382±28	386±17	381±41	410±3
TG4 [mg/g Mineralmasse]	nh						15,3±0,7						16,2±0,4
	th						15,0±1,0						15,1±0,3
Glüh- verlust [mg/g]	nh						78,8±1,8						65,8±5,8
	th						81,9±4,9						71,2±2,3
Kontakt- winkel	nh(k)	91±3	85±1	94±1	91±2	91±2	88±1	80±1	87±1	83±1	74±4	82±5	89±1
	th(k)	±	±	±	87±4	79±1	83±3	82±2	80±2	74±1	79±1	83±2	86±6

Tabelle A 3 Mittelwerte einschließlich Standardabweichung der folgenden Untersuchungsparameter der Kontrollen bzw. der Proben der Ausbringungsvarianten Winter trocken, Winter feucht, Frühling trocken, Frühling feucht, Sommer trocken und Sommerfeucht verschiedener Probenahmetiefen (3-10, 3-15, 10-20 und 15-30 cm): pH, Leitfähigkeit, Gesamtkohlenstoff, Gesamtstickstoff, Gesamtwasserstoff, gelöster organischer Kohlenstoff, lösliche phenolische Verbindungen, spezifische UV-Absorption und Kontaktwinkel.

	Probenahme-Tiefe [cm]	Ausbringungsvariante							
		Kontrolle trocken	Kontrolle feucht	Winter trocken	Winter feucht	Frühling trocken	Frühling feucht	Sommer trocken	Sommer feucht
pH	3-10	8,7±0,1	8,6±0,4			8,9±0,1	8,9±0,1	8,5±0,4	8,6±0,4
	3-15			8,9±0,1	8,9±0,1				
	10-20	8,4±0,5	8,4±0,4			7,1±4,0	8,8±0,1	8,3±0,5	8,4±0,5
	15-30			8,9±0,1	8,9±0,1				
Leitfähigkeit [µS/cm]	3-10	126±27	232±93			169±32	158±26	270±30	303±103
	3-15			118±43	149±21				
	10-20	119±21	183±90			84±48	105±5,4	135±32	220±141
	15-30			170±106	146±32				
Gesamtkohlenstoff [mg/kg]	3-10	20±0,1	22±0,9			20±0,2	20±0,4	22±0,8	21±0,7
	3-15			21±1,5	22±1,4				
	10-20	21±2,4	21±1,1			20±0,9	20±3,5	20±0,7	22±4,4
	15-30			21±1,0	21±1,0				
Gesamtstickstoff [g/kg]	0-3	1,8±0,6	1,2±0,6	1,2±0,5	1,5±0,5	1,7±0,2	1,5±0,2	1,8±0,3	1,8±0,5
	3-10	0,9±0,1	1,0±0,1			1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1
	3-15			1,0±0,2	1,1±0,2				
	10-20	0,9±0,1	0,9±0,1			0,8±0,1	0,9±0,3	0,9±0,1	0,9±0,2
Gesamtwasserstoff [g/kg]	0-3	4,4±0,3	4,2±0,4	3,8±0,3	4,0±0,3	4,4±0,9	4,2±0,2	5,1±0,7	4,2±0,7
	3-10	6,9±1,0	6,8±1,0			6,7±0,1	6,8±0,2	4,2±0,9	4,2±1,0
	3-15			3,6±0,2	3,6±0,2				
	10-20	3,8±0,6	4,2±0,2			4,3±0,7	4,5±0,5	4,1±0,9	4,1±0,9
	15-30			3,7±0,1	3,8±0,2				

|| 9 Anhang

Gelöster org. Kohlenstoff [g/kg]	3-10	70±6,2	65±29			190±83	62±27	454±68	120±66
	3-15			116±19	130±32				
	10-20	117±140	52±12			49±9,4	59±31	62±14	59±9,2
	15-30			88±28	92±28				
Phenol- gehalt [mg/kg]	3-10	4,0±4,7	11±10			9,3±3,8	5,0±5,9	2,5±2,2	12±8,7
	3-15			7,4±7,9	6,3±5,8				
	10-20	5,8±1,7	5,0±3,3			3,4±3,3	1,9±2,7	6,6±3,6	6,8±4,8
	15-30			3,2±5,1	2,9±3,9				
SUVA [L/mg C/m]	3-10	4,9±1,4	7,6±2,9			3,1±0,7	8,3±1,2	1,2±0,1	3,5±0,7
	3-15			3,1±0,3	3,8±1,6				
	10-20	16±11	9,4±5,8			10±2,8	13±7,0	5,5±2,5	4,7±3,6
	15-30			3,6±1,4	3,7±1,4				
Kontakt- winkel [°]	3-10	42±3,9	40±2			43±3,6	38±5,4	44±3,6	40±3,1
	3-15			44±5,9	46±9,1				
	10-20	42±5,4	43±5,6			38±2,7	43±4,0	43±2,8	41±3,6
	15-30			43±5,0	43±6,9				

9.2 Abkürzungsverzeichnis

OMW	Abwasser aus der Olivenölproduktion
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
SOM	Organische Bodensubstanz
TS2	Thermische Stabilität der labilen Kohlenstofffraktion
CV2	Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion
TS3	Thermische Stabilität der stabilen Kohlenstofffraktion
CV3	Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion
SPC	Lösliche phenolische Verbindungen
SUVA	Spezifische UV-Absorption
$\delta^{13}\text{C}$	Kohlenstoffisotopenverhältnis
TG	Thermogravimetrie
DSC	Differenzkalorimetrie
WDPT	Wassereindringzeit
STA	Simultane Thermische Analyse

9.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Traditionell bewirtschafteter, palästinensischer (links) und intensiv genutzter, israelischer Olivenhain (rechts).....	6
Abbildung 2	Menge an Haupt- (20 mL gelblich-braunes Öl) und Nebenprodukt (90 mL dunkelbraunes OMW) während der Gewinnung von Olivenöl aus 100 g Oliven unter Zugabe von ca. 70 mL Frischwasser (Werte nach Cabrera et al. (1996)).....	7
Abbildung 3	Wassertropfen auf wasserabweisendem sandigem Lehm, Gilat, Israel: links im Feld (eigenes Foto), rechts unter Laborbedingungen (mit freundlicher Genehmigung von Dr. Dörte Diehl)	14
Abbildung 4	Möglicher Mechanismus der Verringerung der Benetzbarkeit durch amphiphile Substanzen (nach Tschapek (1984), Ma'shum and Farmer (1985), Doerr et al. (2000), Vemulapalli (1993)): Verringerung der Benetzbarkeit aufgrund der Orientierung der amphiphilen Substanzen (links); Änderung der Anordnung der Moleküle aufgrund der Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen mit Wasser (mittig); hydrophiler Bodenpartikel, über dessen Oberfläche sich problemlos Wasser verteilen kann (rechts).....	18
Abbildung 5	Möglicher Mechanismus des Oliveoil Projektes zur Verringerung der Benetzbarkeit: Nach Ausbringung von OMW sorbieren amphiphile Substanzen am feuchten Bodenpartikel. Unter feuchten Bedingungen ist ein Abbau der Substanzen möglich; unter trockenen Bedingungen wird die eingelagerte Wasserschicht entfernt und es kommt zu irreversiblen Wechselwirkungen zwischen Bodenpartikel und amphiphilen Substanzen.	20
Abbildung 6	Korngrößenverteilung \pm SD der untersuchten OMW-verunreinigten und Kontrollproben der Standorte Battir, Wade Rahal, AlKom Hebron, Deir Samit, Abu AlKamra, Rev0-3 und Rev3-20	39
Abbildung 7	Vergleich von pH-Wert (A), elektrischer Leitfähigkeit (B), organischem Kohlenstoffgehalt (C), Stickstoffgehalt (D), wässrig extrahierbarem Kohlenstoff (E) und spezifischer UV-Absorption (SUVA) (F) \pm SD von Kontrollen und OMW-verunreinigten Bodenproben der Standorte Battir, Wade Rahal, AlKom Hebron, Deir Samit, Abu AlKamra, Rev0-3 und Rev3-20. Für die OMW-verunreinigte Probe Deir Samit (*) war nicht ausreichend Probenmaterial vorhanden.....	42

- Abbildung 8 Kontaktwinkel und Wassereindringzeit \pm SD der untersuchten OMW-verunreinigten und Kontrollproben der Standorte Battir, Wade Rahal, ALKom Hebron, Deir Samit, Abu AlKamra, Rev0-3 und Rev3-20. Die Nummerierung kennzeichnet Ausprägung der Hydrophobizität beginnend mit 1 (stärkste) bei einer statistischen Signifikanz von $p < 0,05$ 45
- Abbildung 9 Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ \pm SD von Kontroll- und OMW-verunreinigten Bodenproben Battir, Wade Rahal, ALKom-Hebron, Deir Samit, Abu AlKamra, Rev0-3 und Rev3-20 im Vergleich mit gefriergetrocknetem OMW aus Revivim und Bait Reema. 46
- Abbildung 10 (A) Masseverlust (TG, durchgehende Linie) und erste Ableitung (DTG, gestrichelte Linie) des Thermogramms von Kontroll- (blau) und OMW-verunreinigter Probe (rot) aus Wade Rahal. (B) Masseverlust von Kontroll- (linke Spalte) und OMW-verunreinigten Proben (rechte Spalte) im Vergleich mit gefriergetrocknetem OMW aus Revivim und Bait Reema nach Normalisierung auf die Summe des Masseverlustes aus Temperaturbereich II+III (Glühverlust) \pm SD. Jede Spalte stellt den organischen Kohlenstoffgehalt dar und ist unterteilt in den prozentualen Anteil der labilen (TS2, grau) und stabilen (TS3, dunkelgrau) Kohlenstofffraktion. 48
- Abbildung 11 Berechnete Qualitätsparameter $\delta^{13}\text{C}_{\text{OMD}}$ (A), TS3_{OMD} (B) und CV3_{OMD} (C) \pm SD im Vergleich mit jenen des gefriergetrockneten OMW (aus Revivim). Die fortlaufende Nummerierung kennzeichnet eine zunehmende Abweichung beginnend mit 0 bei einer statistischen Signifikanz von $p < 0,05$ 52
- Abbildung 12 Lineare Regression von $\delta^{13}\text{C}_{\text{OMD}}$ (A) und TS3_{OMD} (B) mit dem Kontaktwinkel der OMW-verunreinigten Bodenproben (Korrelation nach Pearson, $p < 0,01$). 55
- Abbildung 13 Bodenatmungsrate (A), Konzentration an Mangan-Ionen (B), Kohlenstoffisotopenverhältnis (C) und Konzentration an Nitrat-Ionen (D) \pm SD über die gesamte Inkubationsdauer der nasskalten (blau), feuchtwarmen (braun), trocken-heißen (orange) und nass-heißen Variante (violett). Die jeweiligen Kontrollproben sind gestrichelt dargestellt. 73

Abbildung 14	Massenverlust der labilen (A) und stabilen (B) Kohlenstofffraktion (\pm SD) sowie der jeweilige Brennwert beider Kohlenstofffraktionen (C und D) von Bodenproben der nasskalten (blau), feuchtwarmen (braun), trocken-heißen (orange) und nassheißen Variante (violett) zu Inkubationsanfang (a) und –ende (e). Die jeweiligen Kontrollproben sind schraffiert dargestellt..... 75
Abbildung 15	Gehalt wasserlöslicher phenolischer Substanzen (A) und relatives Wurzelwachstum (B) \pm SD der untersuchten Bodenproben der nasskalten (blau) und feuchtwarmen Variante (braun) über die Inkubationsdauer von 5-35 Tagen..... 82
Abbildung 16	Wassereindringzeit (links) und Kontaktwinkel (rechts) (\pm SD) über die gesamte Inkubationsdauer der nasskalten (blau), feuchtwarmen (braun), trocken-heißen (orange) und nass-heißen Variante (violett). 85
Abbildung 17	Ausschnitt des Olivenhains in Gilat: Kontrollparzellen (K), sowie mit 7-14 L/m ² OMW-behandelte Parzellen für Winter (W), Frühling (F) und Sommer (S) befinden sich zwischen mit „x“ gekennzeichneten Bäumen (B). 92
Abbildung 18	Schema der Probenahme einer Parzelle: Es wurden zwischen zwei mit einem Abstand von 3,5 m voneinander entfernten Bäumen (B) je zwei Proben nahe der Bewässerungslinie (feucht) sowie 170 cm entfernt (trocken) genommen und jeweils aus beiden feuchten bzw. trockenen Proben eine Mischprobe gebildet. 94
Abbildung 19	Elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Gesamtkohlenstoffgehalt, gelöster organischer Kohlenstoffgehalt, Konzentration wasserlöslicher phenolischer Verbindungen und spezifische UV-Absorption \pm SD von Bodenproben der Kontrolle (grün) sowie der Ausbringung in Winter (blau), Frühling (braun) und Sommer (orange) in Abhängigkeit von der Probenahmetiefe. Proben nahe der Bewässerungslinie (feucht) sind jeweils schraffiert dargestellt. 98

- Abbildung 20 Kohlenstoffisotopenverhältnis (A), Thermogravimetrisch bestimmter Glühverlust (B), Masseverlust der labilen (C) und stabilen Kohlenstofffraktion pro Gramm Boden (D) sowie Brennwert beider Kohlenstofffraktionen bezogen auf den Masseverlust der organischen Substanz der jeweiligen Fraktion (E-F) \pm SD von Bodenproben der Kontrolle (grün) sowie der Ausbringung in Winter (blau), Frühling (braun) und Sommer (orange) der Probenahmetiefe 0-3 cm. Proben nahe der Bewässerungslinie (feucht) sind jeweils schraffiert dargestellt. 105
- Abbildung 21 A) und B) Häufigkeit des Auftretens von hoher Benetzbarkeit (WDPT <5 s, Klasse I) sowie geringfügiger (WDPT 6 60 s, Klasse II), mäßiger (WDPT 61 600 s, Klasse III) und starker (WDPT 601 3600 s, Klasse IV) Hydrophobizität (nach Bisdorf et al. (1993)) im Feld (A) und Labor (B) \pm SD.
C) Kontaktwinkel \pm SD von Bodenproben der Kontrolle (grün) sowie der Ausbringung in Winter (blau), Frühling (braun) und Sommer (orange) der Probenahmetiefe 0-3 cm. Proben nahe der Bewässerungslinie (feucht) sind jeweils schraffiert dargestellt. 110
- Abbildung 22 Korrelation zwischen Kontaktwinkel und dem Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion für Kontroll- und Winterparzelle (A) sowie Frühlings- und Sommerparzelle (B). Ergebnisse der feuchten Proben sind jeweils rechteckig, der trockenen Proben kreisförmig dargestellt. 112

9.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Ergebnisse der Charakterisierung von OMW durch Cabrera et al. (1996), Sierra et al. (2001)	8
Tabelle 2	Natürlich vorkommende, hydrophobe Substanzen und ihr Ursprung (nach Horn et al. (1964), Kolattukudy et al. (1976), Tulloch (1976), Doerr et al. (2000))	15
Tabelle 3	Übersicht über den Projektumfang der drei Kooperationspartner palästinensische Gebiete (grün), Israel (blau), Deutschland (orange). Schraffierte Bereiche wurden durch Studenten der Universität Koblenz-Landau im Zuge von Abschlussarbeiten an bearbeitet.	21
Tabelle 4	Informationen über Probenname, Probenahmeort und Bodenart der verschiedenen Bodenproben.	26
Tabelle 5	Formel 1 zur Berechnung der Qualitätsparameter der abgebauten organischen Substanz des Abwassers (OMD) mithilfe der Ergebnisse von $\delta^{13}\text{C}$, TG und DSC verändert.	32
Tabelle 6	Klassifizierung der Wassereindringzeit nach Bisdorn et al. (1993).....	33
Tabelle 7	Vergleich der Analysenergebnisse von OMW aus Bait Reema und Revivim mit Literaturdaten von OMW aus den palästinensischen Gebieten (Kathib et al. 2009) und Israel (Aviani et al. 2012). Es sind pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, löslicher Kohlenstoff (DOC), lösliche Phenole (SPC), spezifische UV-Absorption (SUVA), das Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$, die thermische Stabilität der labilen (TS2) und der stabilen (TS3) Kohlenstofffraktion sowie die Brennwerte der labilen (CV2) bzw. stabilen (CV3) Kohlenstofffraktion abgebildet.	35
Tabelle 8	Brennwerte einiger Substanzen (aus Domalski et al. (1972)) im Vergleich mit Brennwerten der labilen und stabilen Kohlenstofffraktion der OMW aus Bait Reema und Gilat	38
Tabelle 9	Signifikanzniveaus ($p < 0,01$; $p < 0,05$) der Korrelation nach Pearson zwischen den Ergebnissen der Bodenuntersuchung und den berechneten Qualitätsparameter für den Abbau der organischen Substanz des OMW: thermische Stabilität (TS3_{OMD}), Brennwert (CV3_{OMD}) und Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{OMD}}$).	56
Tabelle 10	Bedingungen der Laborinkubation: Temperatur, Bodenfeuchte, Dauer, zugegebene OMW Menge und Anzahl der Replikate.....	63

Tabelle 11 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, löslicher organischer Kohlenstoff (DOC), gesamter organischer Kohlenstoff (OC), wasserlösliche phenolische Substanzen (SPC), spezifische UV-Absorption (SUVA), Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$, thermische Stabilität der labilen (TS2) und der stabilen (TS3) Kohlenstofffraktion, Brennwert der labilen (CV2) bzw. stabilen (CV3) Kohlenstofffraktion sowie Wassereindringzeit (WDPT) und Kontaktwinkel des verwendeten Bodens und OMW. 68

Tabelle 12 Zeitpunkte der Probenahme (X), ausgebrachte Menge OMW (L/m^2) und Zeitpunkte der Bestimmung der Wassereindringzeit im Feld (WDPT) für die Winter- (blau), Frühling- (rot), Sommer- (orange) und Kontrollparzelle (grün). 93

Tabelle 13 Korrelationen nach Pearson mit einem Signifikanzniveau von $p < 0,05$ zwischen Benetzbarkeit (Kontaktwinkel und Wassereindringzeit (WDPT)) löslichen Phenolen, thermischer Stabilität der labilen Kohlenstofffraktion (TS2) und Brennwert der stabilen Kohlenstofffraktion (CV3) der OMW behandelten Proben der Sommer- und Frühlingsparzellen (Tiefe: 0-3 cm). Negative Korrelationen sind grau dargestellt. 114

9.5 Publikationen

Peer-reviewed:

- Buchmann, Christian, Felten, Andreas, Peikert, Benjamin, Munoz, Katherine, Bandow, Nicole, Dag, Arnon, Schaumann, Gabriele E. 2015. Development of phytotoxicity and composition of a soil treated with olive mill wastewater (OMW): An incubation study. *Plant and Soil*. 386 (1): 99-112. Download
- Peikert, Benjamin, Schaumann, Gabriele Ellen, Keren, Yonatan, Bukhanovsky, Nadezhda, Borisover, Mikhail, Abo Garfha, Mahmoud, Hassan, Jawad, Dag, Arnon 2015. Characterization of topsoils subjected to poorly controlled olive oil mill wastewater pollution in West Bank and Israel. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 199 (1): 176-189.

Vorträge:

- Peikert, Benjamin, Schaumann, Gabriele Ellen 2014. Thermal analysis to derive energetic quality parameters of soil organic matter? *Geophysical Research Abstracts*. 16 EGU2014-12138.

Poster Presentationen:

- Steinmetz, Zacharias, Kurtz, Markus, Peikert, Benjamin, Zipori, Isaac, Dag, Arnon, Schaumann, Gabriele Ellen 2014. Effects of seasonal olive mill wastewater applications on hydrological and biological soil properties in an olive orchard in Israel. *Geophysical Research Abstracts*. 16 EGU2014-16533-3, 2014.
- Schaumann, Gabriele Ellen, Peikert, Benjamin, Tamimi, Nesreen, Steinmetz, Zacharias, Fischer, Jonas, Bibus, Daniel, Marei Sawalha, Amer, Dag, Arnon 2014. Effect of climatic conditions on the development of soil water repellency in soils treated with the wastewater of the olive oil production. *Geophysical Research Abstracts*. 16 EGU2014-15756-4.
- Peikert, Benjamin, Bandow, Nicole, Schaumann, Gabriele Ellen 2012. Does wastewater from olive mills induce toxicity and water repellency in soil? *Geophysical Research Abstracts*. 14 EGU2012-5371. Download