





Inventurzeitreihen an Bodendauerbeobachtungsflächen in Baden-Württemberg

 Ergebnisse aus drei Dekaden und methodische Schlussfolgerungen



Baden-Württemberg

Inventurzeitreihen an Bodendauerbeobachtungsflächen in Baden-Württemberg

 Ergebnisse aus drei Dekaden und methodische Schlussfolgerungen

| | |
|--------------------------------------|--|
| HERAUSGEBER | LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Postfach 10 01 63, 76231 Karlsruhe, www.lubw.de |
| BEARBEITUNG | LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Werner Borho, Referat 22 – Boden, Altlasten |
| REDAKTION | LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Referat 22 – Boden, Altlasten |
| BEZUG | https://pd.lubw.de/86694 |
| STAND | Juli 2019 |
| SATZ UND BARRIEREFREIHEIT | Satzweiss.com Print Web Software GmbH Mainzer Straße 116, 66121 Saarbrücken |
| AUFLAGE | 1. Auflage |
| TITELBILD | Szenen einer Beprobung einer Bodendauerbeobachtungsfläche; LUBW, H. Hohl und H. Hartig |
| ABBILDUNGSNACHWEIS | Seite 5: Taberg GmbH; siehe Abbildungsverzeichnis |
| ZITIERVORSCHLAG | LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (Hrsg., 2019): Inventurzeitreihen an Bodendauerbeobachtungsflächen in Baden-Württemberg, 1. Auflage, Karlsruhe |

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

| | | |
|------------------------|---|-----------|
| ZUSAMMENFASSUNG | | 1 |
| 1 | VERANLASSUNG UND ZIELSETZUNG | 3 |
| 2 | MATERIAL UND METHODEN | 4 |
| 2.1 | BDF-I Standorte | 4 |
| 2.2 | Intensiv-Messstellen (BDF-II) | 6 |
| 2.3 | Bewirtschaftungsdokumentation | 6 |
| 2.4 | Bodenprobenbank | 6 |
| 2.5 | Verwendete Daten | 7 |
| 2.6 | Datenaufbereitung | 8 |
| 2.7 | Referenzierung durch Nachmessung von Rückstellproben | 9 |
| 2.8 | Methodischer Ansatz: Analyse der Differenzen | 9 |
| 2.9 | Datengruppierung | 10 |
| 2.10 | Statistische Methoden | 10 |
| 2.11 | Plausibilisierung der Zeitreihen | 11 |
| 3 | ERGEBNISSE DER RÜCKSTELLPROBEN-NACHMESSUNG | 12 |
| 3.1 | Nachmessung der Königswasser-extrahierbaren Gehalte | 12 |
| 3.2 | Nachmessung von Ammoniumnitrat-extrahierbaren Gehalten und Hauptelementen | 14 |
| 3.3 | Nachmessung von organischen Spurenstoffen | 14 |
| 3.4 | Auswirkungen der Referenzierung auf die Zeitreihen | 16 |
| 3.5 | Ableich organische Analytik mit externen Laboren | 19 |
| 4 | ABSCHÄTZUNG ERWARTBARER BODENGEHALTSÄNDERUNGEN | 22 |
| 4.1 | Erwartbare Bodengehaltsänderungen unter forstlicher Nutzung | 22 |
| 4.2 | Erwartbare Bodengehaltsänderungen unter landwirtschaftlicher Nutzung | 25 |
| 4.3 | Fazit Abschätzung erwartbare Bodengehaltsänderungen | 28 |
| 4.4 | Abschätzung der Detektierbarkeit von Bodenveränderungen durch Wiederholinventuren | 29 |
| 5 | VERÄNDERUNGEN 2. VERSUS 3. INVENTUR AN BASIS-BDF | 30 |
| 5.1 | Beschreibung des Datensatzes | 30 |
| 5.2 | Standortspezifische Prüfung des Kollektivs Acker und Grünland | 30 |
| 5.3 | QS-Parameter | 31 |
| 5.4 | Hauptparameter und Nährstoffe | 33 |
| 5.5 | Anorganische Spurenstoffe im Königswasserextrakt | 39 |
| 5.6 | Ammoniumnitrat-extrahierbare Gehalte | 46 |
| 5.7 | Organische Spurenstoffe | 47 |
| 5.8 | Fazit Veränderungen zwischen 2. und 3. Inventur | 52 |
| 6 | ERGEBNISSE 1. VERSUS 2. INVENTUR AN BASIS-BDF | 54 |
| 6.1 | Beschreibung des Datensatzes | 54 |
| 6.2 | Hauptparameter | 54 |
| 6.3 | Anorganische Spurenstoffe im Königswasserextrakt | 55 |
| 6.4 | Ammoniumnitrat-extrahierbare Gehalte | 56 |
| 6.5 | Organische Spurenstoffe | 57 |
| 6.6 | Fazit Veränderungen zwischen 1. und 2. Inventur | 57 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 7 | ERGEBNISSE SONDERINVENTUREN VERSUS 1. INVENTUR IM GRUND-MESSNETZ | 59 |
| 7.1 | Beschreibung des Datensatzes | 59 |
| 7.2 | Hauptparameter | 60 |
| 7.3 | Anorganische Spurenstoffe im Königswasserextrakt | 60 |
| 7.4 | Organische Spurenstoffe | 62 |
| 7.5 | Fazit Sonderinventuren versus 1. Inventur im Grund-Messnetz | 62 |
| 8 | ERGEBNISSE VON INVENTUR-ZEITREIHEN AN INTENSIV-MESSSTELLEN | 64 |
| 8.1 | Beschreibung des Datensatzes | 64 |
| 8.2 | Hauptparameter | 64 |
| 8.3 | Anorganische Spurenstoffe im Königswasserextrakt | 66 |
| 8.4 | Organische Spurenstoffe | 69 |
| 8.5 | Fazit Inventur-Zeitreihen an Intensiv-Messstellen | 71 |
| 9 | VERGLEICH MIT ERGEBNISSEN ANDERER UNTERSUCHUNGEN | 72 |
| 9.1 | Vergleich mit Ergebnissen aus Stoffflussbilanzen | 72 |
| 9.2 | Vergleich mit Ergebnissen der nationalen Bodendauerbeobachtung der Schweiz (NABO) | 72 |
| 9.3 | Bundesweite Boden-Zustandserhebung unter Wald (BZE-Wald) | 73 |
| 10 | SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK | 76 |
| 10.1 | Detektierte Veränderungen | 76 |
| 10.2 | Methodische Schlussfolgerungen | 76 |
| 10.2.1 | Analytische Offsets (systematischer analytischer Fehler) | 76 |
| 10.2.2 | Probennahmeartefakte/Bodenstörungen | 77 |
| 10.2.3 | Wiederholpräzision der Analytik | 77 |
| 10.2.4 | Aufbereitungsartefakte | 77 |
| 10.3 | Ausblick | 78 |
| 11 | ABBILDUNGEN UND TABELLEN | 80 |
| 11.1 | Abbildungen | 80 |
| 11.2 | Tabellen | 84 |
| 12 | LITERATUR | 85 |

Zusammenfassung

Die LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg hat den gesetzlichen Auftrag, Bodendauerbeobachtungsflächen einzurichten und zu betreiben, um den Zustand und die Änderung der Beschaffenheit von Böden zu erkennen und zu überwachen (LBodSchAG § 10, 1). Gegenstand des vorliegenden Berichtes ist die Auswertung von Inventurzeitreihen über drei Dekaden im Hinblick auf detektierbare Änderungen des chemischen Bodenzustands.

Seit Beginn der Einrichtung im Jahre 1985 haben sich die Bodendauerbeobachtungsflächen bis heute stetig weiterentwickelt. Zur Auswertung stehen deshalb überwiegend heterogene Datenkollektive aus Bodeninventuren, die primär als Zustandserhebungen konzipiert wurden. Die Auswertung stützt sich methodisch vorrangig auf die Betrachtung von prozentualen Differenzen der Stoffgehalte zwischen zwei Beprobungsterminen. Die Plausibilisierung erfolgt auf Basis erwartbarer relativer Veränderungen, die aus Stoffflussbilanzen abgeschätzt werden.

Ein Abgleich der festgestellten methodischen Unsicherheiten mit den erwartbaren Veränderungen zeigt, dass sich mit den in Baden-Württemberg derzeit vorhandenen Bodendauerbeobachtungsflächen ubiquitäre Bodenveränderungen auf Basis von Inventurzeitreihen nur bedingt feststellen lassen, da sie in der Regel von den methodischen Unsicherheiten überlagert werden. In der Rangfolge ihres mittleren Einflusses wurden folgende Hauptunsicherheitsfaktoren festgestellt: Analytische Offsets (systematischer Fehler), Probennahmeartefakte/Bodenstörungen, Wiederholpräzision der Analytik und Probenaufbereitungsartefakte. Analytische Offsets lassen sich erfolgreich durch Nachmessung von Rückstellproben aus der Bodenprobenbank kompensieren (Referenzierung). Die anderen Störeinflüsse lassen sich durch verbesserte QS-Maßnahmen weiter minimieren. Die Referenzierung erweist sich damit als unabdingbar, um Bodenveränderungen über Wiederholinventuren auch bei mittlerer Stichprobengröße erkennen zu können.

Mit den vorliegenden Daten ist eine Referenzierung für anorganische Spurenstoffe an einer 10-jährlichen Wiederholung von 33 Basis-Messnetz-Standorten und für organische Spurenstoffe teilweise an Intensiv-Messstellen möglich. Auf dieser optimierten Datenbasis sind Trends vorrangig für die Auflagehorizonte nachweisbar. Es handelt sich durchweg um abnehmende Trends, die bei Quecksilber, Blei, Antimon, 16 PAK, 6 PCB und HCB statistisch abgesichert werden können. Bei den Mineralböden ist bei Blei und Quecksilber unter Forst eine verlagerungsbedingte Akkumulation belegbar. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen aus anderen Wiederholinventuren sowie mit den Ergebnissen aus Stoffflussbilanzen, die eine solche Entwicklung aufgrund der Erfolge in der Luftreinhaltung während der vergangenen drei Dekaden bei nahezu allen untersuchten Parametern erwarten lassen. Bei gegebener Stichprobenzahl erweisen sich die Änderungsraten der Mineralbodenhorizonte im Hintergrundbereich überwiegend als noch zu klein, um statistisch abgesichert werden zu können. Das liegt primär an langsameren Umsetzungsprozessen in Mineralböden gegenüber organischen Auflagen. Hinzu kommt, dass im Basis-Messnetz für den Hintergrundbereich kein Standort mit stark akkumulierender Bewirtschaftungsform wie Klärschlamm-, Kompost- oder intensiver Gülleausbringung ver-

treten ist. Durch Minimierungen bei der Düngung und das in Baden-Württemberg ab 2007 eingeleitete Ende der Klärschlammaufbringung werden sich Stoffanreicherungen in Böden künftig weiter verlangsamen.

Der Bericht bestätigt damit das an Intensiv-Messstellen punktuell gewonnene Prozessverständnis auch in der Fläche für den Hintergrundbereich Baden-Württembergs. Künftige Beprobungskampagnen werden zunehmend als Zustandserhebungen für sogenannte neue Stoffe konzipiert, die über das bestehende Boden-Messnetz hinausgehende Expositions- und damit Messstellenkulissen erfordern. Für Veränderungsanalysen steht dabei die Erzeugung hoch qualitätsgesicherter Rückstellproben für die Bodenprobenbank im Vordergrund, die sich dadurch zum zentralen methodischen Element der Bodendauerbeobachtung entwickelt. Zur weiteren Erhöhung der Schlagkraft bzw. Stichprobengröße wird ein bundesweit abgestimmtes Vorgehen angestrebt.

1 Veranlassung und Zielsetzung

Die LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg ist für die Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg zuständig. Im Landes-Bodenschutz- und Altlastengesetz (LBodSchAG) vom 9. Dezember 2004 ist dies in den folgenden Paragrafen geregelt:

§10 Dauerbeobachtungsflächen, Bodenprobenbank

(1) Die Landesanstalt für Umweltschutz richtet Dauerbeobachtungsflächen ein und betreibt sie, um den Zustand und die Änderung der Beschaffenheit von Böden zu erkennen und zu überwachen. Die Dauerbeobachtungsflächen sind auf Veränderungen der physikalischen, chemischen und biologischen Bodenbeschaffenheit zu untersuchen.

(2) Die Landesanstalt für Umweltschutz führt eine Bodenprobenbank, um Feststellungen über den Zustand des Bodens und zur Beurteilung von Veränderungen des Bodens zu sichern.

§11 Informationssystem Bodenschutz

(1) ...Informationssystem Bodenschutz zur Verwaltung und Auswertung von Messergebnissen... Dazu gehören Daten der ...Bodendauerbeobachtungsflächen und der Bodenprobenbank.

Damit sind auch die wesentlichen Ziele der Bodendauerbeobachtung formuliert: den Zustand und die Veränderungen unserer Böden aufzuzeigen und beweissicher zu dokumentieren. Die Bodendauerbeobachtung stellt damit eine wichtige Informationsgrundlage für den Bodenschutz in Baden-Württemberg dar.

Die Umsetzung erfolgt in Baden-Württemberg über ein dreigliedriges Bodenmonitoringsystem bestehend aus 155 Messstellen des Grund-Messnetzes und 33 hieraus hervorgegangenen Basis-Messstellen (BDF-I) sowie gegenwärtig 5 Intensiv-Messstellen (BDF-II). Im Grund-Messnetz wurden bei der Ersteinrichtung Ende der 1980er-Jahre Bodeninventuren auf kleiner Fläche um Profilgruben herum durchgeführt. Das Basis-Messnetz wurde für die Detektion von Veränderungen im Hintergrundbereich weiterentwickelt. Hier finden wiederholte Bodeninventuren auf 400 m² großen, georeferenzierten Flächen statt.

Außerdem werden wichtige Einflussfaktoren durch Bewirtschaftungsdokumentationen erfasst. An den Intensiv-Messstellen werden zusätzlich die relevanten Stoffflüsse messtechnisch und zeitlich hochauflösend erfasst. Dies erlaubt die Berechnung von Stoffbilanzen, wodurch Prozessverständnis und damit Ursachenanalysen sowie Prognosen möglich werden. Aufgrund ihrer Anlage als Frühwarnsystem durch worst-case Standortauswahl (hohe Einträge + empfindlicher Boden) sind die Intensiv-Messstellen nicht mehr dem Hintergrund zuzuordnen [LUBW 2008].

Das Bodenmonitoringsystem wird inzwischen flexibel genutzt. So wurden Standorte des Grund-Messnetzes georeferenziert für Sonderprojekte wiederholt beprobt. Die Projekte können auf vorhandene Daten und die Infrastruktur zurückgreifen, während die Bodendauerbeobachtung zusätzliche Wiederholungen in Raum und Zeit gewinnt.

Ziel des vorliegenden Berichts ist es, die bisher für den Hintergrundbereich vorliegen Bodeninventuren im Hinblick auf detektierbare Bodenveränderungen auszuwerten. Ergebnisse zum Bodenzustand finden sich auf breiter Basis des Grund-Messnetzes schon in LUBW [2008], LfU [1994] und LfU [1999]. Der Bericht fokussiert deshalb auf Daten aus dem Grund- und Basis-Messnetz, für die es mindestens eine Wiederholinventur gibt, was derzeit nur für das klassische Stoffspektrum der Fall ist, nicht aber für sogenannte „neue“ Stoffe, wie z. B. dl-PCB oder PFAS (Perfluoralkylsubstanzen). Ergänzend werden Bodeninventuren an Intensiv-Messstellen ausgewertet.

Bei der Auswertung zeitlich wiederholter Inventuren ist die erreichbare statistische Trennschärfe gering gegenüber den erwartbaren Veränderungen [LUBW 2008, NABO 2015a, HLNUG 2016]. Grund dafür sind große Unsicherheiten durch Bodenheterogenität, Probennahme, Aufbereitung und Analytik. Inzwischen liegen in Baden-Württemberg Bodeninventuren über einen Zeitraum von drei Dekaden vor, was die Wahrscheinlichkeit erhöht, Bodenveränderungen feststellen zu können. Der Bericht zeigt auf, inwieweit dies gelingt, um darauf aufbauend Verbesserungen und konzeptionelle Weiterentwicklungen vorzuschlagen.

2 Material und Methoden

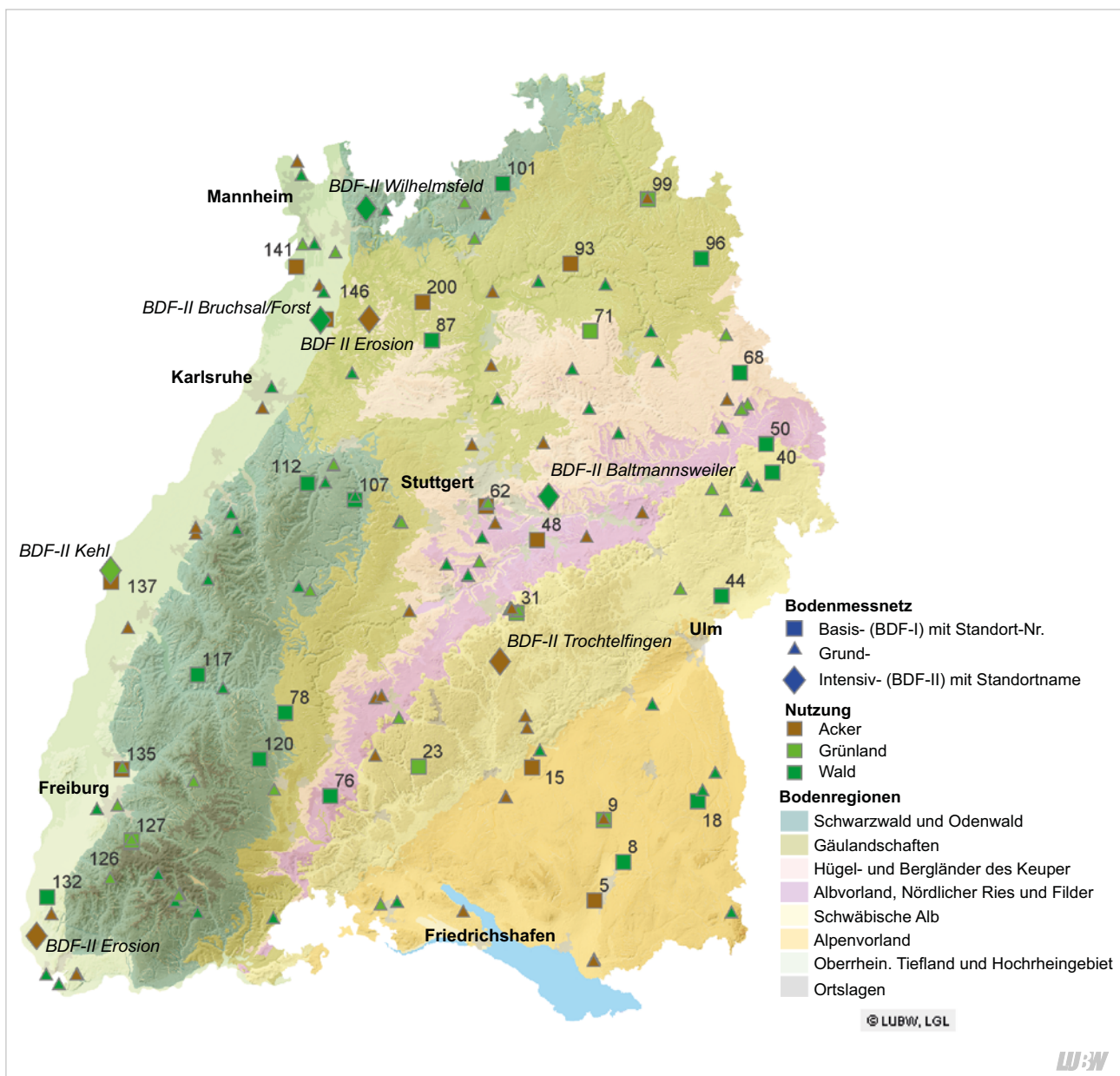
2.1 BDF-I Standorte

Die geografische Verteilung der Standorte des Grund-Messnetzes mit 154 Standorten und des daraus abgeleiteten Basis-Messnetzes mit 33 Standorten ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Standortauswahl erfolgte nach Repräsentativität für den Hintergrundbereich und für charakteristische Bodenformen, Nutzungen und Landschaften. Die Verteilung der Standorte auf die Hauptnutzungsarten ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Nutzungen der Grund- und Basis-Messnetz-Standorte der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg

| | GMN | BMN |
|-----------|-------|-------|
| Gesamt | 154 | 33 |
| Acker | 50 | 10 |
| Grünland | 43 | 6 |
| Wald | 61 | 17 |
| | davon | davon |
| Laubwald | 10 | 3 |
| Nadelwald | 46 | 13 |
| Mischwald | 5 | 1 |

LUBW



LUBW

Abbildung 2.1: Standorte der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg

Tabelle 2.2: Standortbeschreibungen der 33 Basis-Messstellen der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg

| Bodenregion | Nr. | BDF-Standort | Nutzung | Naturraum | Bodenausgangsgestein | Bodentyp |
|--------------------------|-----|---------------------|-----------|----------------------------|--|-----------------------------------|
| Alpenvorland | 5 | Dom. Rahlenhof 2 | Acker | Bodenseebecken | Geschiebelehm | Pararendzina |
| | 8 | Bad Waldsee | Nadelwald | Oberschwäbisches Hügelland | Geschiebelehm | Parabraunerde |
| | 9 | Dom. Aulendorf 1 | Grünland | Oberschwäbisches Hügelland | Geschiebelehm | Parabraunerde |
| | 15 | Dom. Dollhof | Acker | Donau-Ablach-Platten | Geschiebelehm | Parabraunerde-Pseudogley |
| | 18 | Ochsenhausen 2 | Nadelwald | Riss-Aitrach-Platten | Geschiebelehm | Parabraunerde-Pseudogley |
| Schw. Alb | 23 | Irndorfer Hardt | Grünland | Hohe Schwabenalb | Jura (Malmkalke) | Terra fusca-Braunerde |
| | 31 | Dom. Lindenhof 8 | Grünland | Mittlere Kuppenalb | Jura (Malmkalke) | Braunerde-Rendzina |
| | 40 | Ebnat 5 | Nadelwald | Albuch/Härtsfeld | Jura (Malmkalke) | Braunerde Terra fusca |
| | 44 | Langenau | Nadelwald | Lonetal-Flächenalb | Kalkverwitterungslehm über Jura (Malmkalk) | Terra fusca-Braunerde |
| Albvorland Keuper | 48 | Tachenhausen | Acker | Mittleres Albvorland | Löss | Parabraunerde |
| | 50 | Bopfingen | Nadelwald | Östliches Albvorland | Sandsteine | schwach podsolige Braunerde |
| | 62 | Kleinhohenheim 2 | Acker | Filder | Sandsteine | Parabraunerde-Pseudogley |
| | 76 | Tuningen | Nadelwald | Baar | Tonsteine – Jura | Pelosol-Pseudogley |
| | 68 | Rechenberg | Nadelwald | Schwäb.-Fränk. Waldberge | Sandsteine | Braunerde-Pelosol |
| | 71 | Viehweide | Grünland | Schwäb.-Fränk. Waldberge | Sandsteine | Pseudogley |
| Gäulandschaften | 78 | Dunningen | Nadelwald | Obere Gäulandschaft | Kalksteine – Trias | Pelosol-Pseudogley |
| | 87 | Eppingen | Laubwald | Neckarbecken | Löss | Parabraunerde |
| | 93 | Dom. Neuhaus | Acker | Kocher-Jagst-Ebenen | Löss | Pseudogley |
| | 96 | Schrozberg | Nadelwald | Hohenloher-Haller-Ebenen | Löss | Parabraunerde-Pseudogley |
| | 99 | Neuhaus | Grünland | Tauberland | Kalksteine – Trias | Braunerde-Rendzina |
| | 200 | Schloss Neuhaus | Acker | Kraichgau | Löss | Parabraunerde aus Löss |
| Schwarzwald und Odenwald | 101 | Buchen | Nadelwald | Sandstein-Odenwald | Sandsteine | Braunerde |
| | 107 | Calw 2 | Nadelwald | Schwarzwald-Randplatten | Sandsteine | Braunerde-Pseudogley |
| | 112 | Bad Herrenalb | Nadelwald | Grindenschwarzwald/Enzhöhe | Sandsteine | Braunerde |
| | 117 | Wolfach 2 | Laubwald | Mittlerer Schwarzwald | Granit/Gneis | Podsol |
| | 120 | St. Georgen | Nadelwald | Südöstl. Schwarzwald | Sandsteine | Podsolige Braunerde |
| | 126 | Schauinsland 1 | Mischwald | Hochschwarzwald | Granit/Gneis | Braunerde |
| | 127 | Schauinsland 2 | Grünland | Hochschwarzwald | Granit/Gneis | Braunerde |
| Oberrhein-ebene | 132 | Auggen | Laubwald | Markgräfler Hügelland | Löss | Parabraunerde |
| | 135 | Domäne Steckenhof 1 | Acker | Freiburger Bucht | Auenlehm | Gley-Auenbraunerde |
| | 137 | Waldbuchhof | Acker | Offenburger Rheinebene | Auenlehm | Gley-Pseudogley Brauner Auenboden |
| | 141 | Insultheimer Hof | Acker | Nördl. Oberrhein-Niederung | Auenlehm | Brauner Auenboden |
| | 146 | Domäne Kislau | Acker | Hardtebene | Sand, Kies | Braunerde |

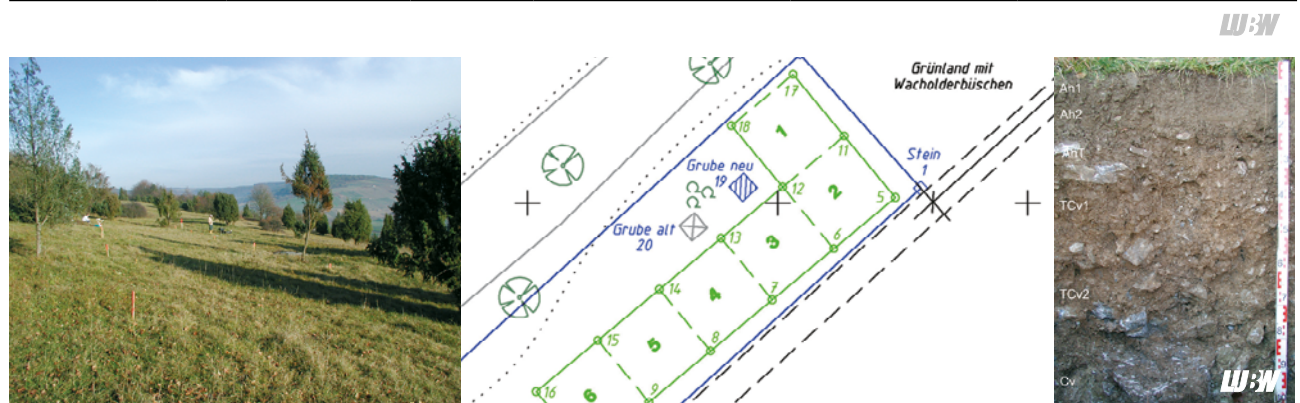


Abbildung 2.2: Basis-Messnetz-Standort am Beispiel Nr. 99, "Neuhaus". Überblick, Grundriss mit Beprobungsfläche (6 Teilflächen mit je ca. 8 × 8 m) und Profilgrube alt/neu sowie Bodenprofil, Fotos: Taberg GmbH

Eine detaillierte Standortbeschreibung für die 33 Standorte des Basis-Messnetzes gibt Tabelle 2.2, Informationen zum Beprobungsschema finden sich in Tabelle 2.3.

2.2 Intensiv-Messstellen (BDF-II)

Die Lage der Intensiv-Messstellen ist ebenfalls in Abbildung 2.1 dargestellt. Hier werden neben Bodenuntersuchungen auch Stoffflüsse untersucht. Für die vorliegende, ausschließlich inventurbasierte Auswertung genügt es, lediglich den Teil Bodenuntersuchungen näher zu beschreiben. Die Bodenbeprobungsflächen von Intensiv-Messstellen haben wie BDF-I eine Grundfläche von 400 m², die jedoch in 18 Teilflächen gegliedert wurde. Bis 2007 wurden Mischproben aus jeweils 6 Einstichen pro Teilfläche gezogen, danach 6 Mischproben aus 9 Einstichen jeweils von der Gesamtfläche.

2.3 Bewirtschaftungsdokumentation

Die Bewirtschaftung wird an den 33 Basis-Messstellen und 5 Intensiv-Messstellen mittels Schlagkarteien dokumentiert. Maßnahmen werden nach Termin, Art und ggf. Menge erfasst. Falls Bodenveränderungen festgestellt werden, können diese somit potenziell auf eine Ursache zurückgeführt werden.

Untersuchungen der Inhaltsstoffe zur Quantifizierung der Stoffflüsse durch Düngung, Pflanzenschutz oder Ernteentzug sind aus Aufwandsgründen im Basis-Messnetz nicht vorgesehen. Mittlere Frachten können aber auf Basis der dokumentierten Mengen über Literaturangaben abgeschätzt und zur Plausibilisierung von Veränderungen verwendet werden.

2.4 Bodenprobenbank

Die Bodenprobenbank ist ein wesentlicher Bestandteil in der Konzeption der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg (Abbildung 2.3). Hier wurden von allen bislang gezogenen Bodenproben Rückstellproben eingelagert (außer 1. Inventur Organik 1992). Sie dienen der Beweis-sicherung und ermöglichen die Feststellung von Veränderungen auch bei Stoffen, die zu einem früheren Zeitpunkt noch nicht untersucht wurden bzw. mangels Methoden



Abbildung 2.3: Bodenprobenbank der LUBW

noch nicht untersucht werden konnten („neue“ Stoffe und Methoden). Seit 2007 werden die Rückstellproben auch zur Quantifizierung und Kompensation analytischer Unsicherheiten verwendet.

Die Rückstellproben werden in der Regel nach Lufttrocknung, Zerkleinerung (meist Mörsern) und Sieben < 2 mm der Gesamtprobe durch Bildung identischer Teilproben hergestellt. In diesem Zustand wurden sie bis 2012 in lichtgeschützte braune PVC-Flaschen abgefüllt und bei Kellertemperatur gelagert. Seit April 2012 (mit Standort 76) erfolgt die Lagerung in Braunglasflaschen.

Um Entmischung der verschiedenen Kornfraktionen bei Transport und Lagerung entgegen zu wirken, werden die Rückstellprobenflaschen vor der Entnahme von Teilmengen für die Analyse durch 5-minütiges Drehen über Kopf homogenisiert. Dies gewährleistet die Entnahme eines repräsentativen Teilaliquots.

2.5 Verwendete Daten

Für die Auswertung stehen Daten aus bisher drei regulären Wiederholinventuren an 33 Standorten des BMN sowie aus 4 Sonderbeprobungen auf GMN-Standorten zur Verfügung, die insgesamt ein Zeitfenster von maximal 31 Jahren abdecken. Die wesentlichen Merkmale der Inventuren sind in Tabelle 2.3 dargestellt. Weitere Inventurmerkmale werden im Ergebnisteil berücksichtigt, sofern sie sich als ergebnisrelevant erweisen.

Die Übersicht macht deutlich, dass die Inventuren in Probennahme, Aufbereitung sowie Analytik uneinheit-

lich sind, und zeigt, dass es sich um ein „gewachsenes“ Monitoringsystem handelt. Methodisch streng vergleichbar ist lediglich die 2. mit der 3. Inventur, womit an 33 Standorten ein Zeitraum von 10 Jahren abgedeckt werden kann. Auf dieses Paar wird sich im folgenden die Zeitreihenanalyse in der Hauptsache stützen. Die anderen Inventuren sind zwar mit größeren methodischen Unsicherheiten behaftet, da sie aber über größere Stichprobenzahlen verfügen und zudem größere Zeitintervalle abdecken, werden sie dennoch in die Veränderungsbetrachtungen mit einbezogen.

Tabelle 2.3: Beschreibung der BDF-I-Inventuren, aus denen Datenkollektive für die Auswertung erzeugt wurden, in chronologischer Reihenfolge

| Inventur | Anzahl Standorte | Probenahme-Zeitraum | Probennahme-Design | Probenaufbereitung | Parameter |
|---|------------------|---------------------|---|--|--|
| 1. Inventur Anorganik | 154 | 1986 – 1989 | meist bis C-Horizont horizontbezogen, detailliert 6 Parallelen aus je 5 Einstichen, > 30 cm Tiefe 1 Parallele geringe Lagegenauigkeit | Lufttrocknung, Siebung < 2 mm | Skelettanteil, Trockenrohddichte Hauptelemente Anorg. Spurenstoffe (Königswasser KW und Ammoniumnitrat AN) AN Messung 1992 an Rückstellproben |
| 1. Inventur Organik | 154 | 1992 | meist bis C-Horizont horizontbezogen, generalisiert 6 Parallelen pro Horizont aus 10 Einstichen, > 30 cm Tiefe Schüttproben geringe Lagegenauigkeit | feldfrisch, Siebung < 2 mm | PAK, PCB, Chlorpestizide, Weichmacher |
| 2. Inventur | 33 (BMN) | 1997 – 2000 | max. 60 cm Tiefe horizontbezogen, generalisiert 6 Parallelen pro Horizont aus 6 Einstichen, Teilflächenbezogen, hohe Lagegenauigkeit | Anorganik: Lufttrocknung, Mörsern, Siebung < 2 mm Organik: Teilproben-Entnahme aus feldfrischer Gesamtprobe | Hauptelemente Anorg. Spurenstoffe (KW und AN) PAK, PCB, Chlorpestizide |
| 3. Inventur | 33 (BMN) | 2007 – 2014 | wie 2. Inventur jedoch 5 Parallelen pro Horizont aus 6 Einstichen, Gesamtflächenbezogen, hohe Lagegenauigkeit | Anorganik: Lufttrocknung, Mörsern, Siebung < 2 mm Organik Phase1: Teilproben-Entnahme aus feldfrischer Gesamtprobe Organik Phase2: wie Anorganik | wie 2. Inventur + U, Se, Be, Sb Skelettanteil, Trockenrohddichte |
| Nachmessung Rückstellproben 2. Inventur | 33 (BMN) | 1997 – 2000 | siehe 2. Inventur ca. 50 % der Proben eines Standortes | wie 2. Inventur | wie 3. Inventur |
| dl-PCB 2009 BW | 18 (GMN) | 2009 | Nur oberster Mineralbodenhorizont 1 Parallele aus 30 Einstichen, Gesamtflächenbezogen, hohe Lagegenauigkeit | Gefriertrocknung, Siebung < 2 mm | Anorg. Spurenstoffe (Königswasser) PCB, dl-PCB + Dioxine/Furane (bisher ohne Wiederholung im Messnetz Boden) |
| UBA HGW LW | 48 (GMN + BMN) | 2010 – 2012 | wie dl-PCB 2009 BW | Lufttrocknung, Siebung < 2 mm | PAK, PCB, Chlorpestizide dl-PCB + Dioxine/Furane, (bisher ohne Wiederholung im Messnetz Boden) |
| dl-PCB 2015 BW | 23 (GMN) | 2015 | wie dl-PCB 2009 BW | Lufttrocknung, Siebung < 2 mm | Anorg. Spurenstoffe (Königswasser) PCB, dl-PCB + Dioxine/Furane |
| PFC Phase2 2016 | 7 (GMN) | 2016 | wie dl-PCB BW, jedoch nur 24 Einstiche | PFC: feldfrisch sonstige: Lufttrocknung, Siebung < 2 mm | PFC Anorg. Spurenstoffe (Königswasser) |



Die speziell bei der Organik teilweise unterschiedlichen Aufbereitungs- und Analysenmethoden sind in Tabelle 2.4 dokumentiert. Auf sie wird im Ergebnisteil im Kontext mit ihren Auswirkungen auf die Ergebnisse noch eingegangen. Analytische Konstanten sind lediglich die Königswasser- und Ammoniumnitrat-Extraktion.

2.6 Datenaufbereitung

Harmonisierung der Probennahmetiefen

Bei der 1. Inventur Anorganik 1986 – 1989 wurden die Böden sehr fein horizontiert. Die organischen Auflagen wurden nach L-, Oh- und Of-Horizonten, die Mineralböden nach Unterhorizonten getrennt beprobt. Selbst einheitlich angesprochene Horizonte wurden unterteilt, wenn sie gewisse Mächtigkeiten überschritten, so z. B. Ap-Horizonte in Ap1 (0 – 16 cm) und Ap2 (16 – 32 cm). Bei der 1. Inventur Organik wurde die organische Auflage komplett beprobt und die Mineralbodenhorizontierung vergrößert. Die 2. Inventur entspricht hinsichtlich der Feinheit der Horizontierung im wesentlichen der 1. Inventur Organik, weicht aber teilweise in der Profilsprache ab, so dass sich in diesen Fällen deutlich unterschiedliche Probennahmetiefen für die oberen Mineralbodenhorizonte ergeben. Die 3. Inventur schließlich orientiert sich eng an der Horizontierung der 2. Inventur. Die horizontbezogene Beprobung führt aber dennoch, aufgrund natürlicherweise variierenden Horizontmächtigkeiten, vorrangig unter Wald zu Unterschieden bei den Probennahmetiefen, die mehrere Zentimeter betragen können.

Vollkommen identische Vergleichsgegenstände für die Zeitreihenanalyse liegen also nicht vor. Um zumindest vergleichbare Paare zu erzeugen, wurden die detailliert oder abweichend vorliegenden Horizonte auf die Horizontierung der 3. Inventur umgerechnet, wobei Abweichungen um wenige Zentimeter toleriert wurden. Bei der rechnerischen Zusammenfassung von Horizonten wurde deren Mächtigkeit und Trockenrohddichte berücksichtigt, nicht aber der Skelettanteil, da hierfür keine ausreichenden Daten vorlagen. Falls dabei ein Einzelwert kleiner der analytischen Bestimmungsgrenze (BG) lag, wurde die halbe BG angerechnet. Von den Umrechnungen betroffen sind fast ausschließlich die Daten der 1. Inventur Anorganik.

Vereinheitlichung in der Organik auf

Feinbodengehalte

Die Analytik auf organische Spurenstoffe erfolgte in der 2. Inventur aus den feldfrischen Gesamtböden. Dazu wurden aus den Gesamtproben ein Teilaliquot von ca. 200 g mit einem Spatel entnommen. Diese Entnahme erfolgte nicht repräsentativ, größere Skelettanteile (Steine) wurden abgetrennt. Es wurden anschließend diese nicht repräsentativen Gesamtböden extrahiert. Diese Praxis wurde in der ersten Phase der 3. Inventur an 16 Standorten fortgeführt. In einer zweiten Phase der 3. Inventur wurde dies umgestellt. Bei den verbleibenden 17 Standorten wurden nun die organischen Spurenstoffe aus luftgetrockneten und < 2 mm gesiebten Proben bestimmt, die durch identische Teilung aus der für Organik und Anorganik gemeinsamen und einheitlichen Aufbereitung hergestellt wurden.

Tabelle 2.4: Verwendete BDF-I-Projekte und Extraktionsmethoden für organische Spurenstoffe

| Inventur | Probenaufbereitung Organik | Extraktion |
|--|---|--|
| 1. Inventur Organik | feldfrisch, Siebung < 2 mm | Ausschütteln zunächst mit Aceton, dann mit Petroläther. PCP: nach Ansäuern mit Hexan ausschütteln |
| 2. Inventur | Teilproben-Entnahme aus feldfrischer Gesamtprobe | Aceton/Cyclohexan 1:1 am Horizontalschüttler für Auflagen 2 Stunden, für Boden 30 min. bei Raumtemperatur |
| 3. Inventur | Organik Phase1: Teilproben-Entnahme aus feldfrischer Gesamtprobe Organik Phase2: wie Anorganik | wie 2. Inventur |
| Nachmessung Rückstellproben 2. Beprobung | wie 2. Inventur | wie 2. Inventur |
| dl-PCB 2009 BW | Gefriertrocknung, Siebung < 2 mm | beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) mit Toluol als Lösungsmittel |
| UBA HGW LW | Lufttrocknung, Siebung < 2 mm | PAK: Soxhletextraktion von ca. 10 g Boden mit Cyclohexan. Chlororganik: Soxhletextraktion mit Toluol unter Zugabe eines ¹³ C-markierten Mischstandards. Dioxine/Furane, dl-PCB: Soxhletextraktion von ca. 5 g Boden mit Toluol nach Zugabe eines internen ¹³ C-markierten Mischstandards |
| dl-PCB 2015 BW | Lufttrocknung, Siebung < 2 mm | wie dl-PCB 2009 BW |



Durch diese Umstellung sind die Rückstellproben künftig auch für die Organik als qualitätsgesicherte Referenzproben verwendbar. In einer Voruntersuchung an wenigen Vergleichsproben wurden zuvor keine gravierenden Beeinflussungen durch die Lufttrocknung festgestellt. Zum tatsächlichen Einfluss der Lufttrocknung finden sich im Ergebnisteil dieses Berichts weitere Hinweise.

Es wurden alle Organik-Analysenwerte der 2. Inventur sowie der ersten Phase der 3. Inventur auf Feinbodengehalte umgerechnet. Dazu wurden die in der entsprechenden Beprobung durch Aussieben gemessenen Skelettgehalte verwendet. Skelettgehalte von Böden können zwar als weitgehend konstant über die Zeit angenommen werden, durch die Aufbereitung während der einzelnen Beprobungskampagnen können aber deutliche Schwankungen der gemessenen Werte auftreten. Bei der 2. Inventur fehlen Skelettgehalte für 20 Standorte. Diese wurden durch Schätzungen aus den gemessenen Skelettanteilen der anderen Beprobungen ergänzt.

Bei der Umrechnung wird angenommen, dass der Spurenstoffgehalt des Skelettanteils gleich Null ist, so dass eine Überschätzung der berechneten Feinbodengehalte entsteht (denn tatsächlich ist er nicht Null). Eine zusätzliche Überschätzung entsteht bei Proben mit grobkörnigem Steinanteil, da dieser bei der Teilprobenentnahme für die Organik abgetrennt wurde. Beide Überschätzungen sind mangels Daten weder quantifizierbar noch korrigierbar und müssen bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

2.7 Referenzierung durch Nachmessung von Rückstellproben

Im Zuge der 3. Inventur wurden ca. 50 % der Rückstellproben eines Standorthorizontes aus der 2. Inventur nachanalysiert, d. h. in der Regel drei von sechs Parallelproben. Die Nachmessungen fanden gemeinsam mit der Messung der 3. Inventur in der Regel für einen Standort innerhalb der gleichen Serie am gleichen Gerät und durch die gleiche Person statt. Nachgemessen wurden alle anorganischen Parameter.

Es lassen sich hierdurch einerseits analytische Unsicherheiten abschätzen. Außerdem ist es möglich, analytische Offsets in der Zeitreihe zu kompensieren. Da nicht alle Proben der 2. Inventur nachgemessen wurden, erfolgte

die Referenzierung der Analysenwerte aus der 2. Inventur auf die Werte der Nachmessung auf Basis der jeweiligen Mittelwerte. Dazu wurde den Einzel-Analysenwerten aus der Messung bei der 2. Inventur die Differenzen der Mittelwerte hinzuaddiert. Lag hierbei ein Wert unterhalb der BG, sei es in den Primärwerten oder in denen der Nachmessung, wurde keine Referenzierung durchgeführt und der Datensatz zur Nachvollziehbarkeit entsprechend gekennzeichnet. Auf diese Weise wird der Offset kompensiert, die Streuung der Einzelwerte als wichtige Information aber beibehalten. Von „Offset-Korrektur“ sollte man in diesem Zusammenhang besser nicht sprechen, denn ob die Analysenwerte der 2. Inventur die „richtigen“ sind oder diejenigen der späteren Nachmessung oder überhaupt einer der gemessenen, ist unbekannt.

Nachmessungen der 2. Inventur wurden bei den organischen Spurenstoffen an 20 Rückstellproben von 8 Standorten im Jahre 2015 durchgeführt. Die Nachmessungen erfolgten in separater Serie getrennt von den Messungen der 3. Inventur. Deshalb, und auch wegen der geringen Parallelenzahl, ist eine Referenzierung bei der Organik nicht möglich, wohl aber eine Abschätzung der analytischen Präzision. Hierbei wird die Beeinflussung durch die Umrechnung der primären Analysenwerte der 2. Inventur auf Feinbodengehalte (siehe 2.5) berücksichtigt.

Auch zur Frage der Probenstabilität lufttrockener Proben bei Raumtemperatur, speziell in Bezug auf organische Spurenstoffe, können die Nachmessungen Anhaltspunkte liefern.

2.8 Methodischer Ansatz: Analyse der Differenzen

Gegenüber dem Vergleich auf Basis der Mittelwerte von Kollektiven besitzt ein Vergleich auf Basis der jeweiligen Differenzen eine deutliche bessere statistische Trennschärfe (gepaarte Tests). Trends lassen sich so am ehesten nachweisen. Ein Paar besteht jeweils aus dem Standort-Mittelwert eines Horizonts zum Zeitpunkt der jüngsten Inventur und dem Standort-Mittelwert des selben Horizonts zum Zeitpunkt der älteren Inventur. Die Differenz wird als jüngere Inventur minus ältere Inventur gebildet, so dass Gehaltszunahmen positive, Gehaltsabnahmen negative Werte annehmen.

Um Einflüsse durch zwischenzeitlich variierende Bestimmungsgrenzen auf die Differenzen auszuschließen, wurden Mittelwerte nur berechnet, wenn alle Einzelwerte > BG gemessen wurden. War dies nicht der Fall, wurden für den entsprechenden Horizontwert auch keine Differenzen berechnet, weshalb die Stichprobenanzahlen bei den Differenzen unter die Anzahlen der Standorte fallen können.

2.9 Datengruppierung

Stoffbilanzen an Intensiv-Messstellen [LUBW 2008, HLNUG 2016] unter Wald belegen starke Abnahmen der Auflagevorräte (und -gehalte) und im Mineralboden durch Verlagerung bedingte geringe Zunahmen bei fast allen Parametern. Da ubiquitär abnehmende atmosphärische Depositionen die Ursache sind, sollte sich diese Entwicklung auch an den hier untersuchten Hintergrundmessstellen unter Wald zeigen. Bilanzüberlegungen (Kapitel 4) lassen unter Acker oder Grünland dagegen nur sehr geringe Veränderungen erwarten, wobei je nach Einzelfall Zu- oder auch Abnahmen möglich sind. Diese geringeren Änderungsraten liegen einerseits an den gegenüber Wald meist deutlich größeren Horizontmächtigkeiten und den daraus resultierenden größeren Stoffvorräten, andererseits aber auch an homogenisierenden Durchmischungsprozessen (Bodenbearbeitung, Turbation hauptsächlich durch Regenwürmer), die die Ausbildung von detektierbaren, eintragsbedingten Gradienten verwischen. Da die entsprechenden Kollektive demnach unterschiedlich gerichtete Trends erwarten lassen, müssen sie hier getrennt untersucht werden, auch wenn dies aufgrund geringerer Stichprobenzahl zu abnehmender statistischer Stärke führt.

2.10 Statistische Methoden

Wegen der sehr heterogenen Datenlage aufgrund einer Vielzahl von Störfaktoren und der meist geringen Stichprobenzahl sind üblicherweise zur Untersuchung von Veränderungen eingesetzte statistische Tests hier nicht sinnvoll anwendbar (T-Test oder Rangstatistik). Stattdessen kommt eine grafisch basierte Analyse in Form von Boxplot- und Balkendiagrammen zum Einsatz. Dadurch bleiben die konkreten, sich ergebenden Werteverteilungen sichtbar und nachvollziehbar. Gekerbte Boxplots bzw. Vertrauensintervalle bei den Balkendiagrammen geben zusätzliche Anhaltspunkte zur Beurteilung der Signifikanz.

Ein Beispiel für die verwendeten, sogenannten gekerbten Boxplots ist mit Erklärung in Abbildung 2.4 dargestellt, eine Balkendiagrammdarstellung eines Mittelwerts mit zugehörigem Vertrauensintervall in Abbildung 2.5. Die Berechnungen wurden mit dem Programm Statview (1992) auf dem 95 % Vertrauensniveau durchgeführt.

Statview interpoliert bei der Perzentilberechnung für die Boxplot-Darstellung nach der Cleveland-Methode, die sich von anderen Interpolationsverfahren, etwa unter Excel, unterscheidet:

$$p.\text{Perzentil} = (1-f) x_k + f x_{k+1}$$

mit

x_k bzw. x_{k+1} = k-ter bzw. (k+1)ter sortierter Wert

$$v = (np)/100 + 0,5$$

k = ganzzahliger Teil von v

f = dezimaler Rest von v

Die „Kerben“ in den gekerbten Boxplots in Abbildung 2.4 zeigen als zusätzliche Information das Vertrauensintervall des Medians auf dem 95 % Vertrauensniveau (V_Median). Es berechnet sich wie folgt [CHAMBERS et al. 1983]:

$$V_Median = \pm 1,57 \times \text{Interquartilabstand}/\text{Wurzel}(n)$$

mit

$$\text{Interquartilabstand} = 75. \text{ Perzentil} - 25. \text{ Perzentil}$$

Das Vertrauensintervall der Mittelwertschätzung (Abbildung 2.5) berechnet sich nach der t-Statistik wie folgt:

$$V = \pm t S/\text{Wurzel}(n)$$

mit

t = (1- α /2)-Quantil der T-Verteilung mit n-1 Freiheitsgraden

S = Standardabweichung

n = Anzahl Werte

Das Vertrauensintervall kann auch als Unsicherheitsmaß interpretiert werden [HLUG 2002]. Es lässt sich damit abschätzen, dass sich Unsicherheiten eines Mittelwertes durch größere Stichprobenzahlen um den Faktor $\text{Wurzel}(n)$ verringern lassen. Dies unter der vereinfachenden Annahme, dass die Standardabweichung auch in einem größeren Kollektiv gleich bleibt. Da es sich um eine grobe Abschät-

zung handelt, die z. B. eine Normalverteilung verlangt, die bei Bodendaten selten erfüllt ist, spielt auch die Abhängigkeit von t vom Stichprobenumfang keine Rolle (z. B. bei $n = 4$; $t = 3,182$, bei $n = 51$; $t = 2,009$, $n > 100$; $t = 1,96$).

2.11 Plausibilisierung der Zeitreihen

Aus Stoffflussbilanzen sind gegenwärtige Änderungsraten für Auflage- und Mineralbodenhorizonte unter forstlicher Nutzung für ein großes Stoffspektrum bekannt [LUBW 2008, HLNUG 2016]. Für Acker- und Grünlandstandorte können erwartbare Änderungsraten abgeschätzt

werden (Kapitel 4). Die Plausibilisierung der Zeitreihen stützt sich im Wesentlichen auf diese Erwartungswerte. Werden sie deutlich überschritten, wird dies als Hinweis auf ein Artefakt gewertet.

Um diesen Abgleich zu ermöglichen, werden im Folgenden die Zeitreihen als relative Änderungen in Form prozentualer Änderung ausgedrückt. Bezugspunkt ist bei der Berechnung immer das chronologisch frühere Datum (Bepr. T_1).

$$\text{Änderung \%} = \frac{[\text{Bepr. } T_1] - [\text{Bepr. } T_2]}{[\text{Bepr. } T_1]} 100$$

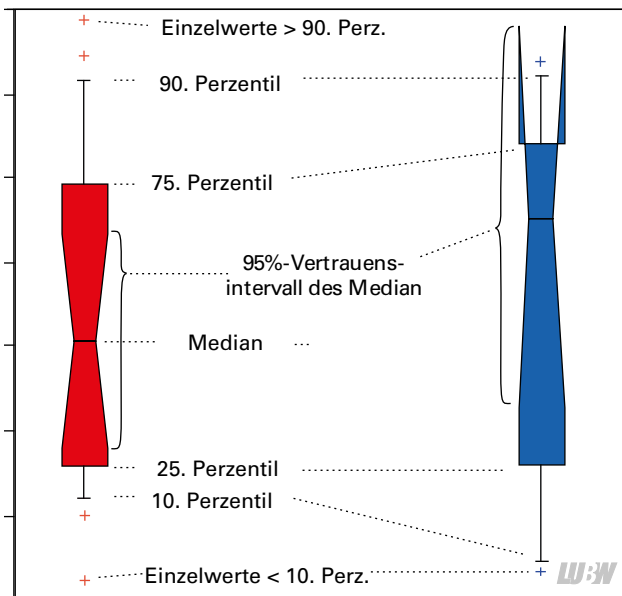


Abbildung 2.4: Gekerbter Boxplot mit Erklärung. Links liegt der Median mit 95 % Wahrscheinlichkeit zwischen 25. und 75. Perzentil, rechts übersteigt die obere Vertrauensgrenze des Median sogar den Maximalwert der Verteilung. Der gekerbte Boxplot visualisiert bei ungünstigen Verteilungen gut, dass die Statistik nicht belastbar ist, da große Streuung bzw. kleines n .

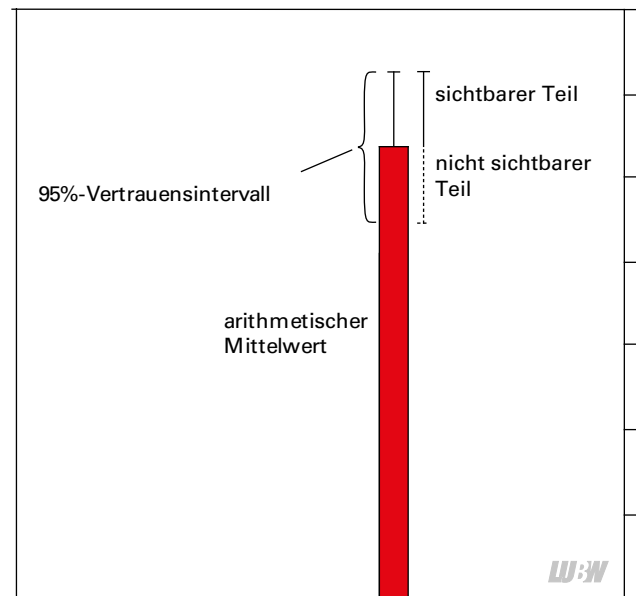


Abbildung 2.5: Zur Auswertung eingesetztes Balkendiagramm eines Mittelwerts mit 95 %-Vertrauensintervall sowie Erklärung.

3 Ergebnisse der Rückstellproben-Nachmessung

3.1 Nachmessung der Königswasser-extrahierbaren Gehalte

Abbildung 3.1 zeigt das Kollektiv der Nachmessungen für Blei im KW-Extrakt getrennt nach Auflage und Mineralboden-Proben. Die zugehörigen Regressionskoeffizienten und Vertrauensintervalle für die Steigungen auf dem 95 %-Niveau sind in Tabelle 3.1 neben weiteren aus Doppelbestimmungen nach HLUG [2002] abgeleiteten Verfahrens-kenngrößen dargestellt.

Die Bedeutung der Kenngrößen sei am Beispiel Blei (Königswasser) erläutert. Bei der Nachmessung 2007 – 2014 werden in der Auflage im Mittel um den Faktor 1,12 höhere Blei-Gehalte als in der Erstmessung 1997 – 2000 gemessen, die x:y-Punkte liegen häufiger links oberhalb der 1:1-Geraden. Mit 95-%iger Wahrscheinlichkeit liegt die zugehörige Steigung zwischen 1,059 und 1,185, d. h. bei der Zweitmessung wurden im Mittel signifikant höhere Gehalte gemessen. Der Variationskoeffizient des Messverfahrens ermittelt aus der als Doppelbestimmung auffassbaren Nachmessung

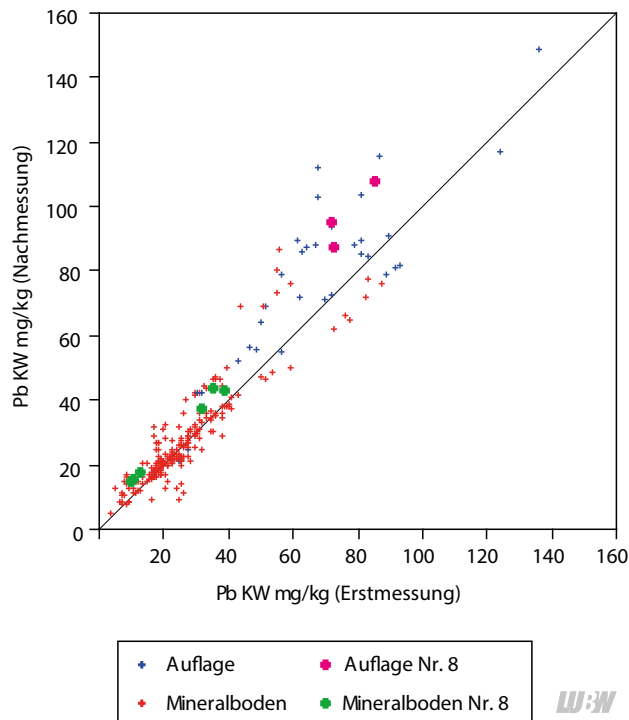


Abbildung 3.1: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der Bleigehalte (KW) getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade.

Tabelle 3.1: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung (2007 – 2014) der 2. Inventur an Rückstellproben getrennt nach Probenart. R², Steigung mit Vertrauensintervall, Variationskoeffizient des Messverfahrens und Messunsicherheit aus Doppelbestimmung nach HLUG [2002], Wiederholpräzision des LUBW-Labors, an Labor-Referenzmaterial ermittelt, dessen Nenn-Gehalte sowie kombinierte Messunsicherheit des Parameters ermittelt aus Ringversuchen Stand 2015 (Wiederholpräzision und Zwischenlaborabweichung), alles auf dem 95 %-Niveau.

| Parameter | Probenart | R ² | mittlere Steigung | untere Steigung | obere Steigung | VK Messverfahren | Messunsicherheit | Wiederholpräzision Labor | kombinierte Labor | Referenzmaterial (mg/kg) |
|-----------|--------------|----------------|-------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| As (KW) | Auflage | 0.264 | 1.142 | 0.938 | 1.347 | 26 % | ±51 % | | | |
| | Mineralboden | 0.979 | 0.907 | 0.895 | 0.919 | 13 % | ±27 % | ±13 % (MS) | ±16 % (AAS) | 5,4 |
| Cd (KW) | Auflage | 0.752 | 0.907 | 0.799 | 1.016 | 26 % | ±53 % | | | |
| | Mineralboden | 0.852 | 0.977 | 0.934 | 1.020 | 21 % | ±42 % | ±12 % | ±24 % | 0,82 |
| Cr (KW) | Auflage | 0.086 | 0.996 | 0.844 | 1.148 | 26 % | ±52 % | | | |
| | Mineralboden | 0.919 | 1.051 | 1.034 | 1.068 | 12 % | ±25 % | ±12 % | ±31 % | 5,3 |
| Cu (KW) | Auflage | 0.530 | 1.151 | 1.090 | 1.213 | 15 % | ±29 % | | | |
| | Mineralboden | 0.958 | 1.138 | 1.121 | 1.155 | 10 % | ±20 % | ±13 % | ±21 % | 5,2 |
| Fe (KW) | Auflage | 0.961 | 0.989 | 0.946 | 1.031 | 7 % | ±15 % | | | |
| | Mineralboden | 0.933 | 1.032 | 1.015 | 1.049 | 6 % | ±12 % | ±8 % | ±14 % | 17100 |
| Hg (KW) | Auflage | 0.059 | 1.211 | 1.086 | 1.337 | 22 % | ±44 % | | | |
| | Mineralboden | 0.737 | 0.971 | 0.930 | 1.012 | 20 % | ±41 % | ±15 % | ±27 % | 0,04 |
| Mn (KW) | Auflage | 0.998 | 0.958 | 0.941 | 0.974 | 10 % | ±21 % | | | |
| | Mineralboden | 0.933 | 1.027 | 1.011 | 1.043 | 7 % | ±15 % | ±8 % | ±26 % | 555 |
| Ni (KW) | Auflage | 0.567 | 1.108 | 1.026 | 1.190 | 11 % | ±23 % | | | |
| | Mineralboden | 0.937 | 1.129 | 1.110 | 1.148 | 12 % | ±25 % | ±10 % | ±37 % | 5,2 |
| Pb (KW) | Auflage | 0.758 | 1.122 | 1.059 | 1.185 | 12 % | ±25 % | | | |
| | Mineralboden | 0.815 | 0.980 | 0.953 | 1.007 | 16 % | ±31 % | ±12 % | ±31 % | 5,3 |
| Tl (KW) | Auflage | 0.478 | 1.078 | 0.938 | 1.217 | 13 % | ±25 % | | | |
| | Mineralboden | 0.730 | 0.867 | 0.837 | 0.896 | 19 % | ±38 % | ±16 % | ±38 % | 0,6 |
| Zn (KW) | Auflage | 0.783 | 1.054 | 0.993 | 1.116 | 14 % | ±27 % | | | |
| | Mineralboden | 0.961 | 1.072 | 1.060 | 1.084 | 10 % | ±19 % | ±10 % | ±28 % | 51,1 |

nach HLUG [2002] beträgt für die Auflageproben 12 % und für die Mineralbodenproben 16 %. Diese Werte sind kleiner als 30 % und liegen damit im gültigen Anwendungsbereich für die vereinfachte Berechnung der Messunsicherheit aus Doppelbestimmungen nach HLUG [2002]. Für Blei in der Auflage ergibt sich eine Messunsicherheit von ± 25 %, im Mineralboden von ± 31 %.

Zunächst ergibt sich so eine Beschreibung der analytischen Messunsicherheit, die alle Verfahrensschritte ab Entnahme eines Teilaliquots aus der aufbereiteten und < 2 mm gesiebten Gesamtprobe abdeckt. Diese Messunsicherheiten gelten für das jeweilige gesamte Probenkollektiv und beinhalten sowohl die Wiederholpräzisionen als auch die (zwischenzeitlichen) Laborabweichungen (Richtigkeit bzw. Offset). Es sind somit gewissermaßen alle Unsicherheitsfaktoren enthalten, die auch bei Ringversuchen in Form der sogenannten kombinierten Messunsicherheit (Labor- + Zwischenlaborunsicherheit) quantifiziert werden. Der dortigen Zwischen-Labor-Abweichung entspricht vorliegend die Laborabweichung eines einzigen Labors, jedoch zu 10 Jahre auseinanderliegenden Zeitpunkten.

Kombinierte Laborunsicherheiten wurden vom LUBW-Labor nur für Mineralbodenproben ermittelt (Stand 2015 bzw. 2012). Tabelle 3.1 zeigt für Blei im Mineralboden mit jeweils ± 31 % übereinstimmende Werte für kombinierte Messunsicherheit (aus Ringversuchen) und Messunsicherheit aus Doppelbestimmung bzw. Nachmessung. Auch Thallium und Kupfer sind übereinstimmend, bei anderen Parametern liegt die Messunsicherheit aus der Nachmessung besser. Nur bei Arsen, Cadmium und Quecksilber ergibt die Nachmessung eine deutlich schlechtere Messunsicherheit. Als Ursache scheidet eine größere Probeninhomogenität bei den Rückstellproben der Nachmessung aus, da dieser Unsicherheitsbeitrag alle Parameter gleichermaßen treffen müsste. Im Gegenteil zeigt die häufig gute Übereinstimmung mit der kombinierten Messunsicherheit, die an aufwändig hergestellten Ringversuchsproben ermittelt wurde, dass die Homogenität der Rückstellproben vergleichbar gut, eventuell sogar besser sein muss. Als ursächlich für das schlechtere Abschneiden bei Arsen, Cadmium und Quecksilber müssen dagegen Umstellungen in den Messverfahren zwischen Erst- und Zweitmessung angenommen werden (Arsen von AAS auf ICP-MS), deren

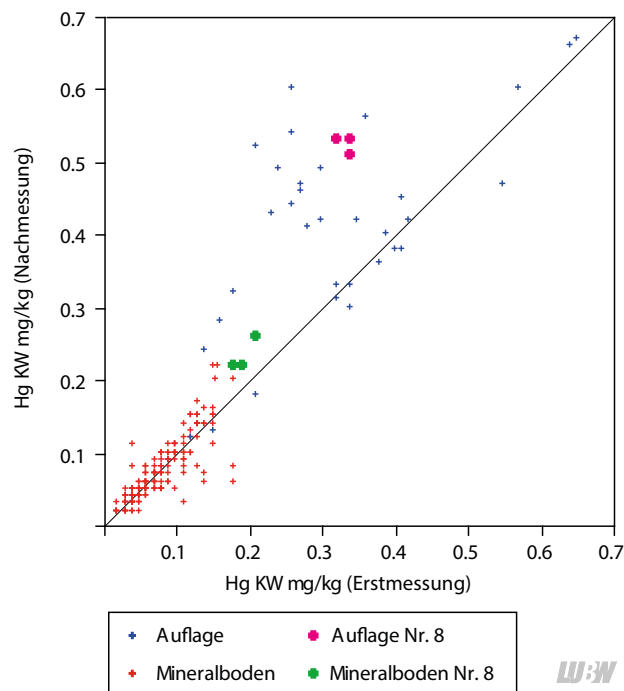


Abbildung 3.2: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der Quecksilber-Gehalte (KW) getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade.

Einflüsse in der üblichen Labor-Qualitätssicherung aber nicht zwingend auffallen müssen.

Während die Wiederholpräzision des Labors verfahrenstechnisch gegeben ist und durch Messung ausreichender Parallelen verbessert werden kann, lässt sich der Offset durch Referenzierung kompensieren. Dies verdeutlichen die x:y-Paare am Beispiel des Standorts Nr. 8, die in Abbildung 3.1 farblich hervorgehoben sind. So bilden z. B. die drei x:y-Punkte der Auflage ein Cluster, das durch Referenzierung (Korrektur über die Mittelwert-Differenzen) auf die 1:1-Gerade gebracht werden kann. Gleiches gilt auch für die Mineralboden-Gehalte (2 Horizonte mit jeweils 3 Vergleichspaaren). Ihrem Wesen nach ist die Referenzierung also eine Offset-„Korrektur“. Ihre Auswirkung auf die Plausibilität der Zeitreihen wird in Kapitel 3.4 beleuchtet.

In Tabelle 3.1 dargestellten Messunsicherheiten entsprechen dem Stand der Technik und sind für Bodenzustandserhebungen völlig ausreichend. Für Veränderungsuntersuchungen im Medium Boden jedoch sind sie zu hoch, da sie die bilanztechnisch tatsächlich erwartbaren Bodenveränderungen deutlich übersteigen. Dies belegt die Notwendigkeit aber auch das Potential der Referenzierung.

Tabelle 3.2: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung (2007 – 2014) der 2. Inventur an Rückstellproben getrennt nach Probenart. R², Steigung mit Vertrauensintervall, Variationskoeffizient des Messverfahrens und Messunsicherheit aus Doppelbestimmung nach HLOG [2002], sowie kombinierte Messunsicherheit aus Ringversuchen Stand 2012, alles auf dem 95 %-Niveau, Hauptkomponenten.

| Parameter | Probenart | R ² | mittlere Steigung | untere Steigung | obere Steigung | VK Messverfahren | Messunsicherheit | 95 % kombinierte Labor |
|------------------------|--------------|----------------|-------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------------|
| pH(CaCl ₂) | Auflage | – | – | – | – | – | – | – |
| | Mineralboden | 0.993 | 0.997 | 0.993 | 1.000 | 2 % | ±4 % | 3 % |
| TOC | Auflage | 0.866 | 1.044 | 1.015 | 1.073 | 6 % | ±12 % | |
| | Mineralboden | 0.956 | 1.043 | 1.024 | 1.063 | 15 % | ±31 % | 17 % |
| N | Auflage | neg. | 0.821 | 0.743 | 0.900 | 15 % | ±29 % | |
| | Mineralboden | 0.776 | 0.750 | 0.714 | 0.787 | 24 % | ±48 % | 23 % |
| S (KW) | Auflage | 0.979 | 0.951 | 0.930 | 0.973 | 3 % | ±6 % | |
| | Mineralboden | 0.930 | 1.008 | 0.985 | 1.032 | 14 % | ±27 % | 16 % |
| P (KW) | Auflage | 0.971 | 0.951 | 0.938 | 0.963 | 2 % | ±4 % | |
| | Mineralboden | 0.960 | 1.007 | 0.992 | 1.022 | 7 % | ±14 % | 11 % |
| Ca (KW) | Auflage | 0.990 | 0.930 | 0.900 | 0.960 | 6 % | ±13 % | |
| | Mineralboden | 0.995 | 1.011 | 1.001 | 1.021 | 13 % | ±27 % | 13 % |
| Mg (KW) | Auflage | 0.972 | 0.966 | 0.934 | 0.998 | 6 % | ±11 % | |
| | Mineralboden | 0.980 | 1.044 | 1.032 | 1.055 | 6 % | ±12 % | 15 % |
| K (KW) | Auflage | 0.880 | 0.868 | 0.804 | 0.932 | 10 % | ±19 % | |
| | Mineralboden | 0.951 | 1.053 | 1.031 | 1.074 | 11 % | ±22 % | 25 % |

LUBW

Abbildung 3.2 zeigt den Zusammenhang noch einmal am Beispiel Quecksilber, als ein Parameter mit höheren analytischen Messunsicherheiten. Die Cluster von Standort Nr. 8 zeigen aber nur geringe Streuungen, so dass der Offset hier den dominierenden Beitrag zur Messunsicherheit leistet. Entsprechend groß ist die Wirkung der Referenzierung durch Offset-„Korrektur“, so dass auch Elemente mit größeren Messunsicherheiten wie Quecksilber einer Veränderungsanalyse zugänglich gemacht werden können.

Auf geringere Unsicherheiten bei pH-Wert und verschiedenen Hauptelementen weisen die Kennwerte der Tabel-

Tabelle 3.3: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur getrennt nach Probenart. R², Steigung mit Vertrauensintervall sowie Unsicherheitskennwerte nach HLOG [2002], 95 % Niveau, für AN-Gehalte.

| Parameter | R ² | mittlere Steigung | untere Steigung | obere Steigung | VK Messverf. | Messunsicherheit |
|-----------|----------------|-------------------|-----------------|----------------|--------------|------------------|
| As (AN) | 0.294 | 2.436 | 2.116 | 2.756 | 26 % | ±52 % |
| Cd (AN) | 0.720 | 1.096 | 1.019 | 1.172 | 20 % | ±40 % |
| Cr (AN) | 0.188 | 1.920 | 1.685 | 2.155 | 29 % | ±58 % |
| Cu (AN) | 0.336 | 1.296 | 1.183 | 1.409 | 28 % | ±56 % |
| Hg (AN) | < BG | – | – | – | – | – |
| Ni (AN) | 0.835 | 0.969 | 0.925 | 1.013 | 20 % | ±39 % |
| Pb (AN) | 0.778 | 1.189 | 1.121 | 1.258 | 22 % | ±44 % |
| Tl (AN) | 0.890 | 0.954 | 0.921 | 0.987 | 20 % | ±40 % |
| Zn (AN) | 0.674 | 1.221 | 1.123 | 1.319 | 31 % | ±62 % |

LUBW

le 3.2 hin. Hier sind zwischenzeitliche Verfahrensänderungen bei TOC, Stickstoff und Kalzium anzunehmen, wie die im Vergleich zur kombinierten Messunsicherheit höheren Messunsicherheiten aus der Nachmessung anzeigen. Auch hier sind überwiegend Offsets bestimmend, die durch Referenzierung kompensierbar sind.

3.2 Nachmessung von Ammoniumnitrat-extrahierbaren Gehalten und Hauptelementen

In Tabelle 3.3 sind die Verfahrenskenngrößen für die Nachmessung der Ammoniumnitrat-extrahierbaren (AN-) Gehalte dargestellt. AN-Gehalte wurden nur an Mineralböden gemessen. Es zeigen sich größere Unsicherheiten im Vergleich zu den KW-Gehalten. Angaben zu Messunsicherheiten des LUBW-Labors liegen nicht vor.

3.3 Nachmessung von organischen Spurenstoffen

Die Nachmessungen auf organische Spurenstoffe erfolgten nicht in der gleichen analytischen Serie in der die Proben der 3. Inventur gemessen wurden. Des Weiteren wurden nur 20 Rückstellproben aus der 2. Inventur im Jahre 2014 nachgemessen. Eine Referenzierung bzw. Offset-„Korrektur“ ist deshalb bei den organischen Spurenstoffen nicht möglich.

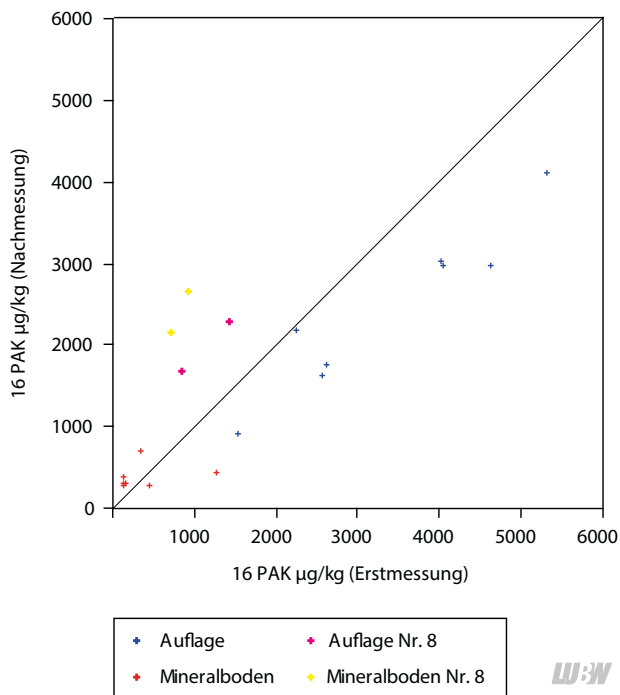


Abbildung 3.3: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der 16 (EPA)-PAK-Gehalte getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade.

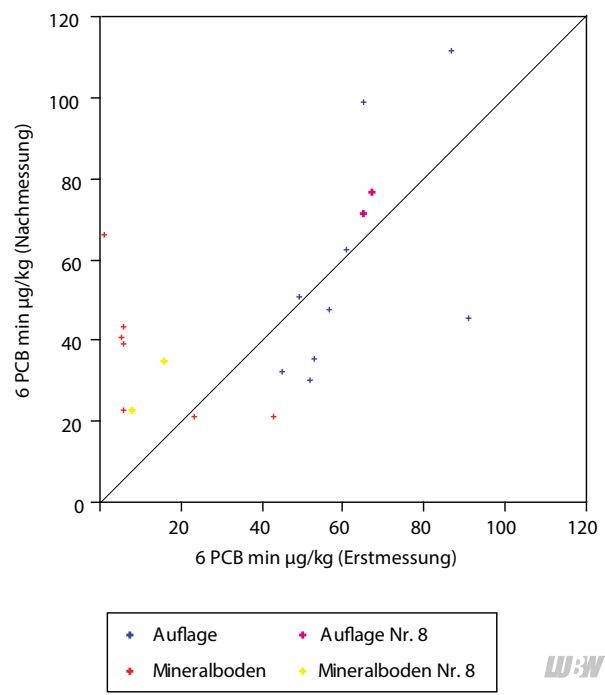


Abbildung 3.4: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der Summe 6 PCB-Gehalte getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade.

Die Erstmessung erfolgte bei der Organik aus dem feldfrischen Gesamtboden (inkl. kleinerem Skelettanteil), die Nachmessung 2014 aus den lufttrockenen und < 2 mm gesiebten Proben. Die Gehalte der Erstmessung wurden deshalb um den Skelettanteil erhöht, um eine Beeinflussung des Vergleichs durch die unterschiedlichen Probenaufbe-

reitungs Zustände zu minimieren. Weitere Beeinflussungen wären wegen der Messung in lufttrockenen gegenüber feldfrischen Proben möglich sowie durch unzureichende Probenstabilität bei der Lagerung in lufttrockenem Zustand bei Raumtemperatur in der Bodenprobenbank. Beide Artefakte würden in Minderbefunden resultieren und wären durch die Vergleichsmessung nicht trennbar. Auch die geringere Homogenität der Organikproben kann ein weiterer Unsicherheitsfaktor sein, da die Probenteilung bei der Erstmessung nur grob von Hand erfolgte.

Tabelle 3.4: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur getrennt nach Probenart. R², Steigung mit Vertrauensintervall sowie Unsicherheitskennwerte nach HLOG [2002], 95 % Niveau, für organische Spurenstoffe mit Paaren > BG

| Parameter | Probenart | R ² | mitt. Steigung | unt. Steigung | ob. Steigung | VK Messverf. | Messunsicherheit |
|--------------|-----------|----------------|----------------|---------------|--------------|--------------|------------------|
| 16 PAK min | Aufl. | 0.06 | 0.74 | 0.55 | 0.93 | 40 % | ±80 % |
| | Bod. | 0.50 | 1.14 | 0.61 | 1.67 | 44 % | ±88 % |
| 12 PAK min | Aufl. | 0.40 | 0.73 | 0.56 | 0.90 | 37 % | ±75 % |
| | Bod. | 0.53 | 1.12 | 0.60 | 1.64 | 43 % | ±86 % |
| 8 PAK min | Aufl. | 0.56 | 0.72 | 0.57 | 0.87 | 33 % | ±66 % |
| | Bod. | 0.58 | 1.27 | 0.71 | 1.83 | 43 % | ±86 % |
| BaP | Aufl. | 0.57 | 0.99 | 0.77 | 1.21 | 32 % | ±64 % |
| | Bod. | 0.33 | 1.15 | 0.43 | 1.87 | 53 % | ±107 % |
| 6 PCB min | Aufl. | 0.33 | 0.95 | 0.72 | 1.18 | 24 % | ±48 % |
| | Bod. | neg. | 1.05 | -0.36 | 2.47 | 60 % | ±121 % |
| HCB | Aufl. | neg. | 0.23 | 0.12 | 0.34 | 33 % | ±65 % |
| | Bod. | 0.88 | 2.11 | 1.63 | 2.59 | 43 % | ±86 % |
| Sum. DDX min | Aufl. | neg. | 0.32 | 0.12 | 0.53 | 52 % | ±105 % |
| | Bod. | 0.40 | 3.33 | 1.11 | 5.54 | 103 % | ±206 % |

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Abbildung 3.3 und 3.4 sowie in Tabelle 3.4 dargestellt. Insgesamt zeigen sich große Streuungen, die hier bei den Mineralböden am höchsten sind. Das ist wahrscheinlich auf größere Messprobleme bei den niedrigeren Stoffgehalten der Mineralböden zurückzuführen, aber wegen der geringen Stichprobenzahl nicht entscheidbar. Ein Bestimmungsgrenzeneffekt liegt nicht vor, da nur Paare mit Gehalten größer BG für den Vergleich zugelassen wurden.

Signifikante Minderbefunde der Nachmessung zeigen sich allein in der Auflage. Bei der Summe der 16 (EPA)-PAK, 12 PAK und 8 PAK liegen diese in ähnlicher Größenordnung von im Mittel knapp 30 %. Die Flüchtigkeit der PAK-Einzelkongenere scheint also keinen Einfluss zu haben.

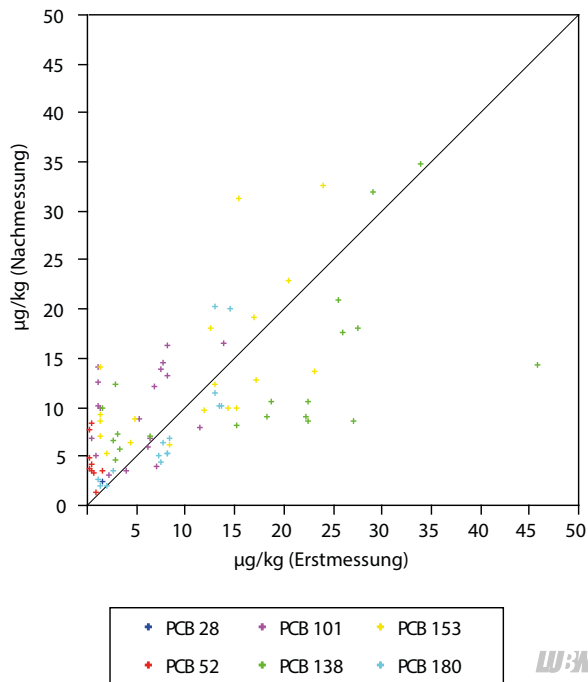


Abbildung 3.5: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der Summe 6 PCB-Gehalte getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade.

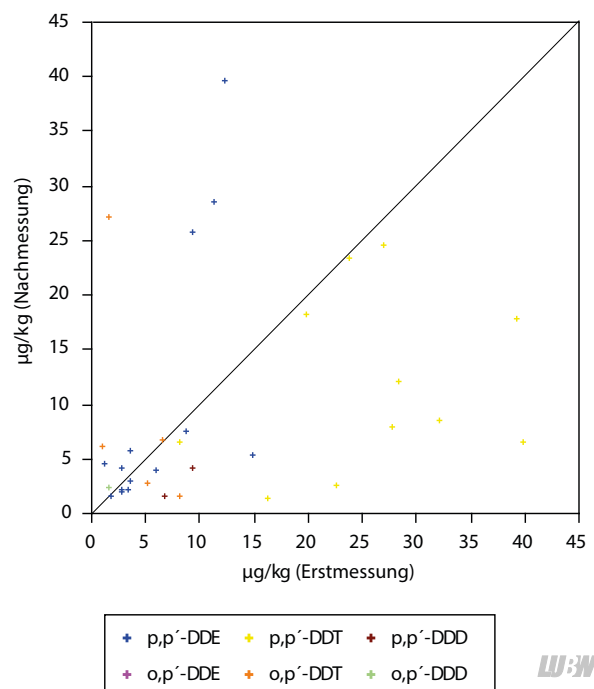


Abbildung 3.6: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der DDX-Gehalte getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade.

Bei Benzo(a)pyren (BaP) dagegen ergeben sich Wiederfindungen von 1:1 mit mittlerer Steigung von 0,99.

Bei HCB werden in der Auflage nur 23 % wiedergefunden, im Mineralboden dagegen 211 %, ganz ähnlich wie bei Summe DDT und Metaboliten mit 32 % bzw. 443 %. Diese enormen Abweichungen deuten auf eine schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen bei organischen Spurenstoffen im unteren Konzentrationsbereich hin, die im Weiteren zu berücksichtigen sein wird. Weitere organische Parameter konnten nicht ausgewertet werden, da keine Paare mit Werten > BG gemessen wurden.

Es ist wenig belastbar, auf Basis von 20 Vergleichsmessungen quantitative Schlüsse zu ziehen. Die Befunde deuten aber nicht so sehr auf einen gerichteten Effekt durch Lufttrocknung hin. Tabelle 3.4 zeigt eine Abhängigkeit von der Probenart, so dass Matrix- bzw. Kalibrierfaktoren eine Rolle spielen könnten. Aus dem Labor wurden z. B. Benetzungsprobleme bei der Extraktion von trockener, organikreicher Matrix berichtet. Es können auch Alterungsprozesse eine Rolle spielen, die zu veränderter Bindung an organische Bodensubstanz führen. Die Abbildungen 3.5 und 3.6 deuten in diesem Zusammenhang darauf hin, dass etwaige Effekte auch spezifisch vom Einzelstoff abhängig sind.

Die Frage, ob bei den lufttrockenen, bei Raumtemperatur in der Bodenprobenbank seit 10 Jahren gelagerten Proben möglicherweise ein Abbau organischer Spurenstoffe stattgefunden hat, kann mit lediglich 20 Vergleichsmessungen nicht vollständig beantwortet werden. Dazu sind die festgestellten Streuungen zu hoch. Es zeigen sich aber keine deutlichen Anzeichen für einen Abbau, der damit nicht größer sein kann, als die festgestellten analytischen Unsicherheiten. Diese sind bei den organischen Spurenstoffen allerdings sehr hoch und in der vorliegenden Untersuchung entsprechend einzukalkulieren.

Eine neuere Untersuchung von KÜHNEL et al. [2019] zeigt zumindest bei den Parametern C_{org} und N_{ges} keine Unterschiede zwischen 38 Probenpaaren, die tiefgekühlt bzw. lufttrocken über einen Zeitraum von bis zu 21 Jahren in einer Bodenprobenbank gelagert wurden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine gute Lagerstabilität persistenter organischer Spurenstoffe in luftgetrocknetem Zustand. Klarheit kann aber erst ein zielgerichtetes Forschungsprojekt bringen.

3.4 Auswirkungen der Referenzierung auf die Zeitreihen

Königswasser-extrahierbare Gehalte

Durch die Referenzierung werden vermeintliche Trends, die lediglich auf analytischen Offsets beruhen, ausgegli-

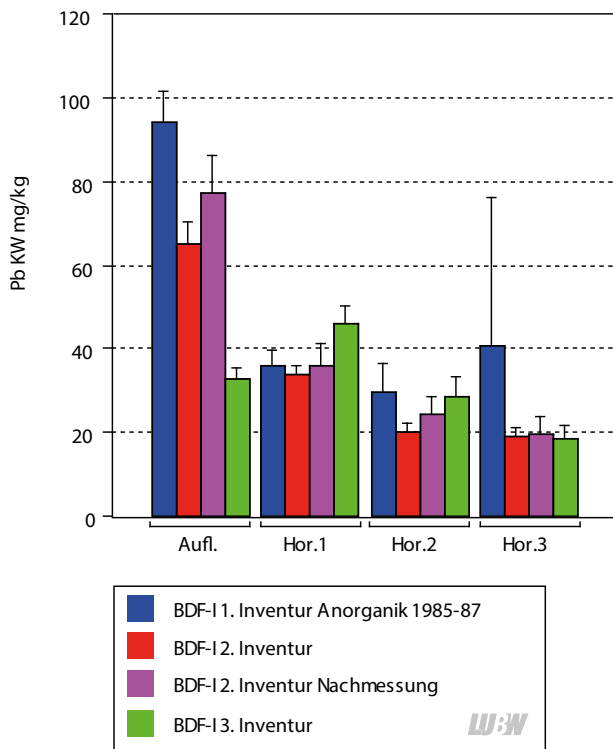


Abbildung 3.7: Zeitreihe für Blei (KW), Kollektiv Basis-Messnetz nur Waldstandorte mit Nachmessungen (n = 17 minus 2 Standorte), Werte < BG gelöscht, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall

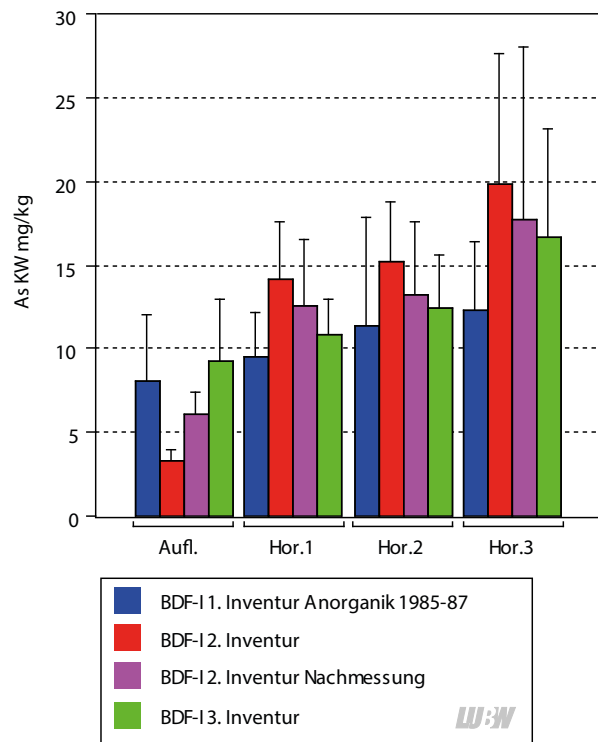


Abbildung 3.8: Zeitreihe für Arsen (KW), Kollektiv Basis-Messnetz nur Waldstandorte mit Nachmessungen (n = 17 minus 2 Standorte), Werte < BG gelöscht, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall

chen und echte Trends, die durch gegenläufige analytische Offsets verdeckt sind, werden erkennbar.

Dies ist am Beispiel Blei in Abbildung 3.7 exemplarisch dargestellt. Da erwartet werden kann, dass mögliche Trends sich je nach Landnutzung unterscheiden, ist die Zeitreihe nur für die Waldstandorte dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass die Messwerte der 1. Inventur Anorganik 1985 – 87 nur eine Orientierung für den Zustand 1985 – 1987 sein können. Denn zum Einen sind sie (noch) nicht referenziert, d. h. ihre relative „Richtigkeit“ ist mit Unsicherheiten behaftet. Zum Anderen stammen sie zwar vom selben Standort, nicht aber von genau der selben Fläche (10 – 20 m Entfernung) und sind deshalb zusätzlich durch die Flächenheterogenität beeinflusst.

Im Ergebnis führt die Referenzierung bei der Auflage (Aufl.) zu einer Erhöhung der Bleigehalte der 2. Inventur. Dadurch wird der zu beobachtende Trend zur Abnahme über die Zeit noch verstärkt. Bei Blei wäre der Trend auch ohne Referenzierung signifikant. Die Ergebnisse der 1. Inventur können nur qualitativ als Bestätigung dafür interpretiert werden, dass der Trend zur Abnahme mindestens seit 1985 – 1987 kontinuierlich anhält.

Beim 1. Mineralbodenhorizont (Hor.1) ist der umgekehrte Effekt zu beobachten. Die Unterschiede zwischen 2. und 3. Inventur verringern sich durch die Referenzierung. Aus

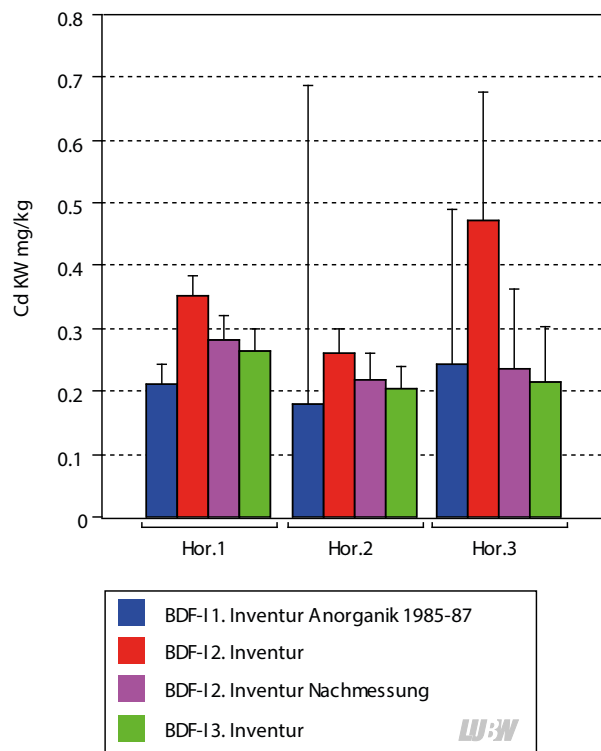


Abbildung 3.9: Zeitreihe für Cadmium (KW), Kollektiv Basis-Messnetz nur Acker- und Grünland (n = 16 Standorte), Werte < BG gelöscht, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall

einer vermeintlich signifikanten Zunahme wird eine gerade noch signifikante. Beim 2. Mineralbodenhorizont (Hor.2) zeigt sich der gleiche Effekt, wobei der vermeintlich zunehmende Trend zu Konstanz geglättet wird.

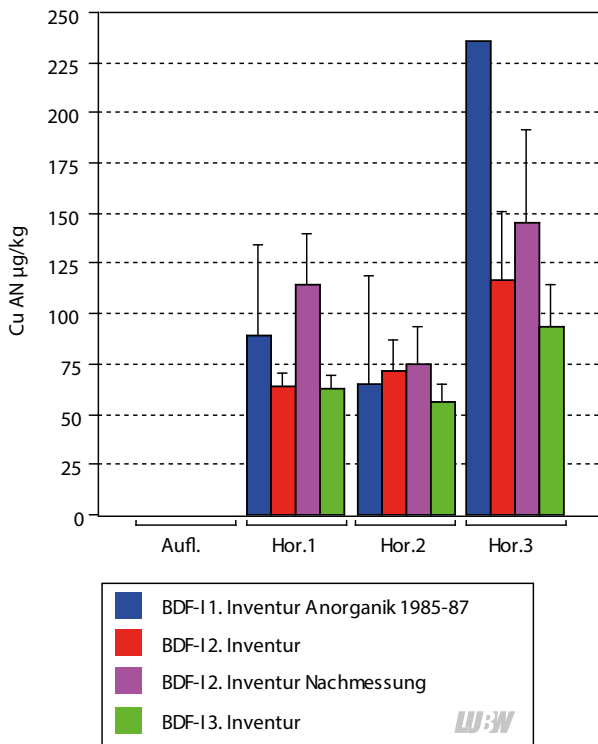


Abbildung 3.10: Zeitreihe für Kupfer (AN), Kollektiv Basis-Messnetz nur Waldstandorte mit Nachmessungen (n = 17 minus 2 Standorte), Werte < BG gelöscht, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall

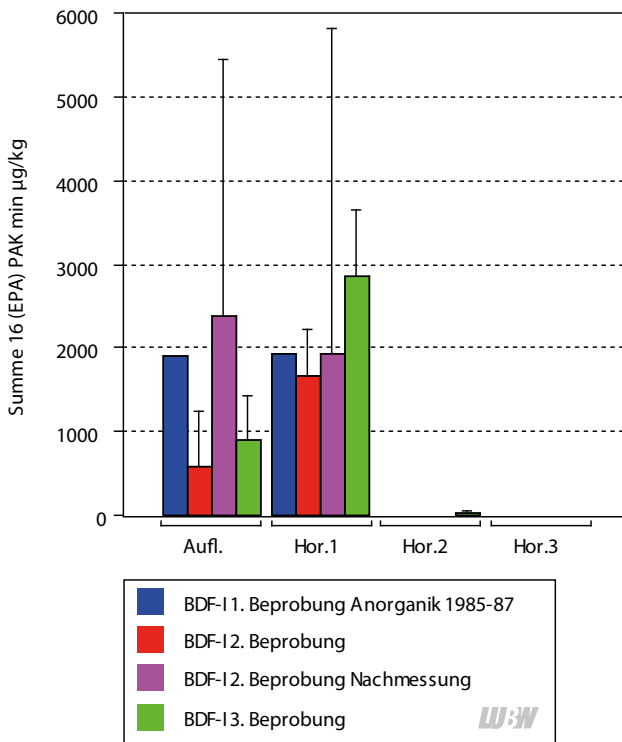


Abbildung 3.11: Zeitreihe für die Summe der 16 (EPA) PAK min (Werte < BG = 0) am Standort Nr. 8, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall

Die Referenzierung erzeugt somit bei Blei eine Zeitreihe, die besser mit bekannten Stoffflussbilanzen in Einklang steht und deshalb als realistischer anzusehen ist. Als weiteres Beispiel ist Arsen in Abbildung 3.8 dargestellt. Hier führt die Referenzierung bei allen Horizonten zu einem ausgleichenden Effekt. Vermeintliche Trends verschwinden, wie dies auf Basis von Stoffbilanzen auch zu erwarten ist. Dieser nivellierende Effekt ist auch bei allen KW-Gehalten im Kollektiv der Grünland- und Ackerstandorte zu beobachten. Als Beispiel ist Cadmium (KW) in Abbildung 3.9 gezeigt.

Dieser im Sinne der Zeitreihenanalyse richtigstellende Effekt tritt bei allen KW-Gehalten ein, die in der Nachmessung beteiligt waren. Dadurch bestätigt sich die Nachmessung als sinnvoll. Im Folgenden wird bei den KW-Gehalten zur Zeitreihenanalyse deshalb nur noch der auf die jüngste Messung referenzierte (Offset-,korrigierte“) Datensatz der 2. Inventur verwendet.

Ammoniumnitrat-extrahierbare Gehalte

Schon der direkte Vergleich der Nachmessungen mit den Erstmessungen für die AN-Gehalte in Tabelle 3.3 ergab bei Arsen, Kupfer, Chrom und Zink deutliche Überbefunde. Zumindest bei diesen Parametern würde eine Referenzierung zu unplausiblen Sprüngen in der Zeitreihe führen.

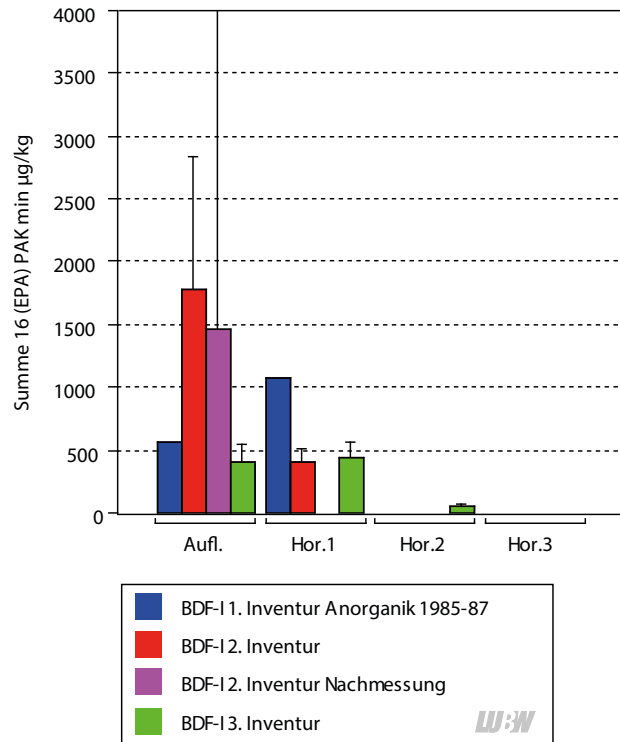


Abbildung 3.12: Zeitreihe für die Summe der 16 (EPA) PAK min (Werte < BG = 0) am Standort Nr. 78, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall

Als Beispiel ist Kupfer (AN) in Abbildung 3.10 dargestellt. Offenbar ist die Messung im AN-Extrakt nicht stabil, möglicherweise aufgrund von Alterungsprozessen, in der Literatur werden auch jahreszeitliche Veränderungen beschrieben [HORLACHER et. al. 1994]. Hinzu kommen allgemein höhere Unsicherheiten gegenüber dem KW-Extrakt, erkenntlich an den großen Spannen der Vertrauensintervalle. Aus diesen Gründen würde eine Referenzierung bei den AN-Gehalten zu Verschlechterungen in der Zeitreihe führen, sie wird deshalb nicht durchgeführt.

Organische Spurenstoffe

Da lediglich 20 Proben auf organische Spurenstoffe nachgemessen wurden, und dies auch nur in getrennter Serie, ist eine Referenzierung des kompletten Datensatzes der 2. Inventur nicht möglich. Auswirkungen möglicher Offsets lassen sich aber zumindest an den wenigen Standorten aufzeigen, von denen die 20 nachgemessenen Proben stammen. Abbildung 3.11 zeigt als Beispiel den Standort Nr. 8, der in der Nachmessung in der Auflage sowie im Mineralboden höher gemessen wurde, als in der Erstmessung. Hier würde eine Offset-Anpassung in der Auflage zu einem abnehmenden Trend führen, in Hor.1 den Trend zur Zunahme verringern und insgesamt die Übereinstimmung mit der 1. Inventur verbessern.

An Standort 78 wurde die Auflage in 2 Parallelen nachgemessen (Abbildung 3.12). Die Nachmessung ergab geringere Gehalte gegenüber der Erstmessung. In der 3. Inventur wurde PAK für diesen Standort noch aus der feldfrischen Probe gemessen, so dass diese Werte frei sind von möglichen Minderbefunden aufgrund von Lufttrocknung. Im Kontext der Zeitreihe betrachtet, wäre die Nachmessung also nicht als Minderbefund, sondern als Verbesserung der Plausibilität zu werten.

3.5 Abgleich organische Analytik mit externen Laboren

Die Bodendauerbeobachtung Baden-Württembergs versteht sich auch als Bestandteil eines länderübergreifenden Bodenmonitorings. Vom Umweltbundesamt (UBA) wurden deshalb in 2 Projekten 2007 und 2010 – 2012 (Hintergrundwerte Organik Landwirtschaft) Bodenbeprobungen und Analysen auf organische Spurenstoffe an Bodendauerbeobachtungsflächen Baden-Württembergs beauftragt. Aufgrund ihres Themas waren diese Beprobungen auf die

Nutzungen Acker und Grünland sowie auf den jeweils obersten Mineralbodenhorizont beschränkt.

An drei Flächen des UBA-Projekts 2007 und fünf Flächen des Projekts 2010 – 2012 erfolgte wenige Jahre später die reguläre 3. Inventur, so dass für 8 Standorte Vergleiche mit eigenen Messungen aus der Phase der 3. Inventur möglich sind. Der Vergleich in Abbildung 3.13 beinhaltet alle Unsicherheiten von der Probenahme über Aufbereitung und Analytik sowie eine zeitliche Variabilität über wenige Jahre.

Es wird deutlich, dass bei den LUBW-Messungen der Einfluss zeitlich variierender (abnehmender) Bestimmungsgrenzen (BG) zu berücksichtigen ist. Min-Summenwerte (Einzelsummand $< BG$ gleich Null gesetzt) können bei unveränderten tatsächlichen Gehalten steigen, wenn die Bestimmungsgrenzen kleiner werden, da Einzelgehalte statt Null nun einen Wert größer Null annehmen. Max-Summenwerte (Einzelsummand $< BG$ gleich BG gesetzt) dagegen fallen, wenn die Bestimmungsgrenzen niedriger werden. Bei den UBA-Projekten waren die Bestimmungsgrenzen ausreichend klein, so dass alle 16 Kongenere durchgehend $> BG$ gemessen wurden (Min- und Max-Summenwerte sind identisch). Es fällt auf, dass die UBA-Werte absolut nahezu doppelt so hoch sind, als die LUBW-Werte, bezogen auf Min-Werte.

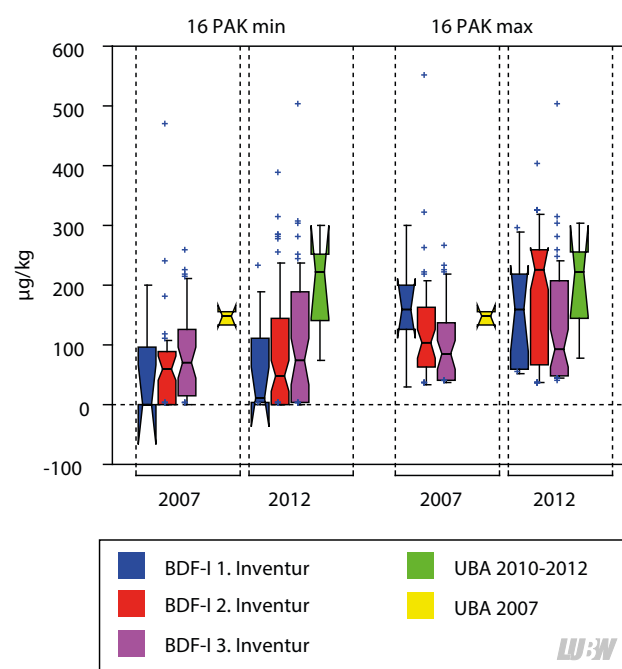


Abbildung 3.13: Ergebnisvergleich für die Summe der 16 (EPA) PAK min (Werte $< BG = 0$) und 16 PAK max (Werte $< BG = BG$) an 3 Acker-Standorten des Basis-Messnetzes 2007 und 5 Acker- bzw. Grünland-Messstellen 2010 – 2012, nur für den 1. Horizont.

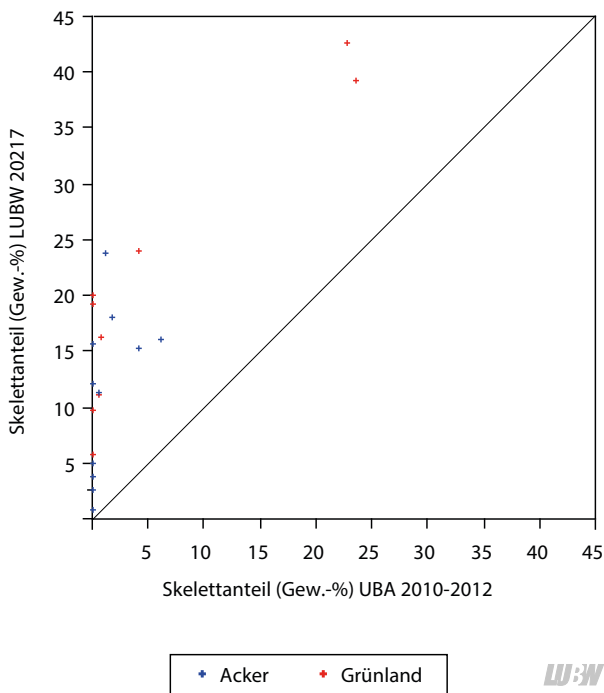


Abbildung 3.14: Aufbereitungsunterschiede zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an identischen Bodenproben gezeigt an der Bestimmung des Skelettanteils sowie 1:1-Gerade.

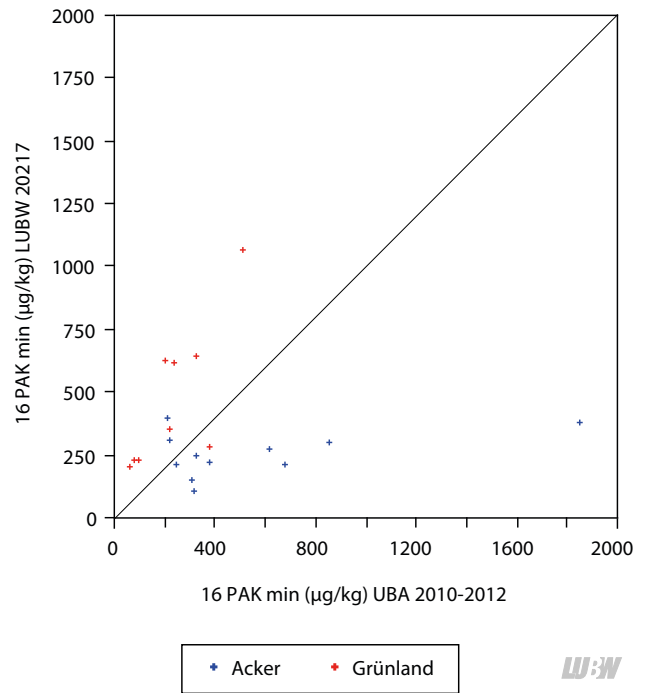


Abbildung 3.15: 16 PAK min Vergleich zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an luftgetrockneten, < 2 mm gesiebten Bodenproben unterschiedlicher Aufbereitung und Analytik sowie 1:1-Gerade.

Bei der Probennahme im Auftrag des UBA 2010 – 2012 wurden zwei Liter umfassende Teilproben abgetrennt und eingefroren. Diese Proben wurden 2017 luftgetrocknet, zerkleinert und < 2 mm gesiebt und im LUBW-Labor auf Anorganik analysiert. An einer Untermenge von 20 dieser Proben, ausgewählt nach möglichst hohen Gehalten in der Primärmessung durch das UBA, wurden auch organische

Spurenstoffe durch das LUBW-Labor nachgemessen. Dieser Vergleich beinhaltet nur noch die Unsicherheiten aus Aufbereitung und Analytik. Die organischen Spurenstoffe wurden im UBA-Projekt wie bei den LUBW-Messungen gleichartig aus der luftgetrockneten, < 2 mm gesiebten Probe bestimmt. Der Vergleich ist in den Abbildung 3.14 bis 3.18 dargestellt.

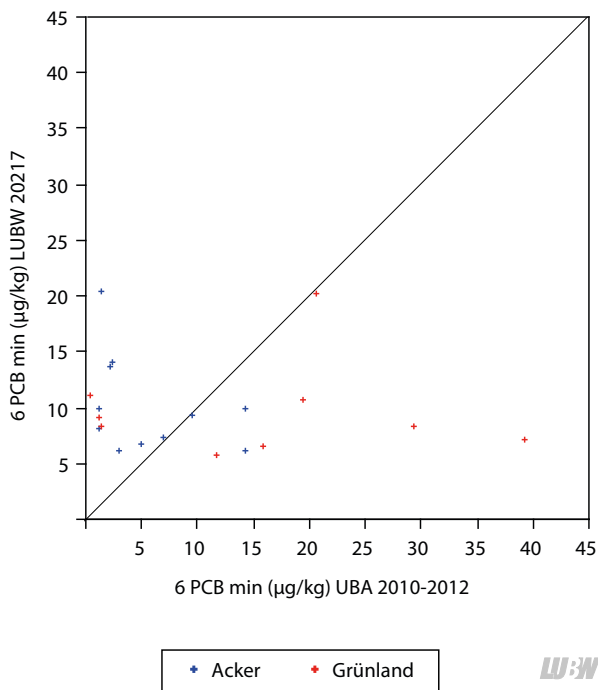


Abbildung 3.16: 6 PCB min Vergleich zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an luftgetrockneten, < 2 mm gesiebten Bodenproben unterschiedlicher Aufbereitung und Analytik sowie 1:1-Gerade.

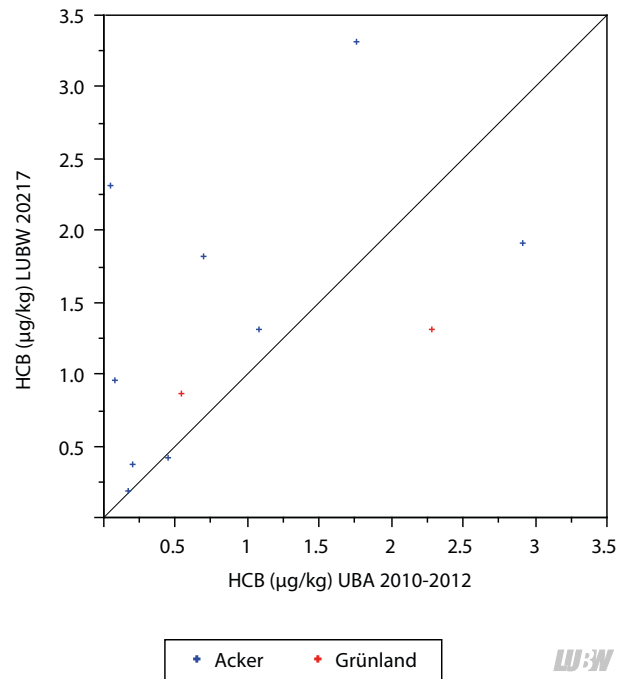


Abbildung 3.17: HCB Vergleich zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an luftgetrockneten, < 2 mm gesiebten Bodenproben unterschiedlicher Aufbereitung und Analytik sowie 1:1-Gerade.

Schon die Probenaufbereitung führt in unterschiedlichen Laboren zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen, gezeigt in Abbildung 3.14 anhand der jeweils festgestellten Skelettanteile. Die LUBW-Aufbereitung führt gerichtet zu deutlich höheren Skelettanteilen als die Aufbereitung im UBA-Projekt. Die Rückverfolgung auf die Standorte ergibt, dass die LUBW-Aufbereitung gegenüber den tatsächlichen Skelettanteilen zu hoch liegt, was auf ungenügende Zerkleinerung von Verklumpungen meist bei tonhaltigen Proben mit niedrigen Skelettanteilen zurückgeführt werden kann. Der Einfluss auf die Gehalte an organischen Spurenstoffen ist gering, weil diese Art des Aufbereitungsartefakts keine Veränderung der Korngrößenverteilung verursacht, da die entfernten Klumpen in der Körnung dem verbleibenden Material entspricht (Körnungsklassen unterscheiden sich in der Regel in ihren Stoffgehalten).

Bei den 16 PAK zeigt Abbildung 3.15 gravierende Abweichungen zwischen den beiden Laboren. Bei den Ackerböden misst das LUBW-Labor meist wesentlich geringere Gehalte, bei den Grünlandböden meist höhere Gehalte, der Einfluss unterschiedlicher Bestimmungsgrenzen ist dabei vernachlässigbar (16 PAK max nicht dargestellt). Regressionsanalysen sind aufgrund der geringen Stichprobenzahl wenig belastbar. Da die Korrelationen bei getrennter Betrachtung der Acker- und Grünlandproben

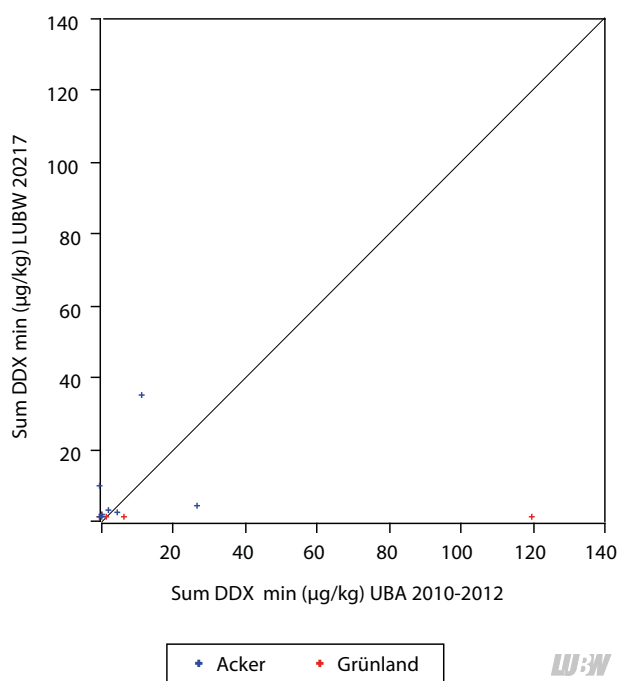


Abbildung 3.18: Summe DDT und Metaboliten (DDX) min Vergleich zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an luftgetrockneten, < 2 mm gesiebten Bodenproben unterschiedlicher Aufbereitung und Analytik sowie 1:1-Gerade.

besser sind, als in der Gesamtbetrachtung, sind Matrixunterschiede zwischen organikreichen Grünlandböden und organikarmen Ackerböden neben weiteren Ursachen vermutlich die bedeutendsten.

Bei 6 PCB zeigt Abbildung 3.16 ebenso gravierende Abweichungen, die aber keinen Zusammenhang mit Matrixeffekten erkennen lassen. Ein Bestimmungsgrenzeffekt liegt auch bei 6 PCB nicht vor, d. h., 6 PCB min und 6 PCB max zeigen im Wesentlichen die gleichen Korrelationen. Es fällt auf, dass die LUBW-Analytik keine Summenwerte kleiner 5 µg/kg liefert und nach oben auch nur einen beschränkten Wertebereich abdeckt.

Bei HCH liegen sämtliche Analysenwerte kleiner der Bestimmungsgrenze des LUBW-Labors von 0,16 µg/kg, während UBA 2010 – 2012 an 4 Standorten Einzelkongenere in niedrigeren Konzentrationen nachweist, woraus sich eine gewisse Übereinstimmung ergibt (nicht dargestellt).

DDX in Abbildung 3.17 zeigt im niedrigen Konzentrationsbereich kaum einen Zusammenhang (schlecht sichtbar) und ist durch scheinbar willkürlich verteilte, sich gegenseitig widersprechende Maximalwerte zweier Proben geprägt.

HCB in Abbildung 3.18 schließlich zeigt eine recht passable Übereinstimmung, allerdings verbunden mit großen Streuungen. Bei allen anderen organischen Spurenstoffen liegen im Vergleichskollektiv nur unzureichende Wertepaare > BG vor.

Im Ergebnis lassen sich aus dem hier gezogenen Vergleich wichtige Schlussfolgerungen für die folgende Untersuchung ableiten. Die Analytik auf organische Spurenstoffe in Böden ist nicht robust, die Ergebnisse hängen sehr stark von der Analysenmethode ab. Liegen in einer Zeitreihe Methodenwechsel vor, besteht ohne Referenzierung kaum eine Chance, Veränderungen in Böden nachzuweisen. Diese Erkenntnis ist nicht neu, sie hat sich aufgrund anderer Ergebnisse schon angedeutet [LUBW 2008]. Sie wird aber durch die hier gewonnenen Vergleichsergebnisse untermauert und zumindest ansatzweise stoffgruppenspezifisch darstellbar.

4 Abschätzung erwartbarer Bodengehaltsänderungen

4.1 Erwartbare Bodengehaltsänderungen unter forstlicher Nutzung

Um die in dieser Untersuchung durch Inventurvergleich ermittelten Bodengehaltsänderungen sinnvoll plausibilisieren zu können, ist eine Abschätzung der erwartbaren Bodengehaltsänderungen erforderlich.

Eine erste Orientierung kann hierzu aus Stoffbilanzen abgeleitet werden, die bislang für eine Intensiv-Messstelle durch ausreichend lange und belastbare Messreihen in allen Kompartimenten gestützt werden (Messintervall 2005 – 2014, HLNUG [2016]). Diese Intensiv-Messstelle liegt auf einer Gley-Braunerde, podsolig, aus umgelagertem Flugsand unter Kiefern-Eichen-Mischwald ca. 110-jährig, die Humusform ist feinhumusarmer Moder, im Einflussbereich des Flughafens Frankfurt. Die Jahresmitteltemperatur beträgt dort 10,5 °C, die mittlere Jahresniederschlagshöhe 629 mm. Eine Kalkung wurde bisher nicht durchgeführt und Nutzungseinflüsse, etwa aufgrund von Durchforstungen, liegen nicht vor, so dass die Messstelle im Wesentlichen durch atmogene Stoffeinträge beeinflusst ist. Die Messstelle kann für ähnliche Standortverhältnisse als ubiquitär repräsentativ gelten, da mit Ausnahme von Kupfer keine spezifischen Flughafeneinflüsse festgestellt werden konnten.

Für ausgewählte Schwermetalle liegen Änderungsraten auch aus Ergebnissen der BZE-Wald vor, die den Zeitraum von 1987 – 1993 bis 2006 – 2008 abdecken bzw. ein mittleres Zeitintervall von 17 Jahren. Die Angaben für Baden-Württemberg wurden aus FVA [2016] entnommen, für die bundesweite Auswertung und Nordrhein-Westfalen aus WELLBROCK et al. [2016].

Tabelle 4.1 zeigt die festgestellten Änderungsraten umgerechnet auf ein Zeitintervall von 10 Jahren. Diese Änderungsraten beziehen sich auf die Stoffvorräte in den beiden Bodenschichten organische Auflage und Ah-Horizont (0 – 10 cm Tiefe) und können für die Intensiv-Messstelle auch als Maß für Gehaltsänderungen herangezogen werden, da die Humus- und Bodenmenge des Ah als unverändert betrachtet werden können, allerdings bei großer Streuung. Bei der Trockenmassebestimmung der Humusaufgabe wurde 1997 55 t/ha, 2001 52 t/ha, 2006 73,3 t/ha und 2011 57,6 t/ha gemessen.

Im Falle der veröffentlichten BZE-Vorratsänderungen wurden die mittleren (50. Perzentile) Vorratsänderungen der Humusaufgabe unter Berücksichtigung des berichteten Humusschwunds in Gehaltsänderungen pro 10 Jahren umgerechnet (50. Perzentil Humusschwund pro 10 Jahre BZE-BW -25 %, BZE-Bund -1,2 %, BZE-NRW -10 %).

Tabelle 4.1: Bilanzierte Änderungsraten der Stoffvorräte pro 10 Jahren an der Intensiv-Messstelle Flughafen-Frankfurt (saurer Sandboden, Kiefern-Eichen-Mischwald, feinhumusarmer Moder) im Zeitraum 2005 – 2014 (Werte in Klammern: mindestens ein Bilanzglied wurde geschätzt statt gemessen) sowie Mediane der Gehaltsänderungen pro 10 Jahren gemäß Ergebnissen aus der BZE (Vorratsänderungen durch Verrechnung des Humus-Masseverlusts in Gehaltsänderungen umgerechnet)

| Parameter | Bodenschicht | FFM (%) | BZE BW MW (%) n = 197 | BZE Bund MW (%) n > 500 | BZE NRW MW (%) n = 271 |
|----------------------|--------------|---------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| As | Auflage | -8.9 | | | -16 |
| | Ah | 0.3 | | | 2 |
| Cd | Auflage | -11.8 | -6 | -11 | -9 |
| | Ah | 12.1 | | | -9 |
| Co | Auflage | – | | | |
| | Ah | -0.9 | | | |
| Cr | Auflage | 0.0 | | -12 | -17 |
| | Ah | 0.0 | | | -8 |
| Cu | Auflage | -17.4 ^a | -2 | -9 | -16 |
| | Ah | 13.1 ^a | | | 5 |
| Hg | Auflage | – | | | -20 |
| | Ah | – | | | 24 ^c |
| Ni | Auflage | -1.2 | | -11 | -12 |
| | Ah | 0.3 | | | 2 |
| Pb | Auflage | -22.3 | -15 | -18 | -25 |
| | Ah | 3.9 | | | 5 |
| Sb | Auflage | 10.3 ^d | | | |
| | Ah | 3.2 | | | |
| Zn | Auflage | -4.8 | -3 | -5 | -14 |
| | Ah | 5.3 | | | 1 |
| PAK(EPA) | Auflage | -(17.8) | | | |
| | Ah | (7.7) | | | |
| 6 PCB | Auflage | (17.5) ^b | | | |
| | Ah | (13.7) ^b | | | |
| PCDD/F (B) (WHO2005) | Auflage | -(3.1) | | | |
| | Ah | (9.7) | | | |

^a Cu am Standort FFM nicht repräsentativ, da Naheinfluss vorhanden.

^b Bei 6 PCB spielt Ausgasung/Abbau eine Rolle, in dargestellter rechnerischer Bilanz unberücksichtigt. Wiederholte Inventuren zeigen Gehaltsabnahmen in der Auflage.

^c sehr wahrscheinlich NRW-Besonderheit, Hg muss laut WELLBROCK et al. [2016] noch verifiziert werden.

^d Sb zeigt starke zeitliche Veränderung, Zeitbezug zu berücksichtigen.



Der Vergleich der Änderungsraten in Tabelle 4.1 zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen einer singulären Messstelle und den Medianwerten von Großkollektiven. Diskrepanzen hinsichtlich der Trends zeigen sich nur bei Cadmium im Ah-Horizont sowie bei Chrom. Bei Cadmium im Ah-Horizont kann eine Sonderstellung der NRW-Daten vorliegen, aufgrund der hohen früheren atmosphärischen Belastungen der dortigen Wälder. Bei Chrom ist die FFM-Bilanz nicht sehr belastbar, da aus messtechnischen Gründen die Stoffflussbilanz nur unzureichend mit den gemessenen Gehaltsänderungen in Einklang zu bringen war [HLUG 2016].

Bei den Änderungsraten ist weiterhin zu berücksichtigen, dass diese in den BZE-Ergebnissen auch von der Humusform abhängen. Die stärksten medianen Abnahmen der Schwermetallvorräte wurden in der Humusform Mull, d. h. der geringmächtigsten Humusform beobachtet, die dann in zunehmend mächtigeren Humusformen weniger stark ab- und beim Rohhumus schließlich sogar zunahm. FFM liegt mit seiner Humusform „feinhumusarmer Moder“ etwa beim Median der Humusmächtigkeit, wodurch sich die guten Übereinstimmungen mit den Medianen der BZE-Raten erklären. Ebenso wird aus den BZE-Ergebnissen deutlich, dass die Änderungsraten auch innerhalb der selben Humusform sehr stark streuen und zwar im Bereich hoher Zu- wie Abnahmen. So werden selbst für die Humusform Rohhumus, die aufgrund ihrer großen absoluten Vorräte die geringsten Änderungsraten erwarten lässt, beispielsweise für Blei jährliche Änderungsraten mit einem 10. Perzentil von -5 % pro Jahr bis zu einem 90. Perzentil von +15 % pro Jahr berichtet (d. h. -50 % bzw. +150 % pro 10 Jahre). Dabei sind diese großen Änderungsraten im Wesentlichen auf Änderungen des Humusvorrates zurückzuführen und nur untergeordnet auf Unterschiede in den Schwermetallgehalten.

Bei den organischen Spurenstoffen stehen die bilanzierten Änderungsraten der Tabelle 4.1 in Klammern, da bei ihnen zumindest ein Bilanzglied geschätzt werden musste (meist der Sickerwasseraustrag aus der Humusumsatzrate). Die für 6 PCB bilanzierten Werte sind, im Unterschied zu PAK oder PCDD/F, nur unter der Annahme eines deutlichen Abbaus oder einer Verflüchtigung mit den gleichzeitigen Inventurzeitreihen in Einklang zu bringen gewesen. Die beobachteten Gehaltsabnahmen können also nur durch

Abbau und/oder Verflüchtigung erklärt werden, für die es aber keine verlässlichen Daten gibt.

Es bleibt ein ubiquitärer Trend festzuhalten, der bei den anorganischen und organischen Spurenstoffen im Zeitraum der vergangenen 10 Jahre in der Auflage Gehaltsabnahmen der Auflagehorizonte zeigt, die in Abhängigkeit ihrer atmosphärischen Relevanz zwischen wenigen Prozenten bis hin zu über 10 Prozent pro Jahrzehnt variieren können. Antimon stellt hier mit deutlichen Zunahmen eine Ausnahme dar, auf die im Weiteren noch eingegangen wird. Bei den darunter anschließenden 1. Mineralbodenhorizonten sind dagegen Zunahmen zu erwarten, die aber deutlich geringere Raten aufweisen.

Grundsätzlich werden forstlich genutzte Böden nicht nur durch atmosphärische Stoffeinträge beeinflusst, sondern auch durch Einträge von Haupt- und Spurenstoffen über Kalkung oder Pflanzenschutz sowie indirekt auch durch die Art der Bestockung oder Nutzungsweise, die beide ihre Wirkung über Änderungen im Boden-Pflanze-Kreislauf entfalten. Dies sind aber Einflussfaktoren, die nicht mehr einem ubiquitären Trend folgen, sondern standortspezifisch betrachtet werden müssen.

Offensichtliche Auswirkungen sind dabei vor allem bei den Haupt- bzw. Nährelementen und dem Säurestatus zu erwarten. Anorganische Spurenstoffe spielen als Zusatz oder Verunreinigung bei der Kalkung eine Rolle (z. B. Cadmium aus dem Kalkgestein, Chrom aus „Thomaskalk“ oder Holzasche). Bei allen Nährelementen, aber auch bei den essentiellen Spurenstoffen Kupfer, Mangan und Zink, führt der Boden-Pflanze-Kreislauf zu einer Umverteilung im Bodenprofil. Deshalb haben auch allgemeine Nutzungsaspekte einen Einfluss auf die Stoffdynamik. Auf sie wird standortbezogen in den weiteren Ergebnisteilen des Berichts noch eingegangen.

Tabelle 4.2 zeigt, dass im Untersuchungszeitraum an bisher 6 von 17 Basis-Messstellen Kalkungen durchgeführt wurden. Eine Quantifizierung hierdurch verursachter Stoffflüsse wird erschwert durch die Tatsache, dass die eingesetzten Ausgangsrohstoffe extrem stark schwankende Spurenstoffgehalte aufweisen können. Beim Rohstoff Dolomit (kohlenaurer Magnesiumkalk) etwa treten Schwankungen selbst innerhalb derselben Lagerstätte auf, je nach dem, welche geologische Formation gerade abgebaut wird.

Schwermetallgehalte kohlenaurer Magnesiumkalke finden sich z. B. in einer Untersuchung der SÄCHSISCHEN LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT [2008] an 133 Proben. Von den Gehaltsangaben dieser Untersuchung ausgehend lassen sich für Kalkgaben von 3 t/ha in 10-jährlichem Turnus jährliche Schwermetalleinträge durch Kalkung berechnen. In Tabelle 4.3 sind diese zusammen mit Vergleichsdaten zur atmosphärischen Deposition im ländlichen Bereich Baden-Württembergs des Zeitraums 2003 – 2007 dargestellt. Die dort zusätzlich dargestellten Gehalte einer Kalkung in Baden-Württemberg zeigt, dass die sächsischen Werte übertragbar sind.

Schon in den gemessenen Schwermetallgehalten zeigt Tabelle 4.3 eine enorme Streuung von praktisch schwerme-

tallfrei bis hin zum Überschreiten der Grenzwerte gemäß Düngemittelverordnung. Diese Streuung pflanzt sich fort bis in die berechneten potenziellen jährlichen Schwermetalleinträge durch Kalkung.

Ob nun von einer Beeinflussung der Bodengehalte durch Kalkung auszugehen ist, lässt sich durch Vergleich mit Einträgen durch die atmosphärische Deposition untersuchen. Bei einem solchen Vergleich ist zwingend die Zeitachse zu berücksichtigen, da die Schwermetalldeposition bis heute stetig abnimmt und auch bei den Düngemittelgehalten Trends möglich sind. Der Vergleichszeitraum wird deshalb bestimmt durch die Düngemittelverkehrskontrolle der Jahre 2005/2006 in Sachsen, aus der die untersuchten Proben stammen. Ebenfalls zu berücksichtigen ist, dass die atmo-

Tabelle 4.2: Dokumentation der im Untersuchungszeitraum durchgeführten Kalkungen an bisher 6 von 17 Basis-Messstellen Baden-Württembergs unter Forst.

| Standort-Nr | Standort-Name | Datum der Kalkung | Menge t/ha | Kalkart | Zusätze |
|-------------|------------------------|-------------------|------------|---|------------------------|
| 44 | Langenau | 08_2012 | 6 – 8 | kohlensaurer Magnesiumkalk | Holzasche |
| 101 | Buchen | 09_1991 | 3.3 | kohlensaurer Magnesiumkalk | 3 % P2O5 |
| 107 | Calw | 1987 | 3 | Thomaskalk 37 % CaO | 4,5 % P2O5 + 9,5 % MgO |
| | | 2011 | 3 | kohlensaurer Magnesiumkalk | Holzasche |
| 112 | Bad Herrenalb | 1988 | – | – | – |
| | | 10_2013 | 4.4* | kohlensaurer Magnesiumkalk *ggf. Randbereich versehentlich | Holzasche |
| 120 | Villingen-Schwenningen | 1992 | 2.5 | kohlensaurer Magnesiumkalk | – |
| 132 | Auggen | 11_2002 | 3 | kohlensaurer Magnesiumkalk | – |



Tabelle 4.3: Abschätzung der durch Kalkung möglichen Schwermetalleinträge in Forststandorte sowie Vergleich mit Schwermetalleinträgen durch atmosphärische Deposition.

Gehalte entsprechen „Kohlensaurer Magnesiumkalke“ aus SÄCHS. LANDESANST. FÜR LANDWIRTSCHAFT [2008], Proben aus Düngemittelverkehrskontrolle der Jahre 2005/2006 in Sachsen, FoBW eigene Analysen Kalk der Kalkung 2011 Intensiv-Messstelle Bruchsal/Forst. Freilanddepositionen in Spannen des ländlichen Hintergrunds Baden-Württembergs für den Zeitraum 2003 – 2007 aus LUBW [2008], Hg nach UBA [2008], U nach UBA [2012]

| Parameter | Gehalt (mg/kg TM) | | | | Frachten (g/3 t Kalk /ha) | | | Frachten (g/ha/a) | | | Freilanddeposition g/ha/a |
|-----------|-------------------|------|-----|--------|---------------------------|-----|------|-------------------|------|------|------------------------------|
| | Min | MW | Max | FoBW | Min | MW | Max | Min | MW | Max | |
| As | 0.01 | 6.2 | 64 | 3.0 | 0 | 19 | 193 | 0.0 | 1.9 | 19.3 | 1 – 3 |
| Pb | 0.01 | 38.0 | 930 | 0.01 | 0 | 114 | 2790 | 0.0 | 11 | 279 | 10 – 25 |
| Cd | 0.01 | 0.5 | 12 | 0.1 | 0 | 2 | 36 | 0.0 | 0.2 | 3.6 | 0,3 – 0,6 |
| Cr | 0.53 | 9.8 | 121 | 4.2 | 2 | 30 | 363 | 0.2 | 3.0 | 36.3 | 3 – 10 |
| Ni | 0.01 | 3.6 | 50 | 6.4 | 0 | 11 | 150 | 0.0 | 1.1 | 15.0 | 3 – 7 |
| Hg | 0.01 | 0.06 | 0.6 | < 0.02 | 0 | 0.2 | 1.7 | 0.0 | 0.02 | 0.17 | 0,05 |
| Tl | 0.01 | 0.19 | 0.7 | 0.20 | 0 | 0.6 | 2.1 | 0.0 | 0.06 | 0.21 | 0,02 – 0,2 |
| Cu | 0.01 | 5.4 | 84 | 7.4 | 0 | 16 | 251 | 0.0 | 1.6 | 25.1 | 10 – 30 |
| Zn | 5.18 | 91.9 | 844 | 11.6 | 16 | 276 | 2532 | 1.6 | 28 | 253 | 100 – 200 |
| U | 0.68 | 1.9 | 2.8 | 0.9 | 2 | 6 | 8 | 0.2 | 0.6 | 0.8 | 0,01 – 1 |



sphärischen Gesamteinträge in Wälder durch Interzeption in aller Regel die Freilandeinträge deutlich übersteigen, als Faustzahl etwa um das Doppelte.

Die geschätzten Einträge durch Kalkung erreichen die Werte der Gesamtdeposition (Freilanddeposition mal 2) bei Arsen, Thallium und Uran bezogen auf die Mittelwerte der Tabelle 4.3. Hier könnte im Mittel eine Beeinflussung durch Kalkung möglich sein. Unter Verrechnung der Maximalgehalte aber, d. h. in Einzelfällen, sind die Einträge durch Kalkung denen durch Deposition gleichwertig, und können diese bei Arsen, Cadmium und Blei sogar um ein Vielfaches übersteigen. Einschränkend bleibt darauf hinzuweisen, dass die der Abschätzung zugrundeliegende 10-jährliche Kalkung nicht der bisherigen Praxis auf Basis-Messstellen entspricht, bei der nur 2 Standorte bisher wiederholt gekalkt wurden und dies in einem Turnus größer als 20 Jahre (Tabelle 4.2).

Thomaskalk (inzwischen nicht mehr zugelassen) oder (unzertifizierte) Holzasche-Zusätze können vor allem Chrom in vergleichsweise mobiler Form eintragen. Auf die hier untersuchten, im wesentlichen auf Königswasser-Extrakte basierten Gehaltsveränderungen wird sich kaum ein Einfluss erkennen lassen, da Chrom in Böden geogen dominiert ist. Im Basis-Messnetz wurde auch nur ein einziger Standort (107 Calw) mit Thomaskalk beaufschlagt.

4.2 Erwartbare Bodengehaltsänderungen unter landwirtschaftlicher Nutzung

Eine entsprechende Abschätzung kann auch hier über Stoffbilanzen erfolgen. Im Basis-Messnetz liegen hierzu zwar Bewirtschaftungsdokumentationen in Form von Schlagkarteien vor. Diese enthalten jedoch nur Informationen über Art und Menge der Einträge durch Düngung sowie der Austräge über das Erntegut. Eine Analytik wird nicht durchgeführt. Entsprechende Stoffkonzentrationen für Düngemittel oder Erntegut aus der Literatur streuen extrem, so dass sehr große Spannen möglicher Bilanzsalden resultieren, die wenig aussagekräftig sind. Auch Maximalszenarien, die Einträge in Böden anhand der Grenzwerte der Klärschlamm-, Bioabfall- oder Düngemittelverordnung berechnen, sind zur Abschätzung hierdurch induzierter Bodenveränderungen wenig aussagekräftig. Denn einerseits ist die Ausschöpfung der Grenzwerte im jeweiligen Düngemittel und über die Zeit ganz individuell und stark

unterschiedlich, zum Anderen bleiben Ernte- und Sickerwasserentzüge unberücksichtigt.

Eine realistischere Abschätzung erwartbarer Bodengehaltsänderungen ist aber durch Verwendung von Bilanzsalden möglich, die in unterschiedlicher Realitätsnähe veröffentlicht wurden.

Das LBEG [2015] hat für 20 Ackerstandorte der Niedersächsischen Bodendauerbeobachtung Bilanzsalden für Schwermetalle veröffentlicht. Diese Salden berücksichtigen Einträge über Dünge- und Pflanzenschutzmittel sowie Ernteentzüge, die standortscharf und ganz überwiegend durch probenscharfe Analytik untermauert und dadurch sehr realitätsnah sind. Die Deposition wurde gebietsweise durch Schätzwerte berücksichtigt, die aus dem Depositionsmessnetz abgeleitet wurden. Der Sickerwasseraustrag blieb unberücksichtigt, so dass insofern bei positiven Salden Maximalszenarien vorliegen. Die Übertragbarkeit auf Baden-Württembergische Verhältnisse ist bezogen auf die Inputs gegeben, da hier nicht die Region, sondern der Bewirtschaftungstyp entscheidend ist. Da aber die Ernteentzüge auch von den Bodengehalten selbst abhängig sind (systemischer Pfad, Verschmutzungspfad), ist die Übertragbarkeit elementspezifisch eventuell weniger gut.

Das UBA [2008] berichtet über landwirtschaftliche Bilanzsalden für Schwermetalle und organische Spurenstoffe für Acker- und Grünlandstandorte. Zugrunde liegen Szenarienberechnungen für typische Kombinationen aus Bewirtschaftungstypen und Bodenformen. Die Eingangsdaten stammen aus der Literatur, wobei Werte aus Messkampagnen vorrangig verwendet wurden. Berücksichtigt wurden Einträge über Dünger und Pflanzenschutz sowie bei den Schwermetallen auch Austräge über Erntegut und Sickerwasser. Ihre Vollständigkeit gibt den Bilanzen Realitätsnähe, die jedoch durch Verwendung von Literaturwerten eingeschränkt ist.

In Tabelle 4.4 werden die ermittelten Bilanzsalden den mittleren Bodenvorräten gegenübergestellt, die sich unter Acker im Hintergrundbereich Baden-Württembergs sowie einer mittleren Horizontmächtigkeit von 22 cm und einer mittleren Bodendichte von 1,8 (jeweils bezogen auf den Median) ergeben. Die resultierenden Änderungsraten der Bodengehalte in Tabelle 4.4 beziehen sich auf eine 10-jährliche, als konstant angenommene Einwirkung der Salden.

Tabelle 4.4: Abschätzung nach 10 Jahren im Mittel zu erwartender Bodengehaltsänderungen an Ackerstandorten im Hintergrundbereich Baden-Württembergs.

| Parameter | Quelle/ Anm. | Saldo Min g/ha/a | Saldo Max g/ha/a | HGW BW (50.P Oberbo- den, Acker) mg/kg | Vorrat (Ap 22 cm, 1,8 g/cm ³) g/ha | Min-Änderung in 10 Jahren | Max-Änderung in 10 Jahren | Ursache Max-Änderung, sekundärer Einfluss |
|-----------|-----------------|------------------------|------------------------|---|---|------------------------------|------------------------------|--|
| As | 1 | -0.4 | 56.2 | 12 | 47520 | 0.0 % | 1.2 % | Phosphate, Kalke |
| Pb | 1 | 1.2 | 136.6 | 27 | 106920 | 0.0 % | 1.3 % | Klärschlamm, Gülle |
| Cd | 1 | -2 | 3.5 | 0.2 | 792 | -2.5 % | 4.4 % | Klärschlamm, Phosphate |
| Cu | 1 | -26 | 781 | 19 | 75240 | -0.3 % | 10.4 % | Cu-haltige PSM, Gülle |
| Ni | 1 | 8.6 | 50.1 | 27 | 106920 | 0.1 % | 0.5 % | Klärschlamm, Gülle |
| Zn | 1 | -125 | 2202 | 60 | 237600 | -0.5 % | 9.3 % | Gülle, Klärschlamm |
| U | 2 | 2.9 | 23 | 1.1 | 4356 | 0.7 % | 5.3 % | PK-Dünger |
| Cr | 3 | 18.8 | 166.4 | 36 | 142560 | 0.1 % | 1.2 % | Kompost |
| Hg | 3 | -0.5 | 0.94 | 0.1 | 396 | -1.3 % | 2.4 % | Komp./Klärschlamm |
| Tl | 3 | -0.13 | 0.77 | 0.2 | 792 | -0.2 % | 1.0 % | Komp./Klärschlamm |
| EPA-PAK | 3 | 2.7 | 22.74 | 0.225 | 1215 | 2.2 % | 18.7 % | Komp./Klärschlamm |
| BaP | 3 | 0.1 | 1.36 | 0.017 | 91.8 | 1.1 % | 14.8 % | Komp./Klärschlamm |
| 6 PCB | 3 | 0.017 | 0.15 | 0.0025 | 13.5 | 1.3 % | 11.1 % | Komp./Klärschlamm |
| PCDD/F | 3 | 1.19E-06 | 7.33E-05 | 8.00E-07 | 4.32E-03 | 0.3 % | 17.0 % | Komp./Klärschlamm |

1: Salden aus LBEG [2015]. 20 Ackerstandorte BDF-NI, ca. 10-jährliche Zeiträume von 1992 – 1999 bis 2001 – 2010, Sickerwasseraustrag unberücksichtigt
 2: Salden nach KRATZ et al. [2008] in UBA [37/2012] bezogen auf Phosphor-Gaben von 22 kg P/ha/a. Bei Uran Sickerwasser- und Ernteentzüge = Null gesetzt
 3: Salden aus UBA [2008]. Alle Ein- und Austragspfade berücksichtigt, bei Organik Sickerwasser- und Ernteentzüge = Null gesetzt



Für die Abschätzung erwartbarer Bodengehaltsänderungen unter **Ackernutzung** lassen sich aus Tabelle 4.4 grundsätzliche Schlussfolgerungen ziehen:

- Es können sich auch abnehmende Gehalte ergeben, wie bei Cadmium, Kupfer, Zink, Quecksilber und Thallium. Ursächlich sind meist die Ernteentzüge, bei Quecksilber könnte auch der Sickerwasseraustrag eine Rolle spielen [UBA 2008].
- Maximal zu erwartende Änderungen bis zu +3 % in 10 Jahren sind zu erwarten bei Arsen, Blei, Nickel, Chrom, Quecksilber und Thallium. Hier stehen hohe geogene, in Anteilen auch anthropogene Vorräte relativ geringen Stofffrachten gegenüber.
- Ein Mittelfeld um +5 % maximaler Anreicherung in 10 Jahren wird von Uran und Cadmium eingenommen, verursacht im Wesentlichen durch Phosphor-Mineraldünger, bei Cadmium auch durch Klärschlamm.
- Deutliche Anreicherungen um maximal +10 % pro 10 Jahre sind bei Kupfer und Zink möglich, was bei Kupfer überwiegend auf Gülle und kupferhaltige Pflanzenschutzmittel zurückzuführen ist, bei Zink neben Gülle auch auf Klärschlamm.
- Bei den organischen Schadstoffen sind maximale Anreicherungen zwischen +10 % bis +20 % möglich, sofern mit Kompost oder Klärschlamm gedüngt wird.

Bei der Abschätzung ist zu berücksichtigen:

- Bei geringeren Bodengehalten als dem Median des Baden-Württembergischen Hintergrunds würden sich auch im gleichen Verhältnis höhere maximale Änderungsraten ergeben. Im Mittel kompensierend steht diesem Effekt gegenüber, dass die Verteilung der betrachteten Salden deutlich linksschief ist und die Mediane um den Faktor 4 bis 10 unter den in Tabelle 4.4 genannten Maximalsalden liegen.
- Die Anreicherung mindernde Prozesse wie Erosionsverluste oder Turbation in tiefere Bodenschichten wurden in den Szenarien nicht berücksichtigt.
- Die Änderungsraten nach UBA [2008] gehen auf Daten zurück, die älter sind, als die in LBEG [2015] verwendeten. Da die Schadstoffgehalte der betrachteten Düngemittel sich über die Zeit im Mittel kontinuierlich verbessert, d. h. abgenommen haben, muss auch der Betrachtungszeitraum bei der Abschätzung von Änderungsraten mitberücksichtigt werden.

Für **Grünland-Standorte** sind Bilanzsalden zur Abschätzung erwartbarer Bodengehaltsänderungen in der Literatur relativ selten. Eine qualitative Abschätzung soll deshalb für den hier interessierenden Zweck genügen:

- Der Median der Mächtigkeit des obersten Mineralbodenhorizontes, in der Regel der Ah-Horizont, beträgt

im Hintergrundbereich Baden-Württembergs 11 cm. Grünlandoberböden sind demnach im Mittel halb so mächtig, wie Ap-Horizonte unter Acker, woraus sich rechnerisch eine Verdopplung der Änderungsraten der Tabelle 4.4 ergeben würde.

- Die Bodendichten liegen für Grünland bei einem Median von $1,1 \text{ g/cm}^3$ gegenüber Acker von $1,8 \text{ g/cm}^3$, wodurch sich eine weitere ca. 1,6-fache Erhöhung der Änderungsraten ergäbe (insgesamt damit 3,2-fach).
- Die Hintergrundgehalte für Grünland liegen bei den Schwermetallen leicht über den Ackerwerten, bei den organischen Schadstoffen leicht darunter, wodurch sich nur ein geringer Einfluss ergibt.
- Dem stehen anreicherungsmindernd vor allem geringere Einträge durch Düngung gegenüber. So darf auf Grünland kein Klärschlamm aufgebracht werden, und nur Komposte, die ausschließlich aus Grüngut (keine Biotonne) hergestellt wurden. Auch die Mineraldüngung ist weniger intensiv.

- Je nach Standort kann die Einmischung von Oberbodenmaterial in tiefere Bodenschichten, speziell durch Regenwürmer, zu einer gegenüber Acker deutlich stärkeren Dämpfung der Anreicherung oder auch Verdünnung im betrachteten Oberboden führen.
- Ein weiterer mindernder Effekt ist bei den Schwermetallen durch erhöhte Sickerwasserausträge wegen niedrigerer pH-Werte im Grünland denkbar.
- Insgesamt wird demnach mit ähnlichen Anreicherungs-raten im Grünland wie unter Acker (Tabelle 4.4) zu rechnen sein. Nur bei Kupfer und Zink können sich bei starker Gülleausbringung im Einzelfall auch höhere Anreicherungen ergeben.

Tabelle 4.5 gibt eine Übersicht über die tatsächliche Flächennutzung der landwirtschaftlich genutzten Basis-Messstellen gemäß Nutzungsdokumentation. Es zeigt sich, dass potenziell stark anreichernde Bewirtschaftungssysteme im Basis-Messnetz nicht vertreten sind. Kompost wurde bisher

Tabelle 4.5: Überblick über die dokumentierte Flächennutzung an Acker- und Grünlandstandorten des Basis-Messnetzes im Hintergrundbereich Baden-Württembergs.

| BDF-Nr. | Standortname | Anbausystem | Düngesystem | Düngerart organ. Düngung | Pflanzenschutz |
|--------------------------|---------------------|--|-----------------------------------|--|-----------------|
| Ackerstandorte | | | | | |
| 5 | Dom. Rahlenhof 2 | Getreide, Leguminosen, Klee-gras, Mais | ausschließlich organ. Düngung | Mist, Jauche (Rind) | nein |
| 15 | Dom. Dollhof | Getreide, Raps, Mais | Klärschl. (bis 2002), KAS, organ. | Gülle (Schwein) | ausgeprägt |
| 48 | Tachenhausen | Getreide, Zuckerrüben, Mais | fast ausschließlich mineral. | Jauche (Schwein) | keine Ang. |
| 62 | Kleinhohenheim 2 | Getreide, Zuckerrüben, Gemüse | bis 1992 mineral., danach organ. | Mist (Geflügel) | ab 2003 bio |
| 93 | Dom. Neuhof | Getreide, Raps, Silo-Mais | mineral. + organ. Düngung | Mist (Geflügel, Rind) | ausgeprägt |
| 200 | Schloss Neuhaus | Getreide, Zuckerrüben | fast ausschließlich mineral. | 2010: Gülle | ausgeprägt |
| 135 | Domäne Steckenhof 1 | Getreide, Kartoffeln, Gemüse | mineral. + Gründüngung | – | ausgeprägt |
| 137 | Waldbuckhof | Körnermais, WWeizen | mineral. + organ. Düngung | Gülle (Schwein) | ausgeprägt |
| 141 | Insultheimer Hof | Getreide, Zuckerrüben, Körnermais | fast ausschließlich mineral. | bis 2000 Jauche | ausgeprägt |
| 146 | Domäne Kislau | Getreide, Kartoffeln | mineral. + organ. | Mist, ab 2011 Gülle (Rind, Schwein) | ausgeprägt |
| Grünlandstandorte | | | | | |
| 9 | Dom. Aulendorf 1 | Heu-Nutzung 1 – 2 mal pro Jahr | ausschließlich organ. | Mist (Island-Pferd) | nein |
| 23 | Irndorfer Hardt | NSG (seit 1986) 1 x/Jahr gemäht, Gras abgefahren | keine Düngung | – | nein |
| 31 | Dom. Lindenhof 8 | Wiese und Weide (Rinder, Schafe, Schweine, Geflügel) | mineral. + organ. | ab 2011 Biogas-Gülle (Rind, Schwein, Geflügel) | teilw. Herbizid |
| 71 | Viehweide | NSG (seit 1939), Mahd, Gras abgefahren, gemulcht | keine Düngung | – | keine Angaben |
| 99 | Neuhaus | NSG, 44 Jahre Schafweide, ab 2012 1 x Mahd, abgefahren | keine Düngung | – | nein |
| 127 | Schauinsland 2 | Mähweide (1. Aufwuchs Silo, dann Jungtierweide) | ausschließlich organ. | Gülle (Rind) | nein |



auf keinem Ackerstandort aufgebracht, und nur an einem einzigen wurde Klärschlamm eingesetzt (BDF-Nr. 15) und das nur bis 2002. Überwiegend sind Einträge durch mineralische Düngung möglich (teilweise Thomasphosphat) sowie durch Gülle. Erhöhte Kupfereinträge durch Pflanzenschutzmittel im Kartoffelanbau sind an BDF-Nr. 135 und 146 nicht ausgeschlossen. Arsenhaltige Pflanzenschutzmittel sind seit 1974 in Deutschland verboten.

Von den 6 Grünlandstandorten sind drei in Aushagerung befindliche Naturschutzgebiete, auf denen abnehmende Stoffgehalte erwartet werden können. Die verbleibenden drei Grünlandstandorte sind Weiden nahe am geschlossenen Stoffkreislauf durch hofeigene Düngung, mit voraussichtlich sehr geringen Änderungsraten.

Insgesamt bedeutet dies, dass sich die tatsächlichen Änderungsraten an landwirtschaftlichen BDF in Baden-Württemberg eher an den mittleren Raten der Tabelle 4.4 orientieren werden (mit einem Median von ca. maximale Änderungsrate geteilt durch 4 bis 10).

4.3 Fazit Abschätzung erwartbare Bodengehaltsänderungen

Bei Forststandorten zeigt die Abschätzung, dass in den Auflagehorizonten im Mittel über größere Kollektive mit deutlichen Gehaltsabnahmen zu rechnen ist. Diese können je nach Exposition gegenüber atmosphärischen Einträgen und Umsetzungsrate der Humusmasse standörtlich jedoch sehr unterschiedlich sein. Bei Blei ist die mittlere zu erwartende Reduktion mit über -20 % in 10 Jahren am größten. Weitere Änderungsraten bewegen sich um -10 %. Bei den obersten Mineralbodenhorizonten unter Forst fallen die erwartbaren Änderungsraten auf Werte kleiner +5 % ab, bei stark geogen geprägten Schwermetallen auf unter +1 % in 10 Jahren. Cadmium könnte hier eine Ausnahme mit standortspezifisch höheren Zu- oder Abnahmen darstellen, aufgrund guter Löslichkeit bei niedrigen pH-Werten, die für Waldböden häufig typisch sind. Im Mittel kann sich aber auch ein Fließgleichgewicht für den obersten Mineralbodenhorizont einstellen und damit auch keine Zustandsänderung.

Änderungsraten unter landwirtschaftlicher Nutzung werden unter den bisher im Basis-Messnetz dokumentierten Bewirtschaftungssystemen gegenüber Forststandorten geringer ausfallen. Es ist mit Änderungsraten im geringen

Prozentbereich zu rechnen. Grund dafür sind die mächtigeren und kompakteren Bodenhorizonte, die aufgrund hoher Vorräte, die unter Landwirtschaft gegenüber Forst höheren Bodeneinträge (über)kompensieren. Auch können die Ernteentzüge aufgrund höherer Produktivität höher ausfallen. Zudem fehlt den landwirtschaftlichen Böden der Auflagehumusspeicher, aus dem unter Forst derzeit noch verstärkt Vorräte aus Zeiten hoher Deposition in die Mineralböden abgegeben werden, so dass die Einträge in die Mineralböden aktuell unter Forst je nach Parameter auch über denen in der Landwirtschaft liegen können.

Während bei Forstböden aufgrund der vorrangigen Beeinflussung durch atmosphärische Deposition von flächenhaft weitgehend einheitlich gerichteten Trends ausgegangen werden kann, trifft dies für landwirtschaftliche Böden aufgrund vielfältiger Bewirtschaftungssysteme nur noch eingeschränkt zu. Das ist bei der Kollektivbildung bei den folgenden statistischen Untersuchungen zu berücksichtigen.

In beiden Nutzungskategorien ist im Hinblick auf Änderungsraten immer auch der Zeitbezug zu berücksichtigen. So war der Gradient der Depositionsabnahme im Betrachtungszeitraum in den 1990er Jahren bei den Schwermetallen am größten, während um 2010 sich eine quasi asymptotische Annäherung an ein Minimum abzeichnet. Das wirkt sich unmittelbar auf Änderungsraten von Humusaufgehalten aus, mit je nach Auflagealter bzw. -mächtigkeit unterschiedlicher zeitlicher Verzögerung. Aber auch im Bereich Düngemittel gab es Verbesserungen aufgrund verschiedener Minimierungsstrategien, so dass auch hier, zwar nicht bei allen, aber doch bei vielen Parametern mit sich abschwächenden Akkumulationsraten und teilweise auch Abreicherungen durch Ernte- oder Sickerungsentzug gerechnet werden kann. Verbesserungen bei Dioxinen, PCB und AOX in Klärschlamm sind z. B. in DWA [2008, Seite 49] dokumentiert, Abnahmen anorganischer Spurenstoffe in organischen Düngern z. B. in Wissenschaftlicher Beirat für Düngungsfragen beim BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT [2015]. In Baden-Württemberg wurde zudem viel für den stofflichen Bodenschutz erreicht, indem die bodenbezogene Klärschlammverwertung durch umweltpolitische Maßnahmen seit 2007 auf praktisch nicht mehr relevante Mengen reduziert werden konnte (Stand 2016: 1 % Landwirtschaft, 3 % Landschaftsbau, Rest Verbrennung. STALA [2018]).

4.4 Abschätzung der Detektierbarkeit von Bodenveränderungen durch Wiederholinventuren

Wie erfolgreich über Wiederholinventuren Bodenänderungen erfassbar sind, lässt sich nun durch Vergleich der zu erwartenden Bodengehaltsänderungen mit den festgestellten methodischen Unsicherheiten aus Kapitel 3 abschätzen. Hierzu sei zunächst nur der unvermeidbare Anteil an der Gesamtunsicherheit betrachtet, die analytischen Wiederholpräzision.

Diese liegt gemäß Tabelle 3.1 bei den anorganischen Spurenstoffen für Mineralböden zwischen $\pm 8\%$ (Eisen) und $\pm 16\%$ (Thallium), jeweils auf dem 95-% Niveau. Bei den Auflagen ist von ca. doppelt so schlechten Werten der Wiederholpräzision auszugehen. Im Basis-Messnetz werden 6 bzw. 5 Wiederholungen pro Standorthorizont gemessen, so dass für das erreichbare Vertrauensintervall des Mittelwertes um Wurzel (6 bzw. 5), d. h. grob um den Faktor 2 bessere Präzisionen resultieren, also $\pm 4\%$ für Eisen und $\pm 8\%$ bei Thallium im Mineralboden.

Damit liegen für die Mineralböden die unvermeidbaren methodischen Unsicherheiten bei einer Betrachtung des Einzelstandorts noch über den zu erwartbaren Änderungen. Bei Mineralböden kann demnach nur die Bildung von Kollektiven weiterhelfen, in denen gleichgerichtete Trends vorausgesetzt werden können. Gerade dies ist aber bei den landwirtschaftlichen Basis-Messstellen aufgrund ihrer unter-

schiedlichen Bewirtschaftung und relativ geringen Stichprobenzahl (10 Acker, 6 Grünland) nur beschränkt möglich.

Bei den organischen Auflagen an Forststandorten dagegen können die erwartbare Änderungen bei einzelnen Parametern diese Unsicherheiten übersteigen und damit als statistisch signifikante Änderungen auch an Einzelstandorten festgestellt werden. Hier ist auch die Kollektivbildung problemlos möglich, so dass voraussichtlich weitere signifikante Änderungen festgestellt werden können, die auf Basis des Einzelstandorts nicht gelingen.

Bei den organischen Spurenstoffen, wird die Stichprobe von 17 Forststandorten im Basis-Messnetz voraussichtlich selbst für einen Veränderungsnachweis hinsichtlich der Auflagehorizonte noch zu gering sein, da nochmals größere Messunsicherheiten zu berücksichtigen sind.

Die vorliegende Abschätzung gilt für praxisübliche Bewirtschaftungen, die sporadisch vorkommende Grenzwertüberschreitungen bei den Düngemitteln in den Extremwerten berücksichtigt. Nicht berücksichtigt sind Ordnungswidrigkeiten oder andere unsachgemäße Maßnahmen wie Auffüllung, Abgrabungen oder Tiefpflügen, mit denen aber auf Monitoringflächen aufgrund ihres Schutzstatus, in Baden-Württemberg als Bodendenkmale gemäß ihrer Archivfunktion nach § 2 Abs. 2 Nr. 2 BBodSchG, nicht gerechnet werden muss. Um solche Einflüsse auf Böden landesweit repräsentativ monitoren zu können, wäre ein anderes Messkonzept erforderlich.

5 Veränderungen 2. versus 3. Inventur an Basis-BDF

5.1 Beschreibung des Datensatzes

Die Differenzen für den vorliegenden Vergleich an 33 Basis-Messstellen werden als 3. Inventur minus 2. Inventur, bei den Hauptelementen und Königswasser-Gehalten unter Verwendung des referenzierten Datensatzes, gebildet. Aufgrund der erfolgten Referenzierung, aber auch aufgrund der gegebenen Identität der Probennahmeflächen und Probennahmetiefen bei der 2. und 3. Inventur, ist dieser Inventurvergleich unter allen folgenden am aussagekräftigsten in Bezug auf die Detektion von Veränderungen. Er erschließt ein Zeitintervall von 10 bis 15 Jahren. Das Kollektiv Wald umfasst 17, das Kollektiv Acker- und Grünland zusammen 16 Standorte.

5.2 Standortspezifische Prüfung des Kollektivs Acker und Grünland

Bei der Abschätzung der erwartbaren Veränderungen in Kapitel 4 wurde deutlich, dass die Zusammenfassung aller forstwirtschaftlichen BDF-Standorte in ein einziges Kollektiv sinnvoll ist, da hier im Mittel von gleichgerichteten Trends ausgegangen werden kann. Unter Landwirtschaft wurde gezeigt, dass je nach Nutzung und Bewirtschaftungsform aber auch gegenläufige Trends innerhalb des Kollektivs vorhanden sein können. Obwohl also Trends zu Zu- und Abnahme in Gruppen von Standorten bestünden, würden sich diese im Kollektiv gegenseitig neutralisieren. Um zu prüfen, ob dieser Effekt im Kollektiv Landwirtschaft auftritt, werden im Folgenden die Veränderungen an Einzelstandorten untersucht. Eine Gruppierung erfolgt gemäß der in Tabelle 4.5 dokumentierten Bewirtschaftungsformen.

Von den sechs Grünlandstandorten des Basis-Messnetzes weist die Bewirtschaftungsdokumentation in Tabelle 4.5 drei als ungedüngte, in Aushagerung befindliche Naturschutzgebiete aus (Gras wird abgefahren), weitere drei als organisch, in einem Fall auch mineralisch gedüngte Wiesen bzw. Weiden, so dass in diesen Gruppen mit gegenläufigen Trends gerechnet werden kann.

Abbildung 5.1 zeigt die gemessenen prozentualen Veränderungen exemplarisch für die Parameter Kupfer und Zink, da bei diesen von einer relativ starken Beeinflussung durch organische Düngung ausgegangen werden

kann und sich Düngungsunterschiede deshalb am deutlichsten ausprägen sollten.

Es fällt zunächst Standort Nr. 23 auf mit unplausibel hohen Abnahmen von um 50 % bei beiden Parametern und über alle drei Horizonte hinweg (plausibel wären wenige Prozent). Auch an den anderen Standorten zeigt Abbildung 5.1 unplausibel hohe Veränderungen über +/- 5 %, wobei bei allen insbesondere ein unplausibler Tiefenverlauf der Veränderungen zu beobachten ist. Auch sind die Veränderungsmuster bei beiden Parametern Kupfer und Zink nahezu identisch. Dies sind allesamt Hinweise auf das Vorliegen starker Störeinflüsse, die aufgrund der Referenziertheit der Analytik im Wesentlichen nur noch aus Probennahme oder -aufbereitung stammen können.

Auf die einzelnen Störeinflüsse wird im Weiteren noch eingegangen. In Bezug auf die hier gestellte Frage der Kollektivbildung ist entscheidend, dass die beiden Gruppen

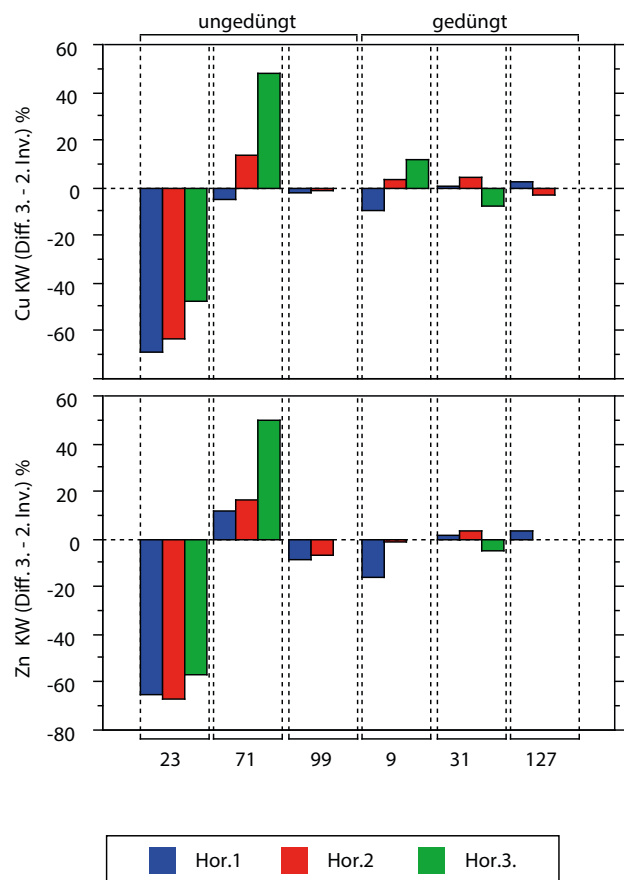


Abbildung 5.1: Relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur der Parameter Kupfer und Zink gemessen an den 6 Grünlandstandorten des Basis-Messnetzes gruppiert nach Düngeregime.

gedüngt oder ungedüngt keine gleichsinnig gerichteten Trends erkennen lassen, da die Störeinflüsse das Bild dominieren. Ganz ähnlich verhält es sich mit allen anderen untersuchten Parametern (nicht dargestellt).

Betrachtet man die 10 Ackerstandorte in Abbildung 5.2 im einzelnen, fallen zahlreiche ebenso unplausibel starke Veränderungen auf. Beispielsweise liegen die Änderungsraten bei den Standorten Nr. 93, 137 und 141 deutlich über +10 %, wobei sie im unterliegenden Horizont noch zunehmen. Aber auch die geringeren Veränderungen, die eher in einer realistischeren Größenordnung liegen, erweisen sich allein aufgrund ihrer widersprüchlichen Horizontabfolge als unplausibel. Bei allen anderen Parametern zeigen sich analoge Resultate (nicht dargestellt), so dass sich auch Bewirtschaftungsunterschiede zwischen den Ackerstandorten gemäß Tabelle 4.5 aus den Inventurdaten nicht extrahieren lassen (nicht dargestellt).

Der Befund dieser einzelstandörtlichen Analyse entspricht den aus den Messunsicherheiten (Kapitel 3) und den geringen zu erwartenden Änderungen (Kapitel 4) abgeleiteten Erwartungen. Mit der Methode des Inventurvergleichs

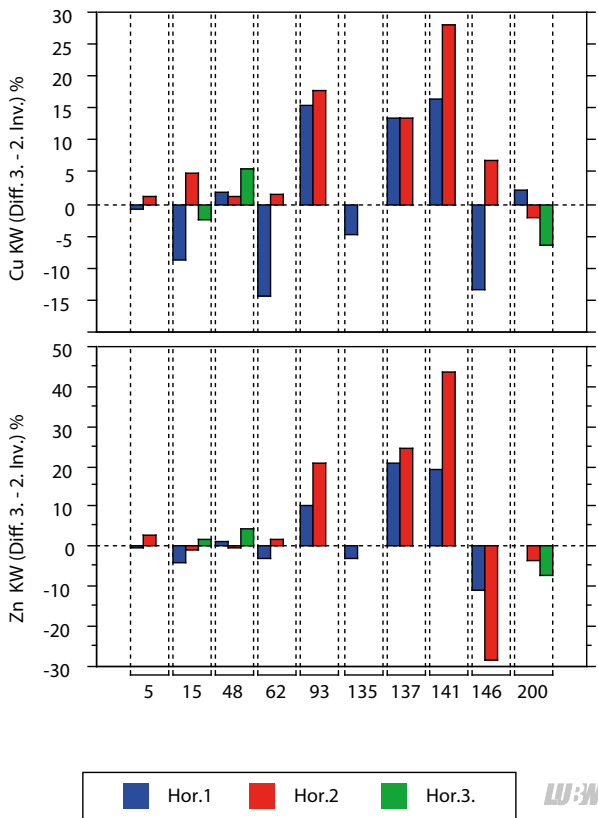


Abbildung 5.2: Relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur der Parameter Kupfer und Zink gemessen an den 10 Ackerstandorten des Basis-Messnetzes ungruppiert.

könnten bei den gegebenen Störeinflüssen Unterschiede zwischen Unterkollektiven, beispielsweise zwischen gedüngt/ungedüngt oder mineralisch/organisch, erst ab bedeutend größeren Stichprobenzahlen herausgearbeitet werden. Bei geschätzter standortbezogener Beeinflussung durch Störungen von +/-10 % und dem Ziel, +/-1 % Veränderung auflösen zu wollen, wäre eine Stichprobenzahl von Wurzel (n) = 10, d. h. n = 100 Vergleichspaare bzw. Differenzen erforderlich.

Dies ist auch der Grund dafür, dass z. B. der Klärschlamm-einfluss auf Böden über Inventurvergleiche oft erst ab hohen Klärschlammgaben sicher statistisch belegt werden kann [LfU 2003]. Andererseits gelingt z. B. der Nachweis einer schleichenden Uran-Anreicherung in Böden durch Mineraldüngung auf einem bundesweiten Datensatz von ca. 1 000 Standorten [UTERMANN et al. 2009] oder einer Studie aus der Schweiz anhand einer Stichprobenzahl von 228 Untersuchungsstandorten [BIGALKE et al. 2016]. Dabei waren diese Studien nicht als Wiederholinventuren in definierten Zeitabständen konzipiert, sondern als Statusvergleiche zwischen belasteten und unbelasteten Referenzflächen oder dem Vergleich zwischen Anreicherungen in Ober- und Unterboden. Dadurch waren die Effekte maximal, da sie über den Gesamtzeitraum der Einwirkung entstanden.

Vor diesem Hintergrund erscheint die Zusammenfassung aller landwirtschaftlichen BDF in ein gemeinsames Kollektiv datentechnisch gerechtfertigt und für die Auswertbarkeit der Ergebnisse erforderlich und wird deshalb im Folgenden angewendet. Dabei wird zur weiteren Plausibilisierung versucht, einzelstandörtliche Artefakte zumindest beispielhaft ursächlich aufzuklären.

5.3 QS-Parameter

Probennahmetiefen

Abbildung 5.3 zeigt die Verteilung der absoluten und relativen Differenzen der Probennahmetiefen zwischen den beiden Beprobungen. Dass es zu Differenzen bei den Probennahmetiefen kommt, ist bei der vorliegenden horizontorientierten Probennahme zu erwarten. Bei der 3. Inventur wurde die Stauchung der Bohrkerns bei der Festlegung der Probennahmetiefen berücksichtigt, bei der 2. Inventur jedoch nicht.

Bei den Waldstandorten nimmt die Mächtigkeit der Auflage im Median um ca. 7 mm ab, die des 1. Mineralbodenhori-

zonts im Median um den selben Betrag zu. Dies weist auf eine Verschiebung der Grenzziehung zwischen Auflage und Mineralboden bei der Probennahme in der 3. Inventur nach oben in die Auflage hin. Dies hätte einen deutlichen Einfluss auf die resultierenden Gehalte. Da bei der 2. Inventur keine Wiegungen vorgenommen wurden, kann diese Frage nicht durch einen Dichtevergleich entschieden werden.

Die FVA [2016] berichtet im Rahmen der BZE-II Ergebnisse für Baden-Württemberg über eine Abnahme der Auflagemächtigkeit im vergleichbaren Zeitraum von 10 Jahren um 5 mm bzw. 10 %. Streuungskennwerte werden allerdings nicht angegeben. Die hier beobachtete Humusabnahme mit Median um 25 % erscheint demgegenüber hoch, so dass vermutlich ein tatsächlicher Humusabbau und eine gewisse Abweichung bei der Grenzziehung zusammenwirken.

Die im Mineralboden in allen Horizonten zu beobachtende Tendenz zu größeren Probennahmetiefen kann durch die Korrektur der Stauchung (Kompression des Bohrkerns beim Einschlagen) erklärt werden, die nur bei den Probennahmetiefen der 3. Inventur durchgeführt wurde. Die prozentual geringeren Abweichungen bei Acker und Grünland bzw. 3. Mineralbodenhorizont unter Wald sind auf die dort absolut größeren Horizontmächtigkeiten zurückzuführen. Die hohen relativen Zunahmen der Probennahmetiefen im 1. Mineralbodenhorizont unter Wald sind deshalb kein zwingender Hinweis auf den mutmaßlichen Grenzziehungsartefakt.

Bei Betrachtung der einzelnen Waldstandorte zeigen sieben den oben beschriebenen mittleren Trend, bei drei Standorten nehmen dagegen Auflage und 1. Mineralbodenhorizont gleichsinnig zu, bei einem Standort beide ab. Deshalb, und aufgrund der geringen Fallzahlen, wird hinsichtlich der Auswirkungen der Grenzziehung zwischen Auflage und Ah-Horizont auf die gemessenen Stoffgehalte bei den weiteren Ergebnissen auch eine standortspezifische Analyse erforderlich werden.

Skelettanteile

In Abbildung 5.4 sind die absoluten und relativen Differenzen der jeweils ermittelten Skelettanteile (Grobbodenfraktion > 2 mm) dargestellt. Es zeigen sich in der 3. Inventur

tendenzielle Abnahmen der Skelettanteile, die teils deutlich und im 3. Mineralbodenhorizont am stärksten sind.

In der 2. Inventur fehlen Skelettgehalte von 20 Standorten. Diese wurden durch die jeweiligen Mittelwerte der 3. Inventur ergänzt, nachdem diese auf Plausibilität anhand von Vorgängeruntersuchungen und den Profilbeschreibungen geprüft wurden. Dadurch entstehen die Häufungen um die Null-Differenzen in Abbildung 5.4. Die Plausibilisierung ist hierbei nur innerhalb grober Grenzen möglich, da im Gelände geschätzte Skelettanteile, ebenso wie die Vorgängerbefunde selbst, unsicher sind.

Die Analyse auf Ebene der Einzelstandorte ergibt für die verbleibenden Differenzen beispielhaft folgende Ursachen: An einigen Proben der 2. Inventur mit meist toniger Textur wurden Verklumpungen nach der Trocknung nicht ausreichend zerkleinert und so beim Sieben der Skelettfraktion zugeordnet. In der 3. Inventur wurde korrekter zerkleinert und somit kein Skelettanteil festgestellt. Zu-

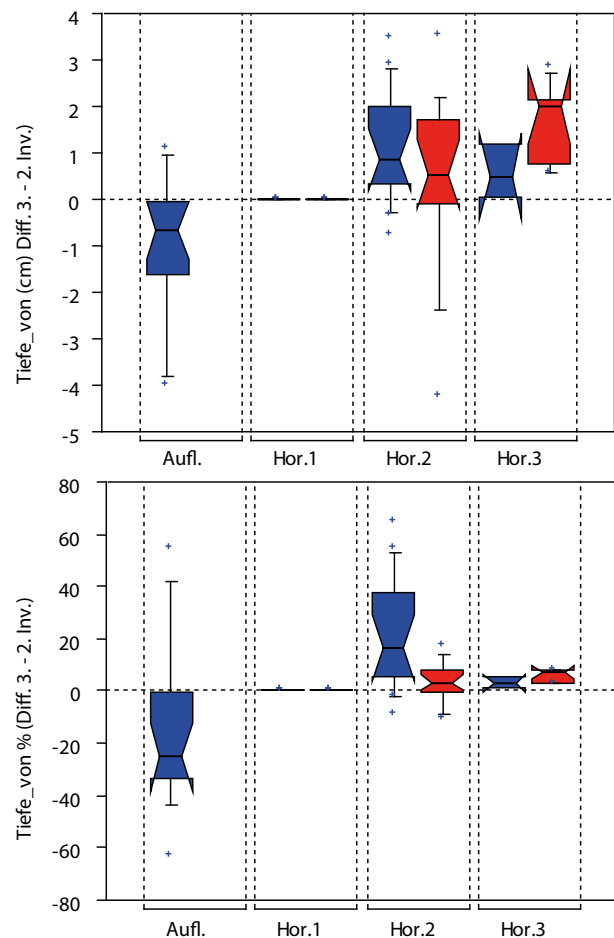


Abbildung 5.3: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Probennahmetiefe_von getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

mindest in einem Fall wurden kalkige Skelettanteile einer Terra Fusca in der 3. Inventur auf kleiner 2 mm zermörsert. Niedrigere Skelettanteile in der 3. Inventur entstanden auch, weil durch Kartierbefund belegte Grusanteile zermörsert wurden.

In der Aufbereitung fällt es trotz klarer Verfahrensvorgaben oft nicht leicht, Grus oder Konkretionen, die nicht zerkleinert werden sollten, von Verklumpungen oder Aggregaten zu unterscheiden. Generell wird die erforderliche Zerkleinerung von Bodenaggregaten deshalb innerhalb bestimmter Grenzen subjektiv bleiben und speziell bei wechselndem Personal zu merklichen Messunsicherheiten führen, die nur durch strenge QS-Maßnahmen minimierbar sind.

Untergeordnet kann auch die Probennahmetechnik Minderbefunde erklären. So erfolgte die Probenahme in der 2. Inventur mit einem Klappbohrer ID = 48 mm, der gemäß der Praxiserfahrung dazu neigt, sich beim Vortrieb zu öffnen. In der 3. Inventur wurde ein Klappbohrer mit konstant blei-

bendem Öffnungsquerschnitt mit ID = 50 mm verwendet, der laut Probennehmererfahrung größere Skelettanteile häufiger vor sich herschiebt und damit diskriminiert.

Da sich analytische Gehaltsangaben auf die Fraktion < 2 mm beziehen, resultieren aus letzterem Bohrerartefakt keine Beeinflussungen auf den Zeitreihenvergleich. Aufbereitungsartefakte jedoch können sich unterschiedlich auf Analysenergebnisse auswirken: Werden nur Trocknungsklumpen nicht zerkleinert, bleibt die Beeinflussung gering. Wird dagegen Skelettanteil zermörsert, führt das zu einer Abnahme der Stoffgehalte, wenn Schadstoffe in der Feinfraktion von Böden angereichert sind. Bei Stoffen, die vorrangig aus dem Ausgangsmaterial der Bodenbildung stammen, wären umgekehrt auch zunehmende Gehalte möglich.

Im Ergebnis kann festgehalten werden, dass im betrachteten Datensatz bei skeletthaltigen Böden mit maßgeblichen Unsicherheitsbeiträgen aus Probenahme und -aufbereitung zu rechnen ist, die im Folgenden aufgrund der geringen Stichprobenzahl auf Ebene des Einzelhorizonts berücksichtigt werden müssen.

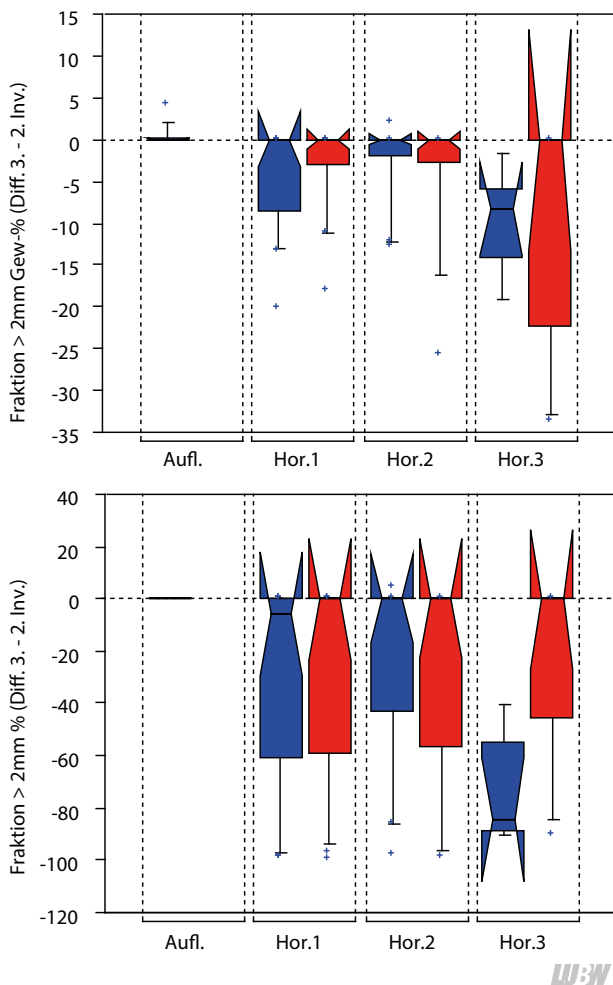


Abbildung 5.4: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Skelettanteil getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

5.4 Hauptparameter und Nährstoffe

pH-Wert

In den Auflagehorizonten wurden keine pH-Werte gemessen. Abbildung 5.5 zeigt in den Mineralböden keine deutlichen Tendenzen. Allenfalls in den 1. Mineralbodenhorizonten unter Wald steigt der Median leicht an, was durch Kalkungen erklärbar wäre. Die Zunahme des pH-Werts

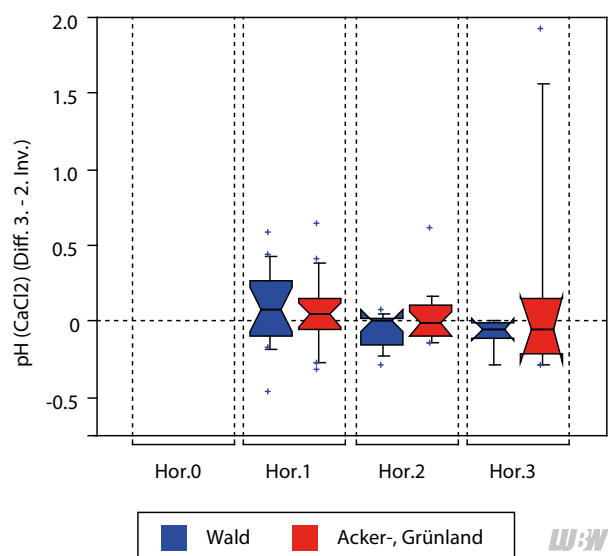


Abbildung 5.5: absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters pH-Wert getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

um knapp 2 Einheiten im 3. Horizont geht auf Standort 23 (Grünland) mit Bodentyp Terra Fusca zurück. Hier wurden sehr wahrscheinlich Kalkpartikel durch Probennahme oder -aufbereitung in das sonst tonige und saure Material aus Verwitterungsrückstand eingebracht. Hier wurden in der 2. Inventur 37,2 % Skelettanteil festgestellt, in der 3. Inventur nur noch 3,5 %. Zu einem bestimmten Teil werden auch die anderen pH-Veränderungen auf Aufbereitungsartefakte zurückzuführen sein, zum anderen Teil auf analytische Messunsicherheiten.

Organisch gebundener Kohlenstoff (C_{org}) und Stickstoff

Abbildung 5.6 zeigt bei C_{org} nur unter Wald in den Auflagen und den 1. Mineralbodenhorizonten eine zeitliche Dynamik, sonst sind keine Trends feststellbar. Die C_{org}-Gehalte nehmen in den Auflagen tendenziell, aber nicht signifikant, ab. In den 1. Mineralbodenhorizonten ist eine

signifikante Zunahme mit Median um 75 % und in den 2. Mineralbodenhorizonten eine ebenfalls signifikante Zunahme im Mittel um 20 % erkennbar.

Solch starke und gerichtete C_{org}-Veränderungen in den Waldböden innerhalb einer Dekade bedürfen jedoch einer Prüfung. Der in Abbildung 5.3 gezeigte Probennahmeartefakt infolge einer Verschiebung der Trenngrenze zwischen organischer Auflage und 1. Mineralbodenhorizont nach oben in die Auflage hinein, kommt hier als Erklärung in Frage. Denn schon geringe Verschiebungen in der Festlegung der Trenngrenze können sich aufgrund des starken Dichtegradienten in diesem Bereich sensitiv auf resultierende Stoffgehalte auswirken. Eine Verschiebung der Trenngrenze nach oben erzeugt im Ah-Horizont deutliche Zunahmen bei C_{org}, aber nur kleine Abnahmen in der Auflage, und genau das zeigt Abbildung 5.6.

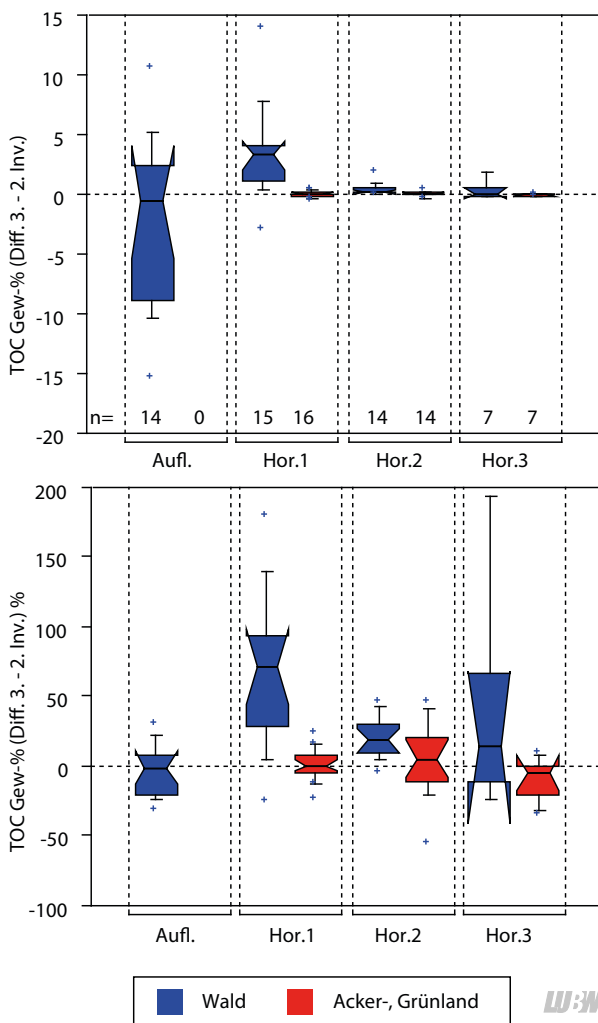


Abbildung 5.6: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters organisch gebundener Kohlenstoff getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

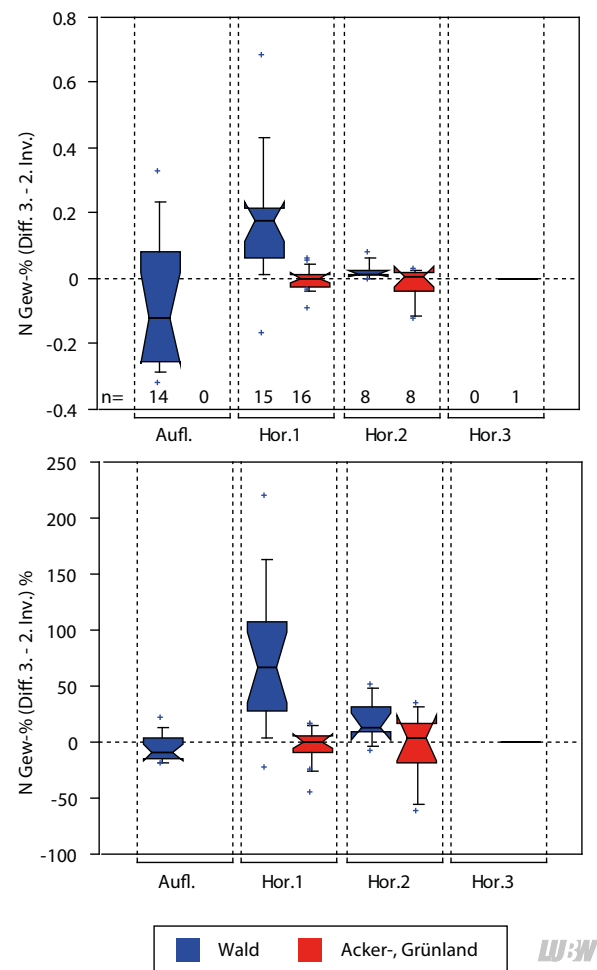


Abbildung 5.7: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Stickstoff getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Allerdings ist die Korrelation zwischen den Veränderungen der Horizontmächtigkeiten und den Veränderungen der C_{org} -Gehalte mit $R^2 = 0,226$ schwach und nicht signifikant (nicht dargestellt).

Standortsbezogene Analysen zeigen ein differenziertes Bild: Nur bei 6 Standorten findet sich die oben beschriebene (mittlere) Entwicklung. Dagegen nehmen die C_{org} -Gehalte bei 7 Standorten in der Auflage zu, aber ebenfalls im 1. Mineralbodenhorizont. In diese Gruppe fallen auch die höchsten prozentualen Zunahmen im 1. Mineralbodenhorizont. Ein Standort verzeichnet Abnahmen in beiden Horizonten. Eine Verschiebung der Probennahmegrenze kann also nur einen Teil der Beobachtung erklären.

Die analytische Unsicherheit erwies sich bei C_{org} als relativ gering (Tabelle 3.2) und kann deshalb ebenfalls nur wenig zur Erklärung der hohen relativen Änderungen beitragen. Zusätzlich kann der beim Skelettanteil beschriebene Probennahme- und/oder -aufbereitungseinfluss die be-

obachteten Veränderungen auch in ihrer Größenordnung erklären. Insgesamt kann also nur eine Kombination der beschriebenen Artefakte die gemessenen C_{org} -Veränderungen hinreichend erklären. Diese Kombinationen sind jeweils standortspezifisch und müssen bei der Betrachtung der weiteren Analyse-Parameter auch standortspezifisch berücksichtigt werden.

Standardisierte Probennahmen unter Wald sind selbst über nur eine Dekade hinweg nicht leicht reproduzierbar. So gab es an mehreren Standorten zwischenzeitliche Durchforstungen mit entsprechenden Horizontstörungen, teilweise mussten dicht gewachsene Verjüngungen erst freigeschnitten werden. Auch die Trenngrenze Auflage/Ah-Horizont wird ein Unsicherheitsfaktor bleiben, da das konventionelle Trennkriterium nach KA5 [2005] (organische Substanz > 30 Gew.-% bzw. > 60 Vol.-%) im Felde mangels Messbarkeit vor Ort nicht präzise anwendbar ist.

Stickstoff in Abbildung 5.7 geht praktisch parallel mit C_{org} . Das ist naheliegend, da Stickstoff in Böden überwiegend organisch gebunden vorliegt. Dieser Zusammenhang ist deutlich und zeigt sich selbst bei Betrachtung der Einzelstandorte (nicht dargestellt).

Schwefel (Königswasserextrakt)

In Abbildung 5.8 sind die Gehaltsänderungen für Schwefel dargestellt, die unter Wald eine ähnliche Dynamik zeigen, wie bei C_{org} bzw. Stickstoff, im Unterschied zu diesen jedoch in der Auflage eine Abnahme zeigen, die signifikant ist. Die in der Vergangenheit deutlich gesunkenen atmosphärischen Sulfateinträge sind bekannt (z. B. LUBW [2015]) und können die zu beobachtende Abnahme der Auflagegehalte erklären, jedoch nicht die signifikante Medianverschiebung nach oben im 1. Mineralbodenhorizont. Schwefel wird im System Auflage und 1. Mineralbodenhorizont aber nicht nur als Sulfat umgesetzt, sondern in vergleichbaren Anteilen auch in organisch gebundener Form. Wahrscheinlich ist deshalb, dass Schwefel, analog zu Stickstoff, an C_{org} gebunden, dessen (durch Störungen beeinflusste) Dynamik parallel nachzeichnet.

Unter Landwirtschaft zeichnen sich in allen drei Mineralbodenhorizonten geringe Abnahmen bei Schwefel ab. Dies könnte ein Hinweis auf eine geänderte Düngepraxis

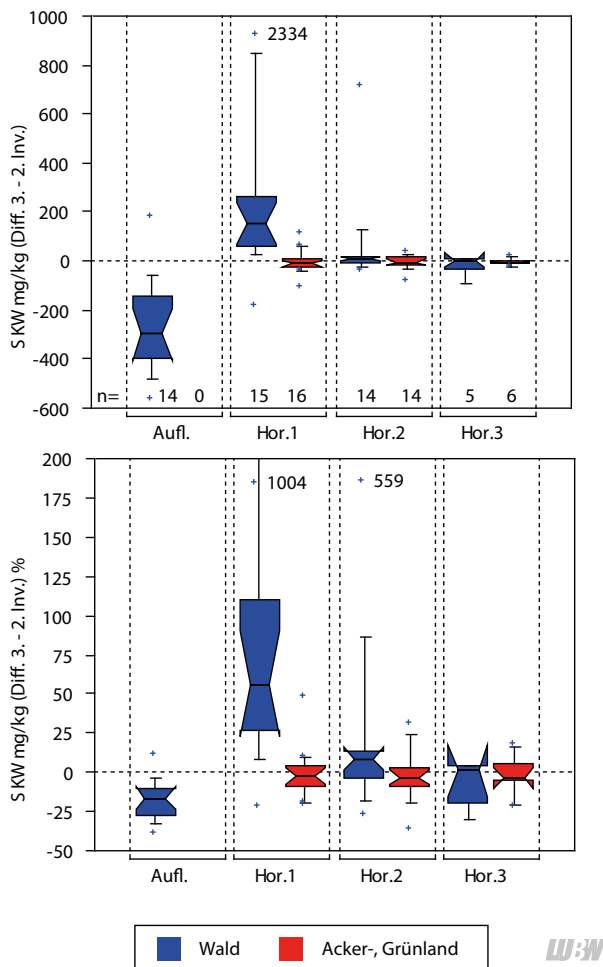


Abbildung 5.8: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Schwefel (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

sein. Auch zurückgegangene Schwefel-Depositionen kommen als Kofaktoren in Frage.

Phosphor (Königswasserextrakt)

Bei Phosphor zeigt sich in Abbildung 5.9 wieder die Paralleltät mit C_{org} , wobei die dort diskutierten Störungen auch hier zum Tragen kommen. Die sehr hohen Zunahmen in Horizont 1 und 2 um 2 518 mg/kg bzw. 1 403 mg/kg innerhalb von 10 Jahren stammen von Standort Nr. 112, an dem zwei Wochen vor der 3. Inventur eine Kalkung mit einem Dolomit/Holzasche-Gemisch in unmittelbarer Nähe und, laut Revierförster, unbeabsichtigt auch auf der Messfläche durchgeführt wurde. Unter Forst können demnach Phosphorbeimischungen bei Kalkungen die beobachteten Zunahmen ausreichend erklären.

Unter Landwirtschaft zeigt sich im 1. Horizont eine Tendenz zur Abnahme, während die tieferen Horizonte im

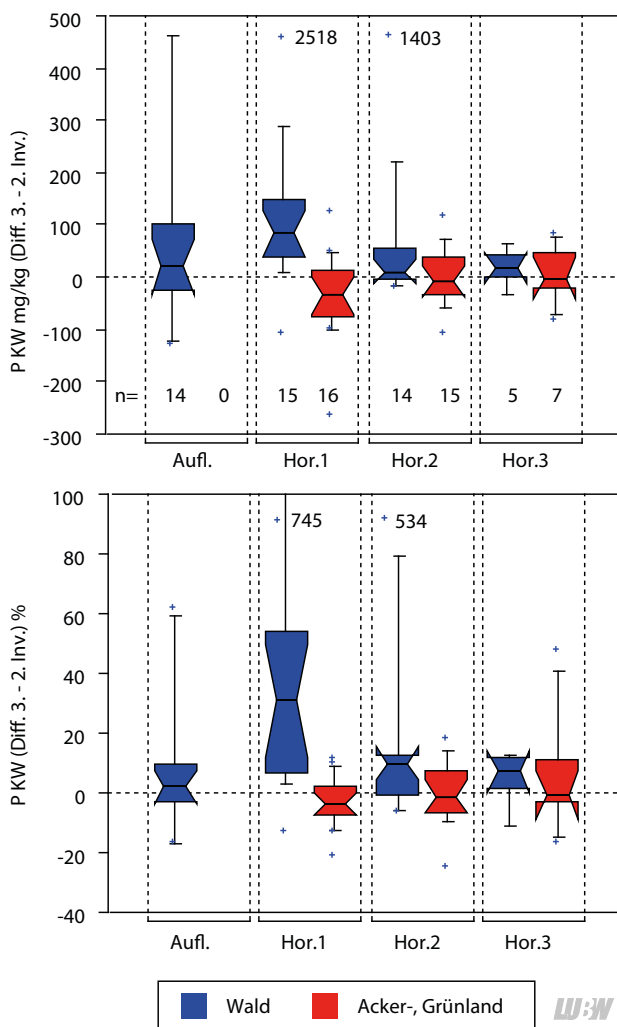


Abbildung 5.9: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Phosphor (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Mittel unverändert bleiben. Dies kann auf die im vergangenen Jahrzehnt zur Reduktion ratenden Düngeempfehlung bei Phosphor zurückgeführt werden.

Kalzium und Magnesium (Königswasserextrakt)

In den jeweiligen Kollektiven zeigt Abbildung 5.10 nur unter Wald gerichtete Zunahmen, die bei Kalzium von der Auflage bis in den 2. Mineralbodenhorizont hineinreichen, bei Magnesium aber auf die Auflagen beschränkt bleiben.

Zwischen 2. und 3. Inventur wurden 3 Standorte gekalkt (Nr. 44, 112 und 132). Bei Standort 132 fehlen Messungen der 2. Inventur und Standort 44 zeigt sich bei Kalzium und Magnesium unauffällig. Allein Standort 112, der schon bei Phosphor aufgrund zur Beprobung zeitnaher Dolomit/Holzasche-Kalkung auffiel, zeigt auch hier maximale Zunahmen um den Faktor 25 in der Auflage bei Kalzium sowie bis Faktor 5 im 2. Mineralbodenhorizont auch bei Magnesium.

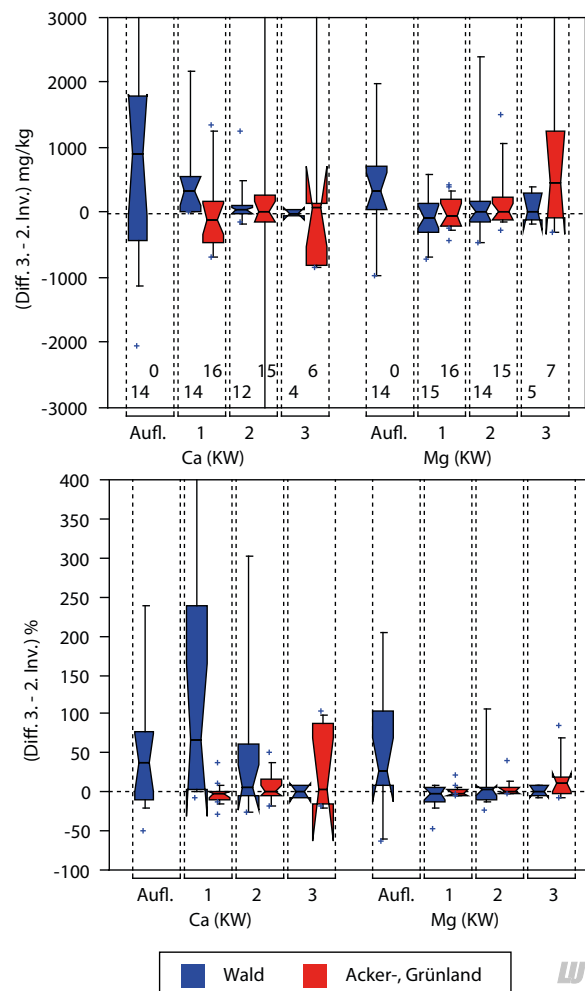


Abbildung 5.10: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur der Parameter Kalzium und Magnesium getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Die meisten der zu beobachtenden extremen Veränderungen sind deshalb völlig unabhängig von Kalkungen. Sie lassen sich standortbezogen im Detail den oben angesprochenen Probenahme- oder Aufbereitungsartefakten zuordnen, bzw. einer Kombination daraus:

So z. B. Standort 120, eine schwach podsolige Braunerde aus Fließerde des mittleren Buntsandstein. Hier nimmt die gemessene Auflagemächtigkeit um 4 cm ab, die des Aeh-Horizontes um 1,5 cm zu. Bei Kalzium nehmen die Auflagegehalte in der Auflage um 50 % ab, im Aeh-Horizont um das 3-fache zu. Bei Magnesium dagegen zeigen sich durchweg nur geringe Abnahmen. Es ist unwahrscheinlich, dieses unterschiedliche Verhalten auf eine gleichsinnig wirkende Ursache, wie die Grenzziehung zwischen Auflage und Mineralboden, zurückzuführen. An den Mineralbodenproben dieses Standorts wurden aber in der 3. Inventur ca. 10 % Grus auf < 2 mm gemörsert. Plausibel wäre

es, dass der Buntsandstein-Grus als Ausgangsgestein zwar geringe Mengen Kalzium enthält, aber noch weniger Magnesium (z. B. in Form von Feldspat). Bei insgesamt niedrigen Gehalten des sauren Standorts führt dies zu großen Änderungsraten. Bei den anderen Standorten können die Veränderungen durch gleichgelagerte Überlegungen plausibilisiert werden (nicht dargestellt).

Kalium (Königswasserextrakt)

Unter Wald sind in Abbildung 5.11 signifikante Zunahmen bei Kalium in Auflage und 1. Mineralbodenhorizont zu verzeichnen. Die Extremwerte im 1. und 2. Mineralbodenhorizont gehen wieder auf den gekalkten Standort Nr. 112 zurück. Nur ist an diesem Standort bei Kalium in der Auflage keine Zunahme zu beobachten. Offenbar ist also auch Kalium im Grus des Buntsandsteins enthalten. Warum aber Kalium im Dolomit/Holzasche-Gemisch fehlen sollte, bleibt unklar. Eine weitere Extrem-Zunahme zeigt Standort 8, hier allerdings im Wesentlichen nur in der Auflage. Hier wurde auf einer Parabraunerde aus schwach saurem Moränenlehm zwischen den Beprobungsterminen die Fichtenreinkultur in einen Mischwald umgewandelt. Da Laubbäume Kalium, das aus dem Boden-Pflanze-Pfad stammt, verstärkt über die Kronentraufe abgeben (z. B. LUBW [2009]), können diese Zunahmen so erklärt werden. Veränderungen aufgrund der Freisetzung von Kalium aus der Biomasse zeigen auch weitere Standorte unter Wald, allerdings aus jeweils unterschiedlichen Gründen. Standort 40 z. B. wurde 1999 vom Sturm Lothar niedergelegt, die Aufbereitung hinterließ außer Stammholz das gesamte restliche Baummaterial, das zwischenzeitlich verrottet ist. Auch Standort 50 war von Lothar betroffen. An Standort 44 vollzog sich ebenfalls ein Umbau weg von der Fichte, außerdem wurden Holzernten durchgeführt, das Restholz blieb auf der Fläche.

Unter Landwirtschaft zeigt der Median im 1. Mineralbodenhorizont eine signifikante Abnahme, die vermutlich die Düngepraxis widerspiegelt. Ansonsten sind kaum Trends erkennbar. Der extreme Zuwachs im 3. Horizont betrifft Grünlandstandort 71 auf einem Pseudogley aus Stubensandstein mit sehr hohen Sklettanteilen. Hier gelangte evtl. bei der Aufbereitung der 3. Inventur mehr kaliumhaltiges Skelett in die Probe als bei der 2. Inventur.

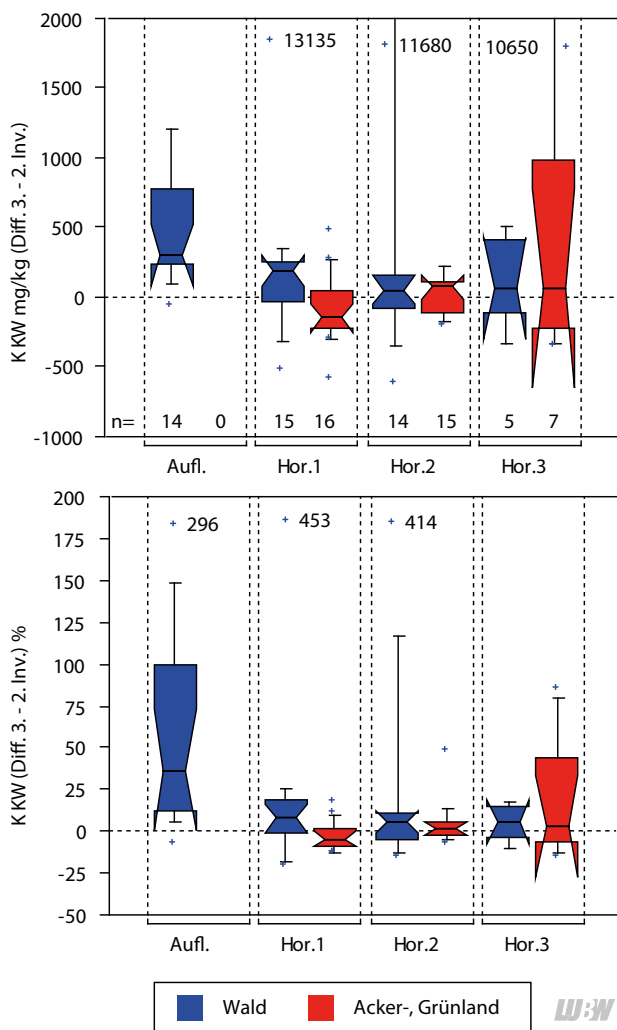


Abbildung 5.11: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Kalium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Eisen (Königswasserextrakt)

Abbildung 5.12 zeigt für Eisen die zu erwartenden geringen Veränderungen ohne Trend. Die extremen Zunahmen im 1. und 2. Mineralbodenhorizont stammen wiederum von Standort 112 und sind durch die Probenaufbereitung verursacht. Die extreme Eisen-Zunahme in der Auflage von Standort 50 ist sehr wahrscheinlich auf Horizontstörungen im Zuge der dort kurz vor der 3. Inventur erfolgten Bestandsrodung zurückzuführen.

Die Konstanz in Auflage und 1. Mineralbodenhorizont bei Eisen lässt darauf schließen, dass der diskutierte Trenngrenzeffekt Auflage/Ah-Horizont in den Daten eher wenig ausgeprägt ist. Auch bei standortsscharfer Betrachtung zeigen sich keinerlei Zusammenhänge zwischen Veränderungen der Eisengehalte und den entsprechenden Probenahmetiefen (nicht dargestellt).

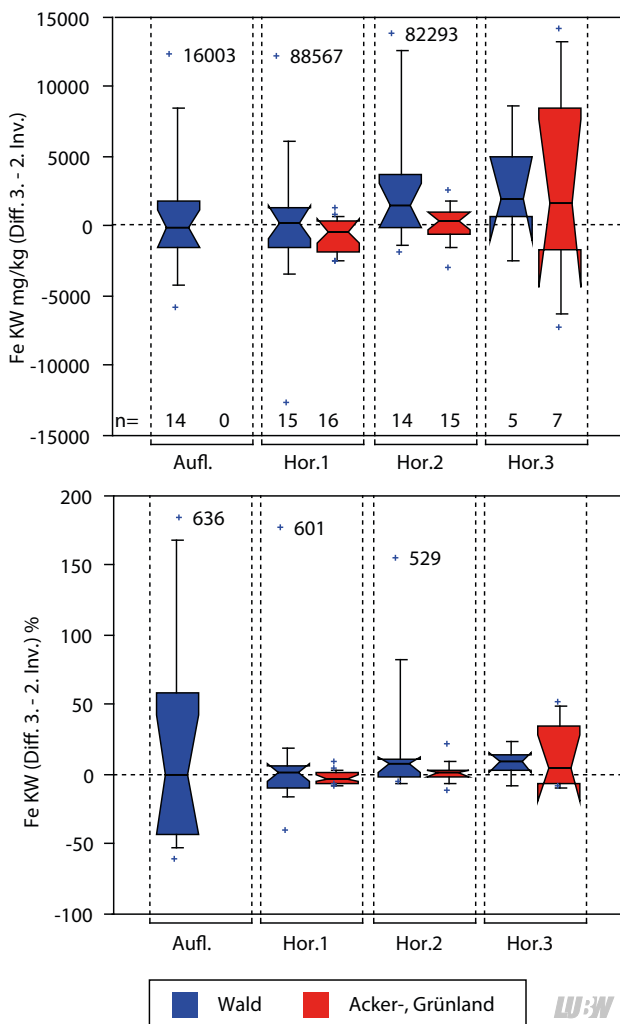


Abbildung 5.12: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Eisen (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Mangan (Königswasserextrakt)

Bei Mangan zeigt Abbildung 5.13 unter Wald eine Tendenz zur Zunahme, die in der Auflage beim Median signifikant ist. Sehr hohe Zunahmen, beschränkt auf die Mineralbodenhorizonte, sind erneut bei Standort Nr. 112, bedingt durch den beschriebenen Probenaufbereitungsartefakt zu beobachten. Eine weitere hohe Zunahme um das 3-fache in der Auflage zeigt Standort Nr. 96. Hier wurde 1990/91 der bisherige Fichtenreinbestand in Laubwald umgewandelt. Laubbäume geben mehr bodenbürtiges Mangan über den Kronenraum an die Auflage ab als Nadelbäume [LUBW 2008], was die Zunahme durch Umverteilung erklären kann. Analoges gilt für Standort 8. Im gefundenen Mangan-Trend unter Wald spiegelt sich demnach der Waldumbau in Richtung Laubholz wider.

Unter Landwirtschaft ist Mangan ohne Veränderung, d. h. Ernteentzug und Düngung sind im Mittel entsprechend der gegebenen Präzision zumindest grob ausgeglichen.

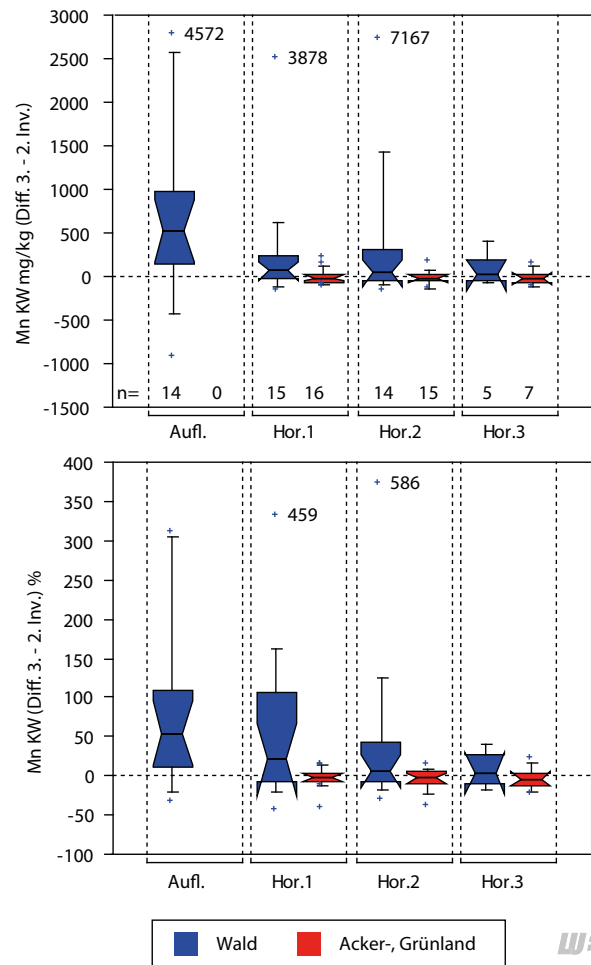


Abbildung 5.13: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Mangan (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

5.5 Anorganische Spurenstoffe im Königswasserextrakt

Arsen (Königswasserextrakt)

Mit $n = 2$ aufgrund überwiegender Analysenwerte $< BG$ ist Arsen in der Auflage nicht auswertbar (Abbildung 5.14).

In den Mineralbodenhorizonten sind keine Änderungen bezogen auf den Median festzustellen. Für Arsen, einem eher geogen dominierten Parameter, ist dieser Befund plausibel.

Die beiden extremen Abnahmen in 1. und 2. Mineralbodenhorizont betreffen den Standort Nr. 50. Dort ist auch gleichzeitig die extremste Zunahme in der Auflage zu beobachten. Um das Jahr 2000, zwischen 2. und 3. Inventur wurde auf dieser Fläche abgeholzt, für die 3. Inventur musste die dicht nachgewachsene Fichtenverjüngung freigeschnitten werden. Hier liegt also höchstwahrscheinlich ein Probennahmeartefakt aufgrund völlig veränderter Bo-

denstruktur vor. Auch bei weiteren Parametern sind ähnliche Veränderungen am Standort Nr. 50 zu erkennen.

Beryllium (Königswasserextrakt)

Bei der 2. Inventur wurde Beryllium nicht untersucht. Die Berylliumwerte der 2. Inventur stammen aus der Nachmessung von Rückstellproben im Zuge der 3. Inventur. Die Analysenwerte der Auflage lagen größtenteils unter der Bestimmungsgrenze von 3 mg/kg. Für die Mineralböden ergeben sich im Mittel keine Veränderungen (Abbildung 5.15).

Einzelne größere Zu- und Abnahmen gehen auf unterschiedliche Artefakte zurück, die teilweise plausibel gemacht werden können. Beispielsweise zeigt Grünland Standort 71 mit einem sehr skelettreichen Pseudogley aus lehmigem Sand des Stubensandstein bei Beryllium maximale Zunahmen im 3. Horizont. Dies ist plausibel durch die intensivere Zerkleinerung in der 3. Inventur gegenüber

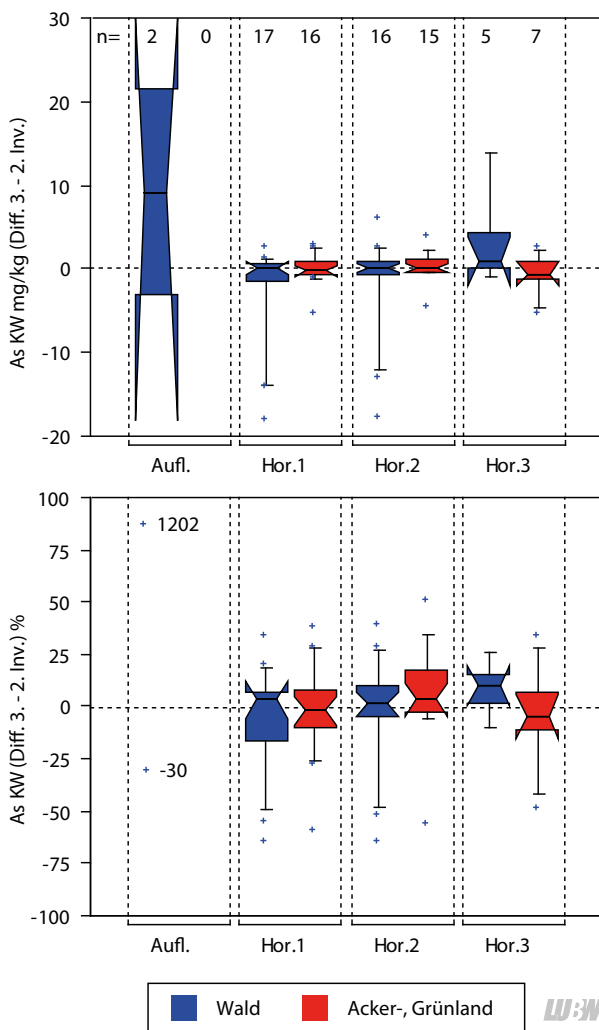


Abbildung 5.14: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Arsen (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

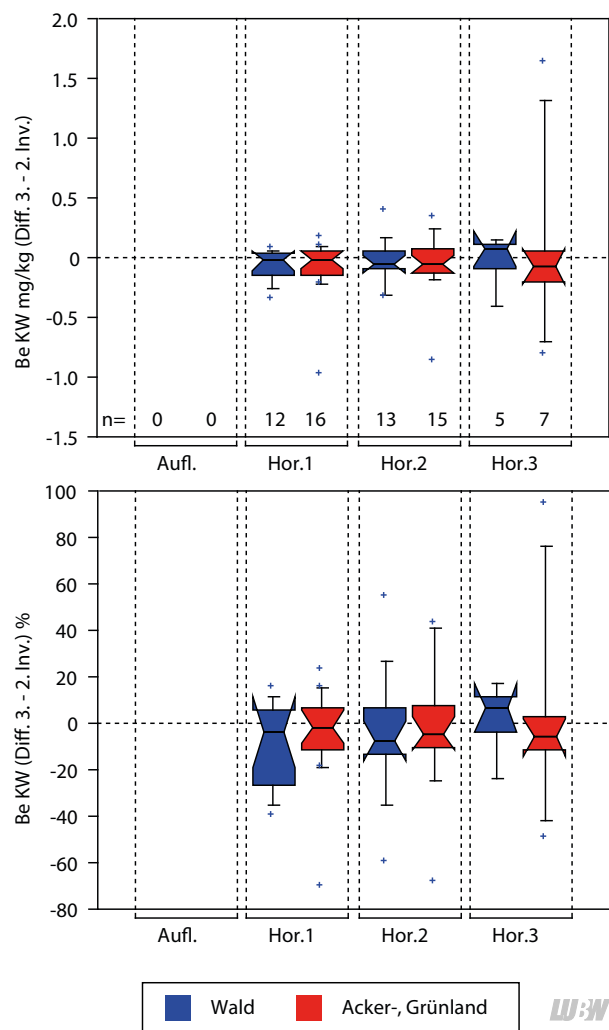


Abbildung 5.15: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Beryllium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

der 2. Inventur erklärbar, mit entsprechender Freisetzung des Beryllium aus dem Ausgangsgestein. Dagegen fällt Standort Nr. 23, Grünland, Terra Fusca mit unplausibel hohen Abnahmen um 50 % und dies in allen Horizonten auf. Ein Muster, das an diesem Standort bei nahezu allen Parametern zu beobachten ist. Zumindest die beiden oberen Horizonte sind hier skelettfrei, bei der 2. Inventur wurden durch Trocknung verbackene Bodenklumpen nicht ausreichend zerkleinert und damit fälschlicherweise ein hoher Skelettanteil bestimmt. Es liegt hier also mit Sicherheit ein Aufbereitungsartefakt vor, jedoch kann dieser im vorliegenden Fall eine Gehaltsabnahme nicht sinnvoll erklären. Eine Probenverwechslung wurde durch Kontrolle der Rückstellproben ausgeschlossen. Für diesen Standort, übrigens der einzige im Kollektiv, kann also keine plausible Erklärung für die Artefakte gefunden werden. Die übrigen Differenzen gehen auf Kombinationen der verschiedenen Messunsicherheiten zurück.

Cadmium (Königswasserextrakt)

In den Waldböden treten bei Cadmium häufig Gehalte kleiner der Bestimmungsgrenze auf. Die Stichprobe wird dadurch sehr klein und wenig aussagekräftig (Abbildung 5.16). Gerichtete Tendenzen scheinen nicht vorzuliegen. Große relative Zunahmen gehen auf Standort 117 zurück, einer extrem skelettreichen Podsol-Braunerde aus Paragneis-Hangschutt unter Laubwald. Hier wäre ein Probenahme-Artefakt aufgrund des extremen Skelettgehalts plausibel. Auch C_{org} ist an diesem Standort bis in den 3. Mineralbodenhorizont hinein erhöht. Das Einschlagen des Bohrers in der 3. Inventur hat demnach zu einer Vermischung der Horizonte geführt. Zusätzlich wurde hier in der 3. Inventur mehr Grusanteil zermörsert, als in der 2. Inventur.

Auch in den Acker- und Grünlandböden zeigt sich kein Trend. Mit großen Abnahmen sticht wieder Grünland-Standort 23 hervor, aufgrund eines mutmaßlichen Aufbereitungsartefakts bei Terra Fusca.

Die Cadmium-Depositionen haben in der Vergangenheit deutlich abgenommen, weshalb die sich zeigenden, geringen Veränderungen unter Wald trotz der großen Gesamtunsicherheiten zu diskutieren sind. Cadmium-Bilanzen von sauren Waldböden belegen, dass diese aufgrund abnehmender Einträge und guter Löslichkeit

des Cadmium im Sauren gegenwärtig in den Zustand eines Fließgleichgewichts übergehen [LUBW 2008, HLNUG 2016]. Bei Fließgleichgewicht aber zeigen Inventurvergleiche trotz ggf. hohen Stoffumsätzen keine Gehaltsänderungen an. Dies könnte die Cadmium-Ergebnisse plausibel erklären.

Kobalt (Königswasserextrakt)

Kobalt in Abbildung 5.17 lässt als geogen dominiertes Element erwartungsgemäß keine gerichteten Veränderungen erkennen. Dies ist auf Basis von Kobalt-Bilanzen plausibel, die, bei sehr großen Kobalt-Vorräten in Böden gegenüber den Kobaltflüssen, nur sehr geringe Änderungsraten erwarten lassen.

Die extremen Abnahmen in 1. bis 3. Horizont stammen erneut von Grünland-Standort Nr. 23. Hohe Zunahmen über alle Horizonte hinweg zeigt Standort 40 mit einer Braunerde Terra Fusca aus Lössdecklage über Hangschutt des oberen Jura. Hier könnte eine veränderte Aufbereitung

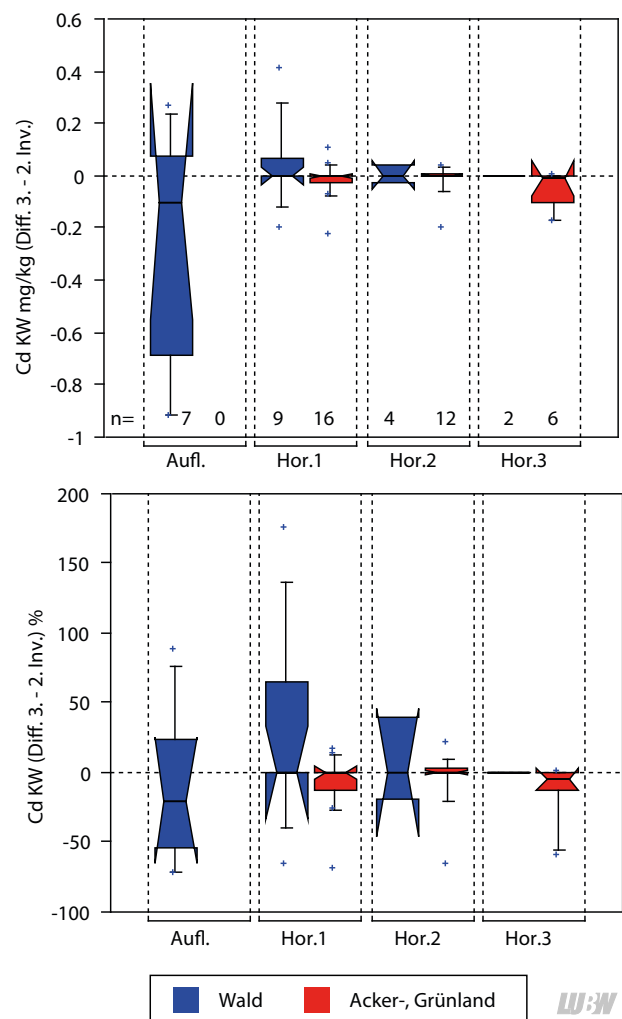


Abbildung 5.16: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Cadmium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

zu einer Freisetzung aus kobalthaltigem Ausgangsgestein geführt haben. Standort 40 zeigt bei etlichen anderen Parametern nur leichte systematische Zunahmen. Aufgrund dieser Abhängigkeit vom individuell unbekanntem Stoffspektrum des jeweiligen Ausgangsgesteins sind geogen dominierte Spurenstoffe nicht als weitere allgemeine QS-Parameter nutzbar.

Chrom (Königswasserextrakt)

Chrom als weiteres geogen geprägtes Element zeigt sich in Abbildung 5.18 völlig analog zu Kobalt. Und dies gleichsinnig bis in fast alle Einzelhorizonte. Auch hier ist es Standort Nr. 23 der mit den stärksten Abnahmen auffällt. Standort 71 Grünland zeigt bedingt durch Aufbereitungsartefakt die höchsten Zunahmen im 3. Horizont.

Kupfer (Königswasserextrakt)

In Abbildung 5.19 könnte sich bei Kupfer unter Wald eine realistische Tendenz zeigen, die mit Ergebnissen bisher

vorliegender Stoffflussbilanzen übereinstimmt: Eine Gehaltsabnahme in der Auflage aufgrund abnehmender atmosphärischer Einträge steht einer verlagerungsbedingten Zunahme im 1. Mineralbodenhorizont gegenüber. Die Abnahme in der Auflage ist beim Median aufgrund starker Streuung nicht signifikant. Dennoch ist das Signal bei näherer Betrachtung recht deutlich, mit 2 Standorten, die zu- und 13 Standorten, die abnehmen. Im 1. Mineralbodenhorizont nehmen 14 zu und nur 3 ab.

Die mit 5,5 mg/kg bzw. etwas über 30 % einzig relevante Zunahme in der Auflage ist bei Standort 126 zu beobachten. Hier liegt eine sehr grushaltige, lößbeeinflusste Braunerde aus Migmatit-Hangschutt unter Nadelwald vor, deren Auflage- und 1. Mineralbodenhorizont (Aeh) mit ca. 2 cm und ca. 5 cm sehr geringmächtig sind. Zwar wurde hier 2001 durchgeforschet, die Reste waren bei der 3. Inventur schon verrottet, und Kupfer zeigt als essentielles Spurenelement eine gewisse Affinität zur pflanzlichen Substanz. Allerdings

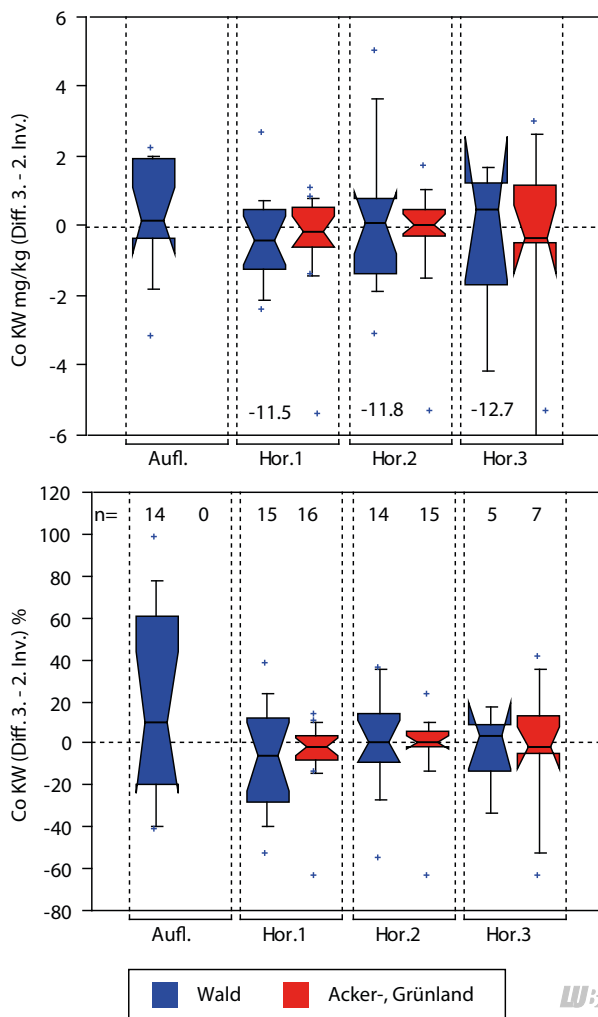


Abbildung 5.17: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Kobalt (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

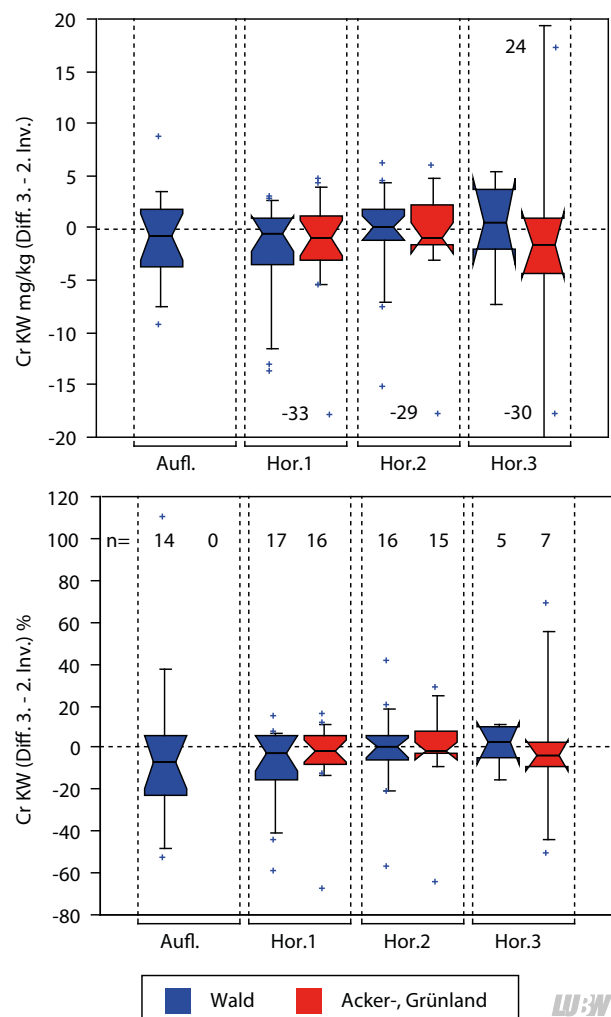


Abbildung 5.18: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Chrom (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

zeigt Standort 126 auch Zunahmen in Auflage und Aeh-Horizont bei vielen anderen Parametern. Hier gelangte bei der Probenahme offenbar mehr Mineralanteil mit relativ hohem Kupfer-Gehalt in beide Probenarten. Die dünnen Horizonte, möglicherweise in Verbindung mit einer mechanischen Störung bei der Holzernte 2001 sind die wahrscheinlichsten Ursachen für die von der allgemeinen Tendenz abweichende Entwicklung an diesem Standort. Die zweite Zunahme in der Auflage betrifft Standort 50, von dem auch die maßgebliche Abnahme im 1. Mineralbodenhorizont stammt. Hier liegt, wie oben berichtet, eine Horizontstörung aufgrund einer Totalrodung vor.

Unter Landwirtschaft zeichnet sich bei Kupfer kein Trend ab, die extremen Abnahmen gehen wiederum, störungsbedingt, auf Standort Nr. 23 zurück.

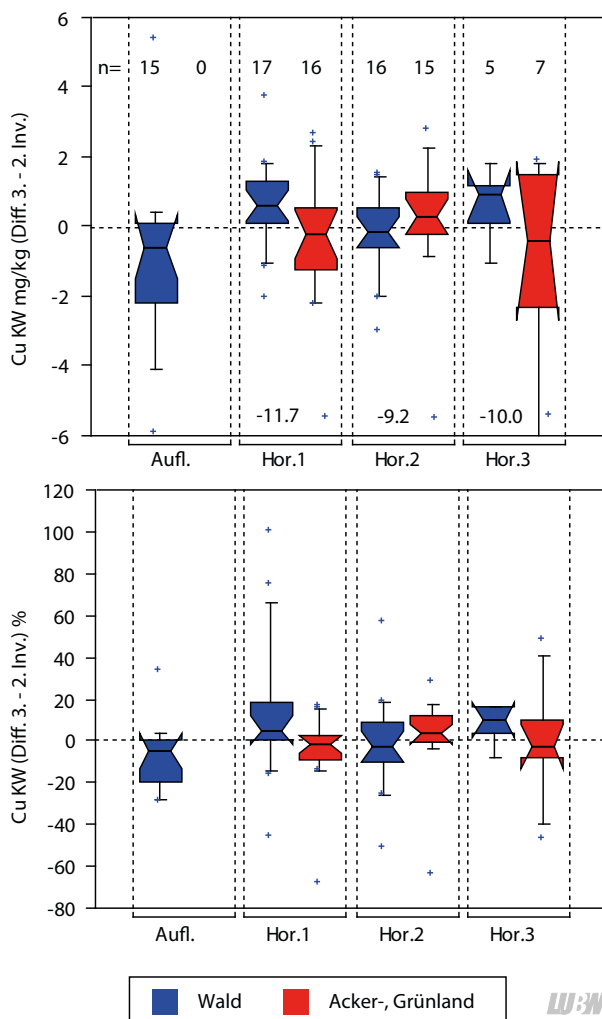


Abbildung 5.19: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Kupfer (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Quecksilber (Königswasserextrakt)

Quecksilber hat, wie Kupfer, eine deutlich atmogene Komponente und zeigt in Abbildung 5.20 ein dem Kupfer sehr ähnliches Bild. Die Veränderungen unter Wald sind deutlicher als bei Kupfer, die zugehörigen Medianverschiebungen in Auflage und 1. Mineralbodenhorizont sind signifikant.

Die Abnahmen in den Auflagen zwischen ca. 10 % und ca. 60 % innerhalb von 10 Jahren erscheinen bilanztechnisch vor dem Hintergrund reduzierter Quecksilber-Depositionen plausibel. Bei den Vergleichsmessungen wurde Quecksilber in der Nachmessung im Mittel um den Faktor 1,211 (Tabelle 4.1) höher gemessen, als bei der Erstmessung in der 2. Inventur. Ein Verlust des flüchtigen Quecksilbers während der Probenlagerung ist also unwahrscheinlich, so dass die beobachtete Abnahme der Auflagen kein Effekt der Referenzierung sein kann.

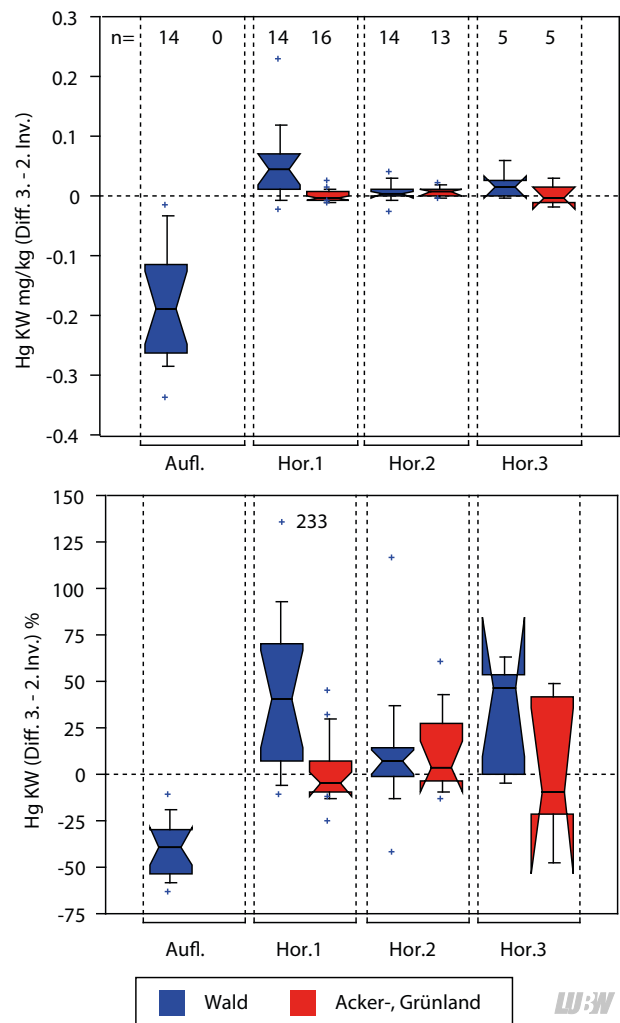


Abbildung 5.20: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Quecksilber (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Die extreme Zunahme im 1. Mineralbodenhorizont um 233 % geht auf Standort 96 zurück, der auch noch bis in den 3. Mineralbodenhorizont starke Zunahmen verzeichnet. Es handelt sich um einen skelettfreien Pseudogley aus rißzeitlichem Lößlehm unter Laubwald. Hier hat die Aufbereitung in der 2. Inventur für die jeweils 6 Parallelproben sehr heterogene und mit bis zu 85 % viel zu hohe Skelettanteile erbracht. In der 3. Inventur wurden um 2 % Skelettanteil ermittelt. Es wurden also Verklumpungen in der 2. Inventur nicht angemessen zerkleinert. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass dadurch quecksilberhaltige Rostfleckungen bzw. Konkretionen aus dem Stauwasserschwankungsbereich aus der Analysenprobe ferngehalten wurden. Dazu passt, dass Standort 96 bei einer Reihe anderer Parameter ein dem Quecksilber gleichsinniges, wenn auch quantitativ weniger auffälliges Verhalten zeigt (nicht dargestellt).

Unter Landwirtschaft ist bei Quecksilber keine zeitliche Entwicklung, die die Messunsicherheiten überwiegt, festzustellen.

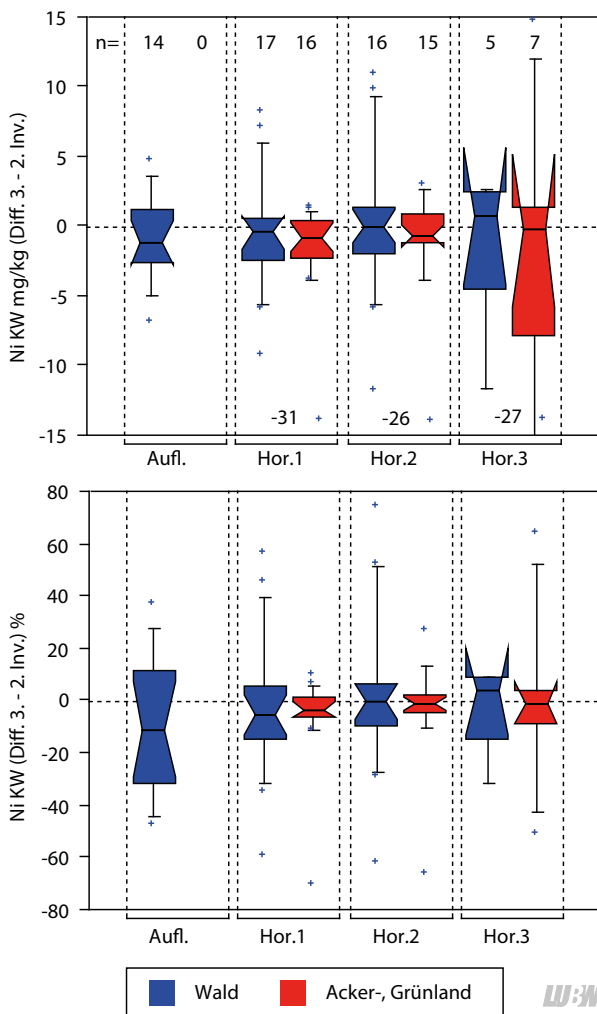


Abbildung 5.21: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Nickel (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Nickel (Königswasserextrakt)

Nickel ist ebenso wie Kobalt geogen dominiert. Gerichtete Veränderungen sind deshalb in Abbildung 5.21 erwartungsgemäß nicht ersichtlich. Allenfalls geringfügige Abnahmen der Auflagegehalte zeichnen sich ab. Größere Veränderungen sind durch Probennahme- und Aufbereitungsartefakte zu erklären. Die Extremwerte bei den Abnahmen gehen wieder auf Grünland-Standort Nr. 23 zurück.

Blei (Königswasserextrakt)

Die für Blei in Abbildung 5.22 gezeigte Entwicklung im forstlichen Kollektiv ähnelt sehr den bisher betrachteten Parametern mit deutlicher atmogener Komponente, wie Kupfer und Quecksilber. Die signifikante Abnahme in den Auflagehorizonten mit einem Median von ca. -60 % in 10 Jahren deckt sich auch quantitativ gut mit bisher vorliegenden Blei-Bilanzen [LUBW 2008, HLNUG 2016]. Nur ein einziger Standort zeigt geringfügige Zunahmen in der Auflage. Es handelt sich um Standort 87 mit einer Para-

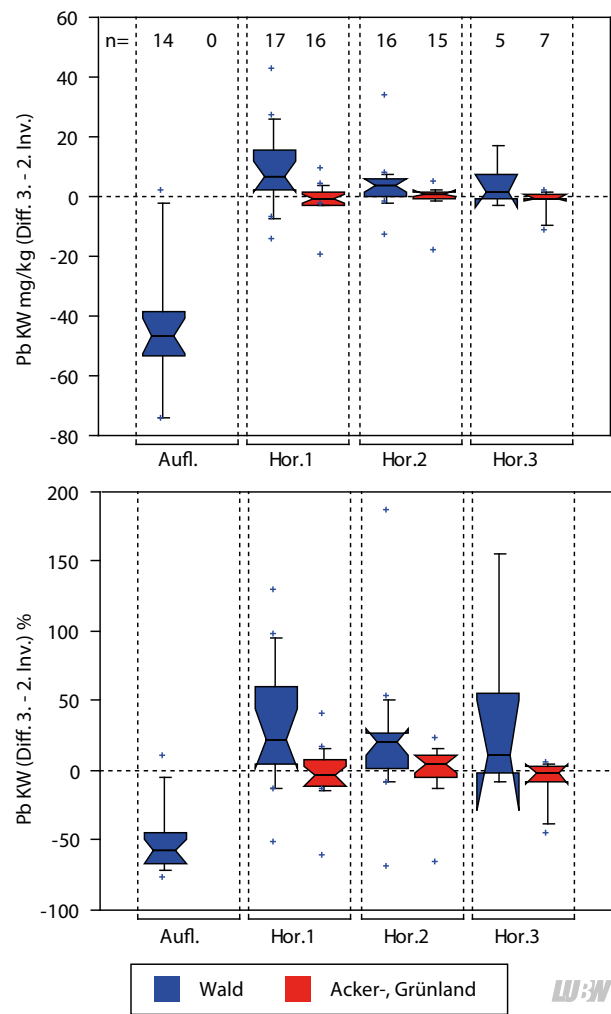


Abbildung 5.22: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Blei (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

braunerde aus Lösslehm unter Laubwald mit einer um die 2 cm sehr geringmächtigen Humusauflage. Hier wurde höchstwahrscheinlich in der 3. Inventur die Trenngrenze zum Ah-Horizont in den Mineralboden hinein verschoben.

In den Mineralböden unter Wald sind bis in die 2. Horizonte knapp signifikante Zunahmen zu erkennen, was ebenfalls in Übereinstimmung mit Bleibilanzen steht, die Bleiverlagerung, und aufgrund der geringen Löslichkeit der Bleiverbindungen, Akkumulation im Oberboden belegen. Jedoch erscheint die Zunahmerate mit einem Median von ca. 20 % quantitativ hoch. Die Bilanzen an sauren Waldböden aus Sand ergeben Änderungen in den beiden obersten Mineralbodenhorizonten von 13 % und 5 % bzw. 4 % und 0,2 %. Allerdings sind die dort ausgewiesenen Horizontmächtigkeiten überdurchschnittlich hoch gegenüber dem Mittel im vorliegenden Waldkollektiv. Vermutlich tragen also die verschiedenen Artefakte zur quantitativen Ausprägung der Veränderungen bei. Eine Korrelation zwischen

Änderungsraten im 1. Mineralbodenhorizont und den Veränderungen der Probennahmetiefen ist nicht vorhanden (nicht dargestellt).

Im Kollektiv der landwirtschaftlich genutzten Böden deutet sich im Mittel eine leichte, nicht signifikante Abnahme der Gehalte im 1. Horizont, bei korrespondierender Zunahme im 2. Horizont ab. Man könnte darin plausibel einen Verlagerungsprozess unter Bedingungen abnehmender Blei-Einträge sehen. Allerdings ist die Datenlage aufgrund starker Störeinflüsse und geringer Stichprobenzahl dahingehend nicht ausreichend.

Antimon (Königswasserextrakt)

Die Veränderungen bei Antimon sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Vereinfacht lässt sich hierin eine Parallele zu Blei und den anderen atmo-gen beeinflussten Parametern erkennen. Die größeren Änderungen gehen wieder auf die schon oben diskutierten Artefakte z. B. an Laubwaldstandort 96 oder Grünlandstandort 23 zurück.

Vorliegende Antimon-Bilanzen (LUBW [2008], Autobahn-nähe, HLNUG [2016], Flughafennähe) weisen aber für die Auflage trotz sinkender Einträge keine abnehmenden, sondern noch zunehmende Gehalte aus. Diese unterschiedlichen Tendenzen resultieren wahrscheinlich aus gebietsweise unterschiedlichen Expositionsbedingungen gegenüber verkehrsbedingten Antimon-Einträgen. An den Standorten des Hintergrundmessnetzes haben sich die sinkenden Antimon-Einträge im Beobachtungszeitraum 2007 – 2014 in den Auflagegehalten bemerkbar gemacht. An der in Autobahn-nähe gelegenen Messstelle wurden bis 2009 noch steigende, ab 2013 jedoch schon sinkende Gehalte in der Auflage festgestellt (vergl. Kapitel 8.3 Antimon).

Im Kollektiv Landwirtschaft sind keine Trends festzustellen.

Thallium (Königswasserextrakt)

Bei Thallium in Abbildung 5.24 können aufgrund dominierend geogener Prägung keine Trends beobachtet werden.

Zumindest in den organischen Auflagen wäre ein Abnahmetrend plausibel, da seit dem Zeitraum der 2. Inventur die atmosphärische Deposition von Thallium zurückgegangen ist (LfU BAYERN [2015], Werte 2001 – 2007). Eigene Depositionsmessungen an Intensiv-Messstellen, die ab 2004

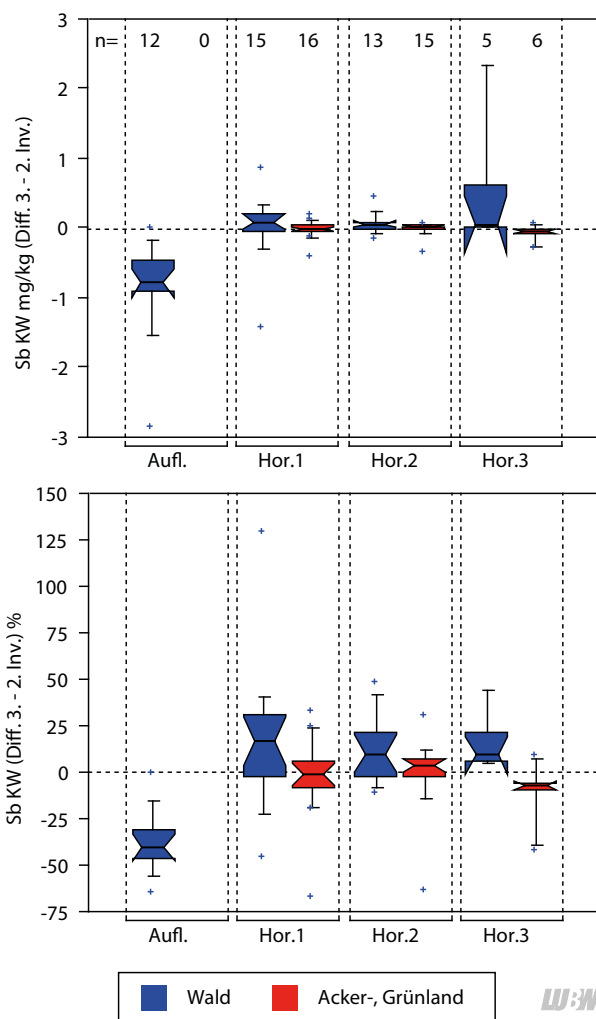


Abbildung 5.23: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Antimon (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

vorliegen, zeigen bis dato geringe Abnahmen, wodurch auch nur geringe Gehaltsänderungen in den Auflagen zu erwarten wären.

Die Thalliumgehalte in den Auflagen überstiegen bei den Messungen sehr selten die Bestimmungsgrenzen, so dass nur zwei Differenzen berechnet werden konnten. Hierunter eine Zunahme an Standort 120, mit einer schwach podsoligen Braunerde aus Fließerde des mittleren Buntsandstein unter Nadelwald, die nur bei Thallium eine Zunahme in der Auflage zeigt. Eine Abnahme zeigt Standort 112 wobei Thallium hier auch in allen Mineralbodenhorizonten abnimmt. Mangels Vergleichsdaten ist eine vertiefende Betrachtung nicht sinnvoll.

Uran (Königswasserextrakt)

Die Uran-Werte der 2. Inventur stammen aus der Nachmessung im Zuge 3. Inventur. In Abbildung 5.25 sind keine gerichteten Trends zu erkennen. Auffallende Abnahmen be-

treffen die bekannten Standorte 23 (Kalkpartikel gemörsert), Grünland und 117, Wald (Probennahmeartefakt). Der Befund ist bei Uran als geogen dominiertem Element plausibel.

Zink (Königswasserextrakt)

Aufgrund dominant geogener Prägung ist bei Zink das Fehlen jeglichen Trends in Abbildung 5.26 bei den Mineralbodenhorizonten plausibel. Unplausibel wirkt, dass auch die Auflagehorizonte keine gerichtete Veränderung erkennen lassen. Denn die Zink-Deposition hat im Untersuchungszeitraum an allen Intensiv-Messstellen des Landes abgenommen. Es wären also gerichtete Abnahmen der Auflagegehalte zu erwarten. Möglicherweise fällt der Effekt bei Zink im Hintergrundbereich kleiner aus, als bei den dominant atmogen geprägten Parametern, wie z. B. Blei. Eine geringe Abnahme könnte durch eine Kombination aus standortspezifischen Zinkgehalten und Artefakten überlagert sein. Gleichzeitig ist Zink als essentielles Spurenelement für Pflanzen auch am Boden-Pflanze-Kreislauf

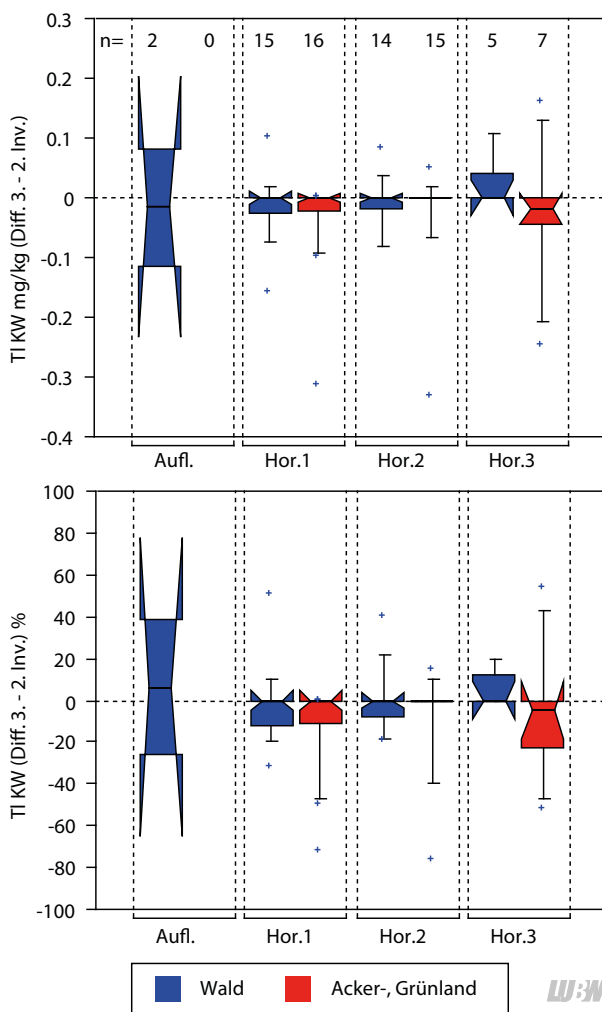


Abbildung 5.24: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Thallium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

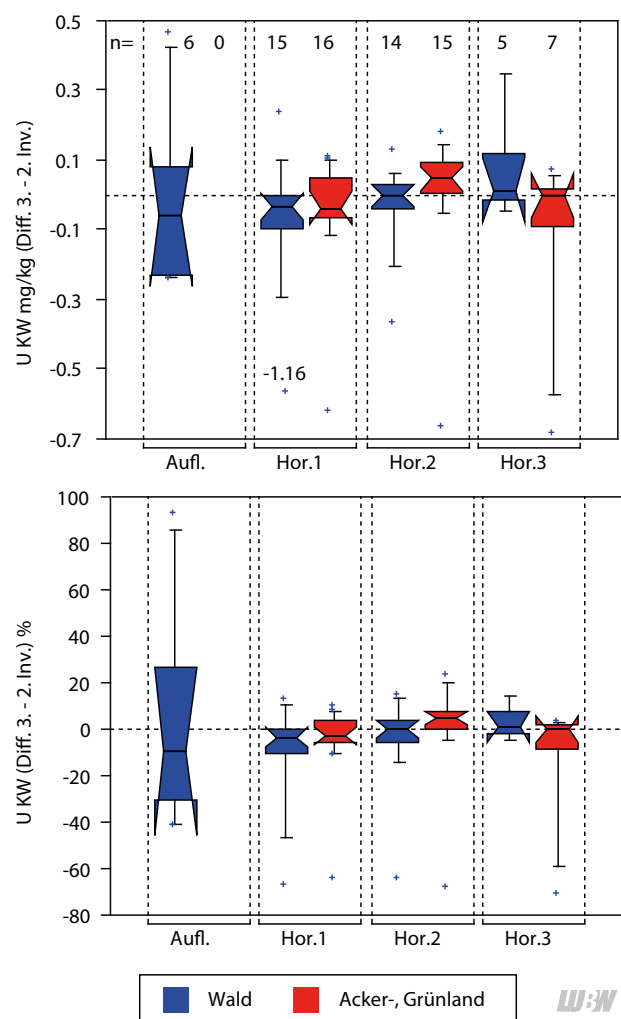


Abbildung 5.25: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Uran (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

beteiligt, so dass zusätzliche Beeinflussungen durch Erntereste bzw. Forstwirtschaft möglich sind.

5.6 Ammoniumnitrat-extrahierbare Gehalte

Bei den Nachmessungen in Kapitel 3.2 erwiesen sich die Ammoniumnitrat-extrahierbaren Gehalte (AN-Gehalte) als wenig robuste Messgrößen, weshalb auch keine Referenzierung vorgenommen wurde. Erschwerend kommen hier neben den Gesamtgehalten weitere Einflussfaktoren hinzu, vorrangig der pH-Wert, so dass sich in der Regel größere analytische Unsicherheiten als bei den Königswasserextrakten ergeben. Deshalb sind tatsächliche Veränderungen bei den AN-Gehalten noch schlechter erkennbar. Bei manchen Parametern (Arsen, Beryllium, Kobalt, Quecksilber, Antimon, Selen und Uran) lagen die AN-Gehalte zudem häufig unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze, so dass keine Auswertungen möglich waren. Im Folgenden werden deshalb nur die Parameter darge-

stellt, die mindestens in einem Horizont sichtbare Trends erkennen lassen.

Cadmium (Ammoniumnitratextrakt)

Cadmium in Abbildung 5.27 zeigt eine signifikante Zunahme im 1. Mineralbodenhorizont, die mit den Zunahmen im KW-Extrakt korrespondieren. Unter Landwirtschaft zeigen sich bei sehr kleiner Stichprobe aufgrund seltener Überschreitung der Bestimmungsgrenze keine Trends.

Nickel (Ammoniumnitratextrakt)

Auch Nickel zeigt im 1. Mineralbodenhorizont unter Wald eine Erhöhung, die beim Median knapp signifikant ist (Abbildung 5.28). Diese steht aber nicht in Verbindung mit einer Erhöhung der KW-Gehalte. In Nickel-Bilanzen auf sauren Waldböden zeigt sich eine Erhöhung im 1. Mineralbodenhorizont, die bei den KW-Gehalten wegen riesiger Nickel-Vorräte nicht detektierbar ist. Möglicherweise kann

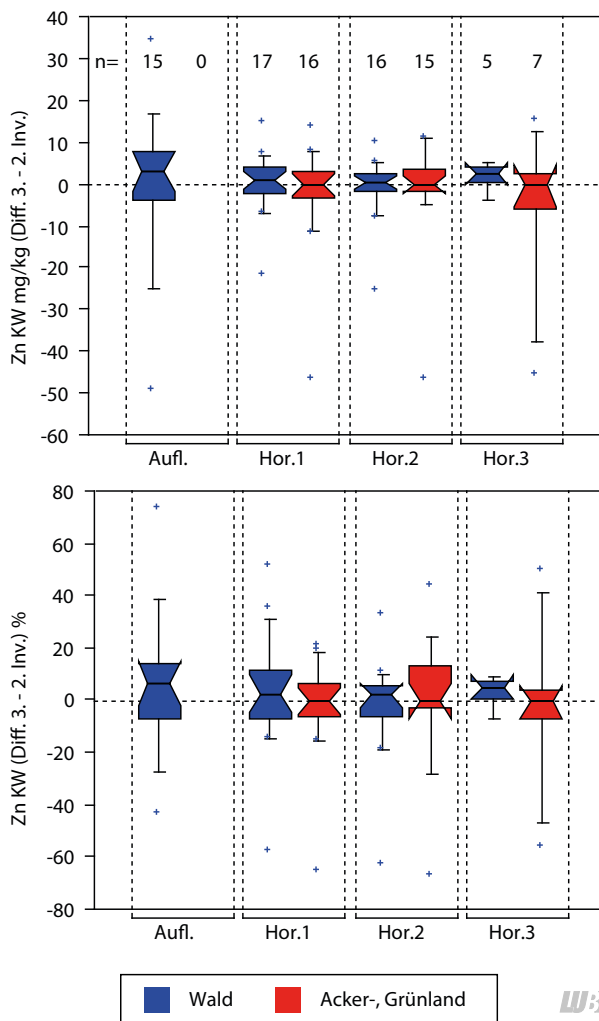


Abbildung 5.26: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Zink (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

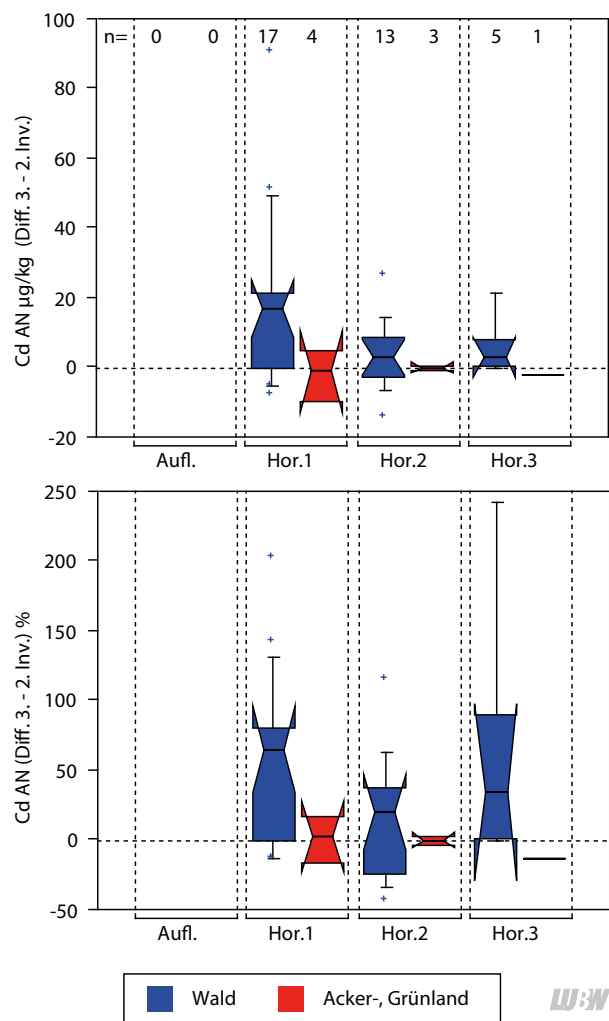


Abbildung 5.27: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Cadmium (Ammoniumnitratextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

die bei Nickel beobachtete Veränderung der AN-Gehalte so plausibel erklärt werden.

Zink (Ammoniumnitratextrakt)

Zink verhält sich analog dem Nickel mit knapp signifikanter Erhöhung des Medians im 1. Mineralbodenhorizont unter Wald. Auch hier steht dieser zwar keine sichtbare Erhöhung der KW-Gehalte gegenüber aber doch eine bilanzierte.

Fazit Veränderungen beim AN-Extrakt

Es sind hauptsächlich wegen häufiger Werte kleiner der Bestimmungsgrenze nur wenige Trends bei den AN-Gehalten detektierbar. Sich zeigende Trends sind möglicherweise durchaus plausibel, jedoch nur schwer im Systemzusammenhang interpretierbar. Erschwerend wirkt auch der Befund, dass Elemente, die bei den KW-Gehalten Veränderungen zeigen, wie z. B. Blei oder Kupfer, bei den AN-Gehalten keine sichtbare Reaktion erkennen lassen (nicht dargestellt).

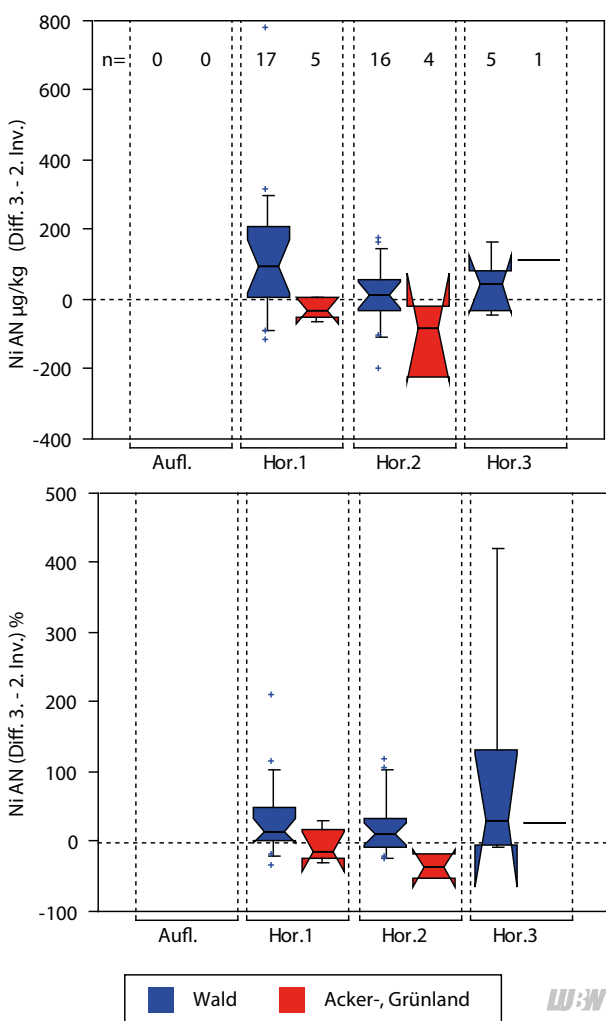


Abbildung 5.28: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Nickel (Ammoniumnitratextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

5.7 Organische Spurenstoffe

Beschreibung des Datensatzes

Der für den Vergleich zwischen 2. und 3. Inventur vorliegende Datensatz ist bezüglich der organischen Spurenstoffe in mehrfacher Hinsicht heterogen:

Zum einen variieren die Bestimmungsgrenzen meist innerhalb sowie zwischen den beiden Inventuren. Hierdurch verursachte Effekte lassen sich durch Betrachtung von Min- und Max-Summenwerten erkennen. Für Min-Summen werden Summanden kleiner der Bestimmungsgrenze auf Null gesetzt, für Max-Summen auf den Wert der Bestimmungsgrenze. Aufgrund der vielen Werte kleiner der Bestimmungsgrenze ist ein Vergleich auf Basis von Einzelkongeneren meist nicht möglich.

In der 2. Inventur wurde die Organik aus dem feldfrischen Gesamtboden gemessen, wobei größere Skelettanteile verworfen wurden. Zu Beginn der 3. Inventur wurde ebenso verfahren, dann aber auf lufttrockene und <2 mm gesiebte Proben umgestellt. Wo erforderlich, wurden Gehalte einheitlich auf Feinboden <2 mm anhand der Skelettgehalte umgerechnet, um die Beeinflussung des Vergleichs durch die unterschiedlichen Probenaufbereitungszustände gering zu halten. Weitere Beeinflussungen sind durch Minder- oder Mehrbefunde wegen Messung in lufttrockener gegenüber feldfrischer Probenmatrix möglich.

Zudem konnte mangels Mitmessung von Vergleichsproben in der gleichen Serie keine Referenzierung der Analysenwerte durchgeführt werden, so dass neben der in der Organik gegenüber der Anorganik in der Regel geringeren Präzision auch der Labor-Offset voll ausgeprägt ist.

Summe 16 EPA-PAK

Bei der Summe der 16 EPA-PAK sind in Abbildung 5.30 deutliche Trends nur unter Forst zu erkennen. Der Median der Auflagegehalte nimmt signifikant ab, der Median des 1. Mineralbodenhorizontes signifikant zu. Der Trend ist nur gering durch variierende Bestimmungsgrenzen beeinflusst und bleibt auch bei 16 PAK max erhalten. Dies steht in Einklang mit PAK-Bilanzen, die eine solche Entwicklung aufgrund abnehmender atmosphärischer Einträge bei gleichzeitig weiterer Akkumulation der weitgehend persistenten PAK im oberen Mineralboden belegen.

Betrachtet man jedoch die Größe der Änderungen innerhalb von 10 Jahren unter Wald, erscheinen diese mit einem Median um -50 % in der Auflage und +50 % im oberen Mineralbodenhorizont als zu hoch. In einer Bilanz wurden -20 % bzw. +7 % für einen vergleichbaren Zeitraum an einem sauren Mischwald-Standort abgeschätzt [HLNUG 2016].

Die naheliegendste Erklärung für die zu hohen Änderungsbefunde bei PAK wären analytische Offsets, die in Auflage und Mineralböden entgegengesetzt gerichtet sind, verursacht durch starke Matrixunterschiede. Einen Hinweis hierauf geben die Vergleichsmessungen, die an 20 Proben durchgeführt wurden (Tabelle 3.4). Bei den Auflagen wurden in der Nachmessung, die der Laborperiode der 3. Inventur entspricht, im Mittel um 25 % geringere Werte gemessen, bei den Mineralbodenproben dagegen um im Mittel 14 % höhere Werte. Aufgrund der geringen Stichprobenzahl und der großen Streuungen wären auf dem

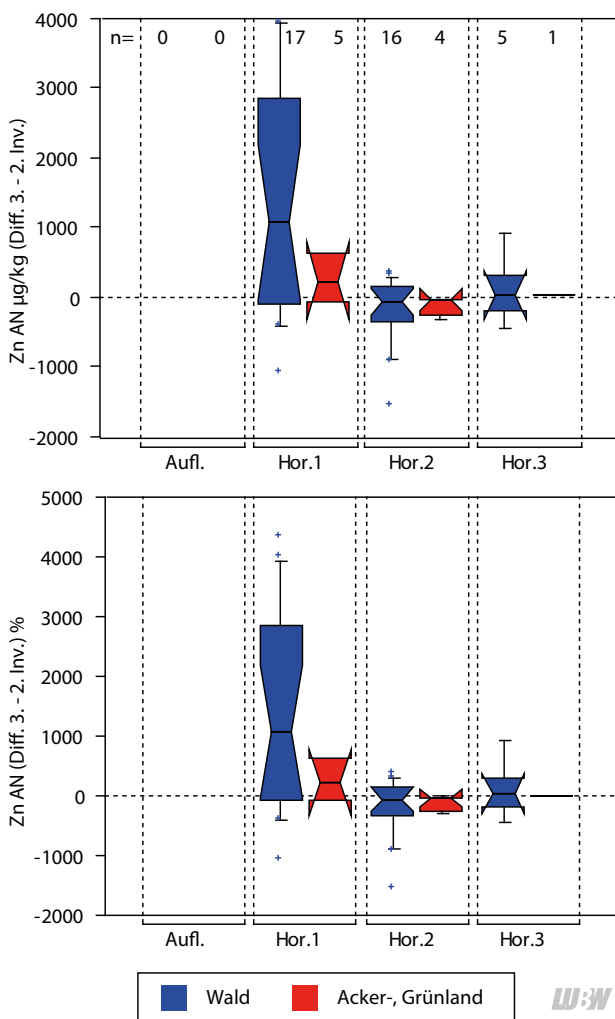


Abbildung 5.29: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Zink (Ammoniumnitratextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

95 % Vertrauensniveau auch -47 % bis -7 % bei der Auflage und -39 % bis +67 % bei den Mineralböden möglich. Das kann schon einen Teil der festgestellten quantitativen Diskrepanz erklären.

Bei PAK in Böden unter Wald, die vorwiegend über den Luftpfad eingetragen worden sind, könnte die möglicherweise erfolgte Verschiebung der Trenngrenze Auflage/Ah-Horizont deutlichere Auswirkungen haben, als bei den anorganischen Parametern mit geogenen Anteilen. Immerhin korrelieren die Zunahmen im 1. Mineralbodenhorizont sehr schwach mit den Veränderungen der Horizontmächtigkeiten. Das kann einen weiteren Teil der Diskrepanz plausibel machen.

Zu guter Letzt wird auch ein gewisser Anteil der ermittelten Differenzen auf tatsächliche Veränderungen zurückzuführen

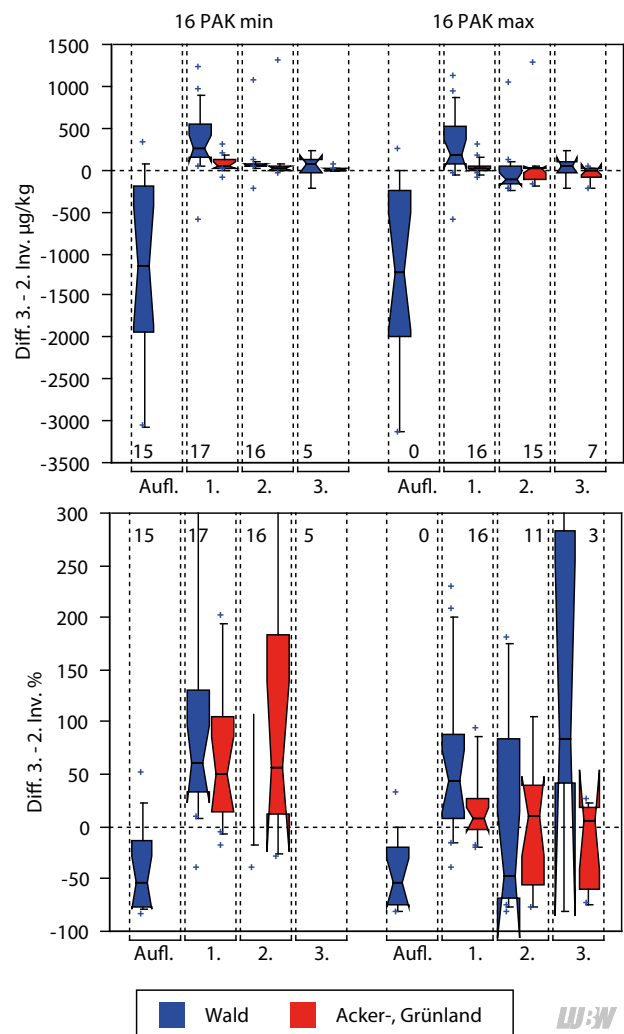


Abbildung 5.30: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters 16 EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

sein. Eine Quantifizierung dieses echten Effekts ist allerdings aufgrund der oben genannten Störeinflüsse nicht möglich.

Unter Landwirtschaft reicht die Trennschärfe des Inventurvergleichs nicht aus, um feinere Entwicklungen in der PAK-Dynamik der Böden aufzuzeigen. Zum Einen wegen geringer Präzision im unteren Konzentrationsbereich, die sich in Abbildung 5.30 in den sehr großen prozentualen Änderungen niederschlägt. Hauptsächlich aber allein schon aufgrund unzureichender Bestimmungsgrenzen. Dies wird in Abbildung 5.30 durch den Vergleich zwischen Min- und Max-Werten deutlich. Der Bestimmungsgrenzeffekt kehrt die zeitliche Entwicklung praktisch um. Für landwirtschaftliche Böden mit meist niedrigen PAK-Gehalten können hier deshalb keine Trends nachgewiesen werden.

Bei den organischen Spurenstoffen ist noch der Wechsel von Extraktion aus feldfrischen Proben zu lufttrockenen Proben im Lauf der 3. Inventur zu berücksichtigen (Abbildung 5.31 und Abbildung 5.32). Beide Aufbereitungsarten liegen in unterschiedlich großen Probenanteilen in der 3. Inventur vor. Abbildung 5.31 zeigt den Aufbereitungseinfluss auf die sich ergebenden Differenzen im Kollektiv Forstböden, Abbildung 5.32 den Einfluss im Kollektiv Landwirtschaft. Gezeigt werden die gleichen Daten wie in

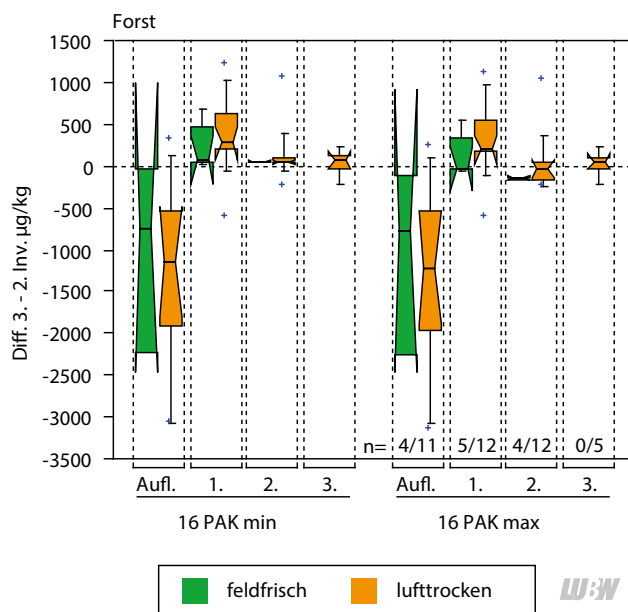


Abbildung 5.31: Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Waldstandorte.

Abbildung 5.30, jedoch zusätzlich getrennt nach Aufbereitungszustand vor der Extraktion.

Die Interpretation von Abbildung 5.31 und Abbildung 5.32 ist schwierig, da sich dem Trocknungseffekt ein weiterer überlagert. So fällt der Bestimmungsgrenzeffekt in den beiden Gruppen „feldfrisch“ und „lufttrocken“ unterschiedlich aus, weil diese Gruppen jeweils aus anderen Messstellen zusammengesetzt sind und sich deshalb in Stichprobenzahl sowie der Häufigkeit von Werten kleiner der Bestimmungsgrenze unterscheiden.

Im Kollektiv Forst gibt es einen deutlichen Überhang an lufttrockenen Proben, was den Vergleich zusätzlich erschwert. Hier führt Lufttrocknung in den Auflagehorizonten zu geringeren Analysenwerten, wodurch die Differenzen in Abbildung 5.31 stärker negativ werden. In den 1. Mineralbodenhorizonten ist der Effekt entgegengesetzt. Bei diesen beiden Horizonten spielt der Bestimmungsgrenzeffekt keine Rolle. Dies entspricht genau den oben diskutierten Ergebnissen der Vergleichsmessungen in Tabelle 3.3. Daraus folgt, dass die Ursache für die nach Matrix unterschiedlichen Richtungen der analytischen Offsets in der matrixabhängigen Reaktion der Analytik auf feldfrische gegenüber lufttrockenen Proben liegt. Dass die in Abbildung 5.30 beobachtete PAK-Abnahme in der Auflage zumindest qualitativ auch auf eine echte Abnahme zurückzu-

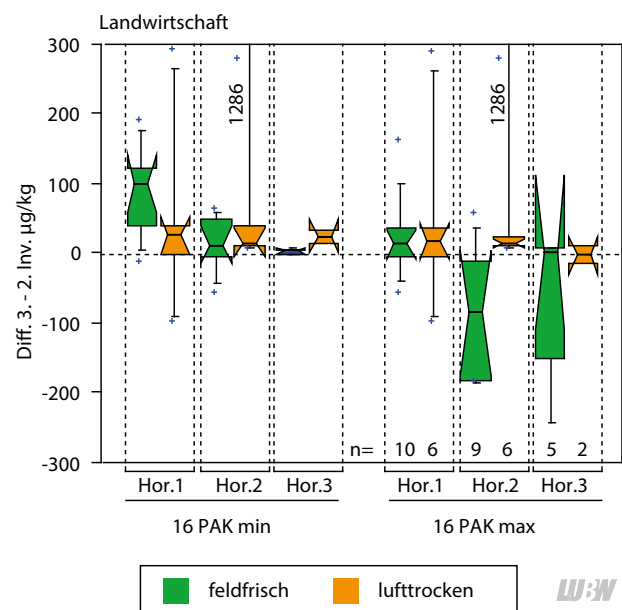


Abbildung 5.32: Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Acker- und Grünlandstandorte.

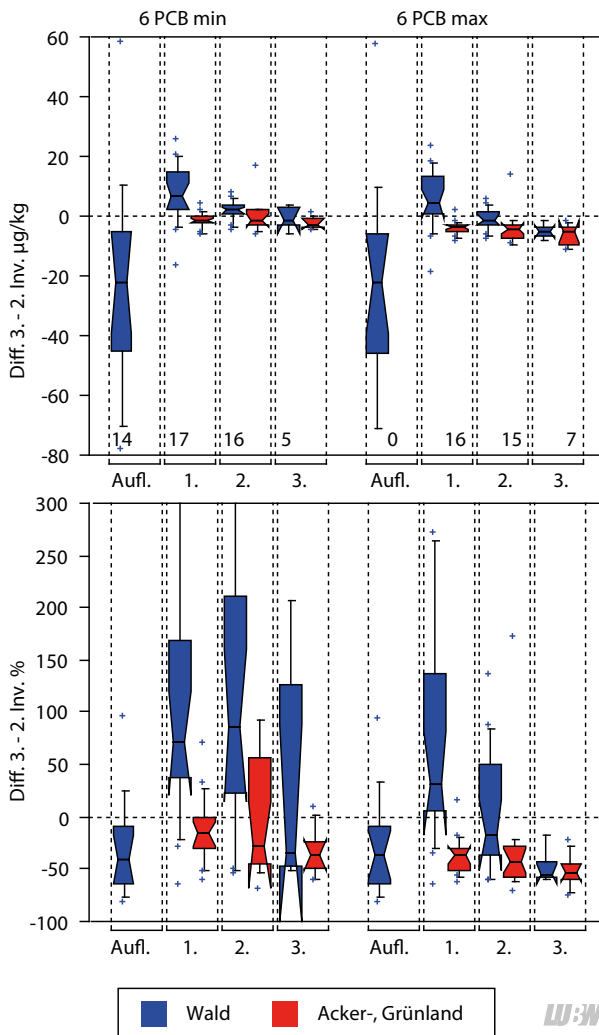


Abbildung 5.33: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (6 PCB min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

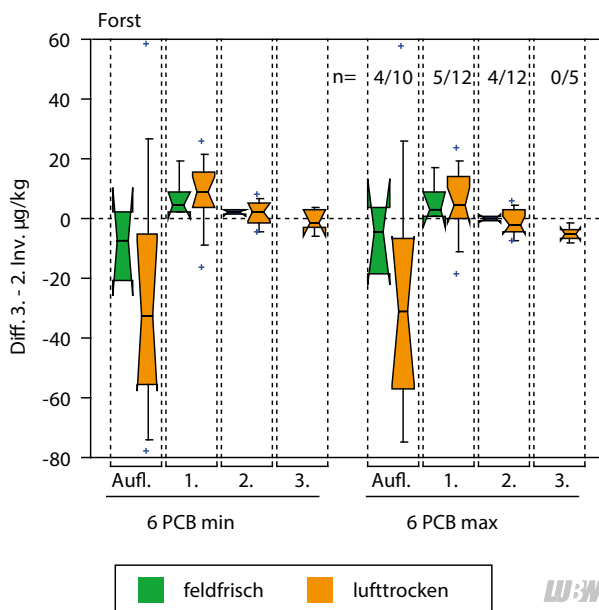


Abbildung 5.34: Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Waldstandorte.

führen ist, wird in Abbildung 5.31 mit $n = 4$ zwar schwach, aber doch gestützt.

Im Kollektiv Landwirtschaft bewegt sich der Vergleich in Abbildung 5.32 mit Mineralböden innerhalb einer gleichartigen Probenmatrix. Zudem sind die Gehalte gering, wodurch der Bestimmungsgrenzeffekt und die geringere analytische Präzision zum Tragen kommt. Auf Basis der bisher gewonnenen Resultate würde man beim Kollektiv lufttrocken eine positive Verschiebung der Differenzen gegenüber feldfrisch erwarten, da Lufttrocknung in Mineralböden bei der gegebenen Analytik im Mittel zu höheren Analysenwerten geführt hat. Allerdings ist ein solcher Effekt in Abbildung 5.32 nicht zu erkennen, sondern eher überhaupt kein Effekt, bzw. allenfalls bei den 1. Mineralbodenhorizonten bei 16 PAK min ein entgegengesetzter. Hier stößt die Auswertbarkeit an ihre Grenzen, angesichts der angesprochenen großen Unsicherheiten im unteren Messbereich und der geringen Stichprobenzahl.

Summe 6 PCB

Die bei den PAK ermittelten analytischen Störfaktoren nehmen bei 6 PCB an Bedeutung zu, im Wesentlichen, weil die Wiederholpräzision im tiefer liegenden Konzentrationsbereich noch einmal deutlich abnimmt. Bei den Vergleichsmessungen in Tabelle 3.3 wurde zwischen 2. und 3. Inventur eine mittlere Abweichungen um -5 % für die

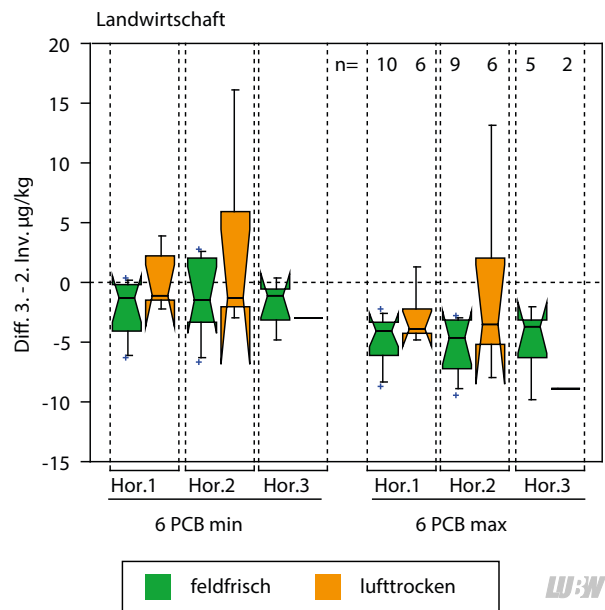


Abbildung 5.35: Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (6 PCB min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Acker- und Grünlandstandorte.

Auflagen und +5 % für die Mineralböden festgestellt. Die größere Messunsicherheit zeigte sich in Tabelle 3.4 in einer größeren Spreizung der Vertrauensintervalle für die Steigung, die bei den Auflagen zwischen -28 % und +18 % lag und bei den Mineralböden noch größere Wertespannen annahm.

Im Kollektiv Forst zeigt Abbildung 5.33 in der Auflage mediane Abnahmen um 40 % in 10 Jahren, die einen echten Trend darstellen können. An einer Intensiv-Messstelle sind konsistente Abnahmen um 60 % in den letzten 10 Jahren belegt. Die korrespondierenden Zunahmen im 1. Mineralbodenhorizont erscheinen wiederum zu hoch, wobei sich der Bestimmungsgrenzeffekt hier schon durch deutlich verschiedene Differenzen bemerkbar macht. Die Änderungen in den tieferen Horizonten sind unplausibel aufgrund der großen Messunsicherheiten.

Bei den landwirtschaftlichen Böden zeigen sich unabhängig vom Umgang mit Werten kleiner der Bestimmungsgrenze unplausibel hohe und auch mit der Tiefe stärker werdende Abnahmen. Dies weist auf die immensen Messunsicherheiten bei 6 PCB im unteren Messbereich hin, die alle bisher diskutierten Störeinflüsse weit überwiegen. Die in Tabelle 3.4 aus 20 Vergleichsproben abgeleiteten mittleren Analytikeffekte, sind deshalb bei 6 PCB für den unteren Messbereich wenig aussagekräftig.

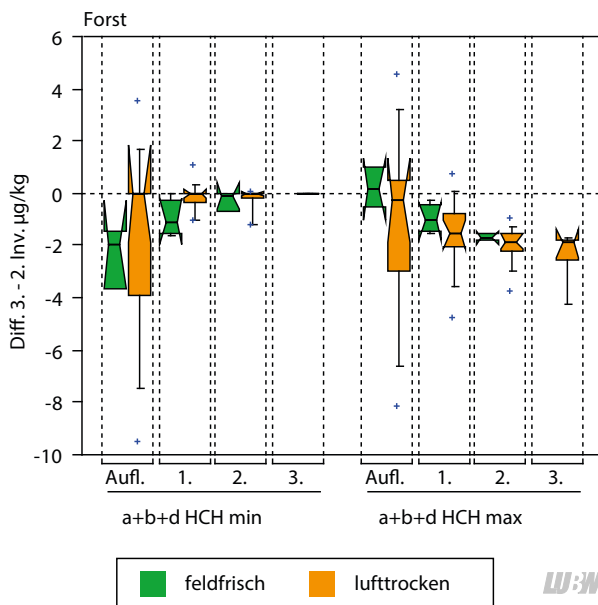


Abbildung 5.36: Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe alpha, beta und gamma HCH, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (a+b+d HCH min) und a+b+d HCH max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Waldstandorte.

Der Vergleich zwischen feldfrisch und lufttrocken extrahierten Proben in Abbildung 5.34 und 5.35 deutet auf den schon bei PAK beschriebenen Effekt hin, d. h. Abnahme der Gehalte bei Lufttrocknung im Falle der Auflagen, zunehmende Gehalte bei Mineralböden. Die in Abbildung 5.33 generell abnehmenden 6 PCB-Gehalte in der Auflage werden in Abbildung 5.34 durch n = 4 Standorte gestützt, die keinen potenziellen Trocknungsartefakt aufweisen.

Summe alpha, beta und gamma HCH

Bei diesem Summenparameter wurden nur im Kollektiv Forst für eine Auswertung ausreichend viele Gehalte oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze gemessen. Da zudem bei den Min-Werten viele Differenzen gleich Null sind, können auch keine für eine Darstellung ausreichende Zahl an relativen Differenzen berechnet werden. Es liegen

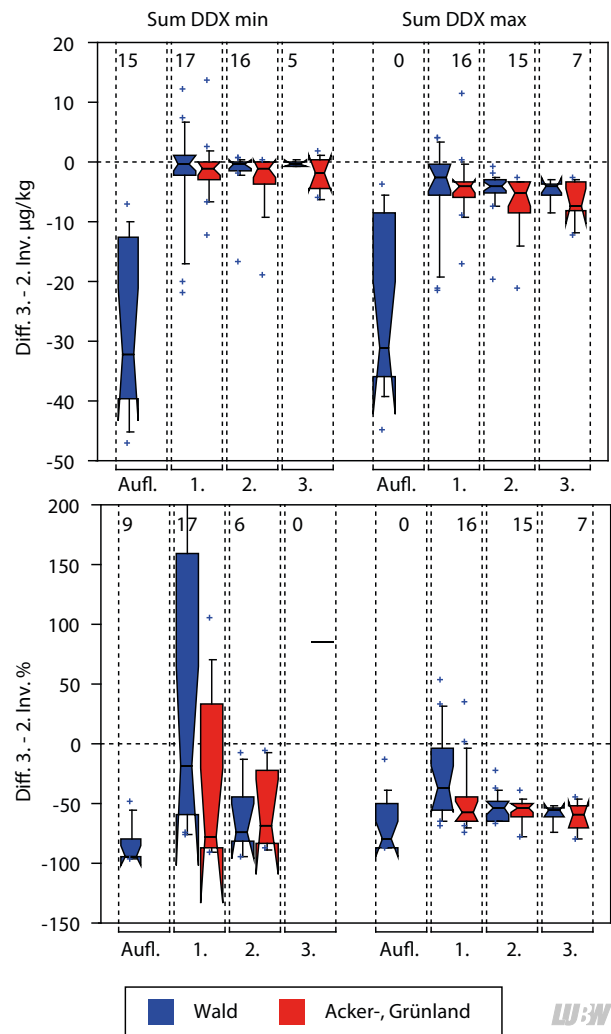


Abbildung 5.37: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe DDT und Metaboliten, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (Sum DDX min) und Sum DDX max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

auch keine Ergebnisse aus den Vergleichsmessungen vor, da dort keine Paare mit beiden Analysenwerten oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen werden konnten.

In Abbildung 5.36 zeigt sich trotz ausgeprägter Beeinflussung durch variierende Bestimmungsgrenzen eine Tendenz zur Gehaltsabnahme unter Forst in Auflage sowie 1. Mineralbodenhorizont. Eine weitere Plausibilisierung ist mit den gegebenen Daten nicht möglich.

Summe DDT und Metaboliten

In Abbildung 5.37 sind bei der Summe DDT und Metaboliten (Sum DDX) mit wenigen Ausnahmen im 1. Mineralbodenhorizont durch alle Horizonte hinweg unplausibel große Abnahmen um 50 % zu erkennen. Es besteht kaum ein Zusammenhang mit der Nutzung oder der Beprobungstiefe und der Bestimmungsgrenzeffekt ist groß.

Lufttrocknung der Proben erklärt nur einen Teil dieser großen Abnahmen und auch nur für die Auflagehorizonte (Abbildung 5.38 und Abbildung 5.39).

Zusammengefasst lässt dies nur auf einen Analytik-Offset als dominierende Ursache für die unplausibel verteilten und hohen Abnahmen schließen. Zwar sind Verlagerungs- und Abbauprozesse bei DDX anzunehmen und auch be-

richtet worden, die hier vorliegenden Daten erlauben darauf aber keine Rückschlüsse.

Weitere organische Spurenstoffe

Bei HCB deutet sich eine Abnahme in der Auflage an (nicht dargestellt). Bei einer großen Palette weiterer untersuchter organischer Spurenstoffe liegen die gemessenen Gehalte in beiden Inventuren ganz überwiegend unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze. Eine Untersuchung auf Veränderungen ist deshalb nicht möglich.

5.8 Fazit Veränderungen zwischen 2. und 3. Inventur

Aus den 2. und 3. Inventur an 33 Standorten des Basis-Messnetzes belegbare Trends lassen sich nur im Kollektiv Forst feststellen. Im Kollektiv Landwirtschaft sind die erwartbaren Bodenveränderungen nach 10 Jahren noch zu klein, um bei den festgestellten hohen Unsicherheiten und mit einem Kollektiv von 16 Standorten, die möglicherweise gegenläufige Trends aufweisen, detektiert werden zu können.

Unter Forst zeichnet sich bei vielen untersuchten Parametern eine Tendenz zu abnehmenden Gehalten in der Auflage ab, in Verbindung mit zunehmenden Gehalten im obersten Mineralbodenhorizont. Dies entspricht der auf Basis von Stoffbilanzen abgeleiteten Stoffdynamik unter

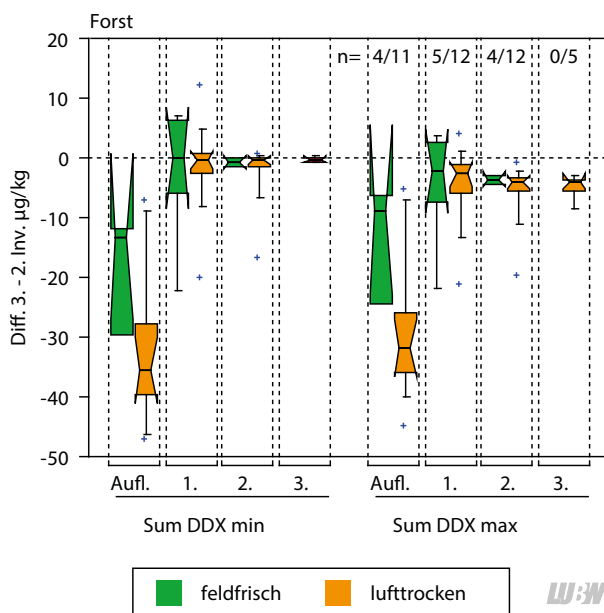


Abbildung 5.38: Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe DDT und Metaboliten, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (Sum DDX min) und Sum DDX max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Waldstandorte.

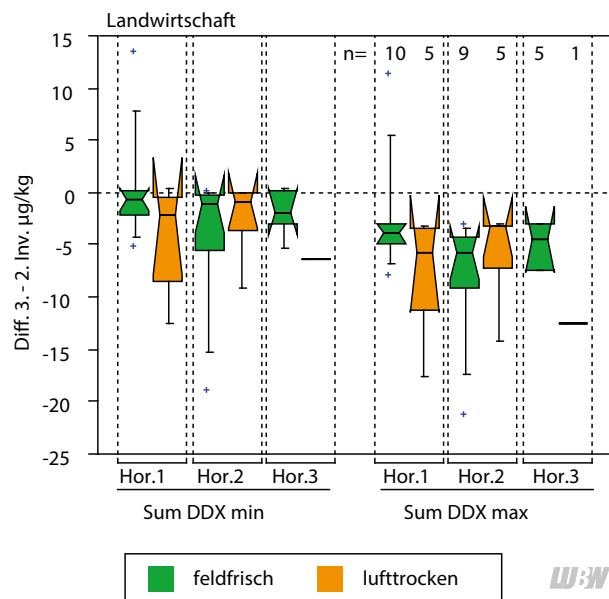


Abbildung 5.39: Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe DDT und Metaboliten, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (Sum DDX min) und Sum DDX max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Acker- und Grünlandstandorte.

den Bedingungen einer abnehmenden atmosphärischen Deposition. Der Vorratsabbau der Auflage führt zu einer Verlagerung in den Mineralboden. Die weitere Entwicklung in den Mineralböden hängt dabei von der Löslichkeit und Persistenz des jeweiligen Stoffparameters ab.

Beim immobilen Blei und bei Quecksilber zeigen sich deshalb relativ deutliche Hinweise auf Akkumulation im 1. Mineralbodenhorizont, während sich einstellende Fließgleichgewichte etwa bei Cadmium durch Inventurvergleiche gar nicht adäquat abbilden lassen, da sie keine Gehaltsunterschiede erzeugen. Gegenläufige Trends wurden nicht festgestellt, was die Plausibilität der Befunde stützt.

Durch das Verfahren der Referenzierung konnte bei den anorganischen Stoffen im Königswasserextrakt mit dem analytischen Offset (systematischer Fehler) ein maßgeblicher Störeinfluss der Analytik beseitigt werden. Dabei zeigte sich, dass die verbleibenden Störeinflüsse durch Be-

wirtschaftung, Probennahme, Probenaufbereitung immer noch groß genug sind, um Veränderungsanalysen deutlich zu erschweren. Das künftige Augenmerk muss deshalb darauf liegen, diese Störfaktoren durch QS-Maßnahmen noch weiter zu minimieren.

Dank der Referenzierung konnten aber sogar schwache Trends im 1. Mineralbodenhorizont abgesichert werden, und zwar signifikante Zunahmen bei Blei und Quecksilber unter forstlicher Nutzung. Die Trends zur Abnahme in der organischen Auflage erwiesen sich bei manchen Parametern als so stark, dass sie auch ohne Referenzierung, wie im Falle der organischen Spurenstoffe, belegt werden konnten. Insgesamt erbrachte der Inventurvergleich bei Quecksilber, Blei, Antimon, 16 PAK und 6 PCB den Nachweis der Gehaltsabnahme in den organischen Auflagen. Eine darüber hinausgehende Quantifizierung der Trends ist aufgrund der verbleibenden Störungen nicht belastbar.

6 Ergebnisse 1. versus 2. Inventur an Basis-BDF

6.1 Beschreibung des Datensatzes

Der vorliegende Datensatz vergleicht die 1. Inventur (Anorganik 1985 – 1988, Organik 1991 – 1992) mit der 2. Inventur (1997 – 2000) an 33 Standorten des Basis-Messnetzes. Aufgrund mehrerer Methodenwechsel zwischen den beiden Inventuren und fehlender gegenseitiger Referenzierung (Kapitel 2.7) ist dieser Vergleichsdatensatz für den Nachweis von Bodenveränderungen weniger gut geeignet.

Dennoch ist der Vergleich sinnvoll, da er einen dritten Stützpunkt auf der Zeitachse erschließt. In Kombination mit den bisher gefundenen Ergebnissen kann er zudem zur Plausibilisierung beitragen, da die Wahrscheinlichkeit abnimmt, dass bestimmte Artefakte von einer zur anderen Probennahmekampagne gleichgerichtet auftreten. Beispielsweise nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, dass die Trenngrenze zwischen Auflage und Mineralboden in der 2. Inventur gerichtet in die Auflage hinein verschoben wurde und später am selben Standort in der 3. Inventur nochmals gerichtet um einen weiteren Betrag in die Auflage hinein.

Da die atmosphärische Deposition, wie zwischen 2. und 3. Inventur, auch über den hier betrachteten Beobachtungszeitraum hinweg abgenommen hat [LUBW 2008, HLNUG 2016], sind auch vergleichbare Trends im Kollektiv Forst zu erwarten. Für das Kollektiv Landwirtschaft gilt im Prinzip die gleiche Überlegung, jedoch hat hier

schon die Auswertung der 2. versus der 3. Inventur gezeigt, dass Trends aufgrund der geringen Änderungsraten und hohen Unsicherheiten selbst mit Referenzierung nicht detektierbar waren.

Die methodischen Einschränkungen des Datensatzes betreffen die Beprobungsflächen, die nicht metergenau übereinstimmen, rechnerisch harmonisierte Probennahmetiefen der 1. Inventur (Kapitel 2.6) sowie fehlende Vergleichsmessungen und damit Referenzierung (Kapitel 2.7).

6.2 Hauptparameter

Als Hauptparameter liegen aus der 1. Inventur nur pH-Wert und C_{org} vor. Die Verteilung der Differenzen sind in Abbildung 6.1 bzw. Abbildung 6.2 dargestellt.

pH-Wert

Beim pH-Wert in Abbildung 6.1 fallen unter Forst Abnahmen auf, die aber unplausibel mit der Tiefe zunehmen. Ein Hinweis darauf, dass Messunsicherheiten ursächlich sind. Unter Landwirtschaft zeigt der pH-Wert nicht signifikante Zunahmen.

Organisch gebundener Kohlenstoff (C_{org})

Bei C_{org} zeigen sich in Abbildung 6.2 unter Forst Zunahmen, die mit der Tiefe abnehmen und deshalb plausibel sein könnten. Auch die Größenordnungen wirken glaub-

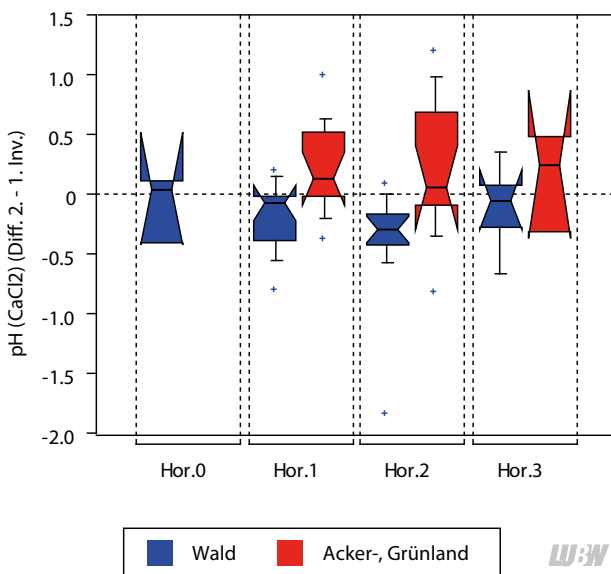


Abbildung 6.1: Absolute Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters pH-Wert getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

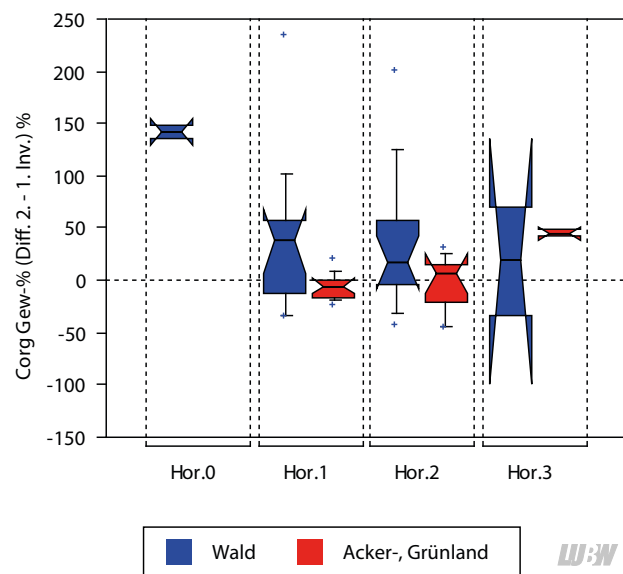


Abbildung 6.2: Relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur Anorganik des Parameters C_{org} getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

würdig. Ein solcher Trend wurde auch im Zeitraum 2. zur 3. Inventur gefunden und erfährt durch den Befund hier eine geringfügige Unterstützung. Die Auflage-Gehalte sind wegen $n = 2$ nicht auswertbar. Unter Landwirtschaft sind erwartungsgemäß keine Tendenzen zu erkennen, was die Plausibilität der Messungen erhöht.

6.3 Anorganische Spurenstoffe im Königswasserextrakt

Die Differenzen der anorganischen Spurenstoffe, für die Messungen aus der 1. Inventur vorliegen, sind in den Abbildung 6.3 bis 6.5 aus Platzgründen nur in prozentualer Form dargestellt, die aber eine ausreichende Plausibilisierung ermöglichen.

Arsen, geogen dominiert, zeigt wie zu erwarten keine Trends und erweist sich damit auch als relativ robust in der Messung. Bei *Cadmium* verhindern häufige Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze eine Aussage und die wenigen und extrem hohen Differenzen weisen auf analytische Schwierigkeiten hin. *Chrom* zeigt für ein stark geogen dominiertes Element unplausibel große relative Änderungen (vergl. Kapitel 4), die durch analytische Offsets zwischen den mehr als 10 Jahre auseinanderliegenden Messterminen ausreichend erklärt werden können. *Kupfer* tendiert zu genereller Abnahme, unabhängig von Nutzung oder Tiefe, was stoffdynamisch unplausibel ist, so dass auch hier vorrangig analytische Offsets als ursächlich anzunehmen sind.

Bei *Quecksilber* in Abbildung 6.4 zeigen sich tiefenunabhängig große Zunahmen in allen Mineralbodenhorizonten, die wiederum auf die Analytik zurückgehen müssen. Abweichend hiervon zeigt die Auflage keinen Trend, was als abnehmender Trend interpretiert werden könnte, wenn man den positiven Offset der Mineralböden überträgt. Dies ist aber wegen Matrixabhängigkeit der Offsets nicht möglich. *Nickel*, geogen dominiert, zeigt sich unter Wald plausibel konstant, während unter Landwirtschaft positive analytische Offsets eine Rolle spielen.

Bei *Blei* in Abbildung 6.5 könnte die signifikante Abnahme in den Auflagen einem echten Trend entsprechen. Jedoch zeigt die große und gleichförmige Abnahme in allen 3 Mineralbodenhorizonten einen negativen Offset bei der Probenart Mineralboden an, von dem nicht auszuschließen ist, dass er auch die Analytik der Auflagen beein-

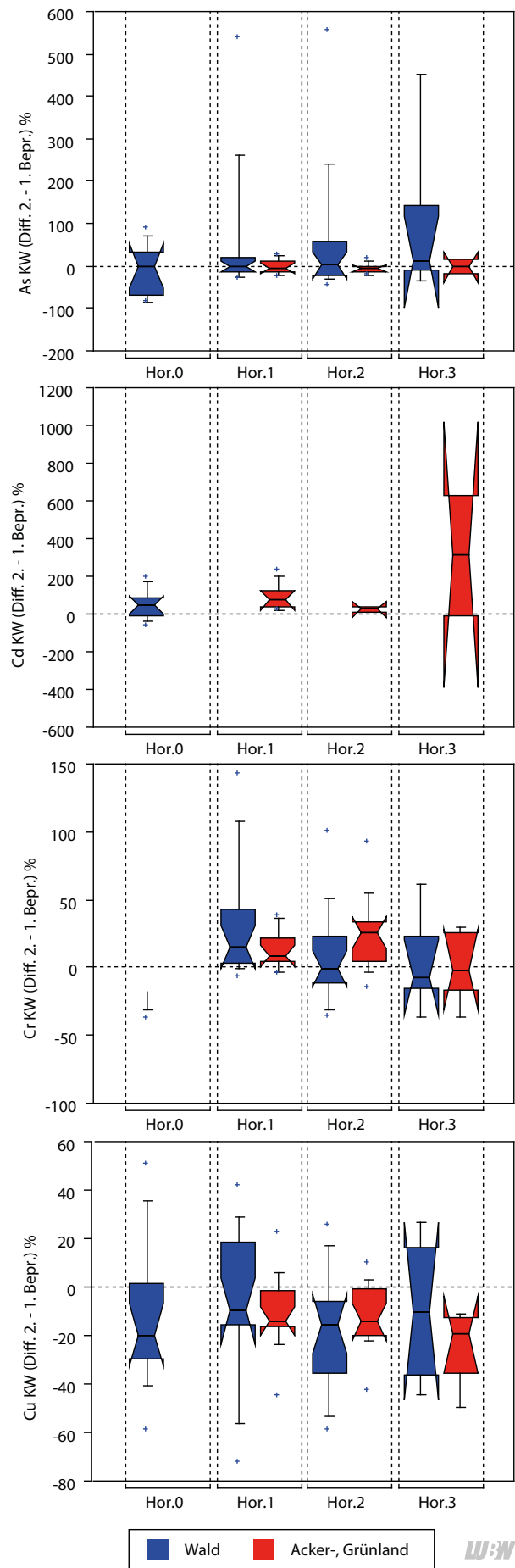


Abbildung 6.3: Relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur der Parameter Arsen, Cadmium, Chrom und Kupfer (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

flusst und der Trend sich dadurch verliert. Im Kollektiv Landwirtschaft sind geringere Offsets mit umgekehrtem Vorzeichen sichtbar. Der *Thallium*-Verlauf zeigt große Streuungen und damit Messunsicherheiten an. Deutliche positive Offsets sind unter Landwirtschaft sichtbar, die unter Forst nicht offensichtlich aber ebensowenig auszuschließen sind. Bei *Zink* ist unter Forst eine Abnahme der Auflage-Gehalte feststellbar, die aber wie bei Blei auch einem Offset geschuldet sein könnte.

6.4 Ammoniumnitrat-extrahierbare Gehalte

Im AN-Extrakt lässt sich bei keinem Parameter eine gerichtete Veränderung erkennen, was insbesondere durch große Streuungen der Differenzen verursacht wird. Einzige Ausnahme ist Blei in Abbildung 6.6. Hier zeigen sich signifikante Medianerhöhungen der Gehalte im 1. und 2. Mineralbodenhorizont unter Wald, die absolut einen plausiblen

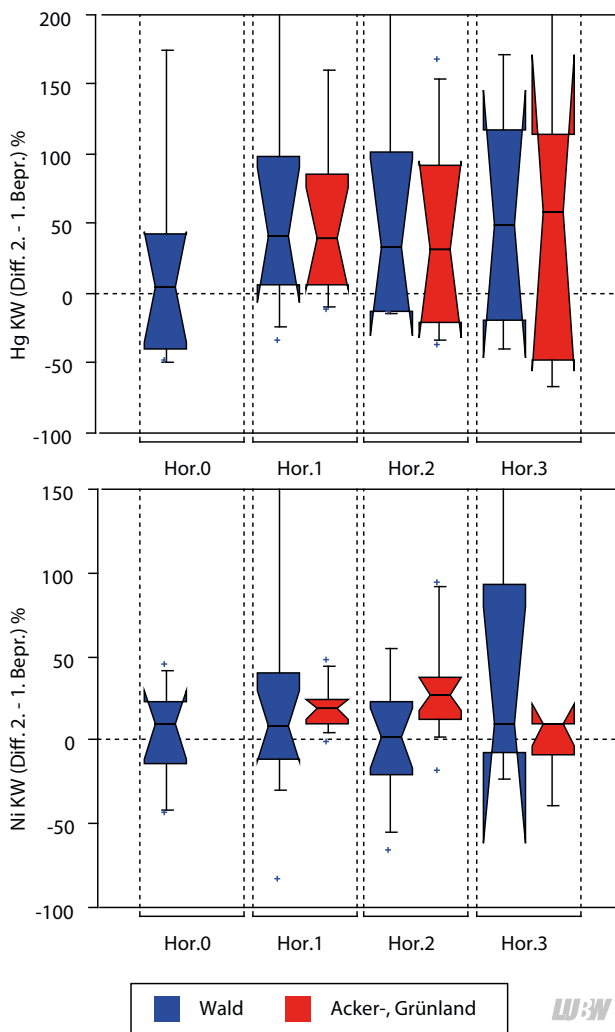


Abbildung 6.4: Relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur der Parameter Quecksilber und Nickel (Königwasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Tiefenverlauf aufweisen. Jedoch sind die prozentualen Änderungen unplausibel hoch (nicht dargestellt).

Blei im AN-Extrakt zeigte jedoch zwischen 2. und 3. Beprobung keine Reaktion, obwohl ähnliche Prozesse aufgrund der Änderungen bei den KW-Gehalten angenommen werden können. Damit erweisen sich die Gehalts-Änderungen

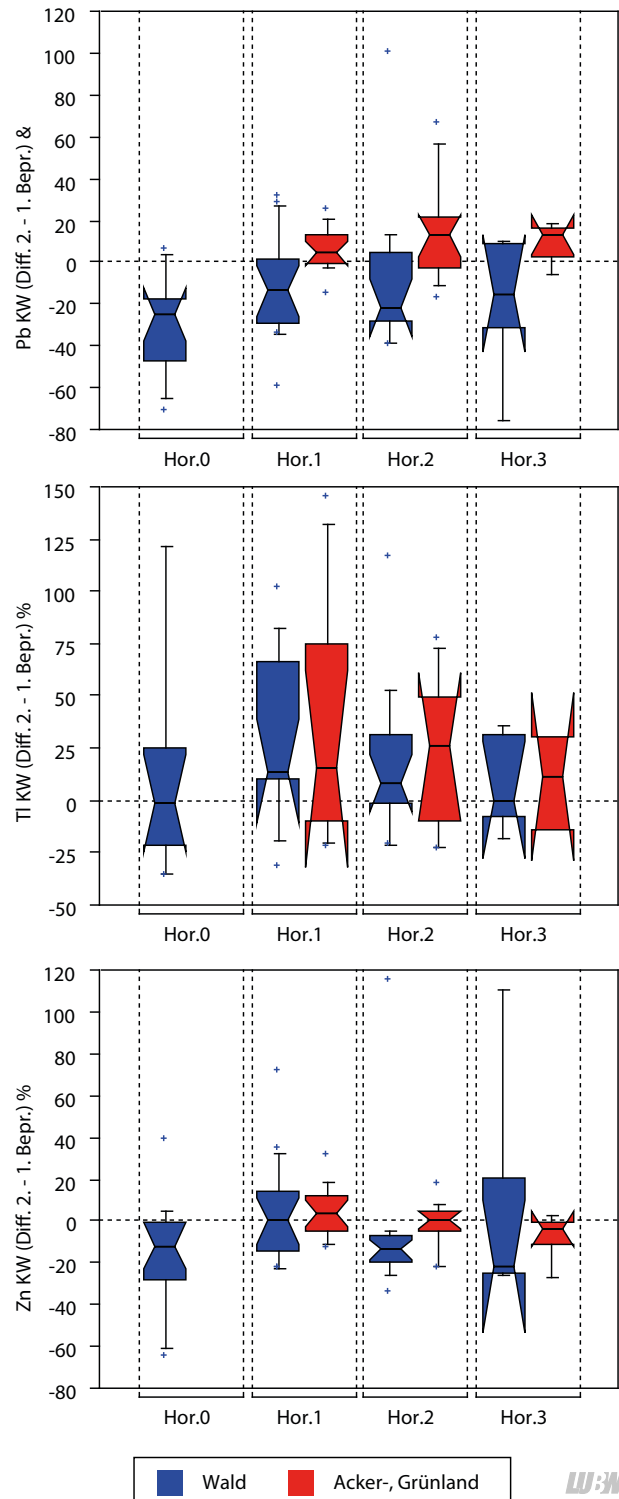


Abbildung 6.5: Differenzen der 2. minus 1. Inventur der Parameter Blei, Thallium und Zink (Königwasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

im AN-Extrakt auch in diesem Datensatz als schwer interpretierbar und einem Prozessverständnis wenig hilfreich.

6.5 Organische Spurenstoffe

Bei den organischen Spurenstoffen kommt in diesem Vergleich ein zusätzlicher Unsicherheitsfaktor hinzu, da Aufbereitung und Analytik in den beiden Beprobungen jeweils von unterschiedlichen Laboren mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse sind für 16 EPA PAK in Abbildung 6.7 dargestellt. Unter Wald ist im Auflagehorizont aufgrund eines deutlichen BG-Effekts und großer Streuung kein Trend sichtbar. In den Mineralbodenhorizonten zeigen sich unabhängig von Nutzung und Tiefe im Mittel ähnliche gravierende Abnahmen, die plausibel nur auf die bereits genannten vielfältigen methodischen Unsicherheiten zurückgeführt werden können.

Bei 6 PCB in Abbildung 6.8 erweist sich das Kollektiv Forst als erstaunlich stabil, wenn man die unterschiedlichen Labore und Methoden berücksichtigt. Das kann aber auch Zufall sein. Im Kollektiv Landwirtschaft weisen riesige vermeintliche Zunahmen über alle Horizonte auf verschärfte Probleme im unteren Messbereich der Analytik hin.

Bei HCH in Abbildung 6.9 fallen deutliche Abnahmen in den Auflagehorizonten auf, die plausibel erscheinen. Auch von der 2. zur 3. Inventur wurden Abnahmen festgestellt,

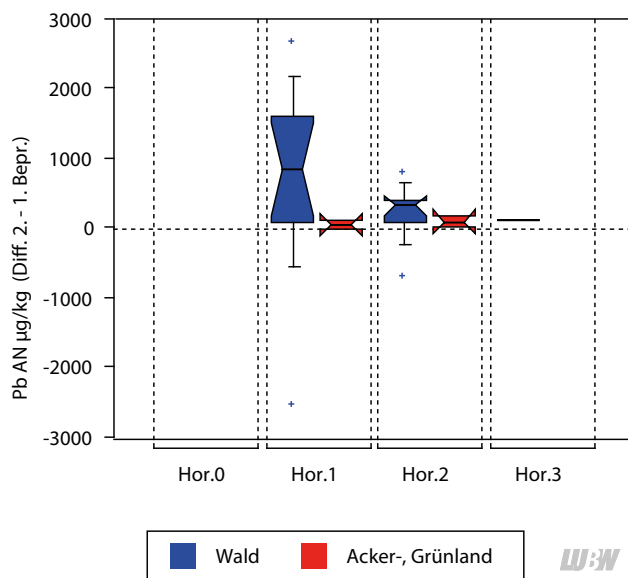


Abbildung 6.6: Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters Blei im Ammoniumnitrat-Extrakt getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

dort aber nicht mehr so deutlich und aufgrund weniger Analysenwerte über der Bestimmungsgrenze nicht plausibilisierbar. Darüber hinaus zeigen sich im Mineralboden geringe, tendenzielle Zunahmen, die aber unplausibel mit der Tiefe zunehmen.

Bei den weiteren organischen Spurenstoffen mit ausreichender Anzahl an Werten größer der Bestimmungsgrenze zeigen sich unplausible Verläufe, da die hier beschriebenen methodischen Schwierigkeiten dominieren (nicht dargestellt).

6.6 Fazit Veränderungen zwischen 1. und 2. Inventur

Vor allem wegen fehlender Offset-„Korrektur“ durch Referenzierung (Kapitel 2.7) bei der Anorganik und Labor- sowie Methodenwechsel bei der Organik, sind die systematischen Unsicherheiten in diesem Vergleich so groß, dass

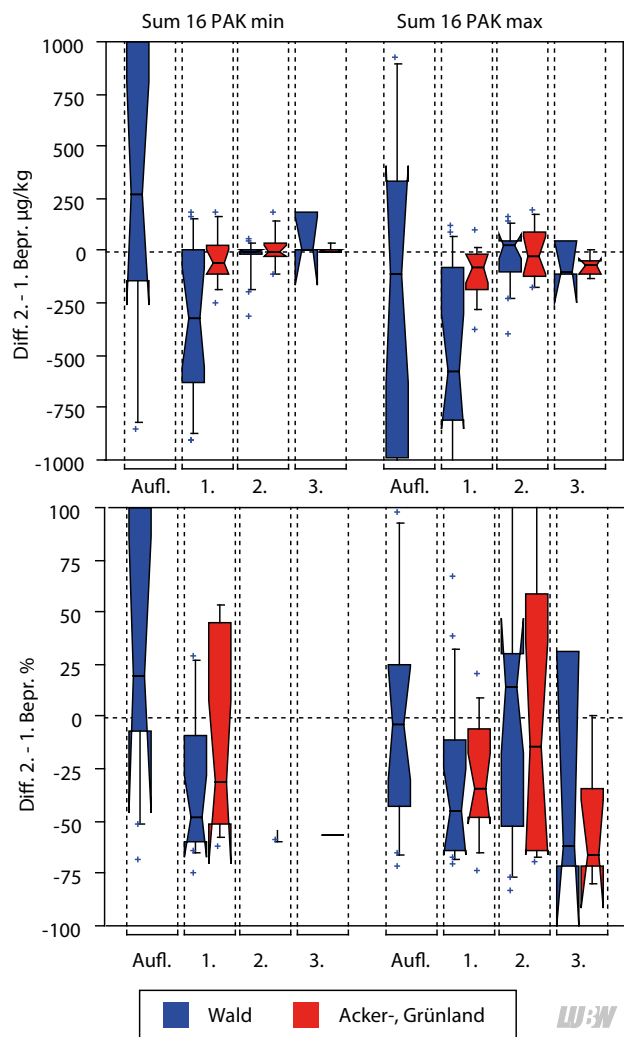


Abbildung 6.7: Absolute und relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

keine Trends belastbar dargestellt werden können. Die in Kapitel 5 gefundenen Trends finden dadurch gleichwohl eine gewisse Bestätigung, da keine widersprüchlichen Entwicklungen zu erkennen sind. Bei Blei und Zink zeigen sich signifikante Gehaltsabnahmen der Auflagehorizonte,

die aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 4 und Bilanzüberlegungen plausibel sind, aus den in diesem Kapitel vorgestellten Daten allein aber auch durch analytische Offsets erklärbar wären.

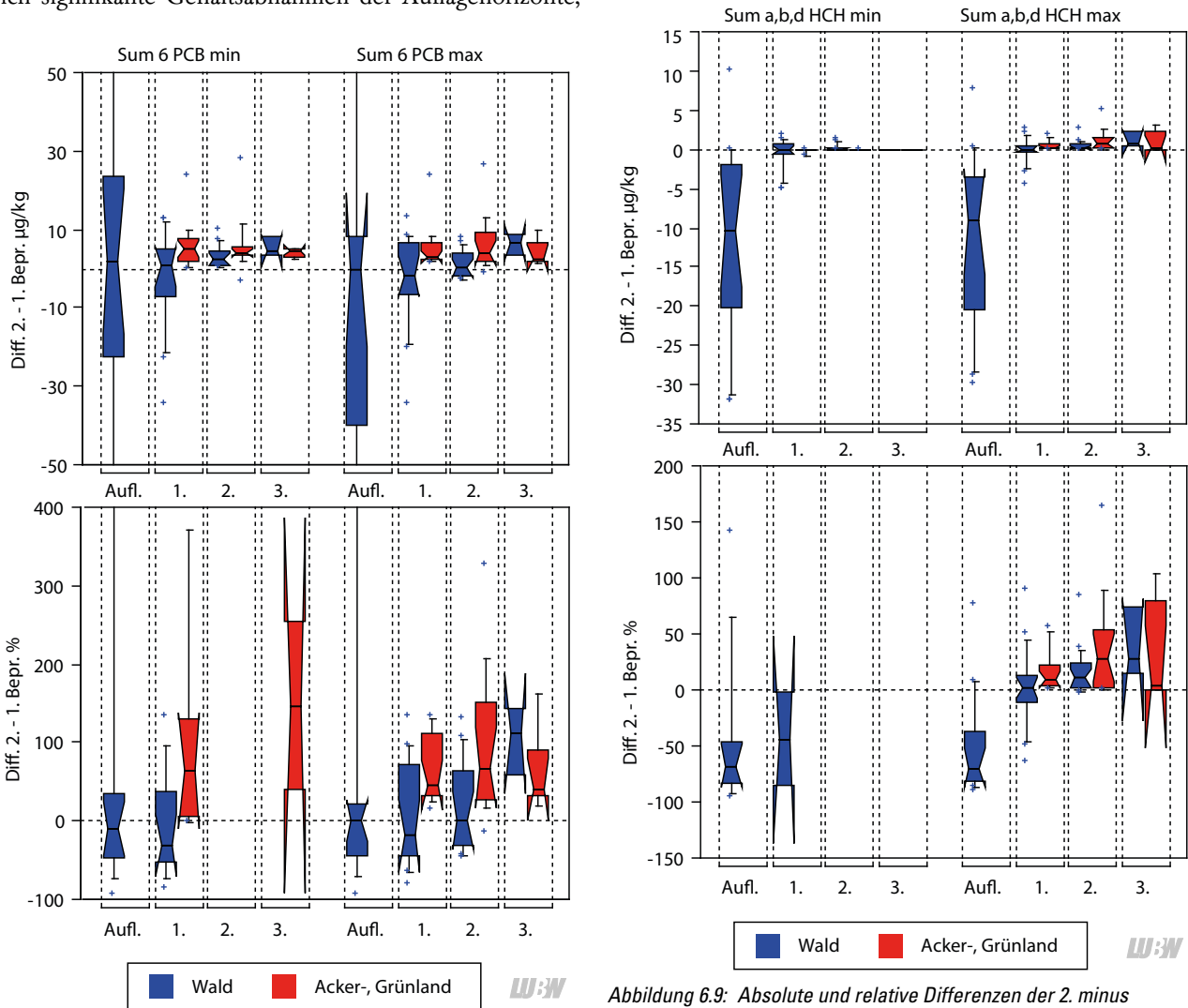


Abbildung 6.8: Absolute und relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (6 PCB min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Abbildung 6.9: Absolute und relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters Summe alpha, beta und gamma HCH, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (Sum abd HCH min) und Sum abd max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

7 Ergebnisse Sonderinventuren versus 1. Inventur im Grund-Messnetz

7.1 Beschreibung des Datensatzes

Der vorliegende Datensatz vergleicht die 1. Inventur (Anorganik 1985 – 1988, Organik 1991 – 1992) im Grund-Messnetz (GMN) mit vier Sonderinventuren (2009 – 2016) im Grund-Messnetz an insgesamt 96 Standorten. Die vier Sonderinventuren waren als zeitlich diskrete Zustandserhebungen angelegt und werden hiermit einer primär nicht beabsichtigten Veränderungsbetrachtung unterzogen. Aufgrund verschiedener methodischer Abweichungen zwischen den Inventuren ist auch dieser Datensatz nicht optimal für den Nachweis von Bodenveränderungen geeignet. Da er aber mit $n = 96$ über einen großen Stichprobenumfang verfügt und zudem ein großes Zeitfenster von 15 bis 31 Jahren abdeckt, besteht ein gewisses Potenzial, Veränderungen detektieren zu können.

Die vier Sonderinventuren sind im Methodenteil in Tabelle 2.3 näher beschrieben. In der Regel wurden in diesen Projekten vorrangig organische Zielsubstanzen untersucht und die Analytik von externen Laboren durchgeführt. Anorganische Spurenstoffe und weitere Parameter, auch ergänzende organische, wurden später vom LUBW-Labor an allen Rückstellproben gemessen, die bei den Sonderinventuren gebildet wurden. Eine Referenzierung nach Kapitel 2.7 wurde nicht durchgeführt. Die Probenahmen

wurden durch jeweils verschiedene externe Büros durchgeführt. Es wurden jeweils keine Parallelproben genommen, sondern alle 30 bis 36 Einstiche in einer einzigen Probe zusammengeführt ($n = 1$). Somit enthalten die jeweiligen Summanden, aus denen Differenzen gebildet werden, die volle Wiederholpräzision als Messunsicherheit. Sie kann nicht durch Mittelung an 5 bzw. 6 Parallelproben verbessert werden, wie es in der 2. bzw. 3. Inventur möglich war.

Den Untersuchungszielen der vier Projekte entsprechend wurde vorrangig die Nutzung Landwirtschaft beprobt und meist nur der 1. Mineralbodenhorizont. Nur untergeordnet liegen auch Messwerte für Forstböden und tiefer liegende 2. Mineralbodenhorizonte vor.

Bezüglich der 1. Inventur um 1986 (Anorganik, Parallelen $n = 1$ bis 6) bzw. 1992 (Organik, $n = 1$) gelten die in Kapitel 6 dargestellten Einschränkungen bezüglich der Flächen- und Horizonttreue. Dort wurde auch nur das „klassische“ Stoffspektrum untersucht. Eine Referenzierung konnte für dieses Kollektiv mangels Vergleichsmessungen nicht durchgeführt werden.

Die Zeitintervalle zwischen Erst- und jeweiliger Wiederholinventur sind unterschiedlich und liegen zwischen

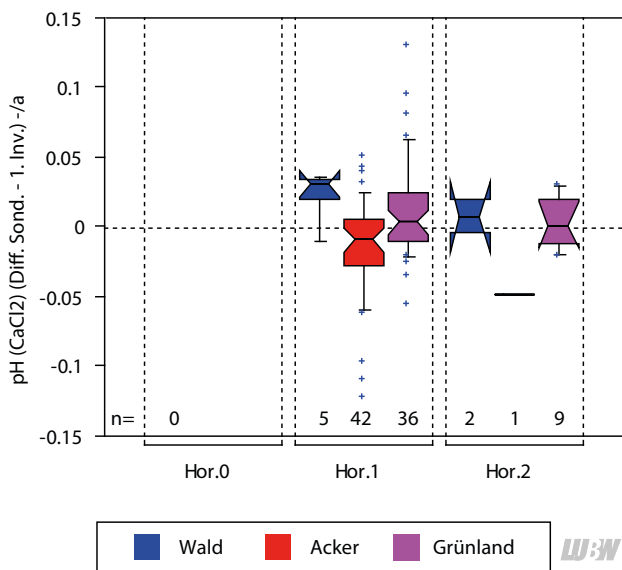


Abbildung 7.1: Differenzen pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur des Parameters pH-Wert getrennt nach Horizonten für die Kollektive Forst- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

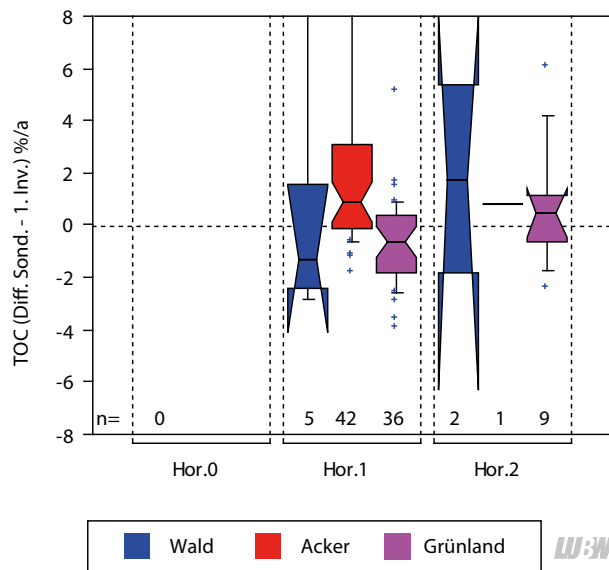


Abbildung 7.2: Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur des Parameters C_{org} getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

21 und 31 Jahren bei der Anorganik sowie zwischen 15 und 25 Jahren bei der Organik. Um Verzerrungen bei den Differenzen zu vermeiden, wurde eine Normierung auf Änderungsraten pro Jahr durchgeführt.

Ebenso ist zu berücksichtigen, dass bislang keine Bewirtschaftungsdokumentationen für GMN-Standorte vorliegen, so dass die Befunde nur eingeschränkt auf Standortebene nachvollzogen und plausibilisiert werden können.

7.2 Hauptparameter

Beim *pH-Wert* in Abbildung 7.1 zeigen sich bei den fünf Waldstandorten Erhöhungen, die plausibel mit Kalkungen erklärt werden können. Eine Nachprüfung ist nicht möglich, da im GMN keine Bewirtschaftungsdokus vorliegen. Auffällig große pH-Änderungen mit teilweise über 1 pH-Einheit innerhalb von 20 Jahren (0,05 pH-Einheiten pro Jahr), nach oben wie nach unten, sind im 1. Horizont unter

Acker und Grünland zu erkennen. Sie stammen von Böden aus kalkhaltigem Ausgangsgestein, so dass den Erfahrungen der vorigen Kapitel nach ein Probennahme- oder Aufbereitungsartefakt möglich ist. Bezogen auf den Median zeigen sich im Kollektiv Landwirtschaft keine signifikanten Trends.

C_{org} in Abbildung 7.2 zeigt im Mittel keinen belastbaren Trend, an einzelnen Standorthorizonten aber teils gravierende prozentuale Änderungen. Bei Betrachtung der Einzelstandorte (nicht dargestellt) sind bei C_{org} vorrangig abweichende Probennametiefen zwischen den Inventuren für die großen Änderungen verantwortlich.

Bei *Stickstoff* zeigt sich ein C_{org} -analoges Bild (nicht dargestellt).

7.3 Anorganische Spurenstoffe im Königswasserextrakt

Bei *Arsen* (KW-Extrakt), das geogen dominiert ist, zeigt Abbildung 7.3 in den Mineralböden plausiblerweise keinen Trend. Bei den Forstböden ist ein positiver analytischer Offset am konstanten Tiefenverlauf der Differenzen erkennbar. Die vier Werte der Auflagen sind wegen extrem hoher Zunahmen unplausibel und in Abbildung 7.3 wegen der Achsenskalierung nicht sichtbar.

Cadmium zeigt im Auflagehorizont eine Tendenz zur Abnahme, die aufgrund geringer Stichprobenzahl ($n = 5$) für sich allein genommen wenig belastbar ist. In Verbindung mit den in den vorangegangenen Kapiteln ermittelten Trends zur Cd-Abnahme in der Auflage kann der Befund hier aber als Bestätigung gelten. In den Mineralbodenhorizonten sind Zunahmen zu erkennen, die aber aufgrund gleichbleibenden Tiefenverlaufs unplausibel sind und deshalb sehr wahrscheinlich auf positive analytische Offsets zurückgehen.

Chrom zeigt in Abbildung 7.4 eine Entwicklung analog zu Arsen, mit erwartungsgemäßer Konstanz im Kollektiv Landwirtschaft und positivem analytischem Offset bei den Forstböden.

Kupfer (Abbildung 7.4) zeigt unter Forst in der Auflage deutliche Abnahmen, bei den Mineralböden aber negative Offsets. Da nicht auszuschliessen ist, dass die Auflage-

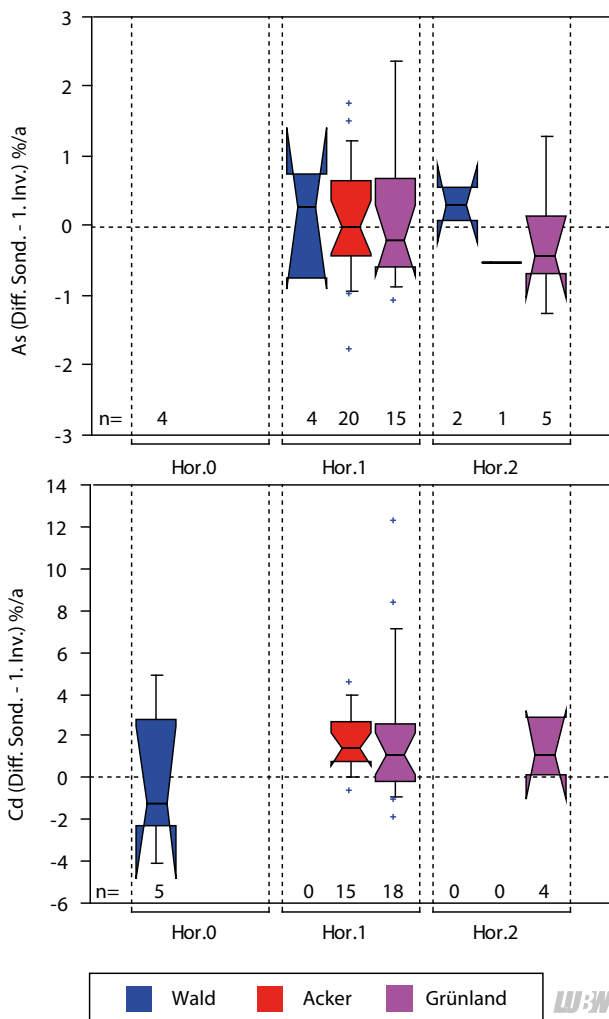


Abbildung 7.3: Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur der Parameter Arsen, Cadmium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Analytik ebenso durch negative Offsets beeinflusst ist, wie beim Mineralboden, kann ein Abnahmetrend bei Kupfer in der Auflage mit den vorliegenden Daten nicht abgesichert werden, so sehr dieser auch quantitativ mit 20 – 30 % in 20 Jahren plausibel wäre.

Bei *Quecksilber* in Abbildung 7.5 sind aufgrund häufiger Analysenwerte unter der Bestimmungsgrenze, vor allem in der 1. Inventur, kaum belastbare Aussagen abzuleiten. Nach dem Gesamtbild zu urteilen, deutet sich unter Forst eine Abnahme der Quecksilbergehalte in der Auflage an, in den Mineralböden eher Konstanz, wobei analytische Offsets sicher eine Rolle spielen.

Nickel wiederum geht parallel mit Arsen und Chrom, d. h. ohne feststellbare echte Trends bei analytischem Offset bei den Mineralböden unter Forst.

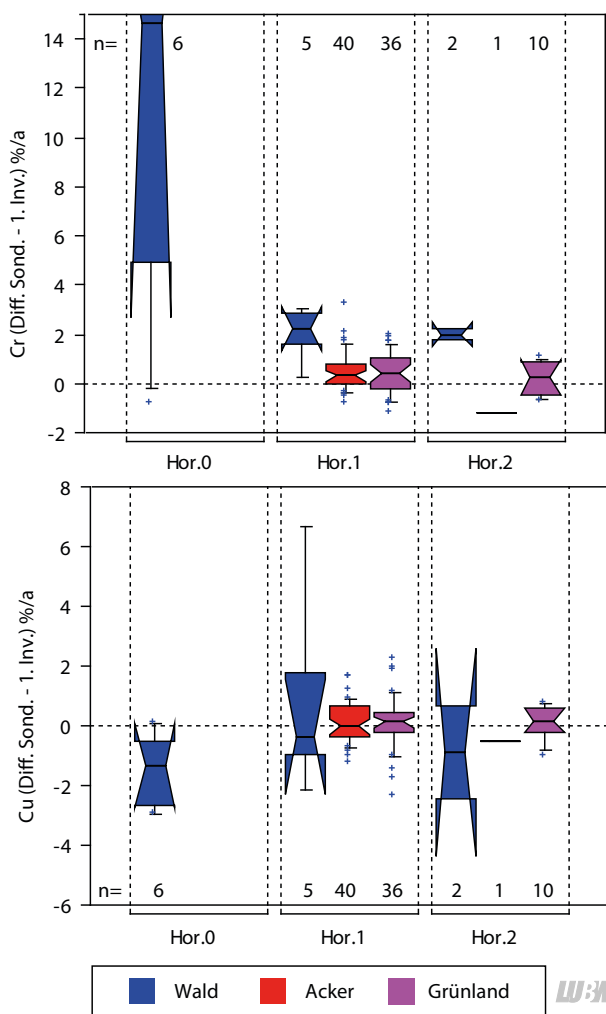


Abbildung 7.4: Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur der Parameter Chrom und Kupfer (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Bei *Blei* zeigt sich in Abbildung 7.6 ein klarer Trend zur Abnahme in den Auflagen, der sehr wahrscheinlich auf einen echten Effekt zurückgeht. Denn es liegen keine Hinweise auf Offsets vor, da die Mediane der Mineralboden-Änderungen im Bereich von Null liegen. Auch sind die Änderungsraten quantitativ plausibel mit einem Median um -2,5 % pro Jahr bzw. -50 % in 20 Jahren (-75 % in 30 Jahren). Im Kollektiv Acker ist bei Blei eher Konstanz sichtbar, im Kollektiv Grünland eine mittlere Abnahme, die aber wegen gleichem Tiefenverlauf wahrscheinlich durch Offsets bedingt ist.

Bei *Thallium* (Abbildung 7.6) sind keine Trends feststellbar. Aufgrund vieler Messwerte unter den verschiedenen Bestimmungsgrenzen liegen die Stichprobennzahlen niedrig und die Streuungen sind hoch.

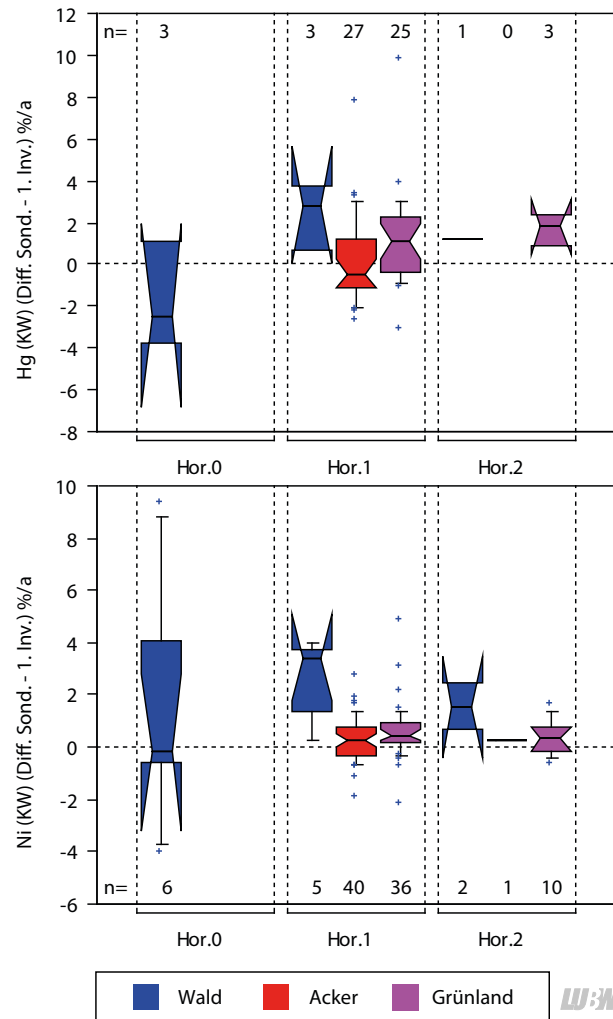


Abbildung 7.5: Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur der Parameter Quecksilber und Nickel (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Zink lässt sich der Gruppe Arsen, Chrom, Nickel zuordnen, die keinen echten Trend, unter Forst aber einen positiven analytischen Offset aufweisen.

Bei den AN-Extrakten zeigen sich signifikante Medianverschiebungen lediglich bei Kupfer (Abnahme, nicht dargestellt). Auf die Interpretationsschwierigkeiten bei

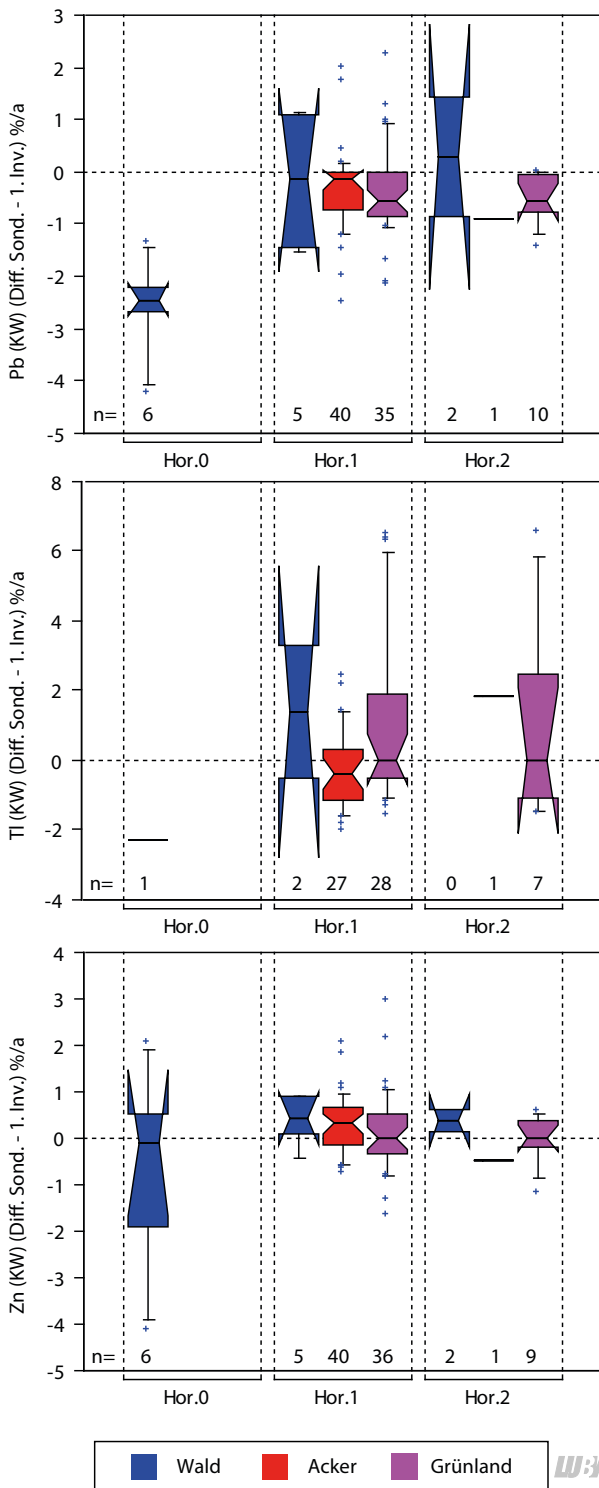


Abbildung 7.6: Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur der Parameter Blei, Thallium und Zink (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

Änderungen von AN-Gehalten wurde schon in den vorangegangenen Kapiteln hingewiesen, diese bestätigen sich hier erneut.

7.4 Organische Spurenstoffe

Auch in diesem Datensatz sind große Unsicherheiten aufgrund teilweise abweichender Probennahmetiefen zwischen den jeweiligen Wiederholungen zu berücksichtigen, eine Referenzierung wurde nicht durchgeführt.

In den beiden dl-PCB-Projekten wurden keine PAK analysiert, so dass bei PAK nur ein Vergleich im landwirtschaftlichen Kollektiv möglich ist (Abbildung 7.7). Es zeigt sich ein Bestimmungsgrenzeffekt, unter dem sich bei Grünland die Tendenz zur Abnahme aber behauptet. Diese liegt mit Median um 2 % pro Jahr und damit ca. 40 % in 20 Jahren in einer plausiblen Größenordnung. Unter Acker führt der Bestimmungsgrenzeffekt zu einem Wechsel von mittlerer Zunahme zu mittlerer Abnahme, so dass kein Trend ersichtlich ist. Mangels Daten tieferer Horizonte kann über das Vorliegen stark anzunehmender analytischer Offsets nichts ausgesagt werden.

Bei 6 PCB in Abbildung 7.8 ist eine generelle Abnahmetendenz erkennbar, die in Auflage wie 1. Mineralbodenhorizont gleichermaßen bei einem Median von ca. -3 % pro Jahr bzw. -60 % in 20 Jahren liegt. Für die Auflage wäre dies plausibel, für die Mineralbodenhorizonte speziell unter Acker, wären aber geringere Änderungsraten zu erwarten. Das Gesamtbild deutet deshalb eher auf einen negativen analytischen Offset als Ursache hin.

Bestimmungsgrenzenbedingt auswertbar ist weiterhin nur noch Summe DDT im Kollektiv Landwirtschaft (nicht dargestellt). Hier zeigen sich plausible, unter Acker mit 1,5 % pro Jahr geringere Abnahmen als unter Grünland mit 3 % pro Jahr. Ob hier Offsets mit eine Rolle spielen, kann aber mangels Daten nicht entschieden werden.

7.5 Fazit Sonderinventuren versus 1. Inventur im Grund-Messnetz

Mit dem vorliegenden Datensatz lassen sich innerhalb der vergangenen 20 - 30 Jahre Gehaltsabnahmen in der Auflage bei Blei absichern, bei Cadmium und Quecksilber finden sich Hinweise auf entsprechend abnehmende Trends.

Darüber hinaus sind keine Trends feststellbar, was vorrangig an analytischen Offsets liegt, die aufgrund fehlender Referenzierung nicht kompensiert werden konnten. Zudem enthält der Datensatz ganz überwiegend Acker- und

Grünlandböden mit typischerweise geringen Veränderungsrate, die durch Wiederholinventuren ohnehin nur schwer detektierbar sind.

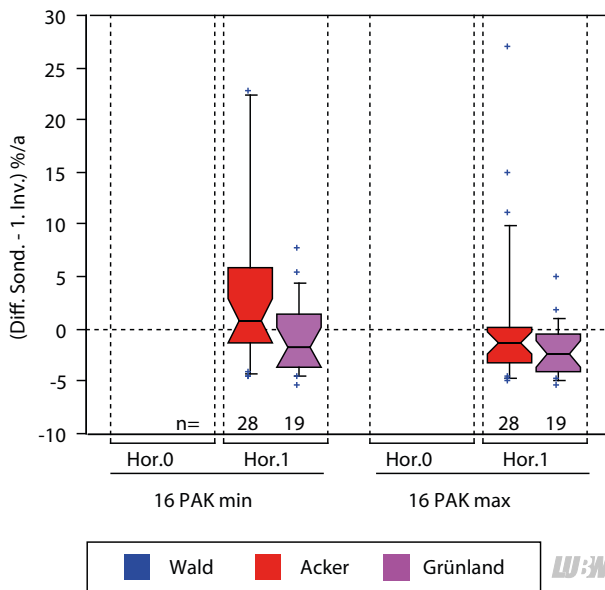


Abbildung 7.7: Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur des Parameters 16 EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für das Kollektiv Acker- und Grünlandstandorte.

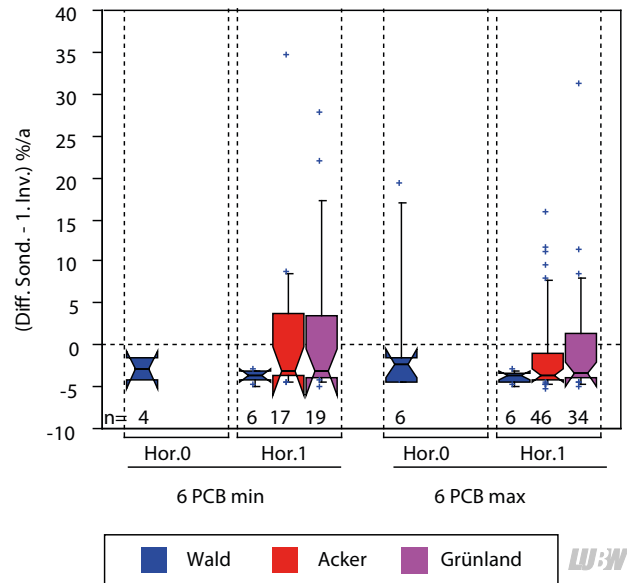


Abbildung 7.8: Differenzen der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur des Parameters 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (6 PCB min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektiv Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte.

8 Ergebnisse von Inventur-Zeitreihen an Intensiv-Messstellen

8.1 Beschreibung des Datensatzes

Im Vergleich zu den Messstellen des Basis- und Grund-Messnetzes verfügen die Intensiv-Messstellen über methodisch weitaus einheitlichere Inventur-Zeitreihen und meist häufigere Wiederholinventuren. Hier ist in allen zeitlichen Wiederholungen die Flächenidentität gesichert und die Analytik stammt weitgehend aus dem selben Labor. Zudem liegen Vergleichsmessungen an Rückstellproben der jeweils vorletzten Beprobung vor, die im Zuge der jüngsten Beprobung in der Analytik mitgemessen wurden (in den Abbildungen z. B. durch N.2002 gekennzeichnet). Es bestehen deshalb gute Voraussetzungen für die Detektion von Stoffgehaltsänderungen in den Böden.

Intensiv-Messstellen sind zwar nicht mehr dem Hintergrundbereich zuzuordnen, da sie an Schwerpunkten

Tabelle 8.1: Probennahmeterminale der Wiederholinventuren an Intensiv-Messstellen.

| Intensiv-Messstelle | 1. Bepr. | 2. Bepr. | 3. Bepr. | 4. Bepr. | 5. Bepr. | 6. Bepr. |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Bruchsal/Forst | 1992 | 1995 | 1998 | 2001 | 2006 | 2013 |
| Baltmannsweiler | 1995 | 1999 | 2002 | 2012 | | |
| Wilhelmsfeld | 1995 | 1999 | 2002 | 2012 | | |
| Kehl | 1997 | 2001 | 2006 | 2016 | | |
| Trochtelfingen | 2002 | 2007 | | | | |



Tabelle 8.2: Probennahmetiefen von Auflage (Hor.0) sowie der 2 obersten Mineralbodenhorizonte (Hor.1, Hor.2) an Intensiv-Messstellen.

| Intensiv-Messstelle | Nutzung | Horizont | Tiefe von (cm) | Tiefe bis (cm) |
|---------------------|-----------|----------|----------------|----------------|
| Bruchsal/Forst | Mischwald | Hor.0 | -10 | 0 |
| | | Hor.1 | 0 | 10 |
| | | Hor.2 | 10 | 30 |
| Baltmannsweiler | Nadelwald | Hor.0 | -7 | 0 |
| | | Hor.1 | 0 | 8 |
| | | Hor.2 | 8 | 30 |
| Wilhelmsfeld | Nadelwald | Hor.0 | -7 | 0 |
| | | Hor.1 | 0 | 12 |
| | | Hor.2 | 12 | 30 |
| Kehl | Grünland | Hor.1 | 0 | 10 |
| | | Hor.2 | 10 | 30 |
| Trochtelfingen | Acker | Hor.1 | 0 | 24 |
| | | Hor.2 | 24 | 45 |



unterschiedlicher Umwelteinflüsse eingerichtet wurden. Ubiquitäre Trends sollten sich an Ihnen jedoch zumindest qualitativ ebenfalls nachweisen lassen, sofern diese nicht durch eine konkrete Einwirkung überlagert sind. Insofern spielt die Intensiv-Messstelle Forst/Bruchsal eine Sonderrolle, die aufgrund ihrer unmittelbaren Nähe zur Autobahn A5 eine sehr verkehrsspezifische Stoffdynamik zeigt. Da der Verkehr aber auch einen bedeutenden Einfluss auf ubiquitäre Einträge in Böden hat (Beispiel Blei), kann dieser Standort dennoch wichtige Hinweise zu ubiquitären Fragestellungen liefern. Ob ein Standort als „belastet“ oder „unbelastet“ einzustufen ist, kann zudem nicht pauschal beurteilt werden, sondern hängt vom jeweils betrachteten Schadstoff ab.

Wegen der Masse der vorliegenden Daten werden im Folgenden die Befunde nur auszugsweise und beschränkt auf die Parameter mit klar erkennbaren Trends durch Grafiken belegt. Der Datensatz wird aufgrund der geringen Standortzahl im Intensiv-Messnetz nicht gruppenweise, sondern standortbezogen ausgewertet. Zur besseren Übersicht werden dazu nicht die Differenzen von Mittelwerten zur Beurteilung herangezogen, sondern die Zeitreihen der Einzelparallelen pro Standorthorizont.

Zu beachten ist auch, dass die jeweils jüngsten Wiederholbeprobungen im Abstand größerer Zeitintervalle erfolgten, als die jeweiligen Vorgänger-Wiederholungen (vergl. Tabelle 8.1). In diese Zeit fällt auch ein Wechsel in der Mischprobenbildung von zuvor 18 Teilflächen-Mischproben aus je 6 Einstichen auf 6 Gesamtflächen-Mischproben aus je 6 Einstichen. Diese Änderung im Probennahmedesign war zur Flächenschonung erforderlich. Die beprobten, je nach Standort unterschiedlichen Horizontmächtigkeiten bzw. Probennahmetiefen sind in Tabelle 8.2 zusammen mit der Hauptnutzungsart dokumentiert.

8.2 Hauptparameter

Beim *pH-Wert* (nicht dargestellt) zeigen sich bei den Waldstandorten Baltmannsweiler (Baltm.) Bruchsal/Forst (Bru./F.) und Wilhelmsfeld (Wilh.) kleinere sprunghafte Veränderungen, die an allen drei Messstellen den gleichen Verlauf zeigen und deshalb sehr wahrscheinlich analytische Offsets sind. Am Ackerstandort Trochtelfingen

(Trocht.) und unter Grünland (Kehl) sind beim pH-Wert keine Trends zu erkennen.

Bei C_{org} in Abbildung 8.1 zeigen sich unter forstlicher Nutzung unterschiedliche Entwicklungen. In der Auflage ist in Baltmannsweiler eine geringe Zunahme zu beobachten, in Bruchsal/Forst eine deutliche Abnahme und in Wilhelmsfeld keine Änderung. Die sprunghafte Zunahme im 1. Mineralbodenhorizont der Fläche Baltmannsweiler in 2012 zeigt vermutlich einen Probennahmeartefakt an (Verschiebung der Grenzziehung Auflage/Ah nach oben). Ein solcher Artefakt muss nicht zwingend

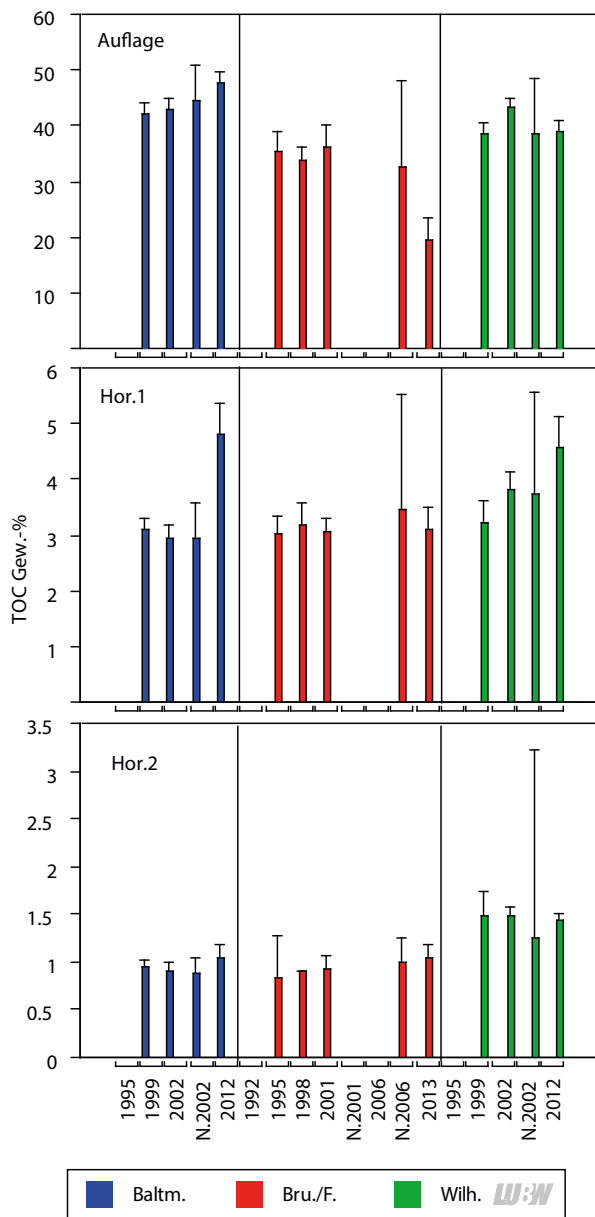


Abbildung 8.1: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung für den Parameter C_{org} (TOC).

zu Gehaltsabnahmen bei C_{org} in der Auflage führen. In Bruchsal/Forst ändern sich die C_{org} -Gehalte im 1. Mineralbodenhorizont nicht, so dass hier ein Grenzziehungsartefakt ausgeschlossen werden kann. Die Abnahme in der Auflage setzt auch erst nach 1998 ein, was plausibel mit erst später erfolgten Durchforstungen erklärt werden kann. Auch in Baltmannsweiler lässt sich die Entwicklung 2012 am wahrscheinlichsten auf den Grenzziehungsartefakt zurückführen. Lückenlose Zeitreihen der Bodendichten zur Abklärung liegen nicht vor.

Dadurch erhärtet sich, dass auch in der 3. Inventur im Basis-Messnetz eine Tendenz zu einem Grenzziehungsartefakt vorliegt, denn es erfolgte in allen Fällen ein Wechsel auf den gleichen Probennehmer. Gleichzeitig sprechen die Analysenwerte der Vergleichsmessungen in Abbildung 8.1 für eine recht stabile C_{org} -Analytik.

Die Ergebnisse für Eisen in Abbildung 8.2 bestätigen nochmals das Vorliegen eines Grenzziehungsartefakts für Baltmannsweiler und Wilhelmsfeld in den jeweils jüngsten Beprobungen. An den Intensiv-Messstellen Kehl und Trochtelfingen unter Landwirtschaft sind bei C_{org} keine Trends erkennbar (nicht dargestellt).

Bei Stickstoff zeigt sich erneut die Kopplung an C_{org} , erkennbar an den parallelen Verläufen (ebenfalls nicht dargestellt).

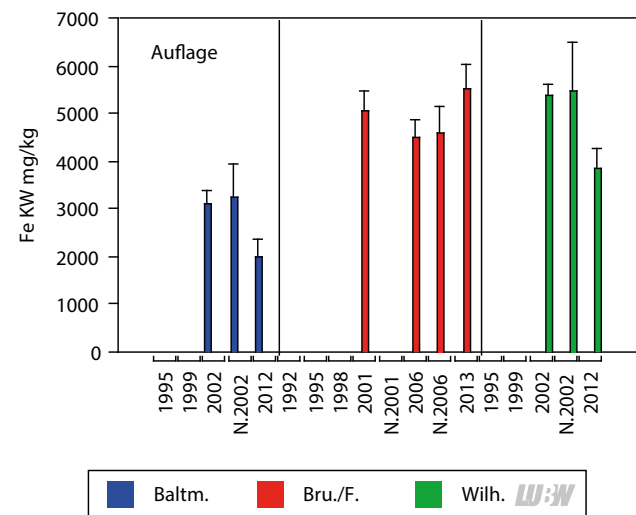


Abbildung 8.2: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, nur Auflage, für den Parameter Eisen (Königswasser).

8.3 Anorganische Spurenstoffe im Königswasserextrakt

Bei *Arsen* sind an keinem Standort Trends festzustellen. Zeitreihensprünge werden durch die Nachmessungen konsequent eingeebnet (nicht dargestellt).

Cadmium in Abbildung 8.3 ist nur für die Auflage auswertbar, da sich regelmäßig ändernde Bestimmungsgrenzen nur in diesem Kompartiment in ausreichender Zahl überschritten wurden. Werte kleiner der Bestimmungsgrenzen wurden für die Abbildungen gelöscht. Es zeigen sich in Baltmannsweiler keine Trends, in Bruchsal/Forst eine deutliche und in Wilhelmsfeld eine geringe Abnahme. Die Nachmessungen geben Hinweise auf deutliche analytische Offsets, die aber die Trends nicht in Frage stellen. In Wilhelmsfeld allerdings ist die Abnahme wohl durch den Grenzziehungsartefakt zu erklären, da sich vor 2012 ein Trend noch nicht einmal andeutet.

Bei *Kobalt* sind keine Trends feststellbar (nicht dargestellt).

Chrom in Abbildung 8.4 erweist sich als anfällig für analytische Offsets, ersichtlich an deutlichen Sprüngen in den Zeitreihen und dem unplausiblen, nahezu parallelen Zeitverlauf in beiden Mineralbodenhorizonten. Die Nachmessungen bestätigen dies. Trotz dieser Störungen bleibt ein Trend zur Abnahme in der Auflage in Wilhelmsfeld erkennbar, während in Baltmannsweiler die sich andeutende Abnahme aufgrund des Grenzziehungsartefakts nicht abzusichern ist. Bei der Auflage in Bruchsal/Forst weisen die

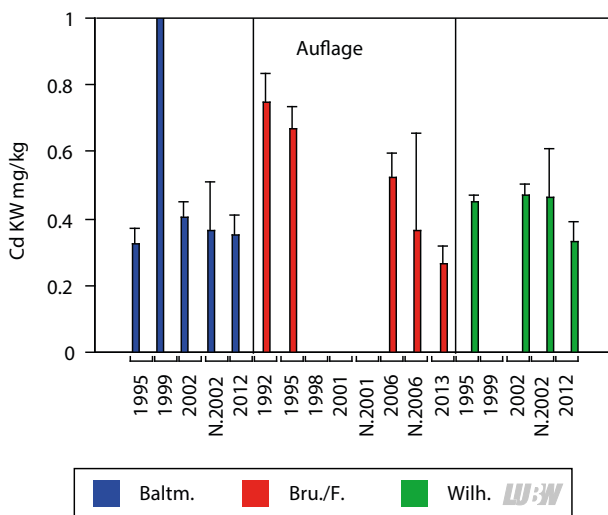


Abbildung 8.3: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, nur Auflage, für den Parameter Cd (Königswasser).

großen Sprünge auf weitere Störungen hin, weshalb hier keine Trendaussagen möglich sind. An den Intensiv-Messstellen unter Landwirtschaft zeigen sich bei Chrom keine Veränderungen, was bei Chrom als geogen dominiertem Element in Böden zu erwarten ist (nicht dargestellt).

Bei *Kupfer* in Abbildung 8.5 sind in Bruchsal/Forst abnehmende Trends in der Auflage erkennbar. Die Nachmessungen belegen rückblickend bis 2006 die Belastbarkeit der Analytik. In Baltmannsweiler und Wilhelmsfeld sind die Abnahmen in der Auflage scheinbare, da für 2012 ein Grenzziehungsartefakt anzunehmen ist (siehe C_{org} und Eisen) und zuvor kein Trend, sondern eher Offsetproble-

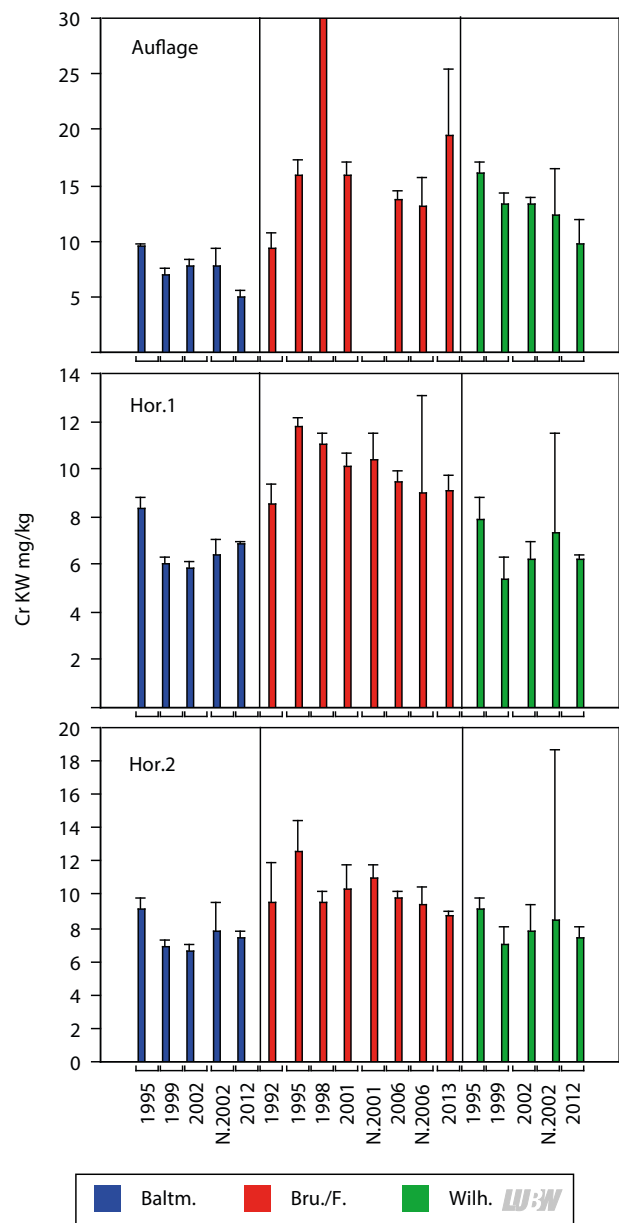


Abbildung 8.4: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Chrom (Königswasser).

me vorherrschen. Für die Mineralbodenhorizonte lässt sich störungsbedingt nichts ableiten.

Kupfer unter Landwirtschaft in Abbildung 8.6 zeigt nur an der als extensives Grünland genutzten Intensiv-Messstelle Kehl im 1. Mineralbodenhorizont eine monotone Zunahme innerhalb von 19 Jahren, die sich aber nach Abgleich mit den dort gemessenen Stoffeinträgen als viel zu hoch erweist. Bestätigt wird diese Einschätzung, da der analoge Trend im 2. Mineralbodenhorizont gemäß der Nachmessung durch Offset beeinflusst ist.

Am Beispiel des Kupfers lassen sich noch weitere Hinweise auf Einflussfaktoren gewinnen. So sind die Zeitreihen

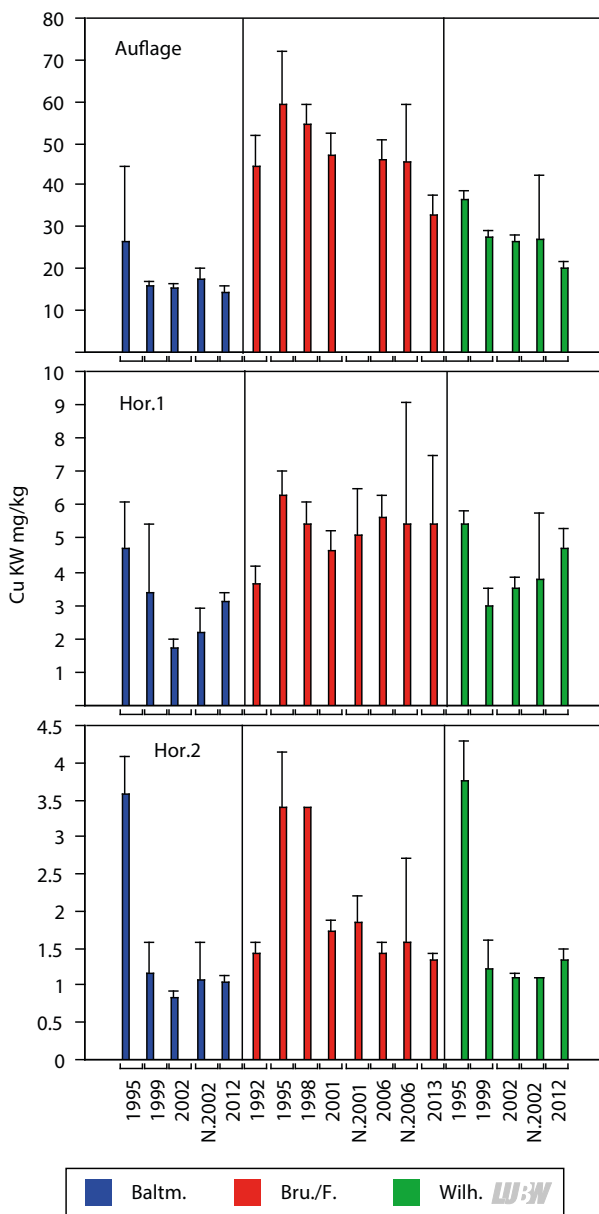


Abbildung 8.5: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Kupfer (Königswasser).

bei nahezu allen Elementen an der Grünlandmessstelle Kehl ausgesprochen ruhig, d. h. Sprünge sind seltener und die Vertrauensintervalle minimal. Dies deshalb, weil es sich hier um einen skelettfreien, schwach lehmigen Sandboden handelt, der leicht beprobt und aufbereitet werden kann, so dass die entsprechenden Störungen durch Probenahme und Aufbereitung minimal sind. Aus dem Vergleich mit den Streuungen in Kehl lässt sich somit der Probenahme- und Aufbereitungseinfluss in den Daten der anderen Messstellen abschätzen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass parallel auch ein Einfluss einer unterschiedlichen Probenmatrix auf die analytischen Unsicherheiten besteht.

Bei Quecksilber in Abbildung 8.7 sind die Schwierigkeiten ähnlich gelagert wie bei Kupfer. Vermeintliche Trends werden durch Nachmessung nivelliert und in den Auflagen Baltmannsweilers und Wilhelmsfelds sind die Abnahmen 2012 sehr wahrscheinlich auf den Grenzziehungsartefakt zurückzuführen. Dieser erklärt auch die Zunahmen 2012 im 1. Mineralbodenhorizont.

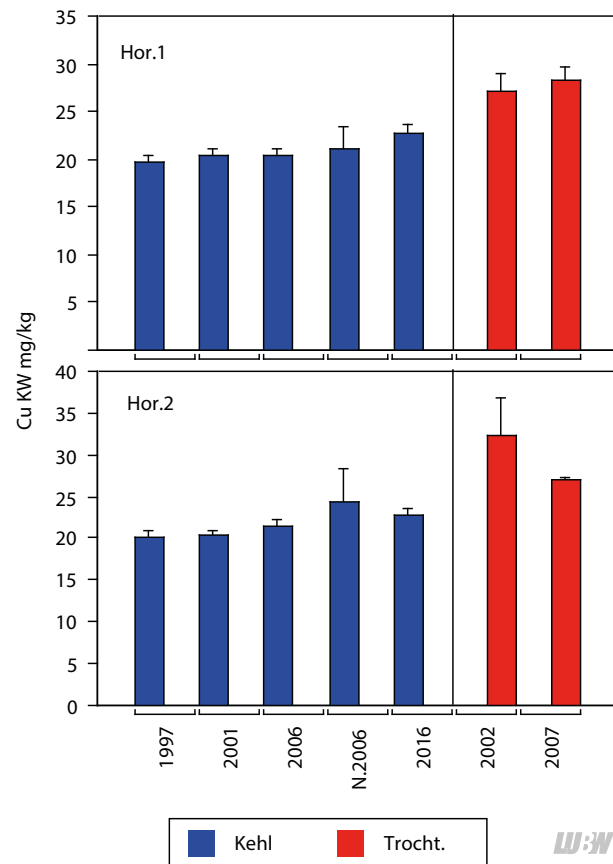


Abbildung 8.6: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter Grünland (Kehl) und Acker (Trocht.), für den Parameter Kupfer (Königswasser).

Auch bei *Nickel* prägen sich die genannten Störungen auf die Zeitreihen durch (nicht dargestellt). Belastbare Trends sind nicht feststellbar, was für ein geogen dominiertes Element wie Nickel allerdings plausibel ist.

Bei *Blei* zeigt Abbildung 8.8 in der Auflage eine Abnahme der Gehalte, die in Bruchsal/Forst am stärksten und durch ihre stetige Form plausibel ist. In Wilhelmsfeld ist die Abnahme geringer aber immer noch deutlich, während sie sich in Baltmannsweiler nur noch andeutet. Dies kann zum einen auf unterschiedliche Abnahmegradien der Bleideposition zurückgeführt werden, zum anderen auf unterschiedliche Halbwertszeiten beim biologischen Abbau der Auflagen. Die Nachmessungen belegen Offsets, die den Trends aber keinen Abbruch tun. In den Mineralbodenhorizonten sind keine Trends belastbar festzustellen, wobei sich 2012 wieder der Grenzziehungsartefakt in Baltmannsweiler und Wilhelmsfeld im 1. Horizont zeigt. Gleiches gilt für die beiden landwirtschaftlich genutzten Intensiv-Messstellen (nicht dargestellt).

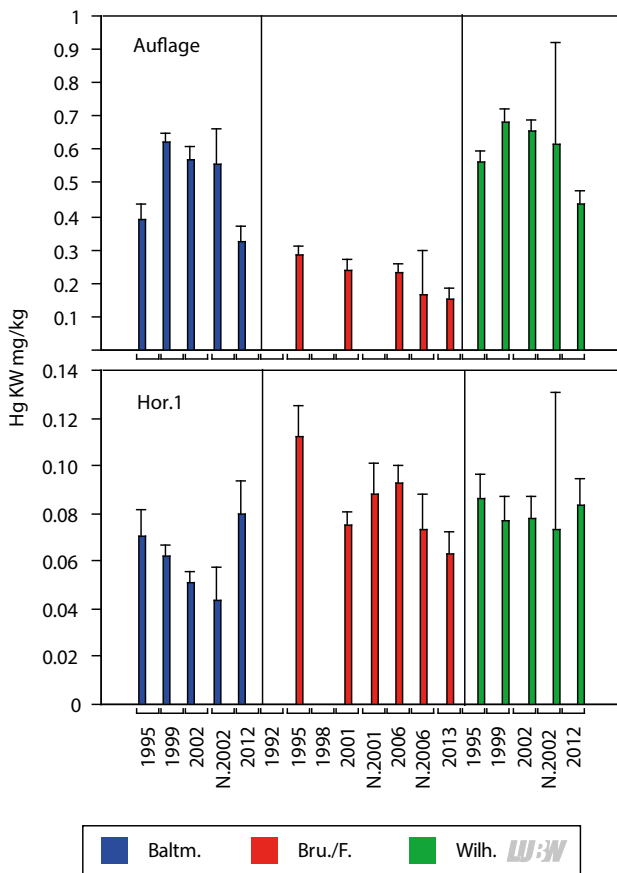


Abbildung 8.7: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Quecksilber (Königswasser).

Bei *Antimon* zeigt Abbildung 8.9 eine besondere Entwicklung an der stark verkehrsbeeinflussten Intensiv-Messstelle Bruchsal/Forst. Hier nehmen die Gehalte in der Auflage zunächst zu, um dann mit Wendepunkt um 2006 wieder zu fallen. Durch die Nachmessung der Proben aus 2006 wird der Peak 2006 allerdings nach unten etwa auf das Niveau von 2001 „korrigiert“. Parallel dazu ist eine leichte Zunahme im 1. Mineralbodenhorizont feststellbar. Dies stimmt gut überein mit der Depositionsentwicklung bei Antimon, dessen Emissionen aus Bremsbelägen (Ersatz für Asbest) seit etwa 1990 zunächst zunahm, inzwischen aber aufgrund von Minderungsstrategien der Bremsenhersteller wieder rückläufig sind. In Bruchsal/Forst stehen Freilanddepositionsstelle für Antimon in ca. 15 m Abstand

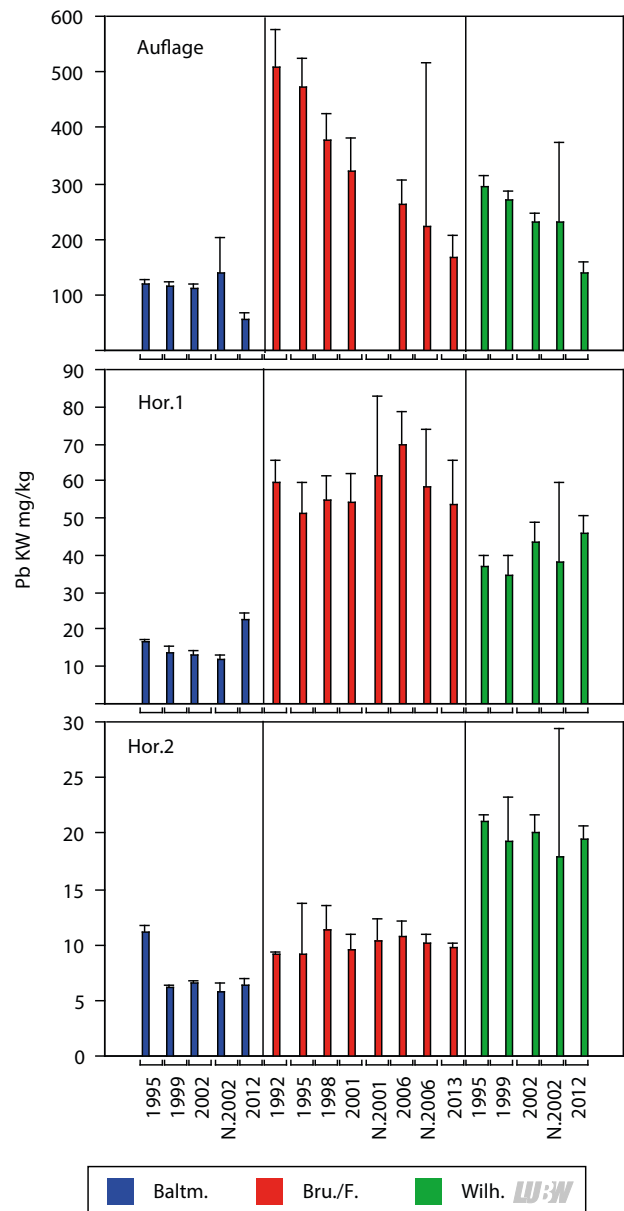


Abbildung 8.8: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Quecksilber (Königswasser).

zum Fahrbahnrand ab 2004 zur Verfügung. Die Antimon-Deposition stieg dort ab 2004 von 12 g/ha/a auf 16 g/ha/a bis 2006 und sank bis 2014 auf Werte zwischen 10 und 13 g/ha/a. In Baltmannsweiler und Wilhelmsfeld wird wiederum der Grenzziehungsartefakt deutlich.

Aufgrund zu kurzer Zeitreihen, sind bei Antimon unter Acker und Grünland in Trochtelfingen bzw. Kehl keine Trends feststellbar (nicht dargestellt).

Bei *Thallium* (nicht dargestellt) verhindern häufige Gehalte kleiner der Bestimmungsgrenze nähere Aussagen. In Wilhelmsfeld deutet sich in den Daten eine Zunahme der Auflagegehalte an, die aber unplausibel hoch erscheint. Die Thallium-Depositionen erreichen zwar in Wilhelmsfeld das Maximum unter den Intensiv-Messstellen Baden-Württembergs, für eine belastbare Einschätzung sind hier aber vorerst Bilanzierungen abzuwarten.

Uran wurde bisher nur in der jeweils jüngsten Beprobung sowie in den Nachmessungen ihrer vorausgegangenen In-

venturen analysiert. Aufgrund der kurzen Zeitreihen sind hier keine Trendaussagen möglich.

Bei *Zink* ist lediglich an der verkehrsbeeinflussten Intensiv-Messstelle Bruchsal/Forst ein Trend zur Abnahme feststellbar. Bei allen anderen untersuchten Kompartimenten, auch unter Landwirtschaft, sind keine Trends zu erkennen.

Bei den *Ammoniumnitrat-extrahierbaren Gehalten* zeigen sich die inzwischen bekannt großen Streuungen, die nur selten einen gerichteten Trend erkennen lassen. So, wie etwa bei Cadmium und Zink, die im 1. Mineralbodenhorizont unter Wald tendenziell zunehmen. Eine Verbindung zu fallenden pH-Werten oder anderen Einflussfaktoren kann jedoch nicht hergestellt werden, so dass diese Trends höchstwahrscheinlich nur Zufälle sind (nicht dargestellt).

8.4 Organische Spurenstoffe

Bei den meisten der untersuchten organischen Spurenstoffen liegen die Gehalte überwiegend unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze, so dass allein aus diesem Grund keine Trendaussagen möglich sind. Die wenigen organischen Spurenstoffe mit sichtbarem, d. h. vermeintlichem oder echtem Trend werden im Folgenden dargestellt.

Bei *HCB* zeigen sich in Abbildung 8.10 deutlich abnehmende Trends in den Auflagehorizonten, die allerdings nach kritischer Betrachtung als geringer eingeschätzt werden müssen: Nachmessungen in der Organik liegen nur für die Beprobung 2002 in Baltmannsweiler vor. Hier ergibt die Nachmessung (N) einen Mittelwert um 4 µg/kg gegenüber einem Erstwert um 6,5 µg/kg. Die Nachmessung N.2002 sowie die Messung 2012 erfolgten aus der luftgetrockneten, kleiner 2 mm gesiebten, bzw. gehäxelten Probe, zuvor wurden feldfrische unaufbereitete Proben analysiert. Referenziert ergibt sich somit zwischen 2002 und 2012 in Baltmannsweiler nur noch eine geringe, nicht signifikante Abnahme. Berücksichtigt man des weiteren noch den Grenzziehungsartefakt 2012, bleibt von dieser geringen Abnahme nur wenig übrig. Der hohe Analysenwert 1999 kann mangels Vergleichsmessung nicht plausibilisiert werden, erreicht aber gegenüber 2002 feldfrisch auch keine Signifikanz. In den Mineralbodenhorizonten wurde zu oft kleiner BG gemessen, deshalb ist diesbezüglich keine Auswertung möglich.

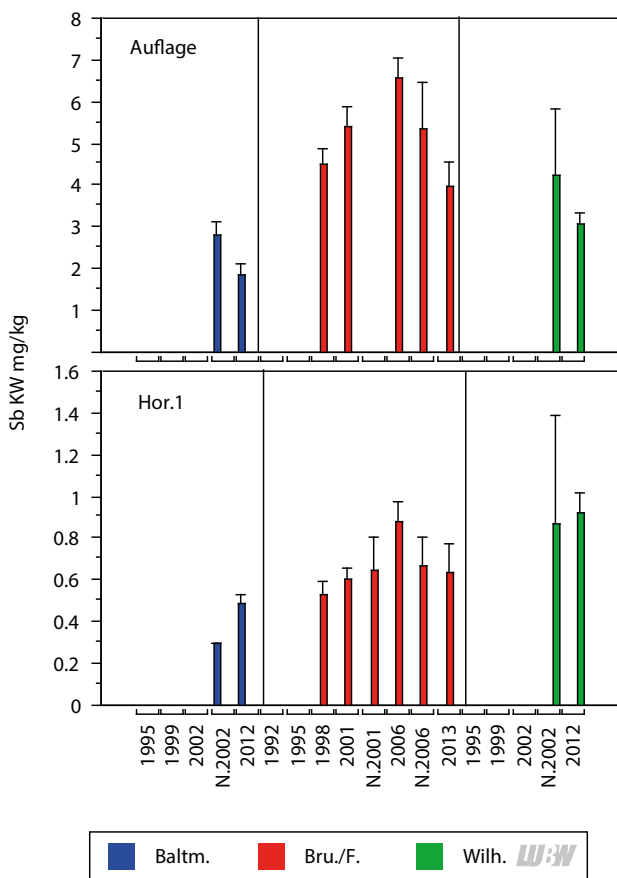


Abbildung 8.9: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Antimon (Königswasser).

In Tabelle 3.4 zu den Ergebnissen der Nachmessungen an 20 Proben des Basis-Messnetzes wurden bei HCB ebenso geringere Analysenwerte durch Lufttrocknung in den Auflagen festgestellt, allerdings sehr stark streuend, bei den Mineralböden führte Lufttrocknung zu sehr großen, allerdings noch stärker streuenden Zunahmen.

Diesem Effekt der Zunahme widerspricht die Entwicklung bei HCB an der Grünland Intensiv-Messstelle Kehl (Abbildung 8.11). Auch hier führt Lufttrocknung zu geringeren Analysenwerten, eine vermeintlich deutliche Abnahmetendenz wird durch die Nachmessungen nivelliert. Der Mittelwert 2001 geht in diesem Fall auf jeweils einen einzigen Messwert von 1,1 µg/kg zurück, was der Bestimmungsgrenze entspricht. Alle anderen Messwerte wurden < 1,1 µg/kg gemessen, so dass die 2001er Messpunkte nicht belastbar sind. Also sind auch hier, wenn überhaupt, nur geringe Abnahmen festzustellen.

Die Entwicklungen bei PAK sind in Abbildung 8.12 dargestellt, und da Bestimmungsgrenzeffekte kaum eine Rolle spielen, nur in Form der 16 PAK Min-Werte. In Baltmannsweiler lässt sich ein sichtbarer Abnahmetrend in der Auflage nicht erhärten, da 2012 der Grenzziehungsartefakt zusätzlich zu berücksichtigen ist. Dieser zeigt sich in der gleichzeitigen, unplausibel hohen Zunahme im 1. Mineralbodenhorizont. In Bruchsal/Forst zeigen sich bei starker Streuung im Grunde gleichbleibende Verhältnisse in beiden Kompartimenten. In Wilhelmsfeld dagegen nehmen die PAK-Gehalte in der Auflage konsistent und plausibel ab, bei gleichzeitiger Konstanz im 1. Mineralbodenhorizont. In Kehl und Trochtelfingen unter Landwirtschaft sind keine Trends plausibel darstellbar (nicht dargestellt).

Bei 6 PCB ist ein Bestimmungsgrenzeffekt ebenfalls ohne Bedeutung. Die Laborunsicherheit ist hier gegenüber PAK nochmals erhöht, was in Abbildung 8.13 durch größere Sprünge zum Ausdruck kommt. Auffallend ist, dass Lufttrocknung im Mineralboden bei den Messungen 2012 zu starken Mehrbefunden führt. Ob hier eine Kontamination über die Luft aufgrund von Besonderheiten 2012 vorliegt, lässt sich nicht abschließend klären, ist aber wenig wahrscheinlich, da die Rückstellproben 2002 ebenfalls 2012 gemessen wurden und diese gleichermaßen betroffen sind. Insgesamt könnten sich andeutungsweise abnehmende Trends in den Auflagezeitreihen abzeichnen, allerdings

sind diese durch die Daten allein nur schwach gestützt. In Kehl und Trochtelfingen sind die methodischen Unsicherheiten ebenfalls zu groß, um Aussagen zu treffen.

Bei der *Summe DDT und seiner Metaboliten* weisen die Daten auf abnehmende Gehalte in den Auflagen hin (nicht dar-

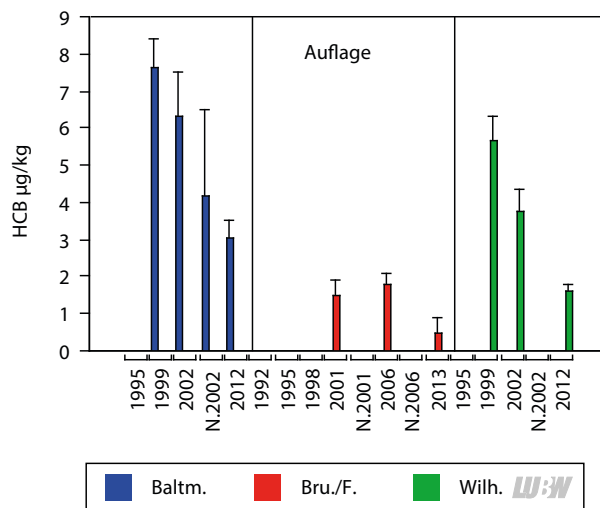


Abbildung 8.10: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, nur Auflage, für den Parameter HCB.

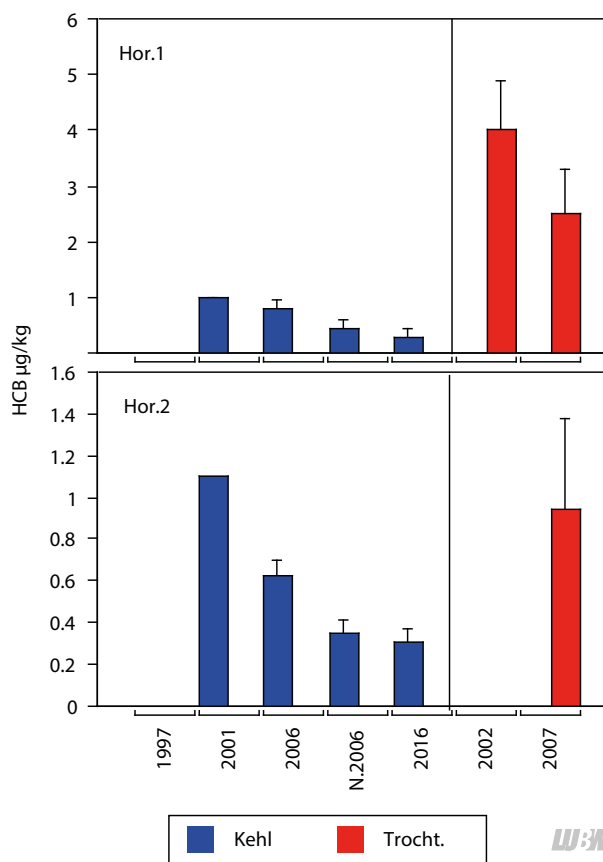


Abbildung 8.11: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter Grünland (Kehl) und Acker (Trocht.), für den Parameter HCB.

gestellt). Hier führt die Lufttrocknung in allen Horizonten zu extremen Minderbefunden, die bei den Vergleichsmessungen in Kapitel 3.3 nur bei den Auflagehorizonten zu beobachten waren.

Darüber hinaus und bei allen *weiteren untersuchten organischen Spurenstoffen* liegen die Gehalte überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze, so dass zu Trends kaum Aussagen möglich sind. Falls vereinzelt Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen wurden, dann ausnahmslos in den Auflagen, wobei die wenig belastbaren Trends immer solche zur Abnahme sind (z. B. Summe alpha, beta, gamma, delta HCH, cis-Heptachlorepoxid).

8.5 Fazit Inventur-Zeitreihen an Intensiv-Messstellen

Der Vorteil der hier untersuchten Zeitreihen besteht im Wesentlichen in den häufigeren zeitlichen Stützstellen.

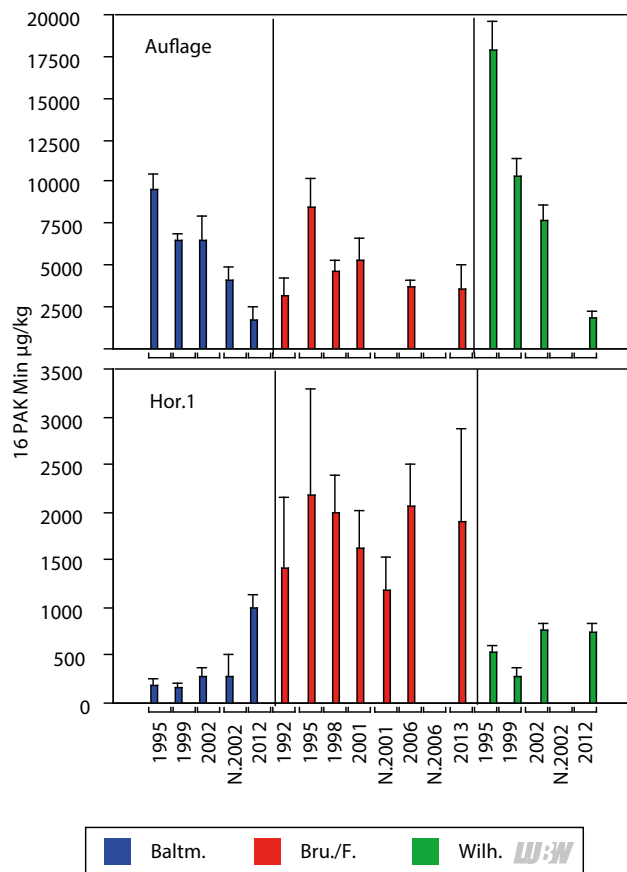


Abbildung 8.12: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter 16 EPA PAK.

Hierdurch sind auch Umkehrtrends prinzipiell detektierbar, wie hier gezeigt am Beispiel Antimon an der Intensiv-Messstelle Bruchsal/Forst. Auch die Plausibilisierung bzw. Erkennung von Störeinflüssen ist schon allein auf dieser Basis besser möglich. In diesem Sinne am wirksamsten, und daher unverzichtbar, bleiben aber die zumindest teilweise durchgeführten Nachmessungen.

Die ermittelten Störeinflüsse entsprechen den inzwischen aus den vorstehenden Kapiteln bekannten, ihr Einfluss ist auch hier groß.

Im Ergebnis zeigen sich bei vielen Parametern Trends zu abnehmenden Gehalten, vornehmlich im Kompartiment Auflage im Kollektiv Forst. Allein aus den vorliegenden Inventurdaten heraus zweifelsfrei abgesichert werden können die Trends nur in wenigen Fällen, und zwar in der Auflage bei Blei, HCB sowie 16 PAK in Wilhelmsfeld.

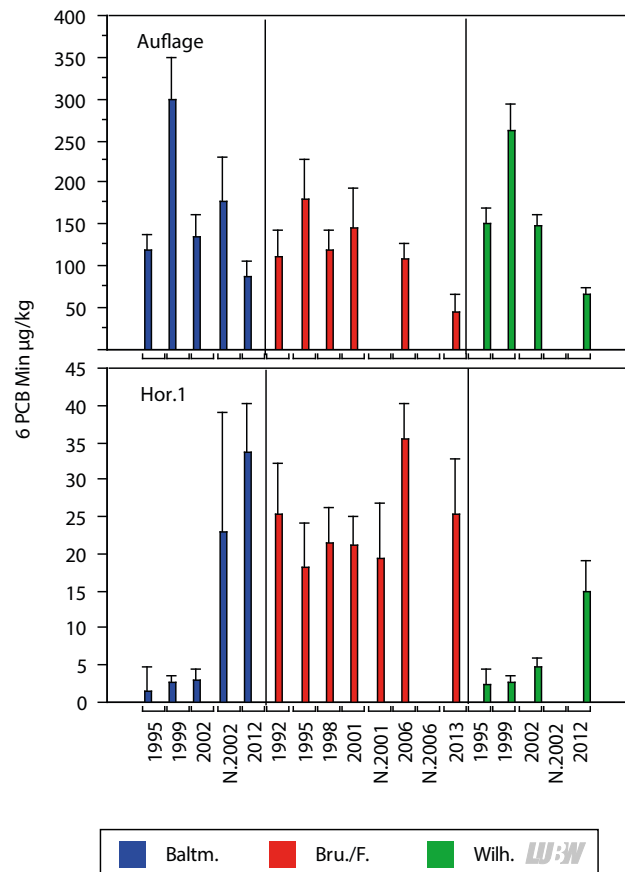


Abbildung 8.13: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter 6 PCB.

9 Vergleich mit Ergebnissen anderer Untersuchungen

9.1 Vergleich mit Ergebnissen aus Stoffflussbilanzen

Stoffflussbilanzen die auf Messungen aller Bilanzglieder an einem konkreten Standort basieren, sind in der Literatur selten. Als Beispiele wurden schon zur Abschätzung der erwartbaren Veränderungen in Kapitel 4 Bilanzierungen von *Waldstandorten* auf sauren Sandböden in LUBW [2008] sowie HLNUG [2016] genannt.

Dort wurden bei allen untersuchten anorganischen und organischen Spurenstoffe Abnahmen der Gehalte in den Auflagehorizonten unter Wald bilanziert. Nur bei Antimon wurden Zunahmen bilanziert, wobei ein Wendepunkt hin zur Abnahme aufgrund abnehmender Antimon-Deposition plausibel zu erwarten war. Dies deckt sich mit den Befunden dieser Untersuchung, denn sofern Veränderungen trotz großer methodischer Unsicherheiten über die Inventurvergleiche festgestellt werden konnten, waren dies immer Trends zur Abnahme der Gehalte in den organischen Auflagen, bzw. der Wendepunkt bei Antimon.

Für Mineralböden wurden je nach Löslichkeit und Persistenz des betreffenden Stoffs ebenfalls Abnahmen, Fließgleichgewicht oder Akkumulation in den oben genannten Berichten bilanziert, allerdings mit deutlich geringeren Änderungsraten im Vergleich zu den Auflagen. In diesem Bericht konnte nur für Quecksilber und Blei eine Tendenz zur Zunahme im 1. Mineralbodenhorizont festgestellt werden. Dass weitere aus den Bilanzierungen zu erwartende Trends in forstlichen Mineralböden in dieser Untersuchung nicht festgestellt werden konnten, ist auf die geringen Veränderungsraten in Kombination mit großen methodischen Unsicherheiten zurückzuführen.

Die in Kapitel 4 abgeschätzten zu erwartenden Änderungsraten fielen für *landwirtschaftliche Nutzung* aus mehreren Gründen nochmals geringer aus. Geschlossene und auf Messungen beruhende medienübergreifende Stoffbilanzen an landwirtschaftlich genutzten Standorten sind in der Literatur noch seltener. Als Beispiel kann aber eine überschlägige Bilanz für Chrom an der Intensiv-Messstelle Kehl (extensives Grünland) dienen. In Kehl wird eine vergleichsweise hohe atmosphärische Chrom-Deposition gemessen. Dennoch kann in einem Maximalszenario für

den Oberboden (0 – 10 cm) innerhalb des zurückliegenden Jahrzehnts nur ein Zugewinn von maximal 0,14 mg/kg abgeschätzt werden. Das entspricht bei KW-Gehalten von ca. 30 mg/kg einer Änderungsrate von etwas weniger als +0,5 % pro Jahrzehnt. Allein die Wiederholpräzision der chemischen Analytik beträgt bei Chrom (KW) ±12 % (Tabelle 3.1).

Aus diesem Grunde ist es sehr plausibel, dass in dieser Untersuchung im referenzierten Datensatz mit 16 landwirtschaftlichen Standorten keine Trends festgestellt werden konnten. In den umfangreicheren Datensätzen verhindern dies vorrangig analytische Offsets aufgrund fehlender Referenzierung.

9.2 Vergleich mit Ergebnissen der nationalen Bodendauerbeobachtung der Schweiz (NABO)

Ein Bericht über die Ergebnisse des NABO-Programms für den Zeitraum 1985 bis 2009 liegt seit 2015 vor [NABO 2015a]. Ausgewertet wurde bis zur inzwischen vorliegenden 5. Wiederholbeprobung, bei ca. 5-jährlichen Wiederholintervallen. Etwa 100 Standorte unter Wald, Acker und Grünland wurden bei jeder Beprobung an identischen Flächen 10 × 10 m groß mit 4 Parallelen je 25 Einstichen beprobt. Die Probennahmetiefe betrug durchgehend 0 – 20 cm, d. h. es wurden keine organischen Auflagen untersucht. Ein wichtiges Merkmal der NABO-Untersuchungen ist die gute Qualitätssicherung auf Basis umfangreicher Referenzierungen durch Nachmessungen von Rückstellproben, die speziell analytische Offsets weitgehend eliminiert.

Bei den Schwermetallen werden abnehmende Trends unter allen Nutzungen bei Quecksilber und weniger deutlich bei Blei beobachtet und auf abnehmende Einträge in Verbindung mit Verdünnungseffekten wie z. B. Bioturbation, Pflügen, Erosion oder Auswaschung bzw. Ausgasung (bei Quecksilber) zurückgeführt. Unter Naturschutz- bzw. Parkflächen wurden auch bei Cadmium und Zink abnehmende Trends festgestellt, ebenso bei Kupfer unter extensivem Grasland und Mischwald.

Zunehmende Trends wurden bei Kupfer und Zink unter intensiv genutztem Grünland sowie Acker festgestellt, wobei

die Zunahmen durch Stoffbilanzen plausibilisiert und auf massive Hofdüngergaben zurückgeführt werden konnten.

Diese Ergebnisse stehen weitgehend im Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung. Es ist plausibel, dass die NABO aufgrund einer längeren, durch konsequente Referenzierung besser qualitätsgesicherten und umfangreicheren Zeitreihe Trends feststellen kann, die in dieser Auswertung noch in der Summe der Messunsicherheiten untergehen. Dazu zählen insbesondere die Trends unter Landwirtschaft.

Beim weitgehend immobilen Blei sind die von NABO gefundenen generellen Abnahmen unter allen Nutzungen im Mineralboden 0 – 20 cm Tiefe nicht von vornherein kompatibel mit den hier entwickelten Vorstellungen, die im Wesentlichen auf Ergebnisse aus Stoffbilanzen beruhen. So wären trotz reduzierter Inputs bei den immobil Elementen zwar weniger stark, aber dennoch zunehmende Gehalte zu erwarten. Diese Dynamik zeigen jedenfalls Stoffbilanzen unter Wald, und auf weniger sauren Standorten unter Landwirtschaft gilt die Überlegung umso mehr. Es lohnt sich deshalb eine noch detailliertere Betrachtung:

Die NABO-Abnahmen bei Blei zeigen sich in den jeweiligen Nutzungsklassen uneinheitlich. Kein Trend wurde unter extensivem Grünland, Laub- und Nadelwald (aber unter Mischwald) sowie Gemüse- und Obstkulturen festgestellt. Möglicherweise sind die NABO-Abnahmen bei Blei deshalb an ganz spezifische besondere Umstände gebunden, z. B. ein Trend zu zunehmender Pflugtiefe oder zunehmender Erosion unter Acker, Abbauprozesse organikreicher Waldoberböden, die zu einer Verschiebung der 20 cm Tiefe ins Mineralische führen, Umstellung der Bewirtschaftungsmethoden im Grünland, die eine stärkere und tiefgründigere Bioturbation fördern.

Ergebnisse zu organischen Spurenstoffen wurden im Rahmen der NABO bisher für PAK veröffentlicht. GUBLER et al. [NABO 2015b] finden in einer Untersuchung an 25 unter Expositionsgesichtspunkten ausgewählten Standorten der NABO abnehmende Trends bei den meisten der leichter flüchtigen PAK (Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren sowie Fluoranthren, nicht dagegen in dieser Reihe bei Acenaphthylen und Anthracen), während für die schwerer flüchtigen PAK sowie die Summe der 16 EPA-

PAK kein signifikanter Trend festgestellt wurde. Die chemischen Analysen wurden an bei 40 °C luftgetrockneten Rückstellproben durchgeführt, wobei weitgehend die komplette Zeitreihe eines Standorts innerhalb der gleichen Serie gemessen wurde. Dadurch konnten analytische Unsicherheiten hinsichtlich der Differenzen auf ein Minimum reduziert werden. Regional bis lokal unterschiedlich verlaufende Trends werden diskutiert, die Unterschiede im Verhalten der PAK im Wesentlichen auf unterschiedliche Abbauprozesse und Verflüchtigung zurückgeführt.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den hier für Baden-Württemberg gefundenen Trends. Auch PAK-Bilanzen zeigen im Bodenkompartment detektierbare Reaktionen auf sinkende PAK-Emissionen nur in der Auflage, nicht aber in den Mineralböden [HLNUG 2016]. Gerade die leichtflüchtigen PAK unterliegen aber stärkeren Beeinflussungen durch Probenaufbereitung, Lagerung und Analytik. Dies räumen auch GUBLER et al. [NABO 2015b] ein. Man kann sich den Autoren hier nur anschließen in Ihrer Feststellung, dass zur detaillierteren Aufklärung der Prozesse bei den PAK noch weitere Untersuchungen erforderlich seien. Erklären ließe sich die Stabilität der PAK in Mineralböden durch ihre schon im Verbrennungsprozess entstehende Bindung an Ruß, die einen mikrobiellen Abbau im Boden verhindert sowie einem dortigen Schutz vor atmosphärischen Photooxidantien.

9.3 Bundesweite Boden-Zustandserhebung unter Wald (BZE-Wald)

Die BZE-Beprobungen wurden bundesweit auf einem 8 mal 8 km Raster durchgeführt, mit Satellitenbeprobungen und 8 Einstichen pro Mischprobe. Die Probennahmen der BZE-I wurden von 1989 bis 1992 durchgeführt, die der BZE-II von 2006 bis 2008. Somit wird ein Zeitintervall von im Mittel ca. 15 Jahren abgedeckt. Mit $n = 1936$ bzw. $n = 1834$ Aufnahmepunkten verfügt die BZE über eine vergleichsweise hohe Zahl an Messpunkten.

Für die Schwermetalle Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Zn [THÜNEN 2016a] sind vergleichende Untersuchungen zwischen der BZE-I und der BZE-II bundesweit nur für die organische Auflage möglich. Für Nordrhein-Westfalen ist ein Vergleich auch für die beiden beprobten Tiefenstufen des Mineralbodens (0 – 5, 5 – 10 cm) und zusätzlich für den Parameter

Quecksilber möglich. Das abgedeckte Zeitintervall zwischen BZE-I und BZE-II beträgt in Nordrhein-Westfalen im Mittel 17 Jahre.

Dabei sind *im bundesweiten Datensatz* bei allen Schwermetallen signifikante Abnahmen der Auflage-Vorräte zu beobachten, mit Medianen über den Gesamtzeitraum von Pb -33 %, Cd, Cu, Cr, Ni -20 %, Zn -11 % sowie Humusvorrat -2 %. Die Änderungsraten der Auflage-Vorräte differenzieren dabei nach der Humusform bzw. Mächtigkeit der organischen Auflagen. So sind die relativen Abnahmen in den geringmächtigen Humusformen größer, in den mächtigeren zeigen sich dagegen sogar leichte Zunahmen bei den Medianen (Bsp. Blei: Mull -5,0 % pro Jahr, mullartiger Moder -4,2 % pro Jahr und Rohhumus +0,9 % pro Jahr). Dabei liegen die Änderungen der Schwermetallvorräte konsequent unter den Humusab-, bzw. -zunahmen, was auf generell abnehmende Schwermetalleinträge zurückgeführt wird anstatt auf alleinigen Humusabbau. Ein Kalkungseffekt wurde festgestellt, er führt im Mittel zu einer stärkeren Mineralisierung des Auflagehumus.

Bei C_{org} [THÜNEN 2016b] werden bundesweit im Mittel keine Veränderungen der Auflagevorräte, im Mineralboden dagegen signifikante Zunahmen beobachtet, die z. B. für die Schicht 0 – 10 cm Tiefe ca. 0,41 t/ha/a beträgt, was bei einem mittleren Vorrat von ca. 35 t/ha in dieser Schicht etwas mehr als 1 % pro Jahr entspricht. Eine Zunahme in den 1. Mineralbodenhorizonten, wenn auch nicht quantifizierbar, wurde auch in der vorliegenden Auswertung beobachtet.

Im Kollektiv Nordrhein-Westfalens zeigen sich in der Auflage ebenfalls durchgehend signifikant abnehmende Vorräte (bezogen auf den Median: Pb -59 %, Hg -51 %, alle anderen zwischen Cr -46 % und Cd -33 %, Vorrat Auflagehumus -17 %).

Für den Mineralboden in der Schicht 0 – 10 cm wurden unterschiedliche Trends zwischen BZE-I und BZE- II festgestellt: Zunahmen waren zu beobachten bei As +4 %, Pb +9 %, Cu +8 %, Ni +3 %, Hg +41 %, Zn +2 %, mit Signifikanz nur bei Pb, Hg und Zn (Zn lediglich 90 %-Niveau). Signifikante Abnahmen zeigten sich bei Cd -16 % und Cr -14 %.

Für das Gesamtsystem Auflage plus Mineralboden in 0 – 10 cm Tiefe ergaben sich meist nur geringe, nicht signifikante Änderungen zwischen -1 % und + 2 %. Nur bei Cd

-20 % und Cr -13 % ergeben sich in der Summe Abnahmen, aufgrund der Abnahmen in beiden Teilkompartimenten. Auffallend ist die resultierende hohe Zunahme bei Hg im Gesamtsystem Auflage plus Mineralboden mit +18 %.

Während im Kollektiv Nordrhein-Westfalens also weitgehend eine Verlagerung von in der Auflage gespeicherten Schwermetallen in den Oberboden gesehen wird, werden bei Cadmium und Chrom zur Erklärung der Abnahmen auch Verlagerungen in tiefere Bodenschichten angenommen. Quecksilber zeigt mit großen Nettozuwächsen ein den anderen Schwermetallen gegenüber entgegengesetztes Verhalten, das mit der speziellen Immissionsituation in Nordrhein-Westfalen begründet wird. Die BZE-Ergebnisse für Nordrhein-Westfalen bestätigen damit die meisten in diesem Bericht aufgezeigten Entwicklungen. Diskrepanzen ergeben sich in Bezug auf Chrom und Quecksilber:

In der Mineralbodenschicht 0 – 10 cm unter Wald scheint eine Abnahme bei Chrom in der Größenordnung von 14 % innerhalb von 17 Jahren zu hoch. Chrombilanzen für Böden ergeben hier aufgrund geogener Dominanz geringfügige Zunahmen kleiner 1 % pro Jahrzehnt. Chrom erwies sich bisher in der Analytik als anfällig für Offsets. Da im BZE-Vergleich zwar umfassende analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen stattfanden, jedoch keine Referenzierung erfolgte, könnte die Diskrepanz durch analytische Offsets erklärt werden.

Bei Quecksilber sind Vorratsabnahmen in der Auflage um -51 % wegen abnehmender atmosphärischer Einträge innerhalb des 17-jährigen Beobachtungsintervalls durchaus plausibel. Jedoch wäre unter solchen, sich bessernden Bedingungen kaum verständlich, wie das Gesamtsystem aus organischer Auflage und Mineralboden bis 10 cm Tiefe um +18 % im gleichen Zeitraum zulegen könnte. Hier liegt möglicherweise eine Überschätzung der Zunahme in 0 – 10 cm vor, wobei als Ursache wiederum die unreferenzierte Analytik in Frage kommt.

Ergebnisse der landesweiten *Auswertung der BZE-Daten für Baden-Württemberg* sind in HARTMANN et al. [2016] veröffentlicht. Zwischen BZE I und BZE II werden mit $n = 183$ Standorten auch hier deutliche (Cd -3,1 %/a, Cu -2,7 %/a, Pb 4,0 %/a und Zn -2,8 %/a) und hochsignifikante Abnahmen der Schwermetallvorräte in den Humus-

auflagen festgestellt und größtenteils dem ebenfalls beobachteten Substanzverlust der Humusaufgabe zugeschrieben. Dabei zeigen sich im Mittel Konzentrationsminderungen nur in den L+Of-Humuslagen, während in den Oh-Lagen keine Konzentrationsveränderungen beobachtet werden.

Wegen fehlender Schwermetallanalytik im Mineralboden bei der BZE-I sind für dieses Kompartiment keine Trends ableitbar. Damit ergibt sich eine qualitativ gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung.

10 Schlussfolgerungen und Ausblick

10.1 Detektierte Veränderungen

Der vorliegende Bericht untersucht die Frage, inwieweit Bodenzustandsveränderungen auf Basis von Zeitreihen klassischer Wiederholinventuren im Rahmen der Bodendauerbeobachtung Baden-Württembergs detektiert werden können. Zur Auswertung sind unterschiedlich qualitätsgesicherte Kollektive mit 33 bis 96 Standorten über ein Zeitfenster von bis zu 3 Dekaden verfügbar.

Aus Vorgängeruntersuchungen [LUBW 2008, HLNUG 2016] und den Ergebnissen aus Kapitel 4 über die erwartbaren Bodenveränderungen wurde abgeleitet, dass sich Bodenveränderungen allein auf Basis von Bodenuntersuchungen zu verschiedenen Zeitpunkten mit den gegebenen Stichprobenzahlen nur bei Auflagehorizonten und bestenfalls bei einzelnen Parametern auch bei den obersten Mineralbodenhorizonten nachweisen lassen, da die methodischen Unsicherheiten die Bodenveränderungen überwiegen.

Diese Erwartung wurde durch die Berichtsergebnisse bestätigt. Bodenveränderungen konnten in Böden unter forstlicher Nutzung und ganz überwiegend für die Auflagehorizonte nachgewiesen werden. Der Grund dafür ist, dass nur die Auflagegehalte die zur Detektierbarkeit erforderlichen großen Änderungsraten aufweisen, was im Wesentlichen an ihren kurzen Umsatzzeiten im Bereich weniger Jahre bis Jahrzehnte liegt, in Verbindung mit teils deutlichen Depositionsrückgängen im Beobachtungszeitraum insbesondere bei Blei.

Festgestellt wurden allgemein abnehmende Trends der Auflagegehalte, die mit den vorliegenden Daten bei Quecksilber, Blei, Antimon, 16 PAK, 6 PCB und HCB abgesichert werden konnten. Dank Referenzierung bei den Königswasser-extrahierbaren Gehalten konnte des Weiteren eine verlagerungsbedingte Gehaltszunahme in den 1. Mineralbodenhorizonten bei Blei und Quecksilber belegt werden.

Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der bundesweiten, weitaus stichprobenstärkeren BZE-Wald-Inventuren sowie mit anderen Bodeninventuren. Er deckt sich aber auch mit dem punktuell an Intensiv-Messstellen durch Stoffflussbilanzen gewonnen Prozessverständnis, das

bei abnehmender atmosphärischer Deposition abnehmende Auflagegehalte erwarten lässt, sowie eine Verlagerung in den Mineralboden, mit je nach stoffspezifischer Löslichkeit und Persistenz unterschiedlichen Gehaltsentwicklungen. Diese abnehmende Entwicklung bei den meisten anthropogenen Emissionen dank Erfolgen in der Luftreinhaltung war in den vergangenen 30 Jahren in den Depositions-Messnetzen sowie in anderen Monitoringsystemen wie Moos- oder Nadelmonitoring zu beobachten.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse geben damit Hinweise darauf, dass das viel weiter reichende Prozessverständnis, das durch Stoffflussbilanzen überwiegend an Intensiv-Messstellen gewonnen wurde, für Baden-Württemberg nun auch in die Fläche übertragen werden kann.

10.2 Methodische Schlussfolgerungen

Der vorliegende Bericht ermöglicht weiterhin methodische Rückschlüsse, die eine deutliche Verbesserung künftiger Untersuchungen im Hinblick auf eine Detektierbarkeit von Bodenveränderungen ermöglichen. Durch die Untersuchung wurden die folgenden hauptsächlichen Unsicherheitsfaktoren identifiziert. Diese sind in ihrer Ausprägung nicht genau quantifizierbar, wegen großer Streuungen, relativ geringer Stichprobenzahl sowie gegenseitigen Wechselwirkungen. Sie können jedoch in eine Rangfolge gemäß ihrer mittleren Einflussstärke gebracht werden, wobei sie bei konkreten Einzelproben auch in anderer Rangfolge auftreten können:

10.2.1 Analytische Offsets (systematischer analytischer Fehler)

Diese Störung tritt schon innerhalb des selben Labors und innerhalb der selben Methode auf und verstärkt sich deutlich durch Labor- und Methodenwechsel. Es handelt sich meist um den dominierenden Störfaktor, da er gerichtet ganze Kollektive beeinflussen kann. Die Ergebnisse zeigen, dass der systematische Fehler durch das System der Referenzierung weitgehend kompensiert werden kann. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass die Aussagekraft von Inventurvergleichen ohne Referenzierung stark eingeschränkt ist.

10.2.2 Probennahmeartefakte/Bodenstörungen

Die Flächenidentität ist durch die seit der 2. Inventur eingeführte Georeferenzierung im BDF-Messnetz inzwischen gewährleistet und die Flächenheterogenität durch die 30 – 36 Einstiche ausreichend repräsentiert. Nur ist die für Zeitreihenanalysen erforderliche Identität der Vergleichsgegenstände in vertikaler Richtung bei Bodenbehebungen ein schwer zu lösendes Problem. Gerade wenn kleine Abweichungen bei den Probennahmetiefen große Auswirkungen auf die Stoffgehalte haben, wie das z. B. bei der Grenzziehung zwischen Auflage und Mineralboden der Fall ist, können sich sensitive, gerichtete Störungen ergeben. Diese hinsichtlich Veränderungen empfindliche Grenze kann aber auch durch Bewirtschaftungseinflüsse vollständig überprägt werden. Der Eintritt mehrerer solcher Horizontstörungen innerhalb einer Zeitreihe ist aufgrund des Langzeitcharakters der Bodendauerbeobachtung praktisch unvermeidlich, was durch mehrere Fälle innerhalb von 3 Dekaden allein unter den 17 Forststandorten im Basis-Messnetz belegt ist.

Durch Probennahmeartefakte können gerichtete Effekte verursacht werden (siehe z. B. Verschiebung der Trenngrenze zwischen Auflage und Mineralboden), die durch Mittelung über zahlreiche Parallelen nicht minimierbar sind. Deshalb müssen Probennahmeartefakte durch strenge QS-Maßnahmen so weit wie möglich schon im Vorfeld vermieden werden. Durch QS-Maßnahmen wie lückenlose Masse- und Dichtebestimmungen und Dokumentation aller Einzeleinstiche ist eine entsprechende Störung auf Standortebene erkennbar und in begrenztem Umfang auch nachträglich korrigierbar.

10.2.3 Wiederholpräzision der Analytik

Die Wiederholpräzision ist eine Verfahrenskenngröße der chemischen Analytik, die vom BDF-Betreiber nicht ohne größeren Aufwand beeinflusst werden kann. Bei den anorganischen Spurenstoffen beträgt sie im vorliegenden Datenkollektiv auf dem 95 %-Niveau zwischen $\pm 8\%$ und $\pm 16\%$ (Tabelle 3.1). Für die organischen Spurenstoffe muss auf Literaturwerte zurückgegriffen werden. Für 16 EPA-PAK werden ebenfalls auf dem 95 % Niveau $\pm 10\%$ bis $\pm 20\%$ (bei $100\ \mu\text{g}/\text{kg}$) angegeben, bei den chlororganischen Verbindungen $\pm 1\%$ bis $\pm 33\%$ (bei $1\ \mu\text{g}/\text{kg}$) und bei PCDD/F $\pm 18\%$ (bei $10\ \text{ng TEQ}/\text{kg}$) [UBA 2007]. Da diese Kennzahlen meist an einheitlichen

Standards ermittelt wurden, sind sie als die günstigsten Fälle anzusehen, weshalb in realen Proben aufgrund variierender Matrix von höheren Unsicherheiten ausgegangen werden muss.

Da es sich bei der Wiederholpräzision um einen ungerichteten Effekt handelt, lässt er sich durch Parallelmessungen herausmitteln. Dies erfolgt auf Standortebene im Basis-Messnetz durch Messungen von 5 bis 6 Parallelproben, wodurch sich die Unsicherheit ca. um den Faktor 2,2 bzw. 2,4 verringert. Aus Kostengründen ist dieser Weg allerdings meist nur für die anorganischen Parameter gangbar.

Noch wirkungsvoller lässt sich die Parallelenzahl durch Bildung von Kollektiven aus mehreren Standorten erhöhen. Wie die Berichtsergebnisse allerdings zeigen, ist die Möglichkeit der Kollektivbildung im vorhandenen Boden-Messnetz Baden-Württembergs beschränkt, da sie gleichgerichtete Entwicklungen an allen zugeordneten Standorten voraussetzt. Gerade bei Böden unter Landwirtschaft wird es aufgrund individuell sehr unterschiedlicher Bewirtschaftungsweisen schwierig, entsprechende Kollektive in ausreichender Größe abzugrenzen. Aber auch unter Forst werden Bodenveränderungen je nach Parameter oft nur aus standortspezifischen Bedingungen heraus erklärbar (Waldumbau, Rodungen etc.). Ein reiner Inventuransatz bleibt deshalb in seiner Fähigkeit, Bodenveränderungen feststellen zu können, beschränkt.

10.2.4 Aufbereitungsartefakte

Viele Gehaltsangaben des Bodenschutzes beziehen sich konventionell auf den Feinbodenanteil $< 2\ \text{mm}$. Insbesondere bindige Böden können schlecht im feldfrischen Zustand gesiebt werden. Bei der Trocknung entstehen aber Verklumpungen, die vor der Siebung wieder zerkleinert werden müssen. Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, dass speziell der Zerkleinerungsschritt bedeutende Auswirkungen auf resultierende Gehalte haben kann. Je nach Kombination aus Messparameter und Aufbereitungsartefakt können hierdurch vermeintliche Gehaltszunahmen oder Abnahmen die Folge sein.

Die im bodenkundlichen Sinne richtige Bodenaufbereitung stellt hohe Anforderungen an das durchführende Fachpersonal. Hier ist eine enge Abstimmung zwischen Fachreferat und Labor dringend erforderlich, um die best-

mögliche Einheitlichkeit der Probenaufbereitung bei Wiederholbeprobungen zu gewährleisten.

10.3 Ausblick

Um Bodenveränderungen im Sinne des gesetzlichen Auftrags der LUBW feststellen und absichern zu können, bleiben die Intensiv-Messstellen und Stoffbilanzen das schlagkräftigste und unverzichtbare Mittel. Die hiermit ermittelten lokalen Befunde müssen aber durch zusätzliche Inventurzeitreihen in der Landesfläche abgesichert werden. Inventurzeitreihen sind zudem erforderlich, um Trends auch bei Stoffen erkennen zu können, die aus Aufwandsgründen nicht medienübergreifend an Intensiv-Messstellen gemessen werden können, wie z. B. Dioxine, dl-PCB oder Platingruppenelemente. Um diese Ziele mit Inventurzeitreihen erreichen zu können, ist die konsequente Umsetzung der in diesem Bericht gewonnenen QS-Erkenntnisse erforderlich:

Bei der *Bodenprobennahme* wurde eine noch engere Anleitung der Probennehmer anhand der inzwischen vorliegenden Zeitreihendaten umgesetzt. Hierbei hat die Einheitlichkeit innerhalb der Zeitreihe klaren Vorrang vor bodensystematischen Erwägungen.

Bei der *Probenaufbereitung* wurde eine noch engere Abstimmung zwischen Labor und Fachreferat vereinbart. Wichtig ist hierbei neben der Daten- und Know-How-Bereitstellung durch das Fachreferat auch die Dokumentation in Standardarbeitsvorschriften und die Aufrechterhaltung einer kontinuierlichen Kommunikation.

Das hier vorgestellte *System der Referenzierung* hat sich als unverzichtbar erwiesen, um durch Inventurzeitreihen Bodenveränderungen auch mit mittelgroßen Kollektiven detektieren zu können. Jedoch bringt die Referenzierung die praktische Schwierigkeit eines höheren Aufwands mit sich, weil ein wesentlicher Teil der Proben doppelt gemessen werden muss. Die Kontrolle des Systems ist zudem methodisch anspruchsvoll, wenn mehrere zeitliche Stützstellen gegenseitig zu referenzieren sind.

Eine mögliche Lösung dieser Schwierigkeiten bestünde in einem völlig neuen Ansatz, bei dem nur noch Probennahmen durchgeführt und Rückstellproben gebildet werden. Die Analytik würde erst später durchgeführt werden, z. B.

bei Auftreten einer konkreten Fragestellung, wie die Abklärung bisher nicht untersuchter Spurenstoffe. Gemessen würden dann alle Standorthorizontproben einer Zeitreihe am gleichen Analysengerät mit der gleichen Kalibrierung durch die gleiche Person. Idealerweise wäre auch die Probenaufbereitung entsprechend durchzuführen, Rückstellproben also ungesiebt einzulagern. So könnte eine sehr gute Trennschärfe zwischen den Probennahmezeitpunkten erreicht werden, wie die vorliegenden und auch die Ergebnisse der NABO Schweiz belegen (z. B. NABO [2015a, 2015b]).

Allerdings stößt dieser Ansatz in einem Routinebetrieb auf neue, vorrangig praktische Schwierigkeiten: Zwar wird die Zahl der Analysen insgesamt nicht erhöht, jedoch führt der neue Ansatz zu einem stark diskontinuierlichen Probenaufkommen. Zudem werden sich zunächst lange Zeiträume ergeben, in denen keine Ergebnisse erzielt werden können.

Es ist deshalb *eine pragmatische Lösung* zu finden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg ohnehin im Wandel befindet, vom starren Konzept feststehender themenbezogener Messnetze und Parameter hin zu einer Ergänzung durch eine größere Vielfalt an Expositionstypen der Standorte, die je nach Fragestellung flexibel kombiniert bzw. ausgewertet werden können.

So wurde die Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg in jüngerer Zeit zunehmend zur Ableitung von Hintergrundwerten oder zur Klärung der Verbreitung sogenannter neuer Stoffe in der Umwelt herangezogen. Entsprechende Beprobungskampagnen gab es zu dl-PCB [LUBW 2016], aktuell läuft eine Kampagne zu per- und polyfluorierten Verbindungen (PFC) und es ist zu erwarten, dass Kampagnen zu weiteren neuen Problemstoffen erforderlich sein werden. Diese Fragestellungen sind nicht mehr allein aus dem Mengengerüst bestehender BDF-Standorte heraus beantwortbar, weshalb weitere Standorte in jeweils relevanten Expositionskulissen mit in die Beprobungskampagnen einbezogen werden müssen. Primäres Ziel dieser künftigen Untersuchungen ist die klassische Zustandserhebung, zunächst beschränkt auf die interessierende Stoffgruppe.

Entscheidend für die *Neuausrichtung beim Veränderungsmonitoring* ist hierbei, dass bei diesen Beprobungskampagnen qualitätsgesicherte Rückstellproben in ausrei-

chender Menge und Parallelenzahl gebildet werden. An diesen Rückstellproben können dann künftig Zeitreihen von den dann jeweils aktuell interessierenden Stoffgruppen gemessen werden.

Unabhängig von der Frage, wie konsequent die Referenzierung bei künftigen Projekten auch angewendet werden wird, erhält hierdurch die *Bodenprobenbank in Baden-Württemberg eine zusätzliche Funktion* im Rahmen der Beweissicherung. Die Voraussetzungen sind durch Einlagerung ausreichend großer Probenmengen seit der 3. Inventur geschaffen. In der Analytik organischer Schadstoffe ist die Referenzierung über Rückstellproben aufgrund der Umstellung auf Messung von luftgetrockneten und <2 mm gesiebten Proben inzwischen grundsätzlich durchführbar.

Bei der Organika-Analytik bleibt aber die kritische Frage der Langzeit-Probenstabilität noch im Detail zu klären, wobei sich auf Basis der Ergebnisse dieses Berichts keine Hinweise auf wesentliche Veränderungen organischer Spurenstoffe während der Einlagerung in luftgetrocknetem Zustand ergaben. Angesichts der Bedeutung der Lagerstabilität von Rückstellproben, auch für die BDF-Programme weiterer Bundesländer, sollte diese Frage über ein bundesweites Forschungsprojekt genauer untersucht werden.

In Kapitel 5.2 wurde mit $n = 100$ eine erforderliche Stichprobengröße von Unterkollektiven abgeschätzt, ab der die typischerweise geringen zeitlichen Veränderungen in

Mineralböden, speziell bei landwirtschaftlichen Fragestellungen, bei den aktuell gegebenen Unsicherheiten (mit Referenzierung) durch Inventurzeitreihen gut detektierbar wären (1 % Veränderung signifikant, bezogen auf KW-Gehalte anorganischer Spurenstoffe). Durch die oben angesprochenen weitergehenden QS-Maßnahmen ließe sich die erforderliche Stichprobenzahl sicherlich noch um ein deutliches Maß reduzieren. Dennoch stößt die Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg bei diesen Größenordnungen an ihre materiellen Grenzen, insbesondere wenn es um die besonders aufwändige und mit Unsicherheiten behaftete Analytik auf organische Spurenstoffe geht. Soweit überschaubar, befinden sich die anderen Bundesländer in einer ähnlichen Situation.

Hier könnte eine *länderübergreifende Zusammenarbeit* große Synergien durch Erhöhung der Stichprobenzahlen heben. Durch ihre Entwicklung bedingt sind die BDF-Daten der Länder allerdings im direkten Vergleich als methodisch heterogen zu bezeichnen. Für die gemeinsame Auswertbarkeit im Hinblick auf Veränderungen wäre dies aber kein Problem, solange statt der absoluten Gehalte nur die Differenzen innerhalb der Zeitreihen gepoolt würden. Denn diese sind direkt vergleichbar, unabhängig von den unterschiedlichen im Einzelnen angewendeten Ländermethoden. Diese Differenzen sollten möglichst durch Referenzierung ausreichend Qualitätsgesichert sein. Beratungen in diese Richtung sind vielversprechend und finden derzeit im Rahmen der fortlaufenden Bund-/Länderabstimmungen unter dem Dach der LABO statt.

11 Abbildungen und Tabellen

11.1 Abbildungen

| | |
|--|----|
| Abbildung 2.1: Standorte der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg..... | 4 |
| Abbildung 2.2: Basis-Messnetz-Standort am Beispiel Nr. 99, "Neuhaus". Überblick, Grundriss mit Beprobungsfläche (6 Teilflächen mit je ca. 8 × 8 m) und Profilgrube alt/neu sowie Bodenprofil, Fotos: Taberg GmbH | 5 |
| Abbildung 2.3: Bodenprobenbank der LUBW | 6 |
| Abbildung 2.4: Gekerbter Boxplot mit Erklärung. Links liegt der Median mit 95 % Wahrscheinlichkeit zwischen 25. und 75. Perzentil, rechts übersteigt die obere Vertrauensgrenze des Median sogar den Maximalwert der Verteilung. Der gekerbte Boxplot visualisiert bei ungünstigen Verteilungen gut, dass die Statistik nicht belastbar ist, da große Streuung bzw. kleines n. | 11 |
| Abbildung 2.5: Zur Auswertung eingesetztes Balkendiagramm eines Mittelwerts mit 95 %-Vertrauensintervall sowie Erklärung..... | 11 |
| Abbildung 3.1: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der Bleigehalte (KW) getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade..... | 12 |
| Abbildung 3.2: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der Quecksilber-Gehalte (KW) getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade..... | 13 |
| Abbildung 3.3: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der 16 (EPA)-PAK-Gehalte getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade. | 15 |
| Abbildung 3.4: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der Summe 6 PCB-Gehalte getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade. | 15 |
| Abbildung 3.5: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der Summe 6 PCB-Gehalte getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade. | 16 |
| Abbildung 3.6: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur am Beispiel der DDX-Gehalte getrennt nach Probenart sowie 1:1-Gerade..... | 16 |
| Abbildung 3.7: Zeitreihe für Blei (KW), Kollektiv Basis-Messnetz nur Waldstandorte mit Nachmessungen (n = 17 minus 2 Standorte), Werte < BG gelöscht, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall. | 17 |
| Abbildung 3.8: Zeitreihe für Arsen (KW), Kollektiv Basis-Messnetz nur Waldstandorte mit Nachmessungen (n = 17 minus 2 Standorte), Werte < BG gelöscht, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall. | 17 |
| Abbildung 3.9: Zeitreihe für Cadmium (KW), Kollektiv Basis-Messnetz nur Acker- und Grünland (n = 16 Standorte), Werte < BG gelöscht, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall | 17 |
| Abbildung 3.10: Zeitreihe für Kupfer (AN), Kollektiv Basis-Messnetz nur Waldstandorte mit Nachmessungen (n = 17 minus 2 Standorte), Werte < BG gelöscht, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall. | 18 |
| Abbildung 3.11: Zeitreihe für die Summe der 16 (EPA) PAK min (Werte < BG = 0) am Standort Nr. 8, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall. | 18 |
| Abbildung 3.12: Zeitreihe für die Summe der 16 (EPA) PAK min (Werte < BG = 0) am Standort Nr. 78, anhand der Mittelwerte, Fehlerbalken (einseitig) = 95 %-Vertrauensintervall. | 18 |
| Abbildung 3.13: Ergebnisvergleich für die Summe der 16 (EPA) PAK min (Werte < BG = 0) und 16 PAK max (Werte < BG = BG) an 3 Acker- Standorten des Basis-Messnetzes 2007 und 5 Acker- bzw. Grünland-Messstellen 2010 – 2012, nur für den 1. Horizont. | 19 |
| Abbildung 3.14: Aufbereitungsunterschiede zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an identischen Bodenproben gezeigt an der Bestimmung des Skelettanteils sowie 1:1-Gerade. | 20 |
| Abbildung 3.16: 6 PCB min Vergleich zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an luftgetrockneten, < 2 mm gesiebten Bodenproben unterschiedlicher Aufbereitung und Analytik sowie 1:1-Gerade..... | 20 |
| Abbildung 3.15: 16 PAK min Vergleich zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an luftgetrockneten, < 2 mm gesiebten Bodenproben unterschiedlicher Aufbereitung und Analytik sowie 1:1-Gerade..... | 20 |
| Abbildung 3.17: HCB Vergleich zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an luftgetrockneten, < 2 mm gesiebten Bodenproben unterschiedlicher Aufbereitung und Analytik sowie 1:1-Gerade..... | 20 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 3.18: Summe DDT und Metaboliten (DDX) min Vergleich zwischen Projekt UBA 2010 – 2012 und LUBW 2017 an luftgetrockneten, < 2 mm gesiebten Bodenproben unterschiedlicher Aufbereitung und Analytik sowie 1:1-Gerade. | 21 |
| Abbildung 5.1: Relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur der Parameter Kupfer und Zink gemessen an den 6 Grünlandstandorten des Basis- Messnetzes gruppiert nach Düngeregime. | 30 |
| Abbildung 5.2: Relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur der Parameter Kupfer und Zink gemessen an den 10 Ackerstandorten des Basis- Messnetzes ungruppiert. | 31 |
| Abbildung 5.3: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Probennahmetiefe von getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 32 |
| Abbildung 5.4: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Skelettanteil getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 33 |
| Abbildung 5.5: absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters pH-Wert getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 33 |
| Abbildung 5.6: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters organisch gebundener Kohlenstoff getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 34 |
| Abbildung 5.7: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Stickstoff getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 34 |
| Abbildung 5.8: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Schwefel (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 35 |
| Abbildung 5.9: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Phosphor (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 36 |
| Abbildung 5.10: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur der Parameter Kalzium und Magnesium getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 36 |
| Abbildung 5.11: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Kalium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 37 |
| Abbildung 5.12: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Eisen (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 38 |
| Abbildung 5.13: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Mangan (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 38 |
| Abbildung 5.14: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Arsen (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 39 |
| Abbildung 5.15: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Beryllium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 39 |
| Abbildung 5.16: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Cadmium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 40 |
| Abbildung 5.17: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Kobalt (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 41 |
| Abbildung 5.18: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Chrom (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 41 |
| Abbildung 5.19: Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Kupfer (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 42 |
| Abbildung 5.20: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Quecksilber (Königswasserextrakt) getrennt nach Hori- zonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 42 |
| Abbildung 5.21: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Nickel (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 43 |
| Abbildung 5.22: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Blei (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 43 |
| Abbildung 5.23: Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Antimon (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 44 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| Abbildung 5.24: | Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Thallium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 45 |
| Abbildung 5.25: | Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Uran (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 45 |
| Abbildung 5.26: | Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Zink (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 46 |
| Abbildung 5.27: | Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Cadmium (Ammoniumnitratextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 46 |
| Abbildung 5.28: | Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Nickel (Ammoniumnitratextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 47 |
| Abbildung 5.29: | Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Zink (Ammoniumnitratextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 48 |
| Abbildung 5.30: | Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters 16 EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 48 |
| Abbildung 5.31: | Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Waldstandorte. | 49 |
| Abbildung 5.32: | Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Acker- und Grünlandstandorte. | 49 |
| Abbildung 5.33: | Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (6 PCB min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 50 |
| Abbildung 5.34: | Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Waldstandorte. | 50 |
| Abbildung 5.35: | Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (6 PCB min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Acker- und Grünlandstandorte. | 50 |
| Abbildung 5.36: | Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe alpha, beta und gamma HCH, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (a+b+d HCH min) und a+b+d HCH max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Waldstandorte. | 51 |
| Abbildung 5.37: | Absolute und relative Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe DDT und Metaboliten, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (Sum DDX min) und Sum DDX max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 51 |
| Abbildung 5.38: | Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe DDT und Metaboliten, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (Sum DDX min) und Sum DDX max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Waldstandorte. | 52 |
| Abbildung 5.39: | Absolute Differenzen der 3. minus 2. Inventur des Parameters Summe DDT und Metaboliten, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (Sum DDX min) und Sum DDX max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten sowie Probenaufbereitungszustand vor der Organik-Extraktion für das Kollektiv der Acker- und Grünlandstandorte. | 52 |
| Abbildung 6.1: | Absolute Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters pH-Wert getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 54 |
| Abbildung 6.2: | Relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur Anorganik des Parameters C _{org} getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 54 |
| Abbildung 6.3: | Relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur der Parameter Arsen, Cadmium, Chrom und Kupfer (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 55 |
| Abbildung 6.4: | Relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur der Parameter Quecksilber und Nickel (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 56 |
| Abbildung 6.5: | Differenzen der 2. minus 1. Inventur der Parameter Blei, Thallium und Zink (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 56 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| Abbildung 6.6: | Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters Blei im Ammoniumnitrat-Extrakt getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 57 |
| Abbildung 6.7: | Absolute und relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 57 |
| Abbildung 6.8: | Absolute und relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (6 PCB min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 58 |
| Abbildung 6.9: | Absolute und relative Differenzen der 2. minus 1. Inventur des Parameters Summe alpha, beta und gamma HCH, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (Sum abd HCH min) und Sum abd max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 58 |
| Abbildung 7.1: | Differenzen pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur des Parameters pH-Wert getrennt nach Horizonten für die Kollektive Forst- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 59 |
| Abbildung 7.2: | Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur des Parameters C _{org} getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 59 |
| Abbildung 7.3: | Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur der Parameter Arsen, Cadmium (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 60 |
| Abbildung 7.4: | Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur der Parameter Chrom und Kupfer (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 61 |
| Abbildung 7.5: | Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur der Parameter Quecksilber und Nickel (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 61 |
| Abbildung 7.6: | Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur der Parameter Blei, Thallium und Zink (Königswasserextrakt) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 62 |
| Abbildung 7.7: | Differenzen in Prozent pro Jahr der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur des Parameters 16 EPA-PAK, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (16 PAK min) und 16 PAK max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für das Kollektiv Acker- und Grünlandstandorte. | 63 |
| Abbildung 7.8: | Differenzen der 3. (Sonderkollektiv) minus 1. Inventur des Parameters 6 PCB, Analysenwerte < BG bei Summenbildung gleich Null gesetzt (6 PCB min) und 6 PCB max (< BG = BG) getrennt nach Horizonten für die Kollektive Wald- sowie Acker- und Grünlandstandorte. | 63 |
| Abbildung 8.1: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung für den Parameter C _{org} (TOC). | 65 |
| Abbildung 8.2: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, nur Auflage, für den Parameter Eisen (Königswasser). | 65 |
| Abbildung 8.3: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, nur Auflage, für den Parameter Cd (Königswasser). | 66 |
| Abbildung 8.4: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Chrom (Königswasser). | 66 |
| Abbildung 8.5: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Kupfer (Königswasser). | 67 |
| Abbildung 8.6: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter Grünland (Kehl) und Acker (Trocht.), für den Parameter Kupfer (Königswasser). | 67 |
| Abbildung 8.7: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Quecksilber (Königswasser). | 68 |
| Abbildung 8.8: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Quecksilber (Königswasser). | 68 |
| Abbildung 8.9: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter Antimon (Königswasser). | 69 |
| Abbildung 8.10: | Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, nur Auflage, für den Parameter HCB. | 70 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 8.11: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter Grünland (Kehl) und Acker (Trocht.), für den Parameter HCB. | 70 |
| Abbildung 8.12: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter 16 EPA PAK. | 71 |
| Abbildung 8.13: Zeitreihen als Mittelwerte, Fehlerbalken = 95 %-Vertrauensintervall; der Wiederholinventuren inkl. Nachmessungen (z. B. N.2002) an Intensiv-Messstellen unter forstlicher Nutzung, für den Parameter 6 PCB. | 71 |

11.2 Tabellen

| | |
|---|----|
| Tabelle 2.1: Nutzungen der Grund- und Basis-Messnetz-Standorte der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg | 4 |
| Tabelle 2.2: Standortbeschreibungen der 33 Basis-Messstellen der Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg | 5 |
| Tabelle 2.3: Beschreibung der BDF-I-Inventuren, aus denen Datenkollektive für die Auswertung erzeugt wurden, in chronologischer Reihenfolge..... | 7 |
| Tabelle 2.4: Verwendete BDF-I-Projekte und Extraktionsmethoden für organische Spurenstoffe | 8 |
| Tabelle 3.1: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung (2007 – 2014) der 2. Inventur an Rückstellproben getrennt nach Probenart. R ² , Steigung mit Vertrauensintervall, Variationskoeffizient des Messverfahrens und Messunsicherheit aus Doppelbestimmung nach HLUG [2002], Wiederholpräzision des LUBW-Labors, an Labor-Referenzmaterial ermittelt, dessen Nenn-Gehalte sowie kombinierte Messunsicherheit des Parameters ermittelt aus Ringversuchen Stand 2015 (Wiederholpräzision und Zwischenlaborabweichung), alles auf dem 95 %-Niveau..... | 12 |
| Tabelle 3.2: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung (2007 – 2014) der 2. Inventur an Rückstellproben getrennt nach Probenart. R ² , Steigung mit Vertrauensintervall, Variationskoeffizient des Messverfahrens und Messunsicherheit aus Doppelbestimmung nach HLUG [2002], sowie kombinierte Messunsicherheit aus Ringversuchen Stand 2012, alles auf dem 95 %-Niveau, Hauptkomponenten..... | 14 |
| Tabelle 3.3: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur getrennt nach Probenart. R ² , Steigung mit Vertrauensintervall sowie Unsicherheitskennwerte nach HLUG [2002], 95 % Niveau, für AN-Gehalte. | 14 |
| Tabelle 3.4: Erstmessung (1997 – 2000) versus Nachmessung an Rückstellproben (2007 – 2014) von Proben aus der 2. Inventur getrennt nach Probenart. R ² , Steigung mit Vertrauensintervall sowie Unsicherheitskennwerte nach HLUG [2002], 95 % Niveau, für organische Spurenstoffe mit Paaren > BG. | 15 |
| Tabelle 4.1: Bilanzierte Änderungsraten der Stoffvorräte pro 10 Jahren an der Intensiv-Messstelle Flughafen-Frankfurt (saurer Sandboden, Kiefern-Eichen-Mischwald, feinhumusarmer Moder) im Zeitraum 2005 – 2014 (Werte in Klammern: mindestens ein Bilanzglied wurde geschätzt statt gemessen) sowie Mediane der Gehaltsänderungen pro 10 Jahren gemäß Ergebnissen aus der BZE (Vorratsänderungen durch Verrechnung des Humus-Masseverlusts in Gehaltsänderungen umgerechnet) | 22 |
| Tabelle 4.2: Dokumentation der im Untersuchungszeitraum durchgeführten Kalkungen an bisher 6 von 17 Basis-Messstellen Baden-Württembergs unter Forst. | 24 |
| Tabelle 4.3: Abschätzung der durch Kalkung möglichen Schwermetalleinträge in Forststandorte sowie Vergleich mit Schwermetalleinträgen durch atmosphärische Deposition. Gehalte entsprechen „Kohlensaurer Magnesiumkalke“ aus SÄCHS. LANDESANST. FÜR LANDWIRTSCHAFT [2008], Proben aus Düngemittelverkehrskontrolle der Jahre 2005/2006 in Sachsen, FoBW eigene Analysen Kalk der Kalkung 2011 Intensiv-Messstelle Bruchsal/Forst. Freilanddepositionen in Spannen des ländlichen Hintergrunds Baden-Württembergs für den Zeitraum 2003 – 2007 aus LUBW [2008], Hg nach UBA [2008], U nach UBA [2012] | 24 |
| Tabelle 4.4: Abschätzung nach 10 Jahren im Mittel zu erwartender Bodengehaltsänderungen an Ackerstandorten im Hintergrundbereich Baden-Württembergs. | 26 |
| Tabelle 4.5: Überblick über die dokumentierte Flächennutzung an Acker- und Grünlandstandorten des Basis-Messnetzes im Hintergrundbereich Baden-Württembergs. | 27 |
| Tabelle 8.1: Probennahmetermine der Wiederholinventuren an Intensiv-Messstellen..... | 64 |
| Tabelle 8.2: Probennahmetiefen von Auflage (Hor.0) sowie der 2 obersten Mineralbodenhorizonte (Hor.1, Hor.2) an Intensiv-Messstellen. | 64 |

12 Literatur

- BIGALKE M., REHMUS A., KELLER A. (2016):
Belastung mineralisch gedüngter Böden mit Schadelementen (Arsen, Blei, Cadmium, Uran). Bericht im Auftrag des BLW, 17.02.2016.
- CHAMBERS J. M., CLEVELAND W. S., KLEINER B. AND TUKEY P. A. (1983):
Comparing Data Distributions. In Graphical Methods for Data Analysis, 62. Belmont, California: Wadsworth International Group, 1983. ISBN 0-87150-413-8 International ISBN 0-534-98052-X.
- DWA (2008):
Organische Schadstoffe in Klärschlämmen und anderen Düngemitteln. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef 2008. ISBN: 978-3-941089-26-6.
- FVA (2016):
PETER HARTMANN, HERRMANN BUBERL, HEIKE PUHLMANN, JÜRGEN SCHÄFFER, GABRIELE TREFZ-MALCHER, DIETMAR ZIRLEWAGEN, KLAUS VON WILPERT: Waldböden Südwestdeutschlands. Ergebnisse der Bodenzustandserhebungen im Wald von 1989 – 1992 und 2006 – 2008. Hrsg. Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg.
- HLUG (2002):
Handbuch Altlasten Band 7. Analysenverfahren – Fachgremium Altlastenanalytik – Teil 6 Arbeitshilfe – Angabe der Messunsicherheit bei Feststoffuntersuchungen aus dem Altlastenbereich. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden 2002.
- HLNUG (2016):
Stoffdynamik an der Intensiv-Messstelle Frankfurt Flughafen. Böden und Bodenschutz in Hessen, Heft 13. Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, Wiesbaden, 2016.
- HORLACHER D., GRYSCSKO R. UND NÖLTNER T. (1994):
Räumliche und zeitliche Variabilität der mobilen (NH₄NO₃-extrahierbaren) Cd- und Zn-Gehalte in Böden. Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 74, S. 197 – 200, 1994.
- KA5 (2005):
AD-HOC-Arbeitsgruppe Boden: Bodenkundliche Kartieranleitung, Hrsg.: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Geologischen Diensten, 5. Aufl., 438 S.; 41 Abb., 103 Tab., 31 Listen, Hannover 2005.
- KÜHNEL, A., WIESMEIER, M., SPÖRLEIN, P., SCHILLING, B., KÖGEL-KNABNER, I. (2019):
Influence of drying vs. freezing of archived soil samples on soil organic matter fractions. J. Plant Nutr. Soil Sci. 2019. DOI: 10.1002/jpln.201800529.
- KRATZ, S.; KNAPPE, F.; ROGASIK, J.; SCHNUG, E. (2008):
Uranium balances in agroecosystems. In: de Kok, L. J. and Schnug, E. (eds.) (2008) Loads and fate of fertilizer-derived uranium. Backhuys Publishers, Leiden. ISBN/EAN 978-90-5782-193-6, 179 – 190.
- LBEG (2015):
Schwermetallein- und -austräge niedersächsischer Boden-Dauerbeobachtungsflächen. DÖRTE KAMERMANN, HUBERT GROH & HEINRICH HÖPER. Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, GeoBerichte 30, Hannover 2015.
- LFU (1994):
Schwermetallgehalte in Böden aus verschiedenen Ausgangsgesteinen Baden-Württembergs. Materialien zum Bodenschutz Heft 3. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1994.
- LFU (1999):
Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg. Untersuchungen ausgewählter organischer Schadstoffe und mikrobiologische Charakterisierung der Standorte. Hrsg. von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Karlsruhe 1999.
- LFU (2003):
Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs. Bodenschutz 14. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1. Auflage, Karlsruhe 2003.
- LUBW (2008):
20 Jahre Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg – von klassischen Bodenuntersuchungen zu medienübergreifenden Umweltbilanzen. ISSN 0949-0256 (Band 21, 2008), LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg.
- LUBW (2016):
dl-PCB in den Böden von Baden-Württemberg. Eine orientierende Stichprobenuntersuchung. LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. 2. Ausgabe, gekürzt und überarbeitet, März 2016.
- LUBW (2015):
Umweltdaten 2015 Baden Württemberg. LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Oktober 2015.
- NABO (2015a):
GUBLER A., SCHWAB P., WÄCHTER D., MEULI R. G., KELLER A. (2015a):
Ergebnisse der Nationalen Bodenbeobachtung (NABO) 1985 – 2009. Zustand und Veränderungen der anorganischen Schadstoffe und Bodenbegleitparameter. Bundesamt für Umwelt, Bern. Umwelt-Zustand Nr. 1507: 81 S.
- NABO (2015b):
ANDREAS GUBLER, DANIEL WÄCHTER, FRANZISKA BLUMB AND THOMAS D. BUCHELIB (2015b):
Remarkably constant PAH concentrations in Swiss soils over the last 30 years. Environ. Sci.: Processes Impacts, 2015, 17, 1816.

- SÄCHSISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (2008):
Schwermetalle in Düngemitteln. Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft. Heft 3/2008.
- STA LA (2018):
Pressemitteilung 10/2018. Statistisches Landesamt Baden-Württemberg. Stuttgart, 19. Januar 2018. <https://www.statistik-bw.de/Presse/Pressemitteilungen/2018010>, download 11.02.2019.
- THÜNEN (2016a):
Ergebnisse der BZE II (Entwurf, download September 2016). Teil 7 Schwermetalle. Johann Heinrich von Thünen-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei. https://www.thuenen.de/media/institute/wo/Waldmonitoring/bze/7_Schwermetalle.pdf.
- THÜNEN (2016b):
Ergebnisse der BZE II (Entwurf, download September 2016). Teil 6 Kohlenstoff. Johann Heinrich von Thünen-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei. https://www.thuenen.de/media/institute/wo/Waldmonitoring/bze/6_Kohlenstoff.pdf.
- UBA (2007):
Methodische Grundlagen der übermittelten Gehalte anorganischer/organischer Schadstoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden und zugehörigen Nahrungs- und Futtermitteln. Auszug aus dem Abschlussbericht eines UBA-FuE-Projekts. Eurofins-AUA GmbH Jena/FOOD GmbH Jena im Auftrag des UBA. Unveröffentlicht.
- UBA (2008):
KNAPPE F.; MÖHLER S.; OSTERMAYER A.; LAZAR S.; KAUFMANN C.: Vergleichende Auswertung von Stoffeinträgen in Böden über verschiedene Eintragspfade, UBA-Forschungsbericht 203 74 275, UBA Texte 39/08, Berlin.
- UBA (2012):
Uran in Boden und Wasser. Claudia Dienemann, Jens Utermann. UBA Texte 37/2012.
- UTERMANN J., DUJNISVELD W. H. M., GODBERSEN L., FUCHS M. (2009):
Uran in Böden und Sickerwässern – gibt es Indizien für eine Phosphordünger-bürtige Uran-Anreicherung? In Jahrestagung der DBG, Kom. I, Böden – eine endliche Ressource. DBG, September 2009, Bonn.
- VHE (2012):
Frachtenberechnungen für die Kompostanwendung. VHE – Verband der Humus- und Erdenwirtschaft e. V. Aachen, Januar 2012.
- WELLBROCK N., BOLTE A., FLESSA H. (EDS) (2016):
Dynamik und räumliche Muster forstlicher Standorte in Deutschland: Ergebnisse der Bodenzustandserhebung im Wald 2006 bis 2008. Braunschweig: Johann Heinrich von Thünen Institut, 550 Seiten, Thünen Report 43.
- WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT FÜR DÜNGUNGSFRAGEN BEIM BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT (2015):
Anwendung von organischen Düngern und organischen Reststoffen in der Landwirtschaft. Standpunkt des Wissenschaftlichen Beirats für Düngungsfragen. Oktober 2015.

