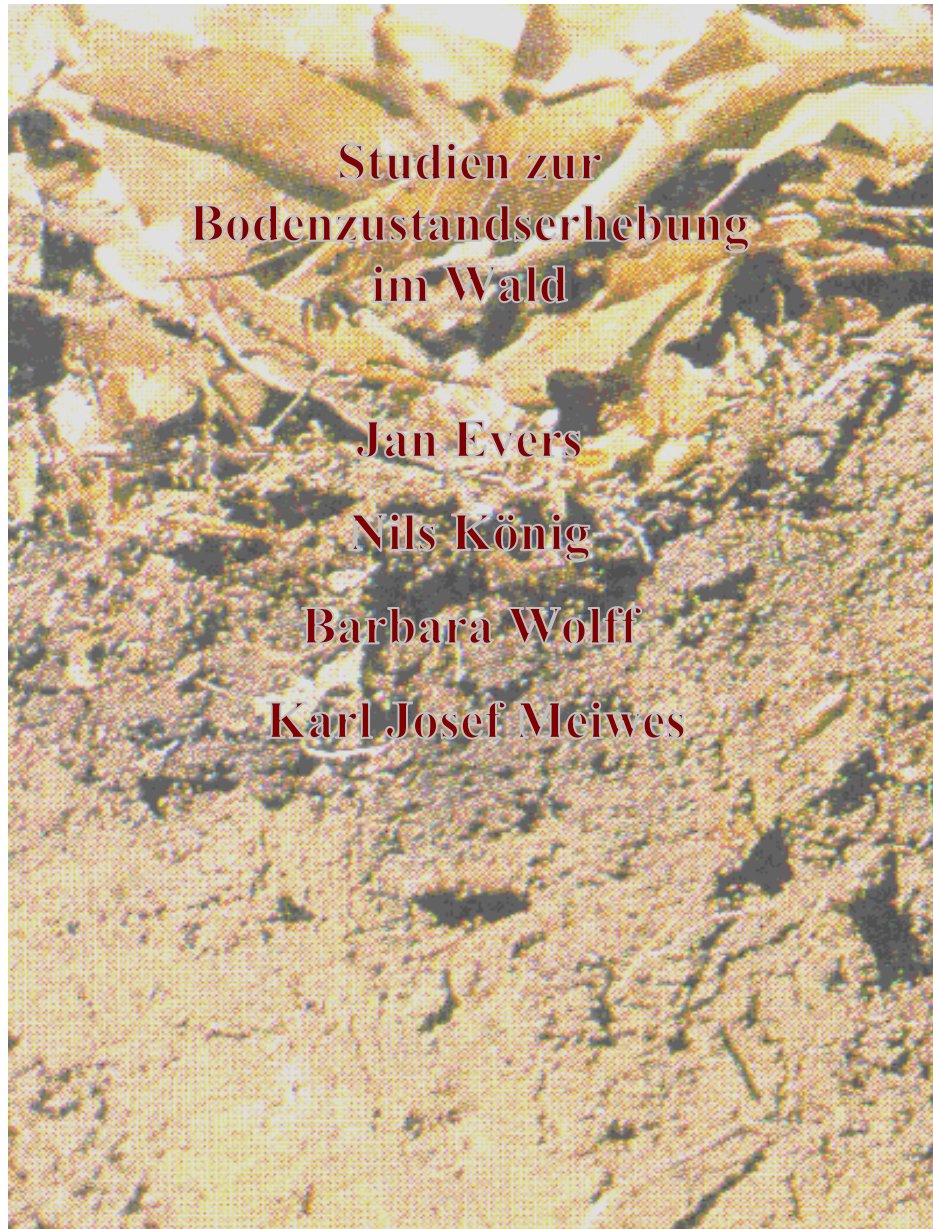


Niedersächsische Forstliche Versuchsanstalt  
Grätzelstr. 2 37079 Göttingen  
Telefon: (0551) 69401-0 Telefax: (0551) 69401-160



Arbeitsbericht zur Erfüllung des Vertrages zwischen der Bundesrepublik Deutschland,  
vertreten durch BML und der Nieders. Forstlichen Versuchsanstalt zur Durchführung der  
Studie zur Vorbereitung der Wiederholung der Bodenzustandserhebung im Wald

Göttingen, November 2001

jan.evers@nfv.gwdg.de, Durchwahl -135

# Inhalt

<b>0. KURZFASSUNG.....</b>	<b>5</b>
0.1 STUDIE LABORANALYTIK.....	5
0.2 METHODENVERGLEICH DEUTSCHLAND – EUROPA.....	7
0.3 METHODENINFORMATION ZUR DATENBEWERTUNG.....	7
0.4 STICKSTOFFSTUDIE.....	8
0.5 LITERATURSTUDIE ZUR ZEITLICHEN VARIABILITÄT BODENCHEMISCHER PARAMETER.....	9
<b>1. STUDIE LABORANALYTIK .....</b>	<b>11</b>
1.1 EINFÜHRUNG.....	11
1.2 VERGLEICH DER ALTPROBENERGEBNISSE MIT DER NEUMESSUNG DER ALTPROBE DURCH DIE LÄNDERLABORE.....	14
1.2.1 Humus.....	14
1.2.1.1. pH (H <sub>2</sub> O).....	14
1.2.1.2. pH (KCl).....	16
1.2.1.3. Organischer Kohlenstoff.....	19
1.2.1.4. Stickstoff.....	21
1.2.1.5. Natrium.....	24
1.2.1.6. Kalium.....	25
1.2.1.7. Calcium.....	28
1.2.1.7. Magnesium.....	31
1.2.1.8. Aluminium.....	34
1.2.1.9. Eisen.....	36
1.2.1.10. Mangan.....	39
1.2.1.11. Phosphor.....	42
1.2.1.12. Schwefel.....	45
1.2.1.13. Kupfer.....	45
1.2.1.14. Blei.....	47
1.2.1.15. Cadmium.....	50
1.2.1.16. Zink.....	53
1.2.1.17. Chrom, Nickel, Cobalt.....	56
1.2.1.18. Zusammenfassende Darstellung und Wertung.....	57
1.2.2 Mineralboden.....	59
1.2.1.1. pH(H <sub>2</sub> O).....	59
1.2.1.2. pH(KCl).....	61
1.2.1.3. Organischer Kohlenstoff.....	63
1.2.1.4. Stickstoff.....	65
1.2.1.5. Natrium.....	67
1.2.1.6. Kalium.....	69
1.2.1.7. Calcium.....	72
1.2.1.8. Magnesium.....	74
1.2.1.9. Aluminium.....	76
1.2.1.10. Eisen.....	79
1.2.1.11. Mangan.....	81
1.2.1.12. Protonen.....	84
1.2.1.13. Ake-Gesamt.....	86
1.2.1.14. Basensättigung.....	89
1.2.1.15. Zusammenfassende Darstellung und Wertung.....	92
1.3 VERGLEICH LÄNDERLABORE-ZENTRALLABOR.....	94
1.3.1 Humus.....	94
1.3.1.1. pH (H <sub>2</sub> O).....	94
1.3.1.1. pH (KCl).....	96
1.3.1.2. pH(CaCl <sub>2</sub> ).....	99
1.3.1.3. Organischer Kohlenstoff.....	102
1.3.1.4. Stickstoff.....	105
1.3.1.5. Natrium.....	108
1.3.1.6. Kalium.....	111
1.3.1.7. Calcium.....	113
1.3.1.8. Magnesium.....	116
1.3.1.9. Aluminium.....	119
1.3.1.10. Eisen.....	122
1.3.1.11. Mangan.....	124
1.3.1.12. Phosphor.....	127
1.3.1.13. Schwefel.....	130

1.3.1.14.	Kupfer .....	133
1.3.1.15.	Blei .....	136
1.3.1.16.	Cadmium .....	139
1.3.1.17.	Zink .....	142
1.3.1.18.	Chrom .....	145
1.3.1.19.	Nickel .....	148
1.3.1.20.	Cobalt .....	151
1.3.1.21.	Zusammenfassende Darstellung und Wertung .....	154
1.3.2	<i>Mineralboden</i> .....	156
1.3.2.1.	pH(H <sub>2</sub> O) .....	156
1.3.2.2.	pH(KCl) .....	159
1.3.2.3.	pH(CaCl <sub>2</sub> ) .....	162
1.3.2.4.	Organischer Kohlenstoff .....	165
1.3.2.5.	Stickstoff .....	168
1.3.2.6.	Natrium .....	171
1.3.2.7.	Kalium .....	174
1.3.2.8.	Calcium .....	177
1.3.2.9.	Magnesium .....	180
1.3.2.10.	Aluminium .....	183
1.3.2.11.	Eisen .....	186
1.3.2.12.	Mangan .....	189
1.3.2.13.	Protonen .....	192
1.3.2.14.	Ake-Gesamt .....	195
1.3.2.15.	Basensättigung .....	198
1.3.2.16.	Zusammenfassende Darstellung und Wertung .....	201
1.4	ZEITLICHE VERÄNDERUNG AUSGEWÄHLTER PARAMETER .....	202
1.4.1	<i>Humus</i> .....	202
1.4.1.1	pH (H <sub>2</sub> O) und pH (KCl) .....	202
1.4.1.2	Organischer Kohlenstoff und Stickstoff, CN-Verhältnisse .....	204
1.4.1.3	Elemente im Königswasseraufschluß .....	205
1.4.1.4	Zusammenfassende Darstellung .....	214
1.4.2	<i>Mineralboden</i> .....	216
1.4.2.1	Auswertung auf Basis der Neuanalyse der Altproben und Analyse der Neuproben jeweils vom Zentrallabor .....	216
1.4.2.1.1	pH (H <sub>2</sub> O) .....	217
1.4.2.1.2	pH (KCl) .....	218
1.4.2.1.3	Organischer Kohlenstoff .....	219
1.4.2.1.4	Stickstoff .....	220
1.4.2.1.5	Ake .....	221
1.4.2.1.6	Zusammenfassende Darstellung .....	229
1.4.2.2	Auswertung nur mit vergleichbaren Alt- und Neuproben .....	230
1.4.2.2.1	pH (H <sub>2</sub> O) .....	233
1.4.2.2.2	pH (KCl) .....	234
1.4.2.2.3	Organischer Kohlenstoff .....	235
1.4.2.2.4	Stickstoff .....	236
1.4.2.2.5	Ake .....	237
1.4.2.1.6	Zusammenfassende Darstellung .....	246
1.4.2.3	Auswertung mit vergleichbaren Alt- und Neuproben sowie Altdaten der Länderlabore statt Analysedaten des Zentrallabors bei den Altproben für austauschbares Mangan und Eisen .....	247
1.4.2.4	Folgerungen für den Zeitvergleich beim Mineralboden .....	250
<b>2.</b>	<b>VERGLEICH DER DEUTSCHEN MIT DEN EUROPÄISCHEN METHODEN</b>	<b>253</b>
2.1	PH-WERTE .....	253
2.1.1	<i>Humus</i> .....	253
2.1.2	<i>Mineralboden</i> .....	254
2.2.	AKE ÜBER PERKOLATION MIT NH <sub>4</sub> CL GEGEN EXTRAKT MIT BaCl <sub>2</sub> IM MINERALBODEN .....	255
<b>3.</b>	<b>VERWERTUNG VON METHODENINFORMATIONEN FÜR DIE DATENBEWERTUNG</b> .....	<b>258</b>
3.1	N-BESTIMMUNG IN HUMUSPROBEN .....	259
3.2	K-BESTIMMUNG IM KÖNIGSWASSERAUFSCHLUß VON HUMUSPROBEN .....	259
3.3	P-BESTIMMUNG IM KÖNIGSWASSERAUFSCHLUß VON HUMUSPROBEN .....	260
3.4	CD-BESTIMMUNG IM KÖNIGSWASSERAUFSCHLUß VON HUMUSPROBEN .....	260
3.5	CO-BESTIMMUNG IM KÖNIGSWASSERAUFSCHLUß VON HUMUS- UND BODENPROBEN .....	261
3.6	PB-BESTIMMUNG IM KÖNIGSWASSERAUFSCHLUß VON HUMUSPROBEN .....	266
3.7	AL- UND FE-BESTIMMUNG IM AKE-PERKOLAT VON BODENPROBEN .....	266

3.8	ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG .....	266
<b>4.</b>	<b>STICKSTOFFSTUDIE.....</b>	<b>267</b>
4.1	EINFÜHRUNG .....	267
4.2	PROBEFLÄCHEN, PROBENNAHME, PROBENVORBEREITUNG UND ANALYSE .....	268
4.3	ERGEBNISSE .....	272
4.3.1	<i>Bodenlösung aus dem Bereich der Lysimeterkerze .....</i>	<i>272</i>
4.3.2	<i>Vergleich KCl-Extrakt Profil und Lysimeterlösung .....</i>	<i>279</i>
4.3.3	<i>Zusammenfassende Darstellung und Wertung .....</i>	<i>280</i>
<b>5.</b>	<b>ZEITLICHE VARIABILITÄT BODENCHEMISCHER PARAMETER.....</b>	<b>285</b>
5.1	EINLEITUNG.....	285
5.2	SÄURE-/BASEZUSTAND .....	286
5.2.1	<i>Festphase.....</i>	<i>286</i>
5.2.2	<i>Lösungsphase.....</i>	<i>288</i>
5.3	KOHLENSTOFF .....	289
5.4	STICKSTOFF .....	290
5.5	SCHWERMETALLE.....	291
5.6	SCHLUßFOLGERUNGEN .....	292
5.7	LITERATUR .....	294

## 0. Kurzfassung

Zur Vorbereitung der zweiten Bodenzustanderhebung im Wald (BZE) beauftragte das Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL) die Niedersächsische Forstliche Versuchsanstalt im Jahre 2001 mit der Durchführung verschiedener Studien, die im Folgenden mit ihren Zielen, Ergebnissen und Folgerungen im Hinblick auf eine Wiederholung der BZE zusammengefaßt sind.

### 0.1 Studie Laboranalytik

#### Ziele

An dieser Studie waren 10 Länderlabore und ein Zentrallabor beteiligt. Es sollten hier Abweichungen von den Analysedaten der ersten BZE durch eine Neuanalyse der damals eingelagerten Humus- und Bodenproben quantifiziert werden. Abweichungen würden Methodenwechsel, -modifizierungen, Analysefehler und auch Veränderungen während der Lagerung anzeigen. Für die Beurteilung der Analysen einer Wiederbeprobung und Ableitung von zeitlichen Veränderungen zur ersten BZE sind derartige Kenntnisse zur Reproduzierbarkeit chemischer Analysen notwendig. Über eine Neubeprobung ausgesuchter BZE-Standorte sollte weiterhin eine eventuelle zeitliche Veränderung bodenchemischer Parameter nachgewiesen werden. In Zusammenarbeit mit der BFH Eberswalde wurden 22 Standorte aus dem Gesamtdatensatz der BZE anhand von bodenchemischen Indikatoren selektiert. Es wurden 5 saure, 5 gekalkte und 12 bezüglich des Säure/Basenzustandes als besonders sensibel gegenüber weiteren Säureeinträgen eingeschätzte Standorte von den beteiligten Ländern nach dem BZE-Verfahren beprobt. Darüber hinaus sollten laborspezifische Abweichungen durch die gleichzeitige Analyse aller Humus- und Bodenproben durch ein Zentrallabor aufgezeigt werden.

#### Ergebnisse

- Die Neuanalyse der eingelagerten **Humusproben** ergab eine weitgehende Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse vor ca. 10 Jahren von Kohlenstoff, Stickstoff und den Schwermetallen. Bei Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen und Mangan sowie Phosphor ergaben sich jedoch vor allem aufgrund unterschiedlicher Aufschlußmethoden bei der ersten BZE große Abweichungen zur Neuanalyse, die einheitlich im Königswasseraufschluß durchgeführt wurde. Bei der Neuanalyse der eingelagerten **Bodenproben** konnten die damals erzielten Ergebnisse relativ gut reproduziert werden. Bei den austauschbaren Kationen sind Mangan, aber auch Eisen und Protonen hiervon ausgenommen, diese Elemente hatten bei der Neuanalyse deutlich höhere Werte. In Einzelfällen gab es sowohl bei den Humus- als auch bei den Bodenproben hohe Abweichungen der Neuanalyse gegenüber den Altanalysen.
- Beim Vergleich der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor wurde bei einheitlichem Aufschluß der **Humusproben** eine relativ gute Übereinstimmung erzielt. Dennoch ergaben sich in Einzelfällen sehr hohe Abweichungen von über 50 %, die sich auch auf ein Gesamtmittel auswirken können. Bei einigen Laboren traten vermehrt hohe Abweichungen auf. Bei den **Bodenproben** ergab sich ein ähnliches Bild.
- Die erneute Beprobung der ausgewählten BZE-Standorte und die Gegenüberstellung mit den Ergebnissen der Erstbeprobung vor ca. 10 Jahren ergab bei den **Humusproben** einen Anstieg der pH-Werte, vor allem in den Kollektiven gekalkt und sensibel. Die C/N-Verhältnisse in der H-Lage waren leicht gesunken, die Schwermetallgehalte der

Kollektive gekalkt und sensibel waren geringer als vor 10 Jahren. Im Kollektiv sauer wurden höhere Calcium- und Magnesiumgehalte festgestellt. Bei der abgeleiteten zeitlichen Veränderung chemischer Parameter **der Bodenproben** ergaben sich zunächst unplausible Werte. Über einen Vergleich der Elementgehalte von Eisen, Blei und Phosphor im Königswasseraufschluß wurden solche Proben aus der weiteren Analyse ausgeschlossen, die vermutlich aufgrund der standörtlichen Heterogenität auf nicht vergleichbare Mineralbestände bzw. –zusammensetzungen schließen ließen. Die erneute Berechnung einer zeitlichen Veränderung der bodenchemischen Parameter ergab plausiblere Werte. Die pH-Werte veränderten sich nunmehr kaum, es kam jedoch zu einer Zunahme der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte im Mineralboden im Vergleich zu den Ergebnissen vor ca. 10 Jahren. Weiterhin nahmen die Calcium- und Magnesiumgehalte im Kollektiv sauer zu, im Kollektiv gekalkt nahmen nur die Calciumgehalte zu. Eisen nahm in allen Kollektiven zu. Es ergab sich keine Abnahme der Basensättigung im Kollektiv sensibel in der Tiefenstufe 30-60 cm.

- 

### **Folgerungen**

Die Voraussetzungen für eine zweite BZE, nämlich die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse der ersten BZE und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch unterschiedliche Labore, sind nach den Ergebnissen dieser Studie grundsätzlich gegeben. Es sollten jedoch gleiche Methoden (Probennahme und Analyse) für alle Länder und Labore zur Anwendung kommen, um übergreifende Auswertungen ohne Einschränkungen bezüglich unterschiedlicher Methoden möglich zu machen. Dieses betrifft vor allem die Analysen der Humusproben. Eine übergreifende Auswertung ohne Methodeneinbeziehung ist daher ausgesprochen problematisch. Auch mit einer Methodeneinbeziehung bleiben die Daten uneinheitlich und bergen im Hinblick auf übergreifende Auswertungen Unschärfen, wenn Korrekturfaktoren verwendet werden.

Eine weitere Durchführung von Ringanalysen ist erforderlich, um Methoden weiter zu standardisieren und Fehlerquellen aufzuzeigen.

Trotz weitgehender Anwendung des relativ standardisierten BZE-Probennahmeverfahrens kann bei Wiederholungsbeprobungen nicht davon ausgegangen werden, mit der Erstinventur vergleichbares Bodenmaterial zu erhalten. Je kleiner Auswertestraten sind, desto eher überlagert die standörtliche Heterogenität mögliche zeitliche Veränderungen. Bei kleinen Straten sollte daher die standörtliche Heterogenität gesondert geprüft werden (z.B. Gesamtaufschluß).

Weiterhin verändern sich Bodenproben während der Lagerung: für die austauschbaren Kationen Mangan, aber auch Eisen und Protonen ist dies wahrscheinlich. Sollten Altproben als Referenz erneut analysiert werden, ist dieses zu berücksichtigen.

Die Studie Laboranalytik ergab Hinweise auf zeitliche Veränderungen sowohl des Humus als auch des Bodens in den vergangenen 12-15 Jahren. Erst eine breitere Datenbasis kann diese Veränderungen überprüfen, mögliche Trends erkennen und bessere Grundlagen für integrierende Auswertungen liefern.

## 0.2 Methodenvergleich Deutschland – Europa

### Ziele

Durch die gleichzeitige Anwendung deutscher und europäischer Analysemethoden sollten für pH-Werte (Boden- und Humusproben) und bei der Bestimmung der austauschbaren Kationen für Bodenproben die Unterschiede zwischen diesen Methoden quantifiziert werden.

In Deutschland wird als ein Maß für das Säurepotential zu einem bestimmten Zeitpunkt die Spanne zwischen dem pH(H<sub>2</sub>O) und dem pH(KCl) verwendet, auf europäischer Ebene der pH(CaCl<sub>2</sub>). Die Unterschiede zwischen den beiden pH-Werten in KCl und CaCl<sub>2</sub> sollten aufgezeigt werden. Weiterhin werden in Deutschland die austauschbaren Kationen im Mineralboden mit der NH<sub>4</sub>Cl-Perkolation, auf europäischer Ebene mit dem BaCl<sub>2</sub>-Extrakt bestimmt. Hier sollten ebenfalls die Unterschiede aufgezeigt werden.

### Ergebnisse

- Sowohl für die Humus- als auch für die Bodenproben lag der pH(KCl) um 0.2 pH tiefer als der pH(CaCl<sub>2</sub>). Die Korrelationen waren sowohl für die Humus- als auch für die Bodenproben höchstsignifikant, das Bestimmtheitsmaß lag beim Humus bei 0.98, bei den Bodenproben bei 0.89.
- Bei der Extraktion mit BaCl<sub>2</sub> wurden bei allen Kationen und damit der Ake geringere Konzentrationen festgestellt als im Perkolat mit NH<sub>4</sub>Cl. Die Unterschiede waren alle höchstsignifikant. Die höchsten relativen Unterschiede ergaben sich bei den Ma-Kationen und der Ake. Hier lagen die Werte beim Extrakt mit BaCl<sub>2</sub> zwischen 40-60 % unterhalb der Ergebnisse des Perkolats mit NH<sub>4</sub>Cl. Bei den Mb-Kationen waren die Konzentrationen des Extrakts mit BaCl<sub>2</sub> zwischen 10-20 % geringer als beim Perkolat mit NH<sub>4</sub>Cl.

### Folgerungen

Aufgrund der höchstsignifikanten Korrelationen können bei umfangreichen Datenkollektiven Umrechnungsfaktoren verwendet werden. Sie sollten jedoch nur als Anhalt angesehen werden, da die Streuungen um den Ausgleich relativ hoch waren.

## 0.3 Methodeninformation zur Datenbewertung

### Ziele

Unterschiedliche Aufschluß- oder Extraktionsmethoden für eine Reihe von Elementen führen zu unterschiedlichen Ergebnissen bei den mit diesen Verfahren ermittelten Elementgehalten. Neben der Aufschluß- oder Extraktionsmethode kann ebenso die jeweilige von den Laboren angewandte Elementbestimmungsmethode Einfluß auf das Ergebnis haben. Um diesen Einfluß bewerten zu können, wurden alle Proben sowohl von den Länderlaboren als auch von einem Zentrallabor aufgeschlossen bzw. extrahiert und die Lösungen analysiert. Unter der Voraussetzung, dass gleiche Aufschluß- bzw. Extraktionsmethoden verwendet, richtig angewandt und dokumentiert wurden, sollten Unterschiede in den Elementgehaltsergebnissen mit unterschiedlichen Elementbestimmungsmethoden erklärbar sein. Dieses anhand der gelieferten Dokumentationen und Ergebnisse zu überprüfen war Ziel dieses Studienteils.

### Ergebnisse

In 3 von 12 Einzelfällen lieferten die leider nur unvollständig vorliegenden Methodeninformationen Erklärungen für die starken Abweichungen der Laborergebnisse. Für 3 weitere Fälle liegt die Ursache der stark abweichenden Ergebnisse wohl eher bei Fehlern der Untersuchungsmethode (Aufschluß, Extraktion).

### Folgerungen

In der Hälfte aller Fälle (6 von 12) konnten die vorhandenen Methodeninformationen die Abweichungen nicht erklären. Die Erfahrungen aus Ringanalysen der AG Forstliche Analytik zeigen aber, dass bei Vorliegen von umfangreichen Methodeninformation ein Großteil abweichender Analyseergebnisse erklärbar sind. Daten mit fehlerhafter Methodik können dann in Auswertungen ausgeschlossen werden. Daher sollten in Zukunft Analyseergebnisse der BZE grundsätzlich mit Methodeninformation verknüpft sein, die möglichst durch einen festgelegten Methodencode vereinheitlicht sind. Dieses sichert eine langfristige Vergleichbarkeit und wird für die BZE 2 empfohlen.

## **0.4 Stickstoffstudie**

### **Ziele**

In dieser Studie wurden aktuelle Verfahren zur Beschreibung des Stickstoffstatus miteinander verglichen, die für Monitoringzwecke geeignet sind. Dies sind die Verfahren Gleichgewichtsbodenlösung (GBL), der 1:2-Extrakt sowie zusätzlich der KCl-Extrakt, ein Verfahren zur Bestimmung des mineralischen Stickstoffs (N<sub>min</sub>). Die Ergebnisse dieser Methoden v.a. für Nitrat werden den Analyseergebnissen von Bodenlösungen aus Lysimetern gegenübergestellt. Ziel dieser Studie war es, die genannten Verfahren hinsichtlich der Nitratkonzentration in dem jeweiligen Extrakt zu vergleichen und zu prüfen, welches Verfahren zur Charakterisierung potentieller Nitratausträge mit dem Sickerwasser an den BZE-Punkten am besten geeignet ist.

### **Ergebnisse**

Die hier verwendeten Verfahren zur Abschätzung der Nitrat-N-Konzentration ergaben jeweils standardisiert auf den Wassergehalt des unbehandelten Bodens höhere Konzentrationen als die Lysimeterlösung. Die Korrelationen zur Lysimeterlösung waren jedoch relativ gut (Korrelationskoeffizienten zwischen 0.83-0.9). Damit lieferten die unterschiedlichen Verfahren vergleichbare Hinweise auf den Stickstoffstatus bezüglich Nitrat-N. Im Vergleich liefert der 1:2-Extrakt die geringste Korrelation zum Lysimeter, der KCl-Extrakt die beste. Diese Unterschiede allein würden jedoch nicht ausreichen, einem Verfahren den Vorzug zu geben. Die Laborkosten sind bei der GBL für die Einzelprobe am höchsten, gleichzeitig ist die GBL am wenigsten für einen hohen Probenzahlendurchsatz geeignet. Auch die Lagerung der großen benötigten Bodenmenge je Einzelprobe ist mit Schwierigkeiten verbunden. Beim 1:2-Extrakt sind die Kosten gering, der Aufwand der Probennahme am geringsten, das Verfahren ist auch für hohe Durchsätze geeignet. Allerdings ist das Risiko für eine Veränderung der ursprünglichen Nitrat-N-Konzentration am höchsten von allen hier verglichenen Verfahren. Information über austauschbares Ammonium liefert nur der KCl-Extrakt. Nachteilig ist der hohe Aufwand im Gelände, jedoch sind die Laborkosten gering, das Risiko für Veränderungen während des Transportes ist gering und das Verfahren ist für hohe Durchsätze im Labor geeignet.

### **Folgerungen**

Im Rahmen dieser Studie ist damit der KCl-Extrakt das favorisierte Verfahren als Alternative zum Einsatz von Lysimetern. Um grundsätzlich Veränderungen der Nitrat-N-Konzentrationen im KCl-Extrakt gering zu halten, sollte der Ansatz bereits im Gelände gemacht, die Probe gekühlt und sobald wie möglich analysiert werden.



## 0.5 Literaturstudie zur zeitlichen Variabilität bodenchemischer Parameter

### Ziele

Hier sollte der in der aktuellen Literatur dokumentierte Einfluß veränderter Umwelt- und Bewirtschaftungsmaßnahmen auf bodenchemische Parameter des Waldbodens zusammengefaßt und im Hinblick auf eine Wiederholung der BZE bewertet werden.

### Ergebnisse

Die Themenbereiche Säure/Basenzustand der Waldböden, der Kohlenstoffhaushalt, die Stickstoffeutrophierung sowie die Schwermetallbelastung wurden im Hinblick auf eine BZE 2 als besonders wichtig erachtet.

Bezüglich der Säurebelastung der Waldböden wurde in der ersten Bodenzustandserhebung festgestellt, dass 2/3 der Böden ein erhöhtes Risiko durch Versauerung aufweisen. Ein Viertel der Waldböden ist mittlerweile gekalkt. Es stellt sich daher heute die Frage, welchen Einfluß Kalkung auf den chemischen Bodenzustand hat. Die Säurebelastung  $\text{SO}_4\text{-S}$  ist gegenüber den siebziger und achtziger Jahren zurückgegangen, sie liegt auf einem großen Teil der Waldfläche jedoch immer noch oberhalb der Critical Loads. Eine erneute Untersuchung des Säure-/Base-Zustandes würde Auskunft darüber geben, ob die in der Vergangenheit beobachtete beschleunigte Versauerung der Waldböden noch fort dauert oder nach den Indikatoren der BZE bereits zum Stillstand gekommen ist.

Bezüglich des Stickstoffs besteht besonders Informationsbedarf über das Risiko von Nitratausträgen und über das Potential, das sich aus der Stickstoffakkumulation im Boden ergibt. Anthropogene Belastungen des Grundwassers sollten so gering wie möglich gehalten werden. In diesem Sinne liegt es, wenn für die Waldböden flächendeckend das Risiko von Nitratausträgen mit dem Sickerwasser bekannt ist. Die Waldfläche umfaßt fast ein Drittel der Bundesfläche, viele Waldgebiete dienen dem Trinkwasserschutz. Für die Wasserwirtschaft ist die Kontamination des Grundwassers mit Nitrat von unmittelbarer wirtschaftlicher Bedeutung.

Die Kohlenstoffspeicherung in den Waldböden ist ein wichtiger Punkt für den Kohlendioxidhaushalt der Atmosphäre. Im Zusammenhang mit den internationalen Verhandlungen zur Reduktion der  $\text{CO}_2$ -Emissionen bedeutet die Senkenfunktion für Kohlenstoff der Wälder in der Bundesrepublik Deutschland ein erfassungswertes Potential. Auf dieses wird mittel- und langfristig nicht verzichtet werden können, wenn die Bundesrepublik Deutschland ihre anspruchsvollen Klimaziele erreichen will.

Die Schwermetalle stellen ein Risikopotential dar, welches vor allem dann problematisch wird, wenn die Schwermetalle mobilisiert werden. Hier ist von Interesse, Indikatoren für deren Mobilisierung zu erfassen.

### Folgerungen

Anhand der Untersuchungsergebnisse von einzelnen Standorten wurde gezeigt, dass die Eigenschaften der Waldböden zeitlich variabel sind und dass punktuell bzw. an einzelnen Standorten ökologische Risiken auftreten. Die Frage ist zu klären, in welchem Maße solche Risiken flächendeckend bestehen. Dies ist die primäre Aufgabe der BZE. Bei der Bewertung des Zustandes der Waldböden gibt es Umwelt- und Produktionsrisiken. Für den Forstsektor geht es bei der Bodenversauerung vor allem um die Frage, wie sich der Wert des Bodens als Produktionsfaktor entwickelt. Produktionsrisiken sind einer ökonomischen Bewertung zugänglich; im Zusammenhang mit der Bodenzustandserhebung betreffen die Produktionsrisiken den Boden als forstlichen Produktionsfaktor und als Rohwasserlieferant für Trinkwasser. Sie machen eine periodische Bestandsaufnahme der Bodenqualität erforderlich. Die bei der BZE beobachteten chemischen Parameter verändern sich im Mittel eher in langfristigen Zeiträumen von ca. 10-15 Jahren. Die Umweltbedingungen verändern

sich ebenfalls, die anthropogen bedingte Deposition hat sich in den letzten 10-15 Jahren verringert. Das machen die Entwicklungen der Staub- Schwefel- und Stickstoffemissionen sowie die Perspektiven, die sich aus den gegenwärtigen Emissionsminderungsprogrammen ergeben, deutlich. Meßbare Unterschiede für das Gesamtkollektiv der BZE können daher erwartet werden. Die Beobachtung des Bodenzustandes sollte in diesen Zeitintervallen erfolgen, damit Notwendigkeiten von Maßnahmen zum Schutz der Waldböden erkannt und deren Erfolg gemessen werden kann.



Kollektiv **sensibel** zeichnet sich durch ein relativ weites C/N-Verhältnis im Humus und hoher **Versauerungsdynamik** aus (geringe Basensättigung bis 30 cm Bodentiefe, hohe Basensättigung der Tiefenstufe 30-60 cm). Die BZE-Punkte im Kollektiv **sauer** hatten in allen Tiefenstufen eine geringe Basensättigung (unter 12 %). Die BZE-Punkte im Kollektiv **gekalkt** wurden vor der ersten BZE gekalkt. Weitere Voraussetzungen zur endgültigen Auswahl der BZE-Punkte zur Wiederbeprobung waren die Bereitschaft der Bundesländer zur Mitarbeit, ausreichend vorhandenes Altprobenmaterial, ein seit der ersten Beprobung ungestörter BZE-Standort und der Ausschluß von Sonderfällen. Dies waren z.B. Hinweise auf hohe Einträge von basischen Stäuben. Insgesamt wurden jeweils 5 **gekalkte**, 5 saure Standorte und 12 sensible Standorte für diese Studie ausgewählt. Die Grundlagen des Auswahlverfahrens und die endgültige Festlegung der Aufnahmepunkte sind bei WOLFF und EVERS (2000)<sup>1</sup> dokumentiert.

In der folgenden Tabelle sind die für eine Neubeprobung ausgewählten BZE-Punkte nach beteiligten Bundesländern und Kollektiven aufgeführt:

Tabelle 1: Probennahmepunkte der Studie Laboranalytik nach beteiligten Bundesländern und Kollektiven.

Länder	BZE-Studie			Summe
	sauer	gekalkt	sensibel	
<b>BW</b>	1	1	1	3
<b>HE</b>			2	2
<b>MV</b>			1	1
<b>NI</b>		2	2	4
<b>NW</b>	1		1	2
<b>RP</b>			3	3
<b>SaAn</b>			1	1
<b>SH</b>		1		1
<b>SN</b>	2	1	1	4
<b>TH</b>	1			1
<b>Summe</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>12</b>	<b>22</b>

Die Aufteilung nach den Kollektiven **sauer**, **gekalkt** und **sensibel** wird erst bei der Beurteilung der zeitlichen Veränderung bodenchemischer Parameter relevant, für die anderen Vergleiche waren diese Kollektive ohne Bedeutung.

Die Altproben lagerten seit der BZE 1 getrocknet im gesiebten und gemahlten Zustand ein. Bei einer Neuanalyse dieser Proben wurden daher ähnliche Ergebnisse wie bei der Erstanalyse erwartet. Gerichtete Abweichungen von den Ergebnissen der Erstanalyse könnten als Hinweis auf Methoden- bzw. Geräthewechsel, Analysenfehler oder Veränderungen während der 10-jährigen Einlagerung interpretiert werden. In zwei Fällen (Labor 4 und 9) erfolgte die Neumessung der Altprobe durch andere Labore als bei der BZE 1; hier würden gerichtete Abweichungen auch auf Labortrends hinweisen.

<sup>1</sup> **Wolff, B; Evers, J. (2000):** Auswahl von Probennahmestandorten für die Überprüfung der Parameterauswahl und Labormethodik im Rahmen der BZE 2. Arbeitsbericht des Instituts für Forstökologie und Walderfassung 2000/2 der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Eberswalde

Als Bewertungsmaßstab für durchschnittliche Abweichungen der Neuanalyse von den Ergebnissen der BZE 1 wurden die unteren Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Elemente und Labore herangezogen. Abweichungen im Bereich der unteren Bestimmungsgrenzen können als Meßtoleranz für den jeweiligen Parameter in einem Labor angesehen werden. Die angegebenen unteren Bestimmungsgrenzen der Parameter waren bei den Länderlaboren im Einzelnen sehr unterschiedlich. Abweichungen innerhalb der doppelten Bestimmungsgrenzen wurden nicht als Trend ausgewiesen, sondern als Meßtoleranz eingestuft. In den Tabellen sind diese Fälle mit „BG“ bezeichnet, wenn die Abweichungen mehr als 10 % vom Vergleichswert betragen, die Wertepaare jedoch innerhalb der doppelten Bestimmungsgrenze lagen.

Die an dieser Studie teilnehmenden Labore wurden mit Ziffern codiert. Signifikante Unterschiede in den Grafiken und Tabellen sind rot, nicht signifikante blau dargestellt.

Zur Darstellung der Hauptergebnisse wurden Tabellen erstellt, welche

1. die Abweichungen der Neuanalyse der Altproben gegenüber den Altdaten (Kap. 1.2),
2. die der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor (Kap. 1.3) und
3. die Neuanalyse der Altproben gegenüber der Analyse der Neubeprobung (Kap. 1.4) darstellen.

Dabei wurden die Abweichungen der Parameter nach Laboren und Tiefenstufen und im dritten Vergleich zusätzlich nach den Kollektiven **sauer**, **gekalkt** und **sensibel** nach Tiefenstufen dargestellt.

In den zusammenfassenden Tabellen wurden Abweichungen folgendermaßen bewertet und gekennzeichnet:

Tabelle 2: Verwendete Bewertungsrahmen in den zusammenfassenden Tabellen

<b>graues Feld</b>	keine Angaben vom Labor	
<b>BG</b>	Differenz kleiner als doppelte Bestimmungsgrenze rot:signifikant, blau:nicht signifikant	
<b>pH:</b>	unter 0.1 keiner, 0.1-0.2 geringer, 0.2-0.3 mittlerer, über 0.3-0.4 starker, über 0.4 sehr starker Trend	
<b>Elemente</b>		
<b>Abweichung:</b>	Trend	signifikant      nicht signifikant
0-10 %	kein	
10-20 %	geringer	+
20-30 %	mittlerer	++
30-50 %	starker	+++
über 50 %	sehr starker	++++
0-10 %	kein	
10-20 %	geringer	-
20-30 %	mittlerer	--
30-50 %	starker	---
über 50 %	sehr starker	----

Gemäß den Zielen wurden Abweichungen der Neuanalyse der Altprobe zum Altwert der BZE 1, Abweichungen der Länderlabore vom Zentrallabor und Abweichungen zwischen den

Neuanalysen der Altproben und Analysen der Neubeprobung ausgesuchter BZE-Standorte untersucht. Die Überprüfung auf Signifikanz erfolgte mittels T-Test für abhängige Stichproben.

## 1.2 Vergleich der Altprobenergebnisse mit der Neumessung der Altprobe durch die Länderlabore

### 1.2.1 Humus

#### 1.2.1.1. pH (H<sub>2</sub>O)

In folgender Grafik sind die 14 verfügbaren Wertepaare für den Vergleich der Werte aus der BZE 1 und Neumessung der Altproben gegenübergestellt:

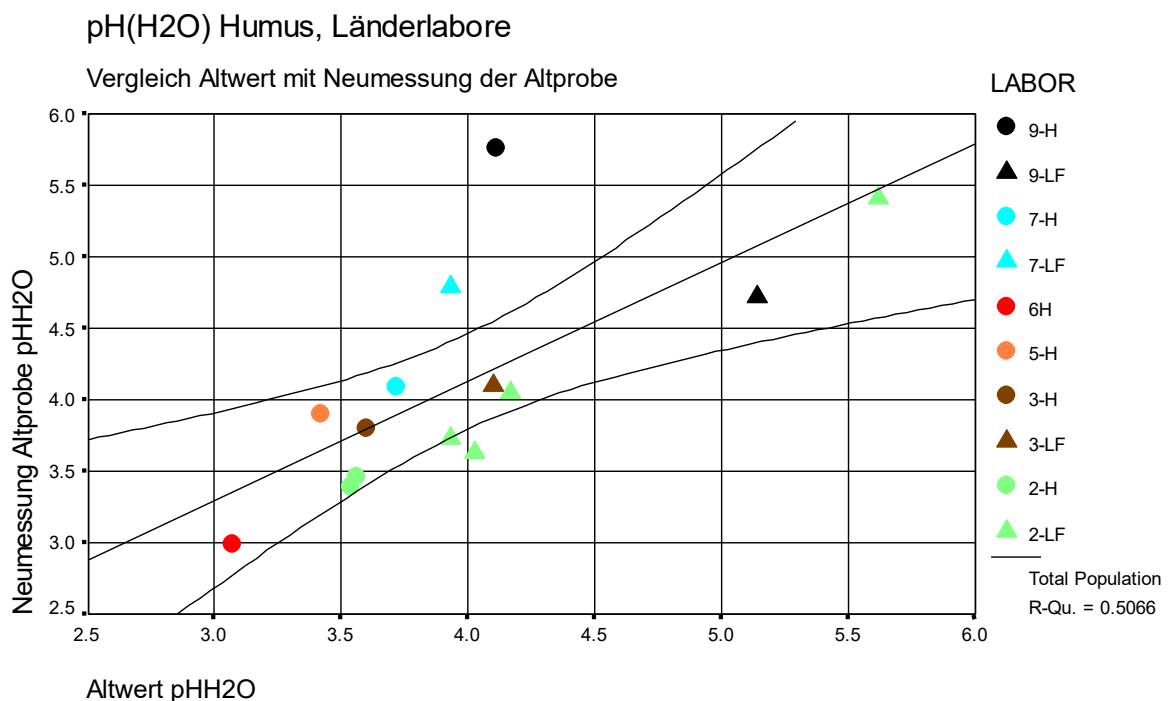


Abbildung 2: pH (H<sub>2</sub>O) Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

H=H-Lage; LF=L+F-Lage

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.51 und ist hochsignifikant ( $p=0.004$ ). Die Steigung beträgt 0.83, das Interzept 0.81. Im Hauptwertebereich lag damit der lineare Ausgleich etwas oberhalb der Winkelhalbierenden, das 95 % Konfidenzintervall schließt die Winkelhalbierende jedoch mit ein. In der Gesamttendenz werden durch die Neumessung der Altproben die Altwerte bestätigt, obwohl es im Einzelnen zu erheblichen Abweichungen kommt. Dieses wird durch das geringe Bestimmtheitsmaß von 0.51 und die relativ weiten Abstände einzelner Wertepaare zur Winkelhalbierenden ersichtlich.

Im Mittel ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von um 0.13 pH-Werteinheiten höhere Neumessung gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 4.0. Dieser Unterschied ist nicht signifikant ( $p=0.387$ ). Die Korrelation, mittleren Werte der Alt- und Neumessung, mittlere Wertedifferenz mit Standardabweichung und statistische Kennwerte sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

pH(H <sub>2</sub> O) Humus										
Labor	N	r	p(K)	A	NA	dWD z.A.	SD	p(D)		
1	keine Angaben									
2	6	0.99	0.000 ***	4.14	3.95	0.20	0.13	0.412	n.s.	
3	2			3.85	3.95	-0.10	0.14	0.500	n.s.	
4-L	keine Angaben									
5	1			3.42	3.90	-0.48				
6	1			3.07	2.99	0.08				
7	2			3.83	4.44	-0.62	0.35	0.241	n.s.	
8	keine Angaben									
9-L	2			4.63	5.24	-0.62	1.46	0.659	n.s.	
10	keine Angaben									
Mittel	14	0.712	0.004 **	4.00	4.13	-0.13	0.56	0.387	n.s.	

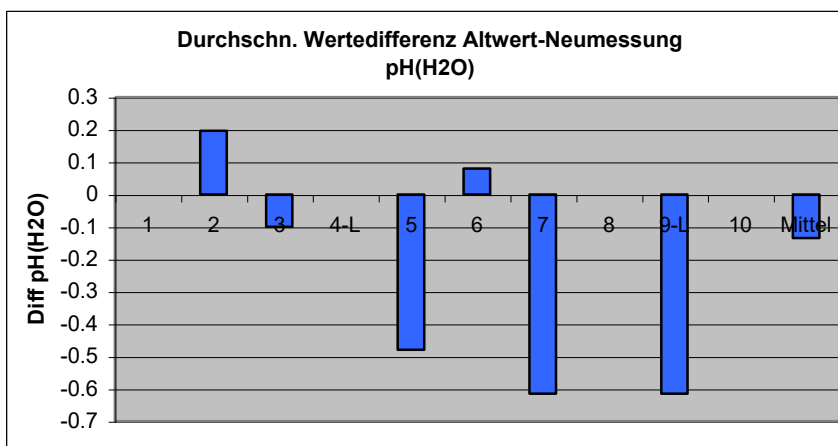


Tabelle 3 und Abbildung 3: Korrelation der pH (H<sub>2</sub>O)-Werte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Für einige Proben ergaben sich große Unterschiede. Statistische Auswertungen waren nur für das Länderlabor 2 sinnvoll, hier ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Altwerten und der Neuanalyse der Altproben.

## 1.2.1.2. pH (KCl)

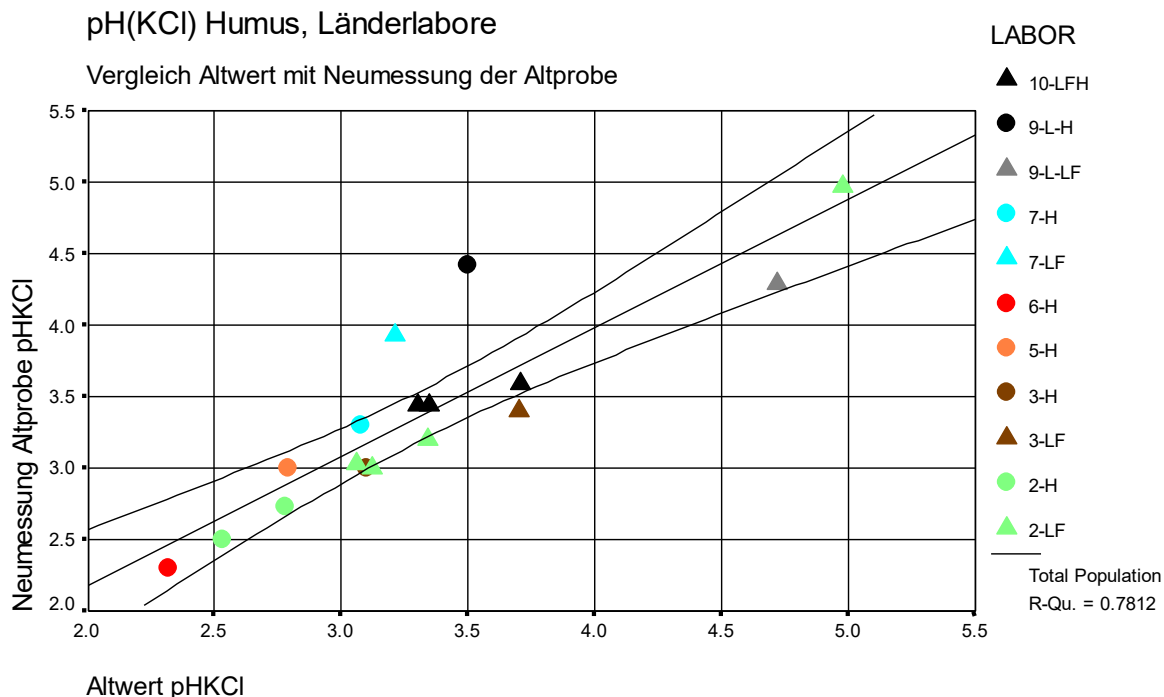


Abbildung 4: pH (KCl) Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).  
LFH=alle Humuslagen zu einer Probe vereinigt, H=H-Lage; LF=L+F-Lage.

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.78 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.9, das Interzept 0.39. Der lineare Ausgleich lag damit recht genau auf der Winkelhalbierenden. Die Neumessung der Altproben bestätigt damit die Altwerte weitestgehend und deutlich besser als dies bei den pH(H<sub>2</sub>O)-Werten der Fall war. Nur in wenigen Fällen kam es zu erheblichen Differenzen. Im Mittel ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von einer um 0.06 pH-Werteinheiten höhere Neumessung gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 3.33. Dieser Unterschied ist allerdings nicht signifikant ( $p=0.498$ ).



pH(KCl) Mineralboden									
Labor	N	r	p(K)	A	NA	dWD z.A.	SD	p(D)	
1	keine Angaben								
2	6	0.998	0.000 ***	3.30	3.24	0.06	0.05	0.034	*
3	2			3.40	3.20	0.20	0.20	0.141	n.s.
4-L	keine Angaben								
5	1			2.79	3.00	-0.21			
6	1			2.32	2.30	0.02			
7	2			3.15	3.62	-0.47	0.35	0.311	n.s.
8	keine Angaben								
9-L	2			4.11	4.36	-0.25	0.96	0.778	n.s.
10	keine Angaben								
Mittel	14	0.712	0.004 **	4.00	4.13	-0.13	0.56	0.387	n.s.

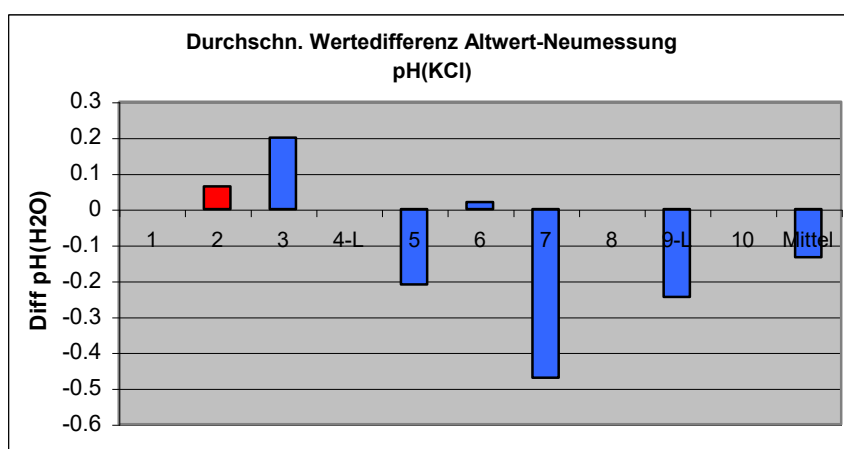


Tabelle 4 und Abbildung 5: Korrelation der pH (KCl)-Werte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Wie bereits bei den pH-Werten in H<sub>2</sub>O gab es erhebliche Abweichungen zwischen den Alt- und Neuanalysen der Altprobe. Aufgrund der geringen Daten ist der T-Test nur für Länderlabor 2 aussagekräftig. Hier ergaben sich zwar signifikant niedrigere Werte für die Neumessung der Altprobe, diese Differenz war jedoch unbedeutend.

### 1.2.1.3. Organischer Kohlenstoff

#### Organischer Kohlenstoff Humus, Länderlabore

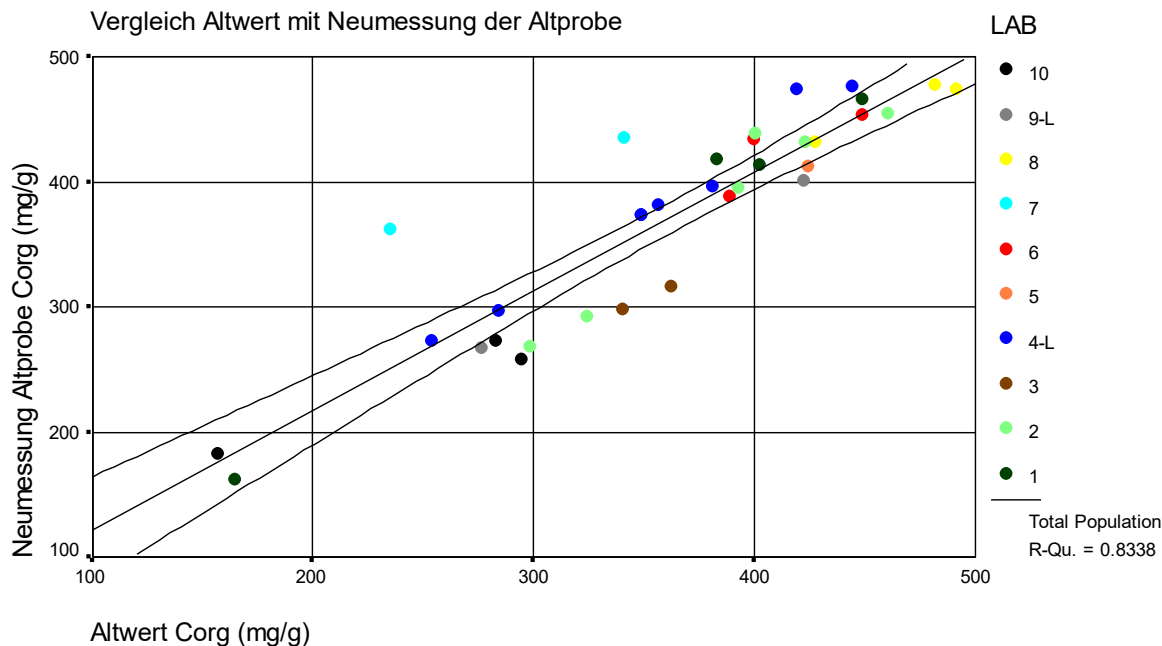


Abbildung 6: Organischer Kohlenstoff Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.83 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.95, das Interzept 28. Der lineare Ausgleich lag damit im Hauptwertebereich zwischen 350-500 mg/g Corg relativ genau bei der Winkelhalbierenden, im unteren Wertebereich etwas oberhalb. Die Neumessung der Altproben hat hier etwas höhere Corg-Gehalte als die Werte der BZE 1. Da aber der 95 % Konfidenzintervall die Winkelhalbierende für alle Werte mit einschließt, ist eine Tendenz nicht wahrscheinlich. Die Altwerte wurden damit weitgehend durch die Neumessung bestätigt.

Im Mittel ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 10 mg/g höheren Corg-Gehalten bei der Neumessung gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 362 mg/g Corg. Dieser Unterschied ist nicht signifikant ( $p=0.116$ ). Alle Abweichungen lagen deutlich über der Toleranzgrenze, die mit dem Rahmen der unteren Bestimmungsgrenzen gebildet wird. Alle Länderlabore gaben eine Meßgenauigkeit von mindestens 1 mg/g Corg an. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen Altwert abzüglich Neumessung mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren angegeben. Aufgrund der des geringen Datenumfanges auf Ebene der jeweiligen Länderlabore sind allgemeinere Schlüsse nicht abgesichert.

Org. Kohlenstoff, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)	
1	4	0.996	0.004 **	350	365	-15	16	0.156	n.s.
2	6	0.966	0.002 **	384	380	4	27	0.770	n.s.
3	2			352	307	45	3	0.028	*
4-L	8	0.990	0.000 ***	355	381	-26	13	0.001	***
5	1			425	412	13			
6	3	0.842	0.362 n.s.	413	426	-13	18	0.345	n.s.
7	2			288	398	-110	23	0.094	n.s.
8	3	0.980	0.127 n.s.	467	461	6	11	0.428	n.s.
9-L	2			350	335	15	8	0.238	n.s.
10	3	0.971	0.153 n.s.	245	238	7	31	0.740	n.s.
ges.	34	0.913	0.000 ***	362.00	372.00	-10.00	36.00	0.116	n.s.

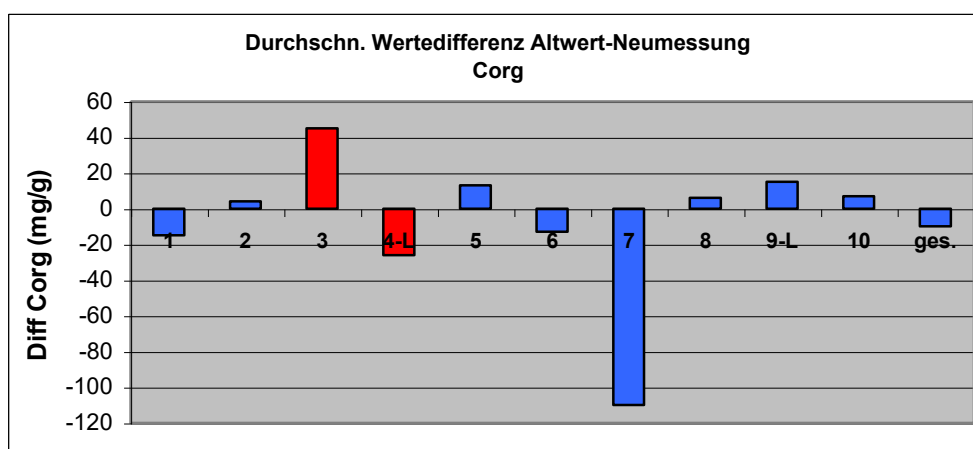


Tabelle 5 und Abbildung 7: Korrelation der Corg-Gehalte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Die höchste, allerdings nicht signifikante Differenz zu den Werten der BZE 1 trat im Länderlabor 7 auf, die Neumessung ergab 38 % höhere Werte als bei der BZE 1. Dies kann möglicherweise auf einen Methodenwechsel zurückzuführen sein. Signifikante Differenzen zwischen dem Alt- und Neuwert gab es bei den Länderlaboren 3 und 4. Bei den 13 % niedrigeren Werten der Neumessung und entsprechend positiver Differenz Altwert-Neuwert beim Länderlabor 3 lag ebenfalls ein Methodenwechsel vor. Bei der BZE 1 wurde Corg indirekt über Glühverlust bestimmt, bei der Neumessung mit dem Elementaranalysator *Vario max. CN*. Beim Länderlabor 4 wurden die Analysen der BZE 1 durch ein anderes Labor mit dem Elementaranalysator *CHN-Rapid* durchgeführt, die Neuanalyse durch das Länderlabor mit dem Elementaranalysator *Vario EL*. Hier ergaben sich signifikante Unterschiede, denen mit 7 % höheren Werten für die Neumessung eine gewisse Bedeutung zukommt.

**Insgesamt ergab sich für org. Kohlenstoff eine relativ gute Übereinstimmung der Neumessung gegenüber dem Wert der BZE 1. Dies war sowohl für die meisten Länderlabore als auch für das Gesamtergebnis der Fall. In zwei Fällen von Methodenwechseln gab es höhere Abweichungen auf Ebene des jeweiligen Länderlabors.**

## 1.2.1.4. Stickstoff

## Stickstoff Humus, Länderlabore

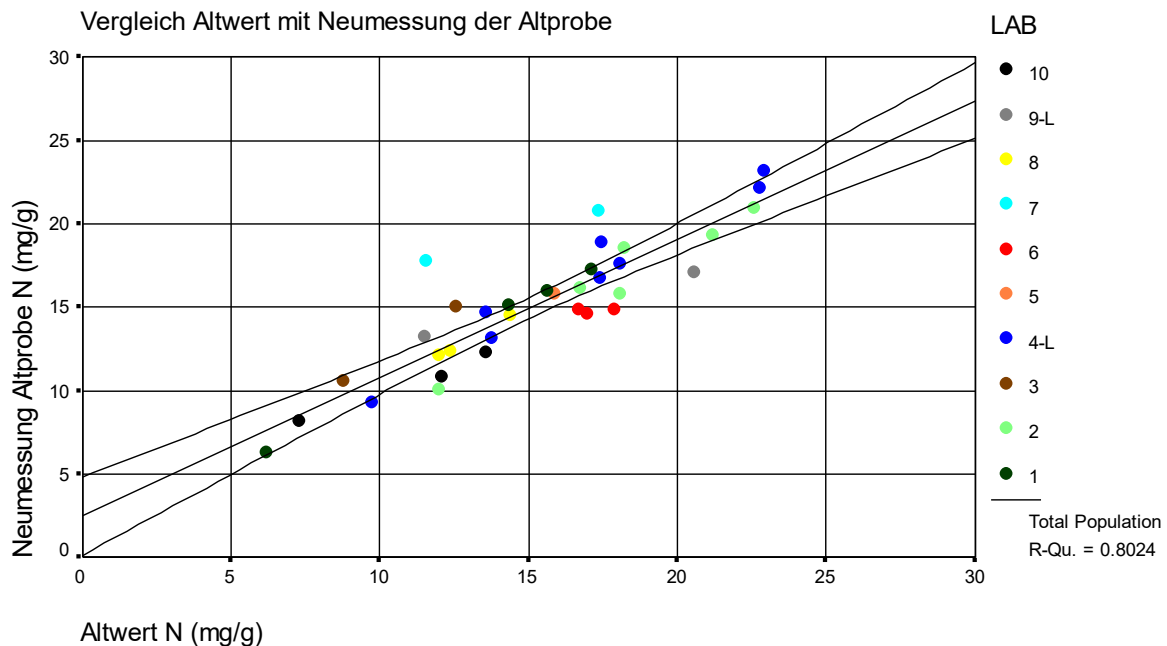


Abbildung 8: Stickstoff Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).  
L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.8 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.83, das Interzept 2.5. Der lineare Ausgleich lag im Hauptwertebereich um 15 mg/g N genau auf der Winkelhalbierenden, im unteren Wertebereich etwas oberhalb und im oberen unterhalb der Winkelhalbierenden. Damit ergab die Neumessung der Altproben in der Tendenz im unteren Wertebereich höhere, im oberen Wertebereiche niedrigere N-Gehalte. Der 95 % Konfidenzintervall schließt die Winkelhalbierende gerade noch ein, so dass wie bei Corg eine Tendenz nicht wahrscheinlich ist. Die Altwerte wurden damit durch die Neumessung weitgehend bestätigt.

Im Mittel ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 0.1 mg/g niedrigeren N-Gehalten bei der Neumessung gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 15.3 mg/g N. Dieser Unterschied ist nicht signifikant ( $p=0.743$ ). Bei 4 Länderlaboren ergaben sich Differenzen von über 1 mg/g N, zwei Ergebnisse waren davon signifikant. Mit höchstens 1 mg/g N wurde die untere Bestimmungsgrenze angegeben. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen Altwert abzüglich Neumessung mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren angegeben.

Stickstoff, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g			p(D)	
1	4	0.998	0.002 **	13.35	13.67	-0.32	0.29	0.113 n.s.
2	6	0.966	0.002 **	18.15	16.81	1.34	0.99	0.021 *
3	2			10.70	12.80	-2.10	0.42	0.090 n.s.
4-L	8	0.983	0.000 ***	16.98	16.97	0.02	0.83	0.951 n.s.
5	1			15.90	15.80	0.10		
6	3	0.277	0.821 n.s.	17.20	14.80	2.40	0.60	0.020 *
7	2			14.46	19.28	-4.83	1.99	0.180 n.s.
8	3	0.999	0.026 *	12.93	13.00	-0.07	0.06	0.184 n.s.
9-L	2			16.03	15.14	0.89	3.68	0.789 n.s.
10	3	0.993	0.077 n.s.	11.00	10.44	0.57	1.23	0.510 n.s.
ges.	34	0.896	0.000 ***	15.29	15.18	0.11	1.89	0.743 n.s.

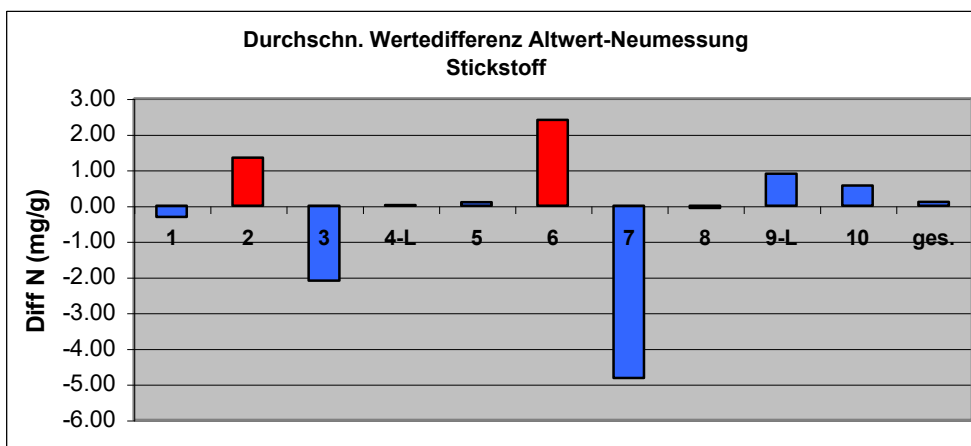


Tabelle 6 und Abbildung 9: Korrelation der N-Gehalte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Bei den 4 Laboren, bei denen die Differenzen zwischen dem Alt- und den Neuwert über 1 mg/g N lagen, kam es zu Methoden- und Gerätewechsel zwischen der BZE 1 und der Neuanalyse. Für die signifikant geringeren Neuwerte bei Labor 2 und 6 wurde der Altwert mit dem Elementaranalysator *Heraeus CN Rapid*, der Neuwert mit dem *Leco CN 2000* bestimmt. Die höheren Neuwerte bei den Länderlaboren 3 und 7 können auf den Methodenwechsel vom Kjehldahl-Aufschluß bei der BZE 1 zur Analyse mit dem Elementaranalysator bei der Neumessung zurückgeführt werden. Dieser Wechsel fand jedoch auch bei Länderlabor 1 statt, hier gab es keine signifikanten Unterschiede. Gleiche Aufschluß- und Meßmethoden gab es nur bei 2 Laboren, hier gab es keine bemerkenswerten Unterschiede.

**Für Stickstoff ergaben sich im Mittel gut vergleichbare Werte. Allerdings wirkten sich Methoden- und Meßgerätewechsel teilweise erheblich aus. Es ergaben sich jedoch in einigen Fällen auch nach entsprechenden Wechseln gut vergleichbare Werte.**

### 1.2.1.5.Natrium

Mit einer Ausnahme wurden die Humusproben für die Bestimmung der folgenden Parameter bei der Neumessung der Altproben mit Königswasser aufgeschlossen, bei der BZE 1 fanden dagegen unterschiedliche Aufschlußverfahren Anwendung. Angewendete Verfahren der BZE 1 waren der Druckaufschluß mit HNO<sub>3</sub> (D), Gesamtaufschluß (G), der mikrowellengestützte Säureaufschluß (MD) und Königswasseraufschluß (K). Nur ein Länderlabor führte den in dieser Studie eigentlich nicht vorgesehen Druckaufschluß (DD) erneut durch. Die jeweils verwendeten Kürzel für die Methoden sind hinter den Länderlabornummern angegeben. Für Natrium lagen nur für 2 Länderlabore vergleichbare Wertepaare vor. Sie sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 7: Korrelation der Natriumgehalte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

<b>Natrium, Humus</b>									
<b>Labor</b>	<b>N</b>	<b>r</b>	<b>p(K)</b>	<b>A</b>	<b>NA</b>	<b>dWD z.A.</b>	<b>SD</b>	<b>p(D)</b>	
<b>1-MD</b>	4	0.672	0.328 n.s.	0.18	0.09	<b>0.09</b>	0.12	0.224	n.s.
<b>4-DD-L</b>	8	0.688	0.059 n.s.	0.13	0.11	<b>0.02</b>	0.06	0.444	n.s.
<b>Mittel</b>	<b>12</b>	<b>0.452</b>	<b>0.140 n.s.</b>	<b>0.15</b>	<b>0.11</b>	<b>0.04</b>	<b>0.08</b>	<b>0.122</b>	<b>n.s.</b>

Obwohl der mikrowellengestützte Druckaufschluß beim Länderlabor 1 bei der BZE 1 doppelt so hohe Werte wie der Königswasseraufschluß lieferte, sind die Unterschiede nicht signifikant. Im Falle des Länderlabors 4 ergaben sich trotz Laborwechsels keine signifikanten Unterschiede, die Differenz lag zudem unterhalb der doppelten Bestimmungsgrenze.



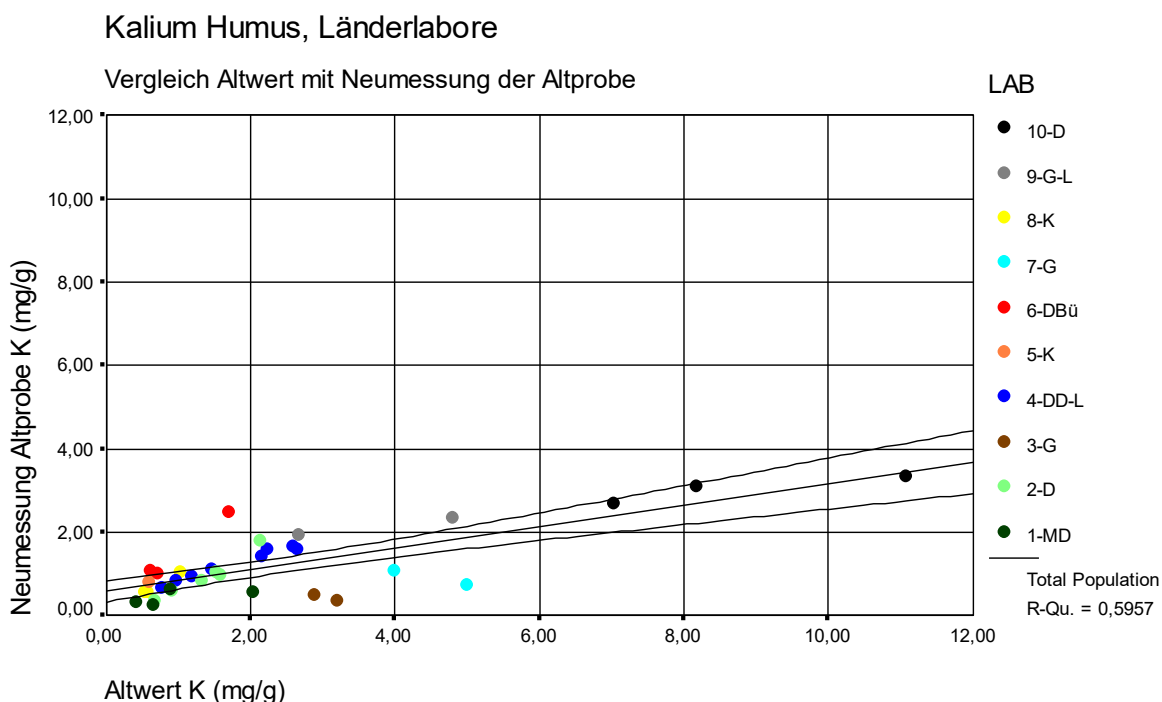
1.2.1.6. Kalium

Abbildung 10: Kalium Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.6 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.26, das Interzept 0.59. Der lineare Ausgleich lag damit deutlich unter der Winkelhalbierenden, in der Neuanalyse der Altprobe wurde im Königswasseraufschluß weniger Kalium gemessen als durch die bei der BZE 1 verwendeten Verfahren. Das Bestimmtheitsmaß ist mit 0.6 jedoch relativ gering.

Im Mittel ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 1.18 mg/g niedrigeren Kaliumgehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 2.38 mg/g K. Dieser Unterschied ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Mit höchstens 0.1 mg/g K wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag deutlich über dieser Grenze. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen Altwert abzüglich Neumessung mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren angegeben.

Kalium, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)
1-MD	4	0,610	0,390 n.s.	1,01	0,45	0,55	0,62	0,172 n.s.
2-D	6	0,976	0,001 **	1,37	0,94	0,42	0,12	0,000 ***
3-G	2			3,05	0,43	2,62	0,30	0,052 *
4-DD-L	8	0,985	0,000 ***	1,76	1,23	0,53	0,36	0,005 **
5-K	1			0,60	0,82	-0,22		
6-DBü	3	0,992	0,079 n.s.	1,02	1,52	-0,50	0,24	0,067 n.s.
7-G	2			4,50	0,92	3,59	0,94	0,117 n.s.
8-K	3	0,997	0,047 *	0,73	0,72	0,01	0,02	0,478 n.s.
9-G-L	2			3,75	2,14	1,61	1,22	0,315 n.s.
10-D	3	0,913	0,267 n.s.	8,77	3,03	5,74	1,79	0,031 *
ges.	34	0,772	0,000 ***	2,38	1,20	1,18	1,85	0,001 ***

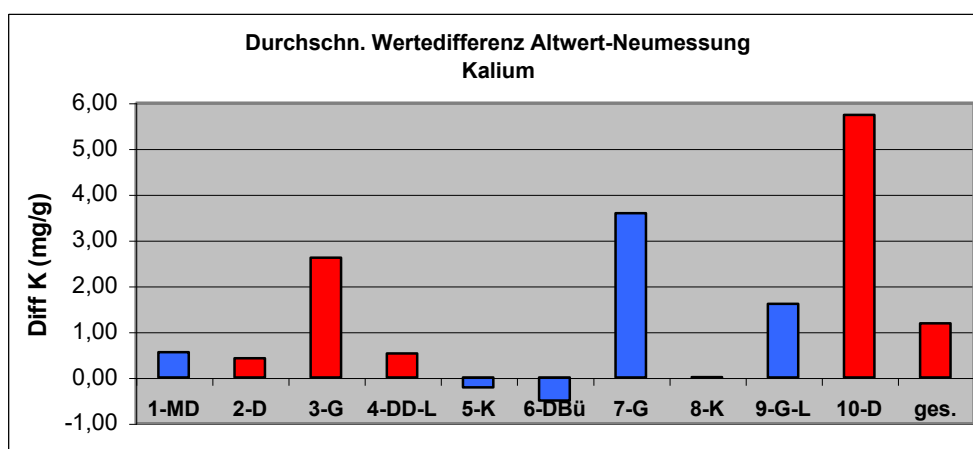


Tabelle 8 und Abbildung 11: Korrelation der Kaliumwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Die geringsten Abweichungen vom Altwert gab es beim Länderlabor 8, wo auch bei der Neuanalyse der Königswasseraufschluß durchgeführt wurde. Alle anderen Abweichungen lagen über 20 % bezogen auf das jeweilige Ländermittel. Eine absolut zwar recht geringe, prozentual jedoch hohe Wertedifferenz mit 37 % höherem Ergebnis der Neumessung gegenüber dem Altwert bezogen auf den Altwert wurde trotz gleicher Aufschlußmethode (Königswasseraufschluß) bei Länderlabor 5 erreicht, allerdings war dieser Unterschied nicht signifikant. Diese Abweichung verwundert ebenso wie das um 50 % höhere Ergebnis für Kalium im Königswasseraufschluß im Vergleich zum damals durchgeführten Druckaufschluß. Hier wären niedrigere Werte für den Königswasseraufschluß gegenüber dem Druckaufschluß erwartet worden (vgl. z.B. KÖNIG und WOLFF 1993<sup>2</sup>). Dies ist für die meisten Länderlabore auch festgestellt worden. Für 3 Labore waren die geringeren Werte der Neumessung signifikant. Die um 30 % geringeren Angaben für Kalium bei der Neumessung bezogen auf die Altmessung bei Länderlabor 4 können möglicherweise auf den Laborwechsel zurückgeführt werden, denn in beiden Analysen wurde der Druckaufschluß durchgeführt. Im Gesamtergebnis setzt sich im Mittel der erwartete geringere Kaliumgehalt beim Königswasser- gegenüber dem Druckaufschluß der Altproben durch. Bei den damals verwendeten Verfahren ergab sich im Gesamtmittel ein um 50 % höherer Wert als bei der Neumessung, bei der mit einer Ausnahme der Königswasseraufschluß durchgeführt wurde.

---

<sup>2</sup> König, N.; Wolff, B. (1993): Abschlußbericht über die Ergebnisse und Konsequenzen der im Rahmen der bundesweiten Bodenzustandserhebung im Wald (BZE) durchgeführten Ringanalysen. Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Bd.33

## 1.2.1.7. Calcium

## Calcium Humus, Länderlabore

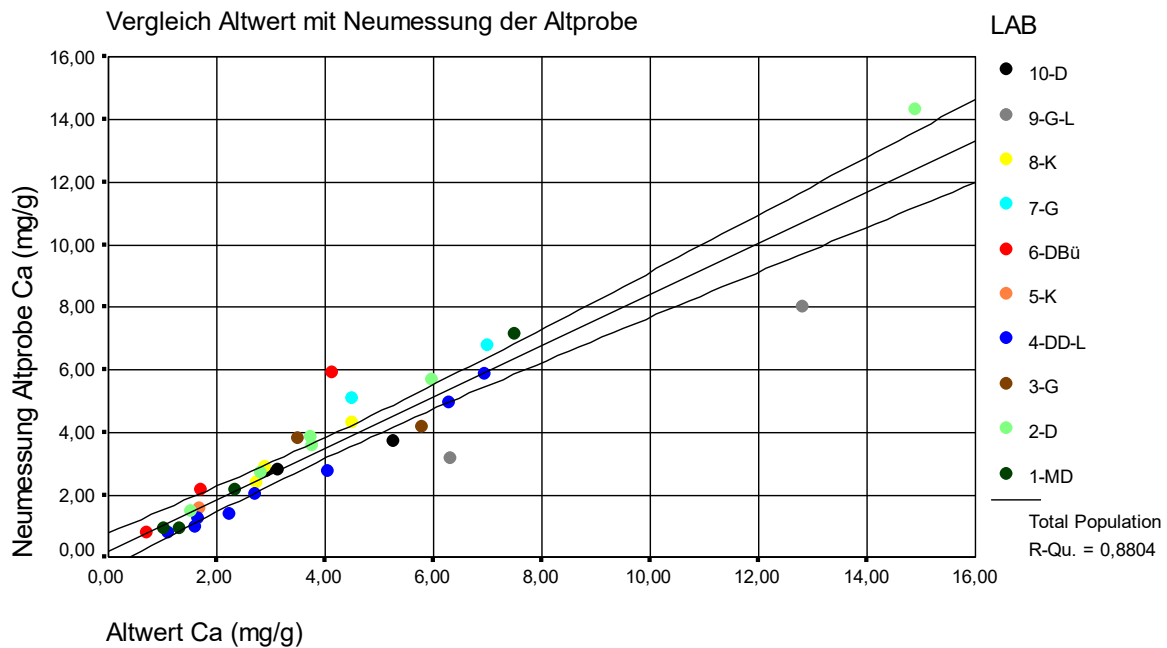


Abbildung 12: Calcium Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.88 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.82, das Interzept 0.22. Der lineare Ausgleich lag damit unterhalb der Winkelhalbierenden. In der Neuanalyse der Altprobe wurde im Königswasseraufschluß weniger Calcium gemessen, als die bei der BZE 1 verwendeten Verfahren.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 0.53 mg/g niedrigeren Calciumgehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 4.16 mg/g Ca. Dieser Unterschied ist hochsignifikant ( $p=0.008$ ). Mit höchstens 0.05 mg/g Ca wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag deutlich über dieser Grenze. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen (Altwert abzüglich Neumessung) mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt angegeben.

Calcium, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g			p(D)	
1-MD	4	0,999	0,001 ***	3,06	2,79	0,26	0,13	0,028 *
2-D	6	0,999	0,000 ***	5,47	5,28	0,19	0,23	0,106 n.s.
3-G	2			4,66	4,00	0,66	1,36	0,617 n.s.
4-DD-L	8	0,994	0,000 ***	3,34	2,51	0,83	0,39	0,001 ***
5-K	1			1,70	1,57	0,13		
6-DBü	3	1,000	0,017 *	2,20	2,97	-0,77	0,88	0,268 n.s.
7-G	2			5,75	5,95	-0,20	0,57	0,705 n.s.
8-K	3	0,866	0,333 n.s.	0,31	0,29	0,02	0,02	0,118 n.s.
9-G-L	2			9,58	5,60	3,99	1,15	0,128 n.s.
10-D	3	0,997	0,050 *	3,79	3,10	0,69	0,75	0,253 n.s.
ges.	34	0,938	0,000 ***	4,16	3,63	0,53	1,10	0,008 **

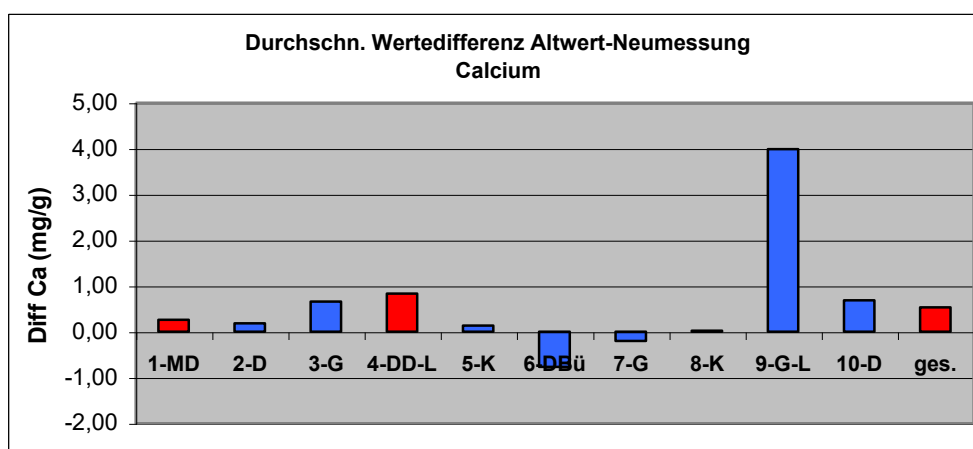


Tabelle 9 und Abbildung 13: Korrelation der Calciumwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Die absolut geringsten Abweichungen vom Altwert gab es bei den Länderlaboren 5 und 8, bei denen bei der BZE 1 ebenfalls der Königswasseraufschluß durchgeführt wurde. Relativ bezogen auf den Altwert lagen die Werte der Neumessung zwischen 6-8 % niedriger. Die geringsten relativen Abweichungen mit 3 % vom Altwert ergaben sich beim Länderlabor 2, obwohl die Altwerte auf dem Druckaufschluß beruhen. Signifikant waren diese Abweichungen jedoch nicht. Auch die absolut wie relativ deutlich niedrigeren Calciumwerte der Neumessung gegenüber der Altmessung bei den Länderlaboren 9, 10, 6 und 3 waren nicht signifikant. Dieses ist auf die geringe Datenzahl und hohe Streuungen zurückzuführen. Ein höchstsignifikant niedrigeres Ergebnis der Neumessung gegenüber der Altmessung um 25 % bezogen auf den Altwert wurde beim Länderlabor 4 erzielt. Hier fand bei den beiden Analysen ein Laborwechsel statt, in beiden Fällen wurde jedoch der Druckaufschluß durchgeführt. Signifikant niedriger war auch das Ergebnis der Neumessung beim Länderlabor 1 mit 8 % niedrigeren Neuwerten. Im Gesamtergebnis setzte sich der erwartete geringere Calciumgehalt beim Königswasseraufschluß gegenüber den Aufschlußverfahren der BZE 1 mit 13 % niedrigeren Werten der Neumessung durch.

### 1.2.1.7. Magnesium

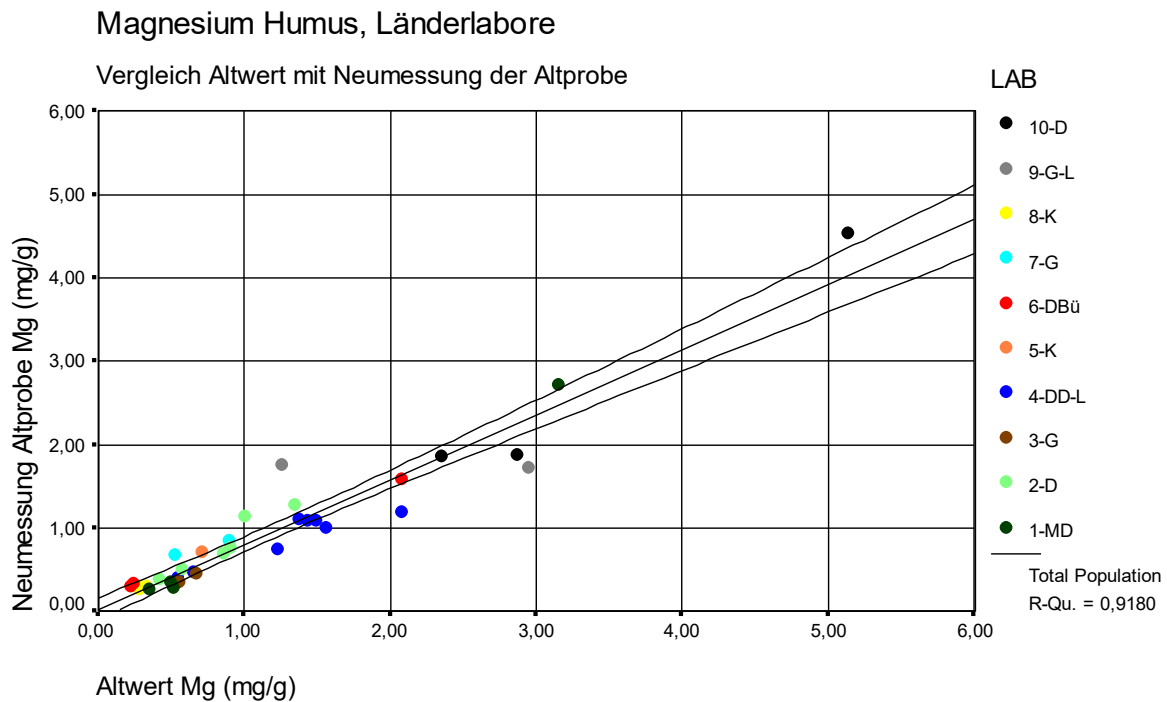


Abbildung 14: Magnesium Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %). G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.92 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.78, das Interzept 0.031. Der lineare Ausgleich lag damit unterhalb der Winkelhalbierenden, in der Neuanalyse der Altprobe wurde im Königswasseraufschluß weniger Magnesium gemessen, als durch die bei der BZE 1 verwendeten Verfahren.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 0.24 mg/g niedrigeren Magnesiumgehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 1.22 mg/g Mg. Dieser Unterschied ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Mit höchstens 0.01 mg/g Mg wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag deutlich über dieser Grenze. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen Altwert abzüglich Neumessung mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren angegeben.

Magnesium, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)	
1-MD	4	0,999	0,001 ***	1,14	0,91	0,23	0,15	0,059	n.s.
2-D	6	0,953	0,003 **	0,86	0,80	0,06	0,11	0,230	n.s.
3-G	2			0,62	0,40	0,22	0,01	0,029	*
4-DD-L	8	0,930	0,001 ***	1,30	0,89	0,42	0,24	0,002	**
5-K	1			0,72	0,71	0,00			
6-DBü	3	1,000	0,007 *	0,85	0,74	0,11	0,33	0,608	n.s.
7-G	2			0,72	0,77	-0,05	0,14	0,705	n.s.
8-K	3	0,866	0,333 n.s.	0,31	0,29	0,02	0,02	0,118	n.s.
9-G-L	2			2,11	1,74	0,37	1,22	0,741	n.s.
10-D	3	0,986	0,108 n.s.	3,45	2,76	0,70	0,26	0,044	*
ges.	34	0,958	0,000 ***	1,22	0,98	0,24	0,34	0,000	***

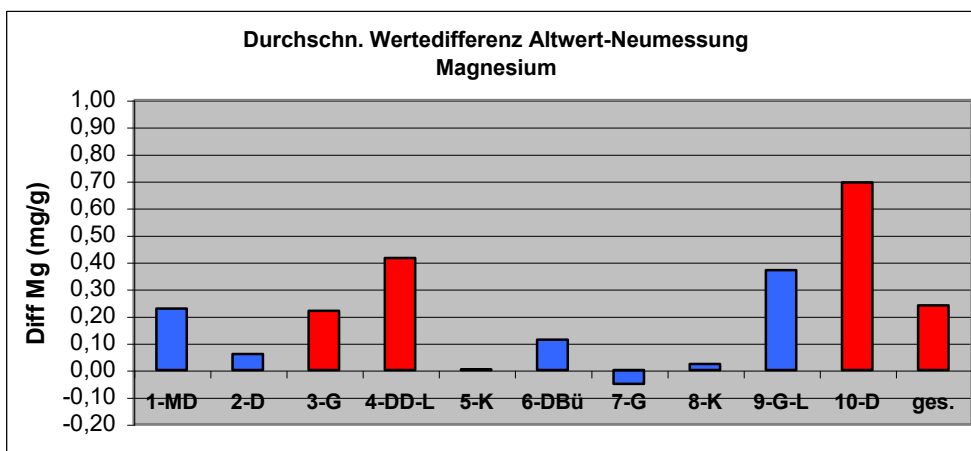




Tabelle 10 und Abbildung 15: Korrelation der Magnesiumwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Die geringsten Abweichungen der Neumessung von den Werten der BZE1 ergaben sich bei den Länderlaboren 5, 7, 8 und Labor 2. Die besten absoluten Übereinstimmungen ergaben sich bei den Laboren, die auch in der BZE 1 den Königswasseraufschluß durchführten. Die Ergebnisse der Neuanalysen aller anderen Labore ergaben deutlich geringere Werte für Magnesium als in der BZE 1. Signifikant waren diese Unterschiede für die Labore 3 und 4 mit über 30 % geringeren Neuwerten bezogen auf den Altwert und 20 % niedrigeren Neuwerten beim Länderlabor 10 und dem Gesamtergebnis. Auffallend sind die hohen Abweichungen beim Länderlabor 4. Da bei beiden Analysen der Druckaufschluß durchgeführt wurde, kann der Laborwechsel für diese Abweichungen verantwortlich sein.

### 1.2.1.8. Aluminium

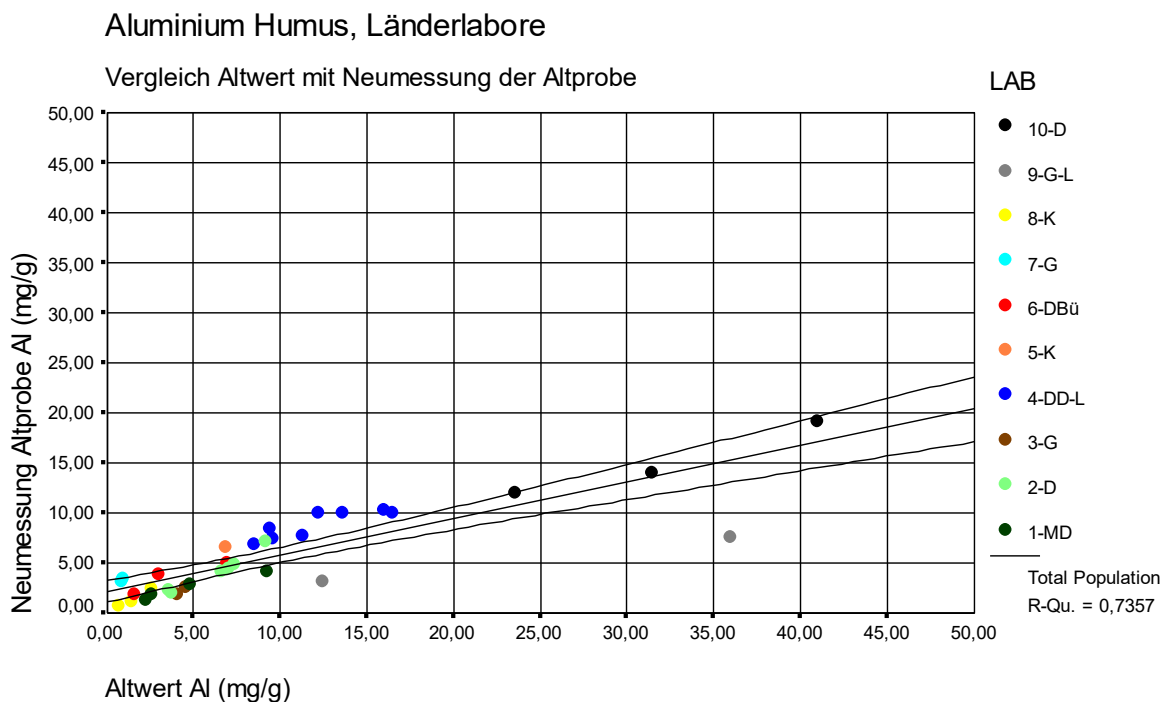


Abbildung 16: Aluminium Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.74 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.36, das Interzept 2.22. Der lineare Ausgleich lag damit weit unterhalb der Winkelhalbierenden, in der Neuanalyse der Altprobe wurde im Königswasseraufschluß deutlich weniger Aluminium gemessen, als durch die bei der BZE 1 verwendeten Verfahren.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 3.97 mg/g niedrigeren Aluminiumgehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 9.75 mg/g Aluminium. Dieser Unterschied ist höchstsignifikant ( $p=0.001$ ). Mit höchstens 0.1 mg/g Al wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag weit über dieser Grenze. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen Altwert abzüglich Neumessung mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren angegeben.

Aluminium, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g			p(D)		
1-MD	4	0,997	0,023 *	4,73	2,57	2,16	2,03	0,123	n.s.
2-D	6	0,978	0,001 ***	6,24	4,22	2,02	0,53	0,000	***
3-G	2			4,32	2,29	2,03	0,26	0,056	n.s.
4-DD-L	8	0,857	0,006 **	12,15	8,91	3,24	1,97	0,002	**
5-K	1			6,85	6,68	0,17			
6-DBü	3	0,915	0,264 n.s.	3,83	3,64	0,19	1,49	0,843	n.s.
7-G	2			0,92	3,37	-2,45	0,19	0,035	*
8-K	3	0,991	0,086 n.s.	1,55	1,50	0,05	0,14	0,609	n.s.
9-G-L	2			24,23	5,40	18,83	13,41	0,297	n.s.
10-D	3	0,981	0,125 n.s.	32,00	15,10	16,89	5,20	0,030	*
ges.	34	0,858	0,000 ***	9,75	5,78	3,97	6,64	0,001	***

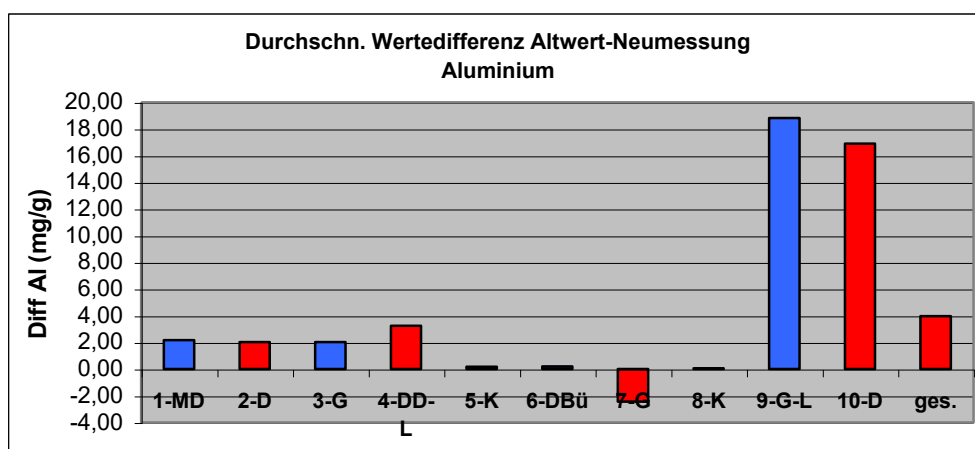


Tabelle 11 und Abbildung 17: Korrelation der Aluminiumwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Die geringsten Abweichungen der Neumessung von den Werten der BZE1 ergaben sich bei den Länderlaboren 5, 6 und 8. Die besten absoluten Übereinstimmungen ergaben sich erwartungsgemäß bei den Laboren, die auch in der BZE 1 den Königswasseraufschluß durchführten. Trotz Druckaufschluß bei der BZE 1 ergab sich beim Länderlabor 6 ein ähnlicher Mittelwert bei der Neuanalyse im Königswasseraufschluß. Signifikant waren diese genannten Unterschiede in keinem Fall. Mit Ausnahme des Länderlabors 7 wurde in allen anderen Neuanalysen weniger Aluminium nachgewiesen als bei der BZE 1. Signifikant waren die Unterschiede für die Länderlabore 2, 4 und 10. Wie bereits bei Kalium, Calcium und Magnesium wurde im Länderlabor 4 in der Neuanalyse weniger Aluminium als bei der BZE 1 gefunden, obwohl in beiden Fällen der Druckaufschluß durchgeführt wurde. Bei den Länderlaboren 9 und 10 ergaben sich mit zwischen 53-78 % geringeren Aluminiumwerten in der Neuanalyse bezogen auf die Altdaten die höchsten Abweichungen. Lediglich beim Länderlabor 7 wurden signifikant höhere Aluminiumgehalte in der Neuanalyse festgestellt. Insgesamt lag der Wert der BZE 1 um 41 % über dem Ergebnis der Neumessung.

## 1.2.1.9. Eisen

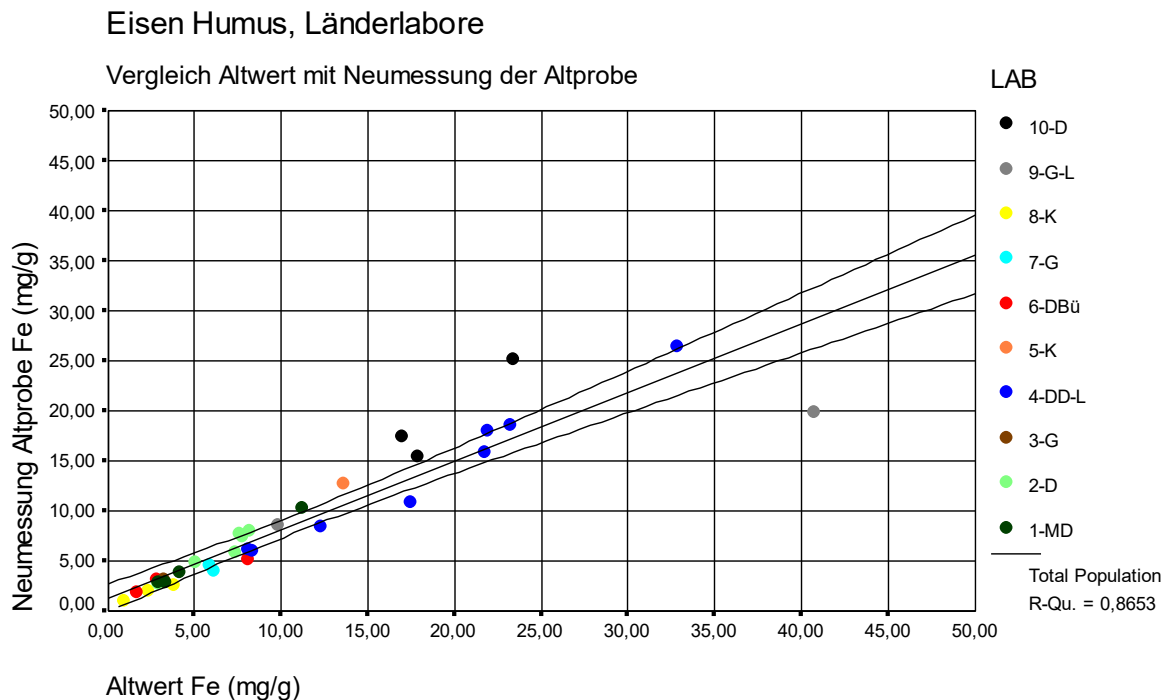


Abbildung 18: Eisen Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.87 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.69, das Interzept 1.38. Der lineare Ausgleich lag damit unterhalb der Winkelhalbierenden. In der Neuanalyse der Altprobe wurde im Königswasseraufschluß deutlich weniger Eisen gemessen, als durch die bei der BZE 1 verwendeten Verfahren, jedoch ist der Unterschied im Vergleich mit Aluminium geringer.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 2.01 mg/g niedrigeren Eisengehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 10.81 mg/g Eisen. Dieser Unterschied ist hochsignifikant ( $p=0.005$ ). Mit höchstens 0.05 mg/g Eisen wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag weit über dieser Grenze. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen (Altwert abzüglich Neumessung) mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt dargestellt.

Eisen, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)	
1-MD	4	0,999	0,001 ***	5,41	5,02	0,39	0,39	0,142	n.s.
2-D	6	0,959	0,002 **	6,48	6,16	0,32	0,59	0,242	n.s.
3-G	2			3,30	3,08	0,23	0,29	0,470	n.s.
4-DD-L	8	0,987	0,000 **	18,25	13,88	4,37	1,79	0,000	***
5-K	1			13,64	12,77	0,87			
6-DBü	3	0,971	0,153 n.s.	4,21	3,47	0,74	1,82	0,553	n.s.
7-G	2			6,00	4,40	1,60	0,54	0,148	n.s.
8-K	3	0,989	0,096 n.s.	2,38	1,97	0,42	0,62	0,366	n.s.
9-G-L	2			25,30	14,28	11,02	13,88	0,463	n.s.
10-D	3	0,950	0,202 n.s.	19,41	19,42	-0,01	2,13	0,994	n.s.
ges.	34	0,93	0,000 ***	10,81	8,79	2,01	3,90	0,005	**

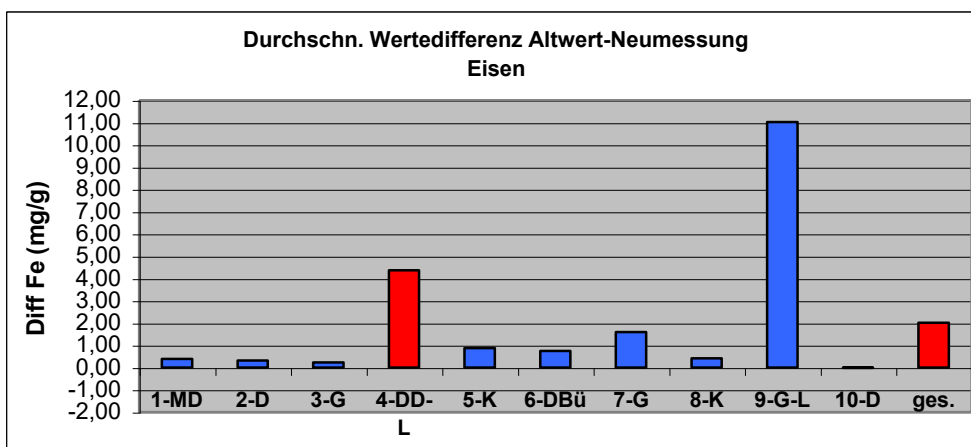


Tabelle 12 und Abbildung 19: Korrelation der Eisenwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Keine Unterschiede im Mittel der Neu- gegenüber der Altmessung ergab sich bei Länderlabor 10, bei allen anderen Länderlaboren waren die Neuwerte geringer als die Altwerte. Signifikant war dieser Unterschied nur für Länderlabor 4 mit 24 % geringeren Neuwerten bezogen auf den Altwert. Im Gesamtmittel aller Länderlabore waren die geringeren Neuwerte hochsignifikant um 19 % geringer als die Werte der BZE 1. Die höchste Abweichung ergab sich beim Länderlabor 9. Bezogen auf die absoluten Werte waren aber die relativen Abweichungen auch bei den Laboren 6-8 mit zwischen 18-27 % geringeren Neuwerten recht hoch. Bei den Laboren 1-3 und 5 lagen die Unterschiede zwischen 5-7 % bezogen auf den Altwert und waren damit gering. Trotz vergleichbarem Königswasseraufschluß bei der BZE 1 ergab die Neuanalyse im Königswasseraufschluß bei Länderlabor 8 um 18 % geringere Werte. Dieser Unterschied war allerdings nicht signifikant.

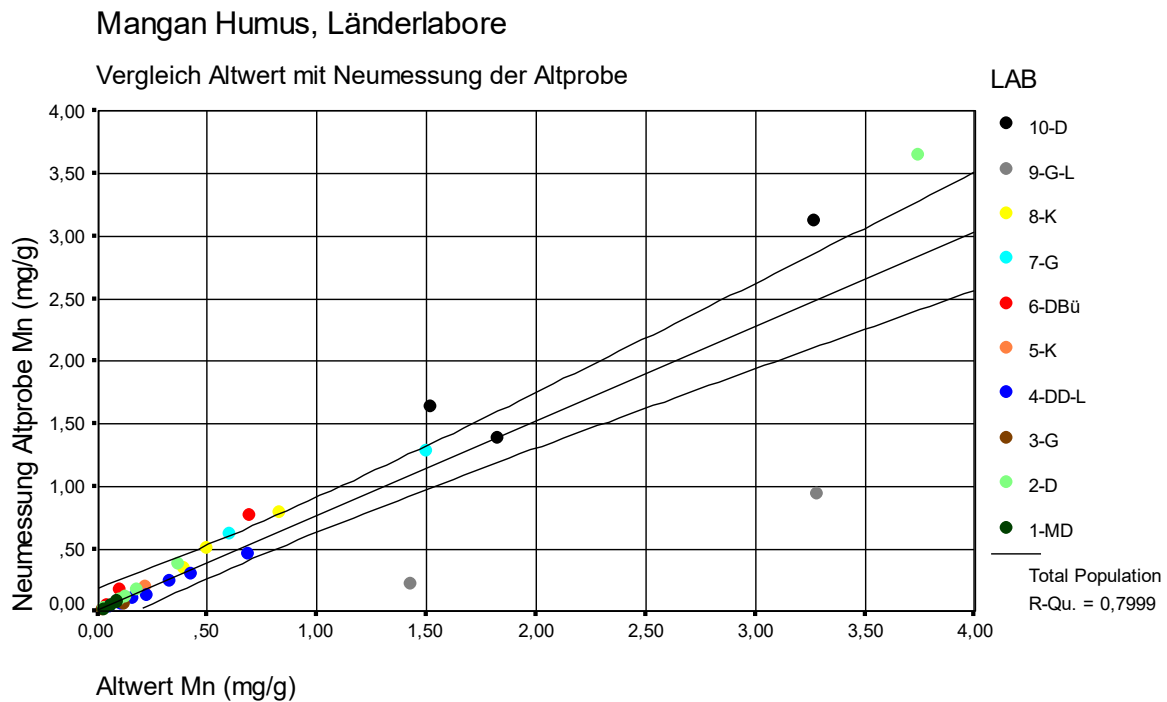
1.2.1.10. Mangan

Abbildung 20: Mangan Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.8 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.76, das Interzept 0.022. Der lineare Ausgleich lag damit unterhalb der Winkelhalbierenden. In der Neuanalyse der Altprobe wurde im Königswasseraufschluß weniger Mangan gemessen als durch die bei der BZE 1 verwendeten Verfahren, jedoch ist der Unterschied im Vergleich mit Aluminium und Eisen geringer. Ohne die deutlich aus dem Rahmen fallenden Werte des Länderlabors 9 ergäbe sich ein Bestimmtheitsmaß von 0.99, eine Steigung von 0.95 und ein Interzept von  $-0.02$  und damit eine wesentlich bessere Korrelation.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 0.15 mg/g niedrigeren Mangangehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 0.68 mg/g Mangan. Dieser Unterschied ist nicht signifikant ( $p=0.065$ ). Mit höchstens 0.01 mg/g Mangan wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag weit über dieser Grenze. Ohne die Daten des Länderlabors 9 würde sich die mittlere Wertedifferenz auf 0.04 mg/g Mangan reduzieren (Altwert 0.58, Neuwert 0.54). Dieser geringere Unterschied wäre signifikant ( $p=0.02$ ) bei einer Standardabweichung von 0.1 mg/g Mangan. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen Altwert abzüglich Neumessung mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren angegeben.

Mangan, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)
1-MD	4	0,996	0,004 **	0,07	0,06	<b>0,01</b>	0,00	0,008 **
2-D	6	1,000	0,000 ***	0,76	0,74	<b>0,02</b>	0,04	0,340 n.s.
3-G	2			0,07	0,04	<b>0,03</b>	0,04	0,468 n.s.
4-DD-L	8	0,995	0,000 **	0,26	0,18	<b>0,08</b>	0,07	0,009 **
5-K	1			0,22	0,20	<b>0,01</b>		
6-DBü	3	0,996	0,055 n.s.	0,28	0,33	<b>-0,06</b>	0,04	0,136 n.s.
7-G	2			1,05	0,95	<b>0,10</b>	0,17	0,558 n.s.
8-K	3	0,991	0,087 n.s.	0,57	0,55	<b>0,02</b>	0,03	0,342 n.s.
9-G-L	2			2,36	0,58	<b>1,78</b>	0,80	0,196 n.s.
10-D	3	0,956	0,189 n.s.	2,21	2,05	<b>0,16</b>	0,28	0,435 n.s.
ges.	34	<b>0,894</b>	<b>0,000 ***</b>	<b>0,68</b>	<b>0,54</b>	<b>0,15</b>	<b>0,45</b>	<b>0,065 n.s.</b>

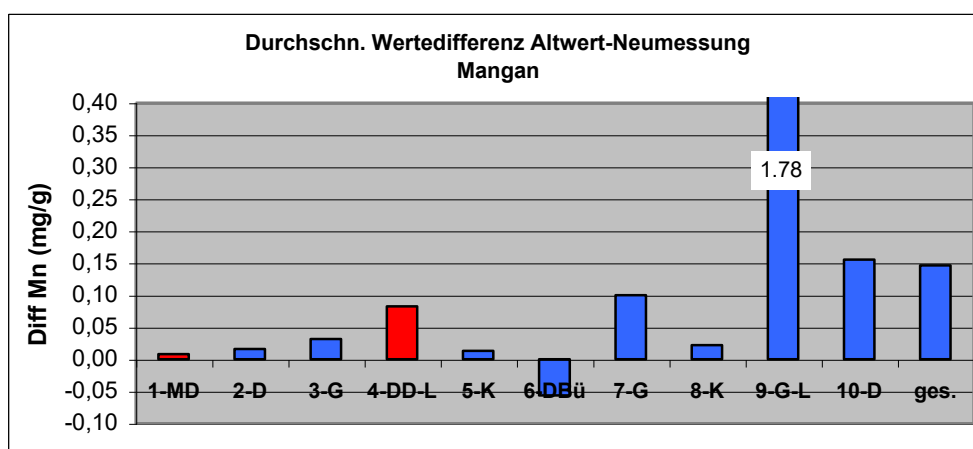




Tabelle 13 und Abbildung 21: Korrelation der Manganwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Relativ zu den angegebenen unteren Bestimmungsgrenzen waren die Unterschiede der Neumessung zu den Altwerten der BZE 1 bei den Länderlaboren 1-3, 5 und 8 relativ gering. Dieses betraf die Labore, die auch bei der BZE 1 den Königswasseraufschluß durchführten, aber auch Labore, die sowohl den Druckaufschluß (Labor 2) als den Gesamtaufschluß (Labor 3) durchführten. Die höchste Abweichung ergab sich bei Länderlabor 9 mit um 75 % geringeren Neuwerten bezogen auf die Altwerte. Hochsignifikant niedriger waren die Neuwerte bei Länderlabor 4, welches vermutlich auf dem Laborwechsel beruht. Ohne die weit niedrigeren Neuwerte bei Länderlabor 9 ergäbe sich ein um 7 % signifikant geringeres Gesamtmittel bezogen auf den Altwert. Damit wären die Ergebnisse der Neuanalysen im Mittel ungefähr mit dem Mittel der Altwerte vergleichbar.

Mit Labor 9 lag dieser Unterschied bei 21 %, die Vergleichbarkeit ist eingeschränkt.

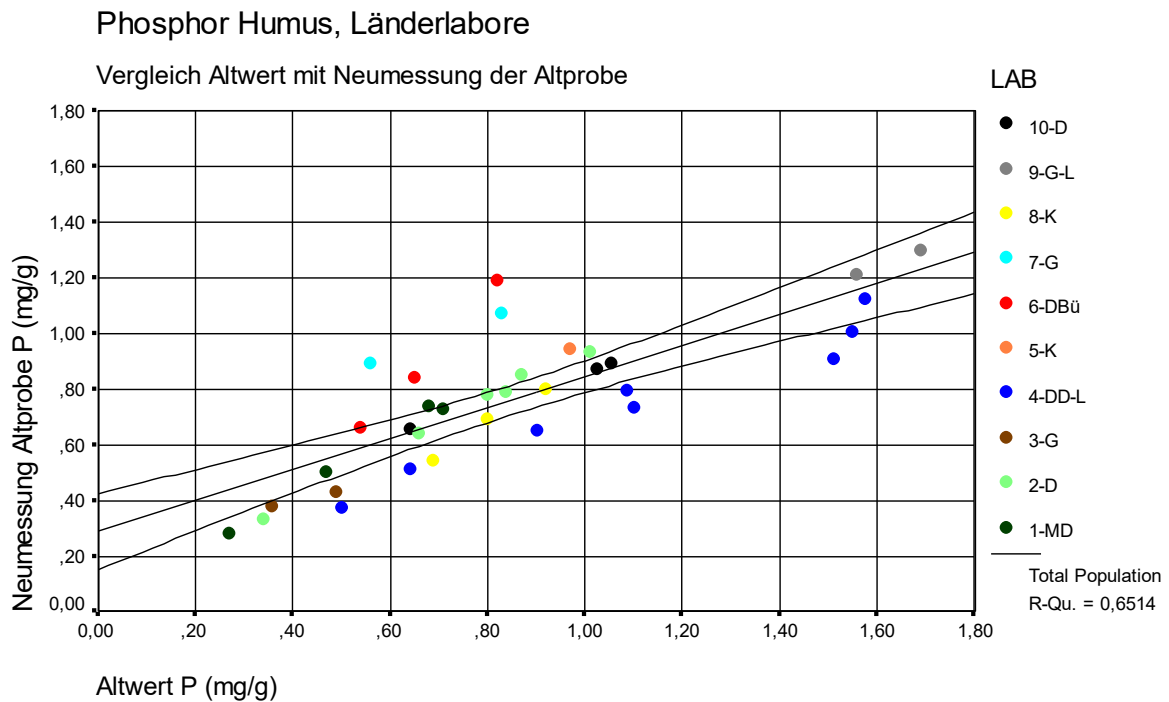
1.2.1.11. Phosphor

Abbildung 22: Phosphor Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.65 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.56, das Interzept 0.29. Der lineare Ausgleich lag damit unterhalb 0.6 mg/g Phosphor (Neumessung) oberhalb und ab diesem Wert unterhalb der Winkelhalbierenden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass vor allem bei relativ hohen Phosphorgehalten der Altprobe relativ weniger bei der Neuanalyse gefunden wurde.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 0.09 mg/g niedrigeren Phosphorgehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 0.86 mg/g Phosphor. Dieser Unterschied ist signifikant ( $p=0.024$ ). Mit höchstens 0.1 mg/g Phosphor wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag damit an dieser Grenze und kann vernachlässigt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen (Altwert abzüglich Neumessung) mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt angegeben.

Phosphor, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)
1-MD	4	0,997	0,003 **	0,53	0,56	-0,03	0,02	0,069 n.s.
2-D	6	0,996	0,000 ***	0,75	0,72	0,03	0,03	0,027 *
3-G	2			0,43	0,41	0,02	0,06	0,705 n.s.
4-DD-L	8	0,977	0,000 **	1,11	0,76	0,35	0,18	0,001 ***
5-K	1			0,97	0,94	0,03		
6-DBü	3	0,998	0,038 *	0,67	0,90	-0,23	0,13	0,093 n.s.
7-G	2			0,70	0,98	-0,29	0,06	0,100 n.s.
8-K	3	0,994	0,072 n.s.	0,80	0,68	0,13	0,02	0,009 **
9-G-L	2			1,63	1,26	0,37	0,03	0,034 *
10-D	3	1,000	0,011 *	0,91	0,81	0,10	0,10	0,231 n.s.
ges.	34	0,807	0,000 ***	0,86	0,77	0,09	0,22	0,024 *

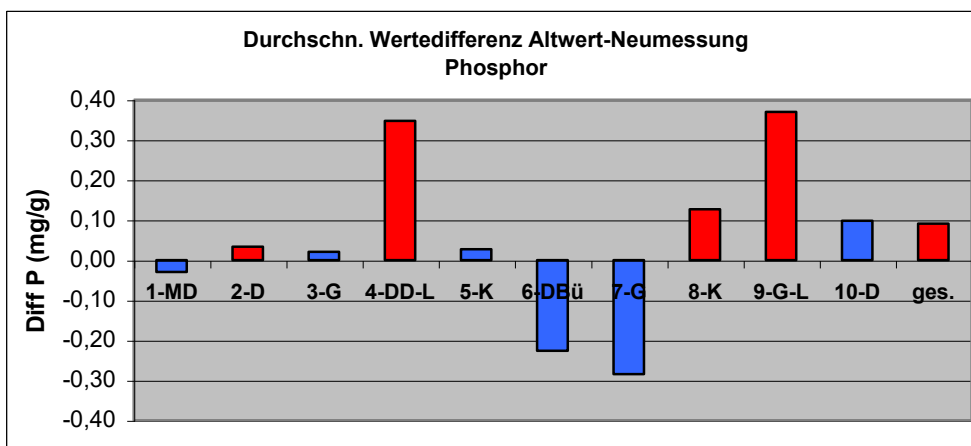


Tabelle 14 und Abbildung 23: Korrelation der Phosphorwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Relativ zu den angegebenen Bestimmungsgrenzen waren die Unterschiede der Neumessung zu den Altwerten der BZE 1 mit Ausnahme von 4 Länderlaboren relativ gering. Bei Länderlabor 4 und 9 ergaben sich signifikant niedrigere Phosphorgehalte bei der Neumessung, bei den Länderlaboren 6 und 7 war dies umgekehrt. Eine Tendenz ist nicht eindeutig erkennbar. Da die Labore überwiegend vergleichbare Ergebnisse erzielten und die Gesamtmittel nur Unterschiede im Rahmen der unteren Bestimmungsgrenze aufwiesen, können die Ergebnisse der BZE 1 und der Neuanalyse als weitgehend vergleichbar angesehen werden. Insgesamt lag der mittlere Wert der BZE 1 um 11 % über dem mittleren Wert der Neumessung. Da die absolute Höhe dieser Differenz jedoch im Rahmen der doppelten Bestimmungsgrenzen lag, ist dieser Unterschied nicht von Relevanz.

1.2.1.12. Schwefel

Für Schwefel lagen nur von 2 Länderlaboren vergleichbare Zahlenpaare vor, die in folgender Tabelle angegeben sind:

Tabelle 15: Korrelation der Schwefelwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Schwefel, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)	
1-MD	4	0.999	0.001 ***	1.67	1.59	0.08	0.11	0.247 n.s.	
4-DD-L	2			2.77	1.81	0.96	0.13	0.059 n.s.	
ges.	6	0.696	0.124 n.s.	2.03	1.66	0.37	0.47	0.110 n.s.	

Die Ergebnisse des Länderlabors 1 der BZE 1 und Neuanalyse der Altprobe ergaben vergleichbare Werte. Bei Länderlabor 4 lagen die Ergebnisse der Neuanalyse um 35 % niedriger als der Altwert. Beide Unterschiede waren nicht signifikant.

1.2.1.13. Kupfer

## Kupfer Humus, Länderlabore

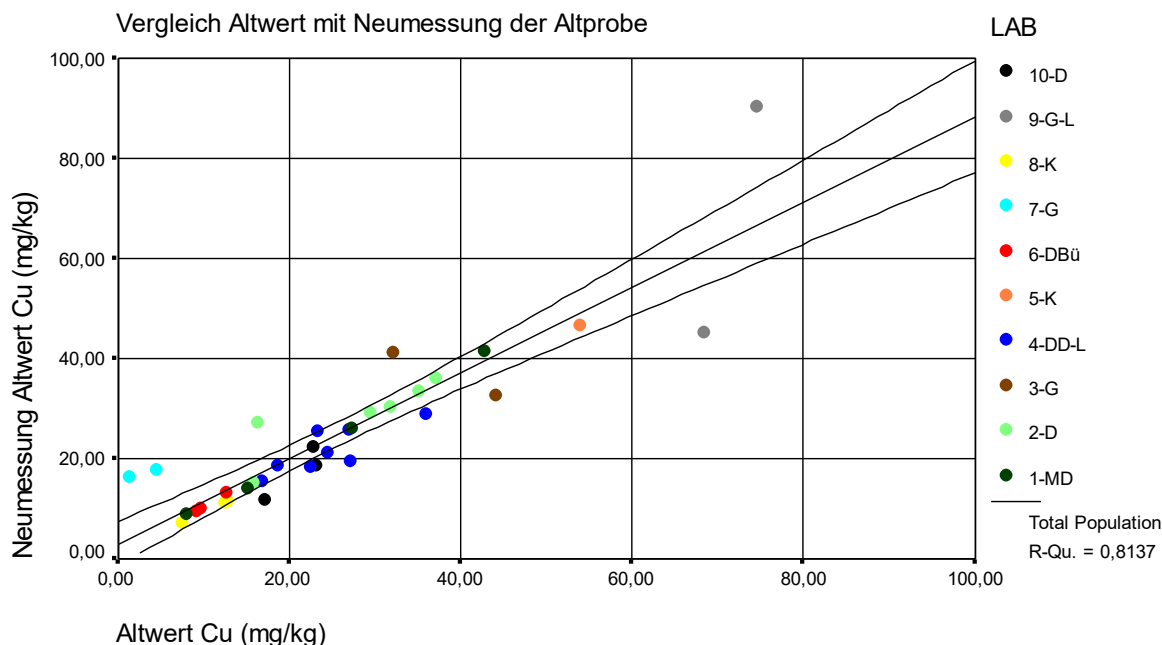


Abbildung 24: Kupfer Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät, MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.81 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.85, das Interzept 3.1. Der lineare Ausgleich lag damit etwas unterhalb der Winkelhalbierenden, der Konfidenzintervall schließt diese jedoch mit ein. Damit können Alt- und Neumessung als gut vergleichbar angesehen werden.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 0.59 mg/kg niedrigeren Kupfergehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 25.4 mg/kg Kupfer. Dieser Unterschied ist nicht signifikant ( $p=0.64$ ). Mit höchstens 7 mg/kg Kupfer wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag damit unterhalb dieser Grenze und kann vernachlässigt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen (Altwert abzüglich Neumessung) mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt angegeben.

Kupfer, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg				p(D)
1-MD	4	0,999	0,001 ***	23,38	22,74	0,64	1,13	0,341 n.s.
2-D	6	0,858	0,029 *	27,70	28,70	-0,99	4,82	0,635 n.s.
3-G	2			38,15	37,05	1,10	14,57	0,932 n.s.
4-DD-L	8	0,824	0,012 *	24,56	21,75	2,82	3,34	0,049 *
5-K	1			54,00	46,70	7,30		
6-DBü	3	1,000	0,002 **	10,60	11,03	-0,43	0,06	0,006 **
7-G	2			3,00	17,05	-14,05	1,20	0,038 *
8-K	3	1,000	0,009 **	11,02	10,00	1,02	0,66	0,118 n.s.
9-G-L	2			71,55	67,80	3,75	27,37	0,878 n.s.
10-D	3	0,919	0,258 n.s.	21,09	17,67	3,43	2,65	0,154 n.s.
ges.	34	0,902	0,000 ***	25,40	24,82	0,59	7,29	0,640 n.s.

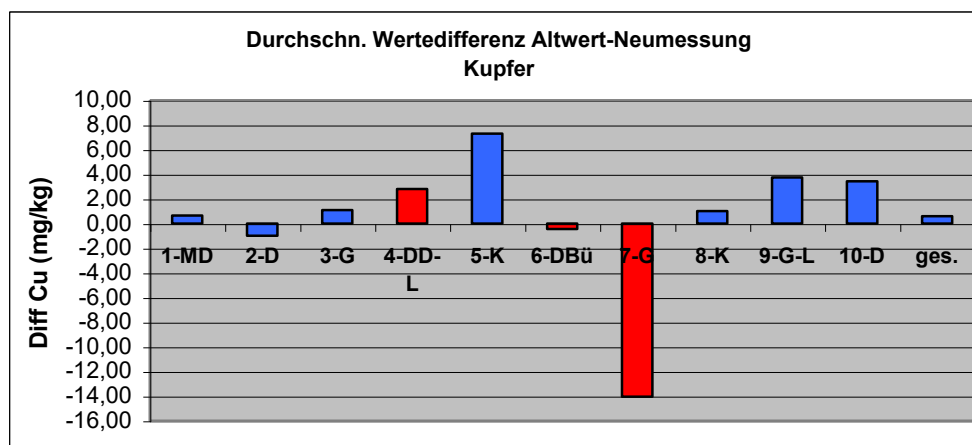


Tabelle 16 und Abbildung 25: Korrelation der Kupferwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Relativ zu den angegebenen Bestimmungsgrenzen waren die Unterschiede der Neumessung zu den Altwerten der BZE 1 mit Ausnahme von Länderlabor 7 relativ gering. Bei Länderlabor 7 wurden in der Neumessung 5.6fach höhere Werte als in der Altmessung festgestellt. Mit

Ausnahme dieser Werte und vor dem Hintergrund der unteren Bestimmungsgrenze können die Ergebnisse der BZE 1 und der Neuanalyse als gut vergleichbar angesehen werden.

#### 1.2.1.14. Blei

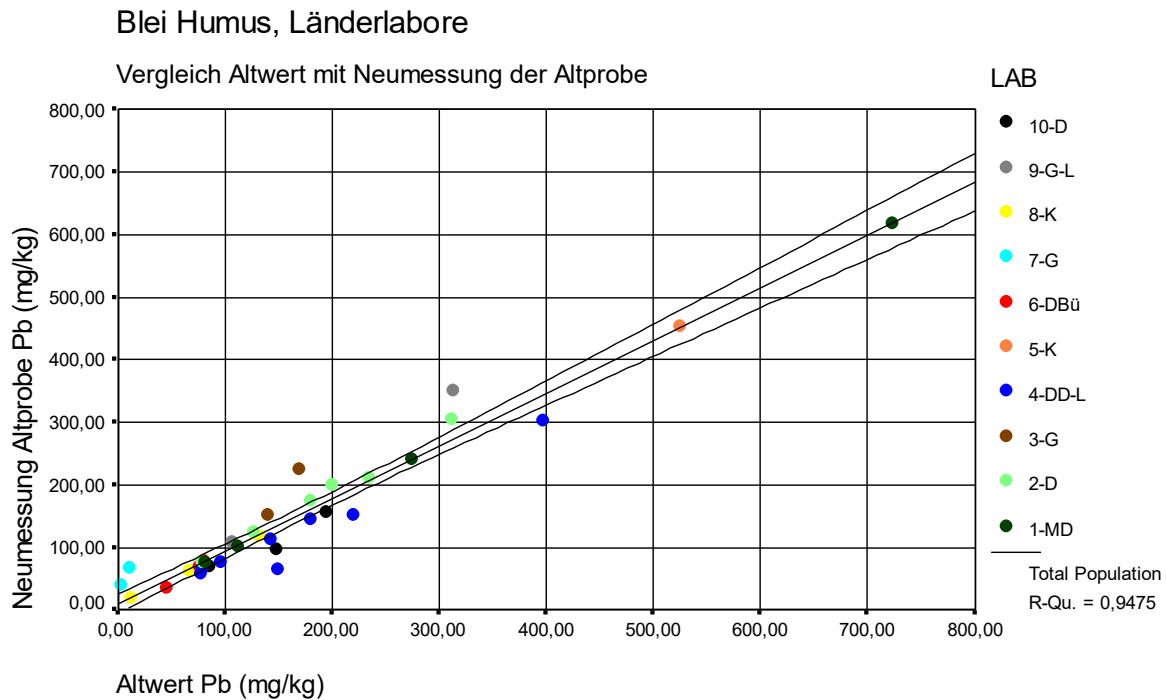


Abbildung 26: Blei Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.95 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.84, das Interzept 9.81. Der lineare Ausgleich lag damit etwas unterhalb der Winkelhalbierenden.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 16.89 mg/kg niedrigeren Bleigehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 170.22 mg/kg Blei. Dieser Unterschied ist signifikant ( $p=0.013$ ). Mit höchstens 10 mg/kg Blei wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag damit oberhalb dieser Grenze. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen (Altwert abzüglich Neumessung) mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt angegeben.

Blei, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg				p(D)	
1-MD	4	1,000	0,000 ***	298,30	259,15	39,15	46,23	0,189	n.s.
2-D	6	0,995	0,000 ***	189,33	182,13	7,20	8,49	0,092	n.s.
3-G	2			155,00	189,00	-34,00	30,41	0,355	n.s.
4-DD-L	8	0,973	0,000 ***	168,01	122,36	45,65	31,60	0,005	**
5-K	1			525,00	453,00	72,00			
6-DBü	3	0,998	0,041 *	67,73	61,57	6,16	3,80	0,107	n.s.
7-G	2			6,90	53,85	-46,95	12,37	0,117	*
8-K	3	1,000	0,012 *	71,07	65,90	5,17	11,06	0,503	n.s.
9-G-L	2			210,15	229,00	-18,85	25,24	0,483	n.s.
10-D	3	0,956	0,190 n.s.	142,95	108,28	34,67	17,90	0,079	n.s.
ges.	34	0,973	0,000 ***	170,22	153,33	16,89	37,46	0,013	*

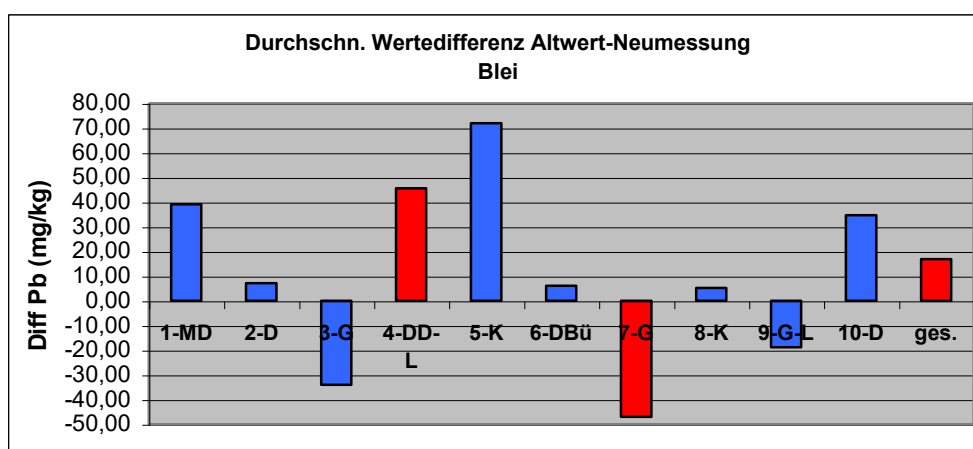




Tabelle 17 und Abbildung 27: Korrelation der Bleiwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Relativ zu den angegebenen Bestimmungsgrenzen bis 10 mg/kg Blei waren die Unterschiede der Neumessung zu den Altwerten der BZE 1 mit Ausnahme von 4 Länderlabors relativ hoch. Ein einheitlicher Trend ergab sich nicht, die Abweichungen waren sowohl positiv wie negativ. In Gesamtmittel ergab sich ein 10 % niedriger signifikanter Wert für die Neumessung, bezogen auf die Altwerte der BZE 1. Die geringsten relativen Abweichungen der Neumessung gegenüber den Altwerten traten bei Länderlabor 2 mit 4 % geringeren Bleigehalten der Neumessung auf; eine zwischen 7-9 % hohe, gleichgerichtete relative Abweichung wurde bei den Länderlaboren 6, 8 und 9 festgestellt. Die höchste relative und auch signifikante Abweichung ergab sich bei Länderlabor 7, bei der Neumessung wurden fast 8fache Bleigehalte festgestellt. Signifikant waren auch die durchschnittlich um 27 % geringeren Werte der Neumessung bezogen auf die Altmessung bei Länderlabor 4, obwohl in beiden Fällen ein Druckaufschluß durchgeführt wurde.

1.2.1.15. Cadmium

## Cadmium Humus, Länderlabore

Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe

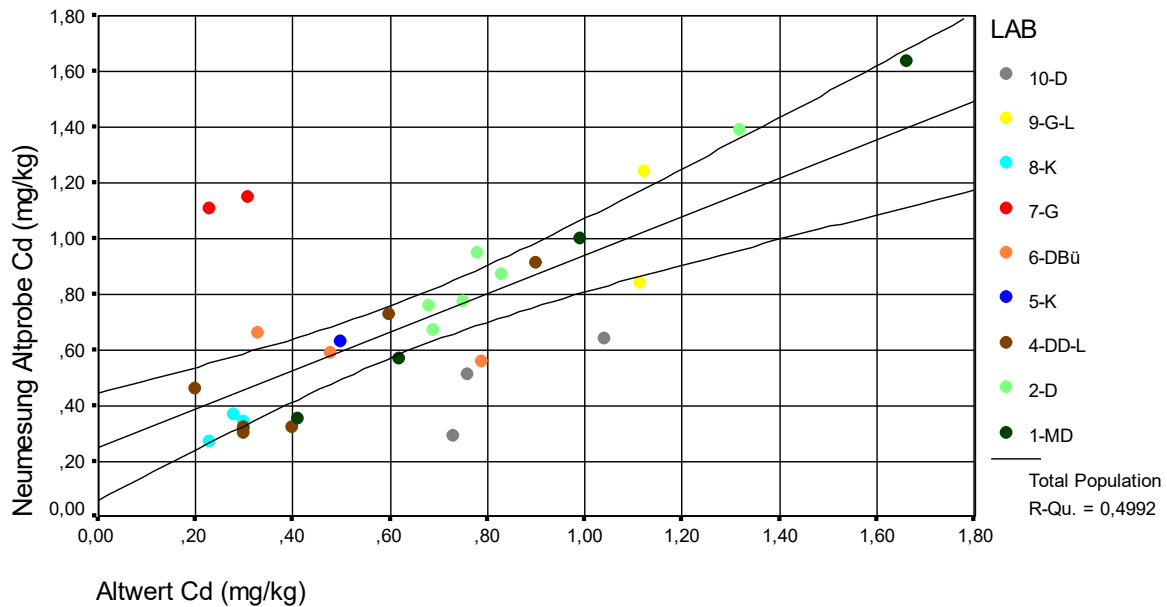


Abbildung 28: Cadmium Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von nur 0.5, ist jedoch höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.69, das Interzept 0.25. Der lineare Ausgleich mit dem Konfidenzintervall lag damit im Bereich der Winkelhalbierenden. Die beiden Messungen sind damit relativ gut vergleichbar. Die hohen Streuungen um den linearen Ausgleich resultieren aus den sehr geringen Gehalten im Bereich der unteren Bestimmungsgrenzen, die von den Laboren mit 0.02-3 mg/kg Cadmium angegeben wurden.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 0.05 mg/kg höheren Cadmiumgehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 0.64 mg/kg Cadmium. Dieser Unterschied ist nicht signifikant ( $p=0.309$ ). Die ermittelte Differenz lag im Rahmen der unteren Bestimmungsgrenzen und kann vernachlässigt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen (Altwert abzüglich Neumessung) mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt angegeben.

Cadmium, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg				p(D)	
1-MD	4	0,999	0,001 ***	0,92	0,89	0,03	0,03	0,154	n.s.
2-D	6	0,969	0,001 ***	0,84	0,90	-0,06	0,06	0,070	n.s.
3-G	keine Angaben								
4-DD-L	7	0,898	0,006 **	0,43	0,48	-0,05	0,11	0,271	n.s.
5-K	1			0,50	0,63	-0,13			
6-DBü	3	-0,911	0,271 n.s.	0,53	0,60	-0,07	0,28	0,709	n.s.
7-G	2			0,27	1,13	-0,86	0,03	0,015	*
8-K	3	0,838	0,368 n.s.	0,27	0,33	-0,06	0,03	0,077	n.s.
9-G-L	2			1,12	1,04	0,08	0,28	0,757	n.s.
10-D	3	0,835	0,371 n.s.	0,84	0,48	0,36	0,10	0,024	*
ges.	31	0,707	0,000 ***	0,64	0,69	-0,05	0,27	0,309	n.s.

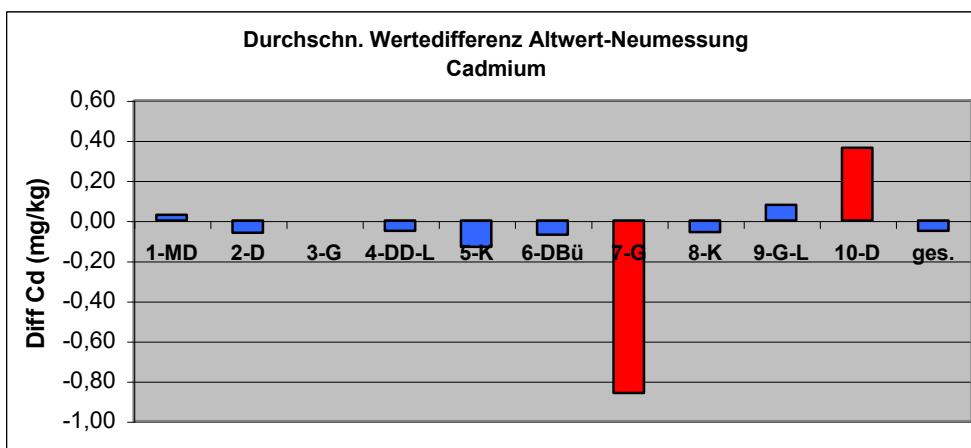


Tabelle 18 und Abbildung 29: Korrelation der Cadmiumwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Mit Ausnahme von 3 Länderlaboren lagen die Abweichungen vom Altwert der BZE 1 in Bereichen der unteren Bestimmungsgrenzen und können auch auf Ebene der einzelnen Labore vernachlässigt werden. So sind z.B. die signifikant höheren Meßwerte der Neumessung gegenüber der Altmessung bei Länderlabor 7 in Relation zu der angegebenen unteren Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg Cadmium nicht sehr bedeutend. Länderlabor 10 gab eine untere Bestimmungsgrenze von 0.01 mg/kg Cadmium an, die um 0.36 mg/kg Cadmium signifikant geringeren Cadmiumgehalte der Neumessung gegenüber der Altmessung sind daher relevant und möglicherweise auf verschiedene Aufschlüsse zurückzuführen.

1.2.1.16. Zink

## Zink Humus, Länderlabore

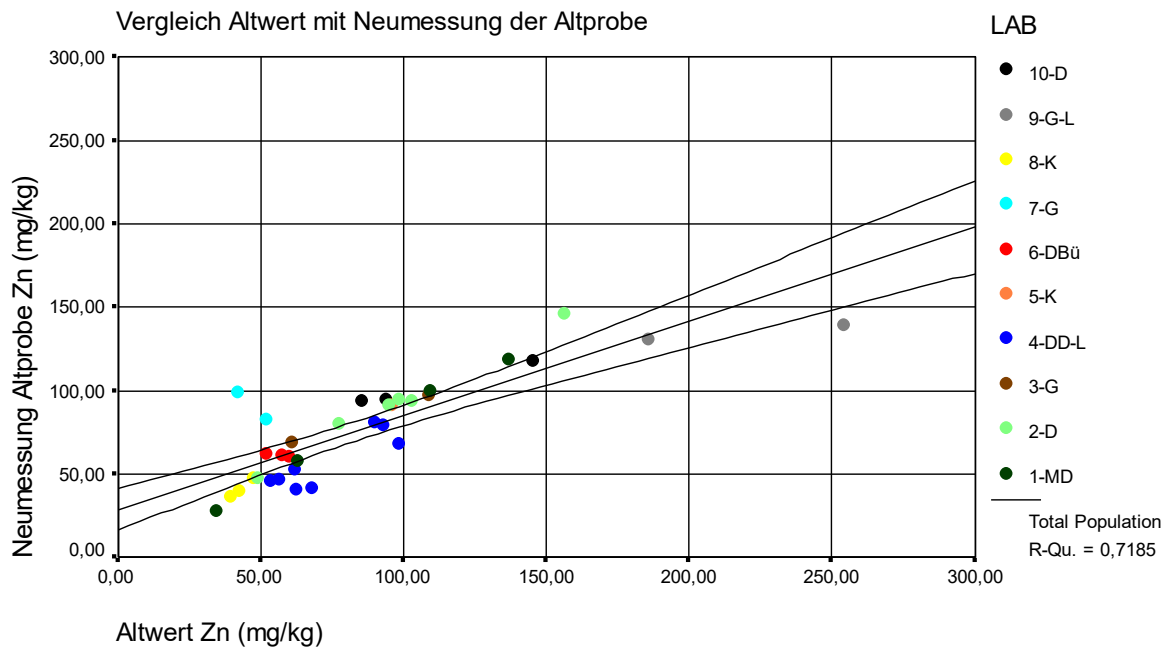


Abbildung 30: Zink Humus, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.72 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.57, das Interzept 28.77. Die Lage dieses Ausgleiches wird stark durch die Meßwerte des Länderlabors 9 beeinflusst, das wesentlich geringere Zinkgehalte in der Neumessung gegenüber den hohen Werten der Altmessung fand. Daher lag der Ausgleich bei niedrigeren Werten oberhalb, bei höheren Werten unterhalb der Winkelhalbierenden.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 8.77 mg/kg niedrigeren Zinkgehalten bei der Neuanalyse gegenüber dem Mittel der BZE 1 mit 86.34 mg/kg Zink. Dieser Unterschied ist nicht signifikant ( $p=0.058$ ). Die ermittelte Differenz lag oberhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen, der von den Laboren mit 1-5 mg/kg Zink angegeben wurde. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen Altwert abzüglich Neumessung mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt angegeben.

Zink, Humus				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg			p(D)	
1-MD	4	0,998	0,002 **	86,08	76,15	9,93	5,72	0,040 *
2-D	6	0,995	0,000 ***	96,62	92,38	4,24	5,03	0,094 n.s.
3-G	2			85,10	83,20	1,90	13,86	0,878 n.s.
4-DD-L	8	0,868	0,005 **	73,23	56,91	16,32	8,95	0,001 ***
5-K	1			96,00	91,40	4,60		
6-DBü	3	-1,000	0,015 *	56,63	61,20	-4,57	4,86	0,245 n.s.
7-G	2			47,40	90,55	-43,15	18,60	0,188 n.s.
8-K	3	1,000	0,014 *	43,30	41,30	2,00	1,80	0,195 n.s.
9-G-L	2			219,95	135,00	84,95	42,78	0,218 n.s.
10-D	3	0,995	0,064 n.s.	108,32	102,26	6,05	18,92	0,635 n.s.
ges.	34	0,848	0,000 ***	86,34	77,57	8,77	26,00	0,058 n.s.

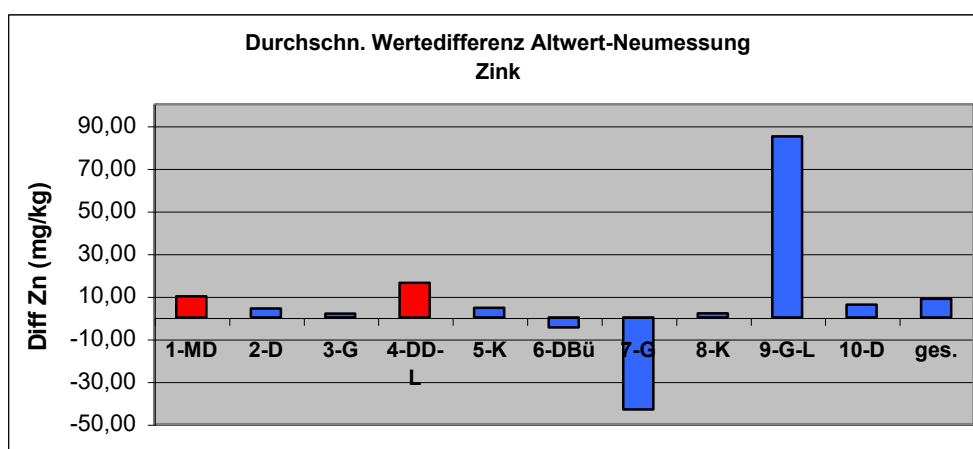


Tabelle 19 und Abbildung 31: Korrelation der Zinkwerte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Mit Ausnahme von 4 Länderlaboren lagen die Abweichungen der Neumessung vom Altwert der BZE 1 unter 10 % bezogen auf den Altwert, die beiden Messungen waren damit relativ gut vergleichbar. Mit 12 % signifikant geringeren Gehalten bei der Neumessung in Länderlabor 1 waren die Abweichungen ebenfalls noch akzeptabel. Bei den um 22 % signifikant geringeren Zinkgehalten der Wiederholungsmessung bei Länderlabor 4 war die Vergleichbarkeit schon eingeschränkt. Bei Länderlabor 9 lag die Abweichungen bei 37 %, Länderlabor 7 fand sogar fast doppelt so viel Zink in der Wiederholungsmessung im Vergleich zur BZE 1. Die letzten beiden Differenzen waren jedoch nicht signifikant.

1.2.1.17. Chrom, Nickel, Cobalt

Daten aus der BZE 1 für diese Schwermetalle und damit die Möglichkeit des Vergleichs mit einer Wiederholungsmessung lagen nur für ein Länderlabor vor. Für Cobalt gab es keine Laborergebnisse. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 20: Korrelation der Chrom- und Nickelwerte des Länderlabors 1, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß.

Labor 1-MD				A	NA	dWD z.A.	SD	
	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg				p(D)
<b>Chrom</b>	4	0.976	0.024 *	15.67	8.98	<b>6.69</b>	3.86	0.040 *
<b>Nickel</b>	4	0.914	0.086 n.s.	11.40	5.83	<b>5.57</b>	4.10	0.071 n.s.

Für beide Schwermetalle wurde im Königswasseraufschluß der Neuanalyse weniger der beiden Schwermetalle nachgewiesen als beim durchgeführten modifizierten Druckaufschluß bei der BZE 1. Signifikant ist dieses Ergebnis für Chrom. Die Differenz zwischen Alt- und Neuwert lag für beide Schwermetalle weit oberhalb der angegebenen unteren Bestimmungsgrenzen zwischen 0.3-1.8 mg/kg Chrom bzw. Nickel.



1.2.1.18. Zusammenfassende Darstellung und WertungTabelle 21: Differenzen der Parameter der BZE 1 zur Neuanalyse der Altprobe, Humus.  
Legende siehe Tabelle 2 auf Seite 13

G=Gesamtaufschluß, D=Druckaufschluß, DD=Druckaufschluß Alt- und Neuanalyse Druckaufschluß, DBü=Druckaufschluß mit Büchi Nassveraschungsgerät; MD=Mikrowellen unterstützter Druckaufschluß, K=Königswasseraufschluß, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), Gesamt=Gesamtmittel.

Differenz BZE 1 - Neumessung: Humus											
Labore:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Gesamt
	MD	D	G	DD-L	K	DBü	G	K	G-L	D	
Proben	4	6	2	8	1	3	2	3	2	3	34
pHH <sub>2</sub> O		++	-		----		----		----		-0.13 pH
pHKCl			++		--		----		--		-0.13 pH
Corg			+				---				-3%
N			-			+	---				1%
P	-			+++		---	---	+	++	+	BG (11%)
S				+++							18%
Na				+++				BG			28%
K	++++	+++	++++	++	---	---	++++		+++	++++	50%
Ca			+	++		---			+++	+	13%
Mg	++		+++	+++		++			+	++	20%
Al	+++	+++	+++	++			----		++++	++++	41%
Fe				++		++	++	++	+++		19%
Mn	+		+++	+++		--			++++		21%
Cu				+	+		----			+	2%
Pb	+		--	--	+		----			++	10%
Cd				BG	--	-	BG	BG	BG	++++	-8%
Zn	+			++			----		+++		10%
Cr	++										
Ni	++										

Bei den pH-Werten ergaben sich teilweise erhebliche Abweichungen von mehr als 0.4 pH, zumeist waren sie negativ. Damit lagen die pH-Werte der Neumessungen über denen der BZE 1. Eine negative Abweichung ergab sich auch im Gesamtergebnis. Sie war jedoch gering und nicht signifikant. 4 Länderlabore lieferten keine Werte, da das Probenmaterial der Altproben für pH-Messungen nicht ausreichte.

Im Gesamtergebnis gut vergleichbare Ergebnisse mit der BZE 1 ergaben sich bei organischem Kohlenstoff und Stickstoff. Auf Ebene der Einzellabore kam es allerdings vereinzelt zu signifikanten Abweichungen zwischen +/- 10-20 % vom Altwert abzüglich Neumessung bezogen auf den Altwert. Bei Länderlabor 7 traten hohe negative Abweichungen zwischen 33-38 % bezogen auf den Wert der BZE 1 auf.

Die überwiegenden Abweichungen der Neumessung gegenüber den Ergebnissen der BZE 1 bei den im Aufschluß bestimmten Elementen waren positiv. Damit lagen die Messergebnisse der BZE 1 über denen der Neuanalyse. Dieses Ergebnis war insofern zu erwarten, als dass bei der Neuanalyse mit Ausnahme des Länderlabors 4 der Königswasseraufschluß bei der

Neuanalyse verwendet wurde, bei der BZE 1 jedoch Gesamt-, Druck- und Königswasseraufschluß durchgeführt wurden. Mit Ausnahme von Cadmium lag damit auch das Gesamtergebnis der Neumessung der Altprobe unterhalb den Ergebnissen der BZE 1. Signifikant im Gesamtergebnis über alle Labore hinweg war dies für Phosphor, Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen und Blei (letzte Spalte). Bei Kalium und Aluminium lagen die Unterschiede bei über 40 %. Von einer Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen der BZE 1 und einer Neuanalyse der Altproben kann daher nicht ausgegangen werden. Die Ursache dafür liegt bei unterschiedlichen Aufschlußmethoden. So ergaben sich im Druckaufschluß (z.B. Länderlabor 2 und 10) grundsätzlich höhere Gehalte als beim Königswasseraufschluß, ebenso beim Gesamtaufschluß (Länderlabor 3 und 9). Es wurden jedoch in Einzelfällen sowohl im Gesamtaufschluß als auch im Druckaufschluß niedrigere Gehalte gefunden als im Königswasseraufschluß. Dies war bei Länderlabor 7 und 6 der Fall, was nicht zu erklären ist. Auffällig waren die hohen signifikanten Abweichungen beim Länderlabor 4. Da bei diesen Proben sowohl bei der BZE 1 als auch der Neuanalyse der Druckaufschluß durchgeführt wurde, kann die Ursache dieser grundsätzlich positiven Abweichungen im Laborwechsel zwischen der BZE 1 und Neuanalyse liegen. Die geringsten Abweichungen ergaben sich dort, wo auch bei der BZE 1 der Königswasseraufschluß Verwendung fand (Länderlabor 5 und 8). Trotz unterschiedlicher Aufschlußmethoden gab es kaum Unterschiede zwischen den Ergebnissen der BZE 1 und der Neuanalyse der Altproben bei Kupfer (2 % Abweichung), Cadmium (8 % Abweichung) Zink und Blei (je mit 10 % Abweichung).

**Aufgrund unterschiedlicher Aufschlußmethoden bei der BZE 1 ergaben sich bei der Neuanalyse der Altproben im Königswasseraufschluß bei vielen Elementgehalten im Humus sehr abweichende Ergebnisse. Die geringsten Abweichungen ergaben sich in den Fällen, wo sowohl bei der BZE 1 und Neuanalyse in Jahr 2000 der Königswasseraufschluß durchgeführt wurde. Trotz gleicher Methoden können sich Laborwechsel erheblich auswirken.**

## 1.2.2 Mineralboden

### 1.2.1.1. pH(H<sub>2</sub>O)

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der pH-Werte (H<sub>2</sub>O) der Neumessung der Altprobe über den Ergebnissen der Altwerte der BZE 1 abgebildet.

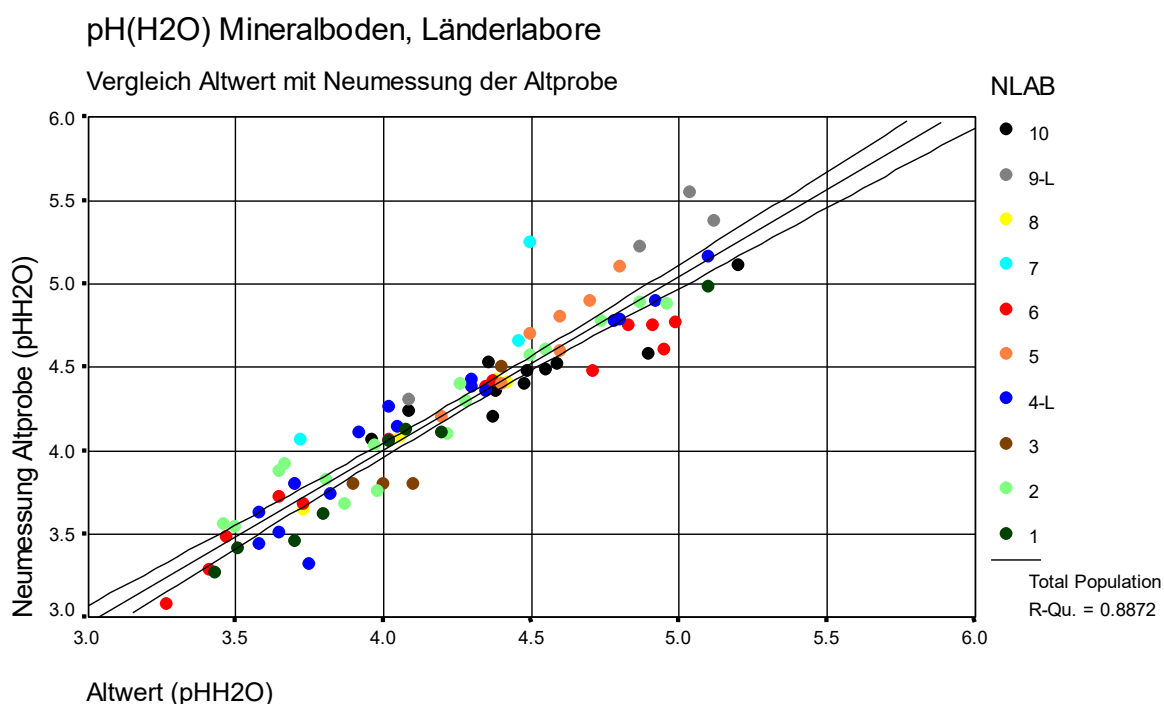


Abbildung 32: pH (H<sub>2</sub>O), Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).  
L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.89 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ), die Steigung beträgt 1.04, das Interzept -0.15. Damit sind in der Gesamttendenz ehemals geringe pH (H<sub>2</sub>O)-Werte bei Neumessung geringfügig niedriger, hohe Werte entsprechend höher im Vergleich zum Altwert der BZE 1. Von einer entsprechenden Tendenz kann jedoch nicht ausgegangen werden, da die Abweichungen von der Winkelhalbierenden gering sind und die Winkelhalbierende innerhalb des Konfidenzintervalls lag. Die stärkste negative Abweichung betrug -0.75 pH-Werteinheiten, die Neumessung (pH 5.25) ergab einem um diesen Betrag höheren Wert; die höchste positive Abweichung lag bei 0.43, mit 3.32 lag die Neumessung unter dem Altwert von 3.75. Da der CO<sub>2</sub>-Partialdruck über die Löslichkeit der Kohlensäure den pH (H<sub>2</sub>O) über 4.3 beeinflusst, können absolute Abweichungen in diesen Bereichen theoretisch mit diesen Unsicherheiten erklärt werden. In niedrigeren pH-Wertebereichen sind die deutlichen Abweichungen von über 0.1-0.2 pH-Werteinheiten vermutlich methodisch bedingt. Die Vergleichsmessung im Zentrallabor stützt bei beiden Abweichungen die Neumessung.

Im Gesamtergebnis sind die pH (H<sub>2</sub>O)-Werte jedoch sehr gut vergleichbar: Das Mittel aller Altwerte lag um 0.02 pH unterhalb des Mittels aller Neumessungen der Altproben. Dieser Unterschied ist nicht signifikant. Dieses Ergebnis ist mit den Ergebnissen der einzelnen Länderlabore im Folgenden dargestellt:

pH(H <sub>2</sub> O) Mineralboden										
Labor	N	r	p(K)	A	NA	dWD z.A.	SD	p(D)		
1	8	0.985	0.000 ***	3.98	3.88	0.10	0.10	0.027 *		
2	16	0.963	0.000 ***	4.14	4.17	-0.03	0.13	0.412 n.s.		
3	4	0.926	0.074 n.s.	4.10	3.98	0.12	0.17	0.239 n.s.		
4-L	16	0.962	0.000 ***	4.16	4.17	-0.01	0.16	0.839 n.s.		
5	8	0.969	0.000 ***	4.44	4.56	-0.13	0.12	0.019 *		
6	13	0.981	0.000 ***	4.21	4.11	0.09	0.13	0.028 *		
7	3	0.888	0.304 n.s.	4.23	4.66	-0.43	0.28	0.119 n.s.		
8	4	0.995	0.005 **	4.15	4.14	0.01	0.06	0.869 n.s.		
9-L	4	0.981	0.019 *	4.78	5.12	-0.34	0.13	0.014 *		
10	11	0.918	0.000 ***	4.49	4.45	0.04	0.14	0.430 n.s.		
Ges.	87	0.942	0.000 ***	4.24	4.26	-0.02	0.18	0.439 n.s.		

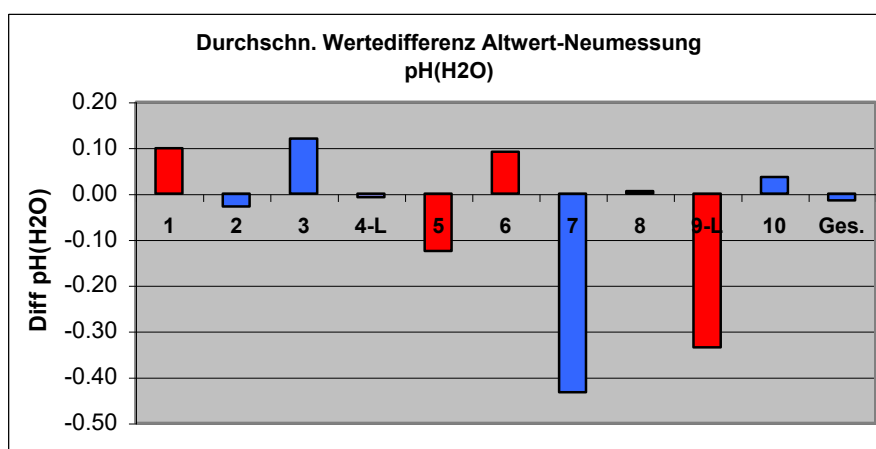


Tabelle 22 und Abbildung 33: Korrelation der pH(H<sub>2</sub>O)-Werte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse), ges.=Gesamtmittel.

Mit über durchschnittlich 0.4 pH-Werteinheiten höheren pH(H<sub>2</sub>O) der Neumessung fiel Länderlabor 7 auf, dieser Unterschied war jedoch nicht signifikant. Beim Länderlabor 9 war die gleichgerichtete Abweichung von 0.3 pH signifikant und möglicherweise auf den Laborwechsel zurückzuführen. Für das Länderergebnis 4 ergaben sich jedoch trotz Laborwechsel keine signifikanten Unterschiede. Signifikante Abweichungen um 0.1 pH-Werteinheiten ergaben sich für Labor 1, 5 und 6. Diese Unterschiede sind als wenig erheblich einzustufen.

**Bei dem Vergleich der pH(H<sub>2</sub>O)-Werte Altprobe und Neumessung der Altprobe waren die Ergebnisse im Mittel gut vergleichbar. Im Einzelnen gab es jedoch erhebliche Unterschiede. Signifikant waren die mittleren Differenzen für 4 von 10 Länderergebnissen. Die hohen signifikanten Abweichungen von 0.3 pH-Werteinheiten im einem Fall könnten auf den Laborwechsel zwischen der Altanalyse und Neumessung der Altprobe zurückzuführen sein.**

### 1.2.1.2. pH(KCl)

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der pH-Werte (KCl) der Neumessung über den Ergebnissen der BZE 1 abgebildet:

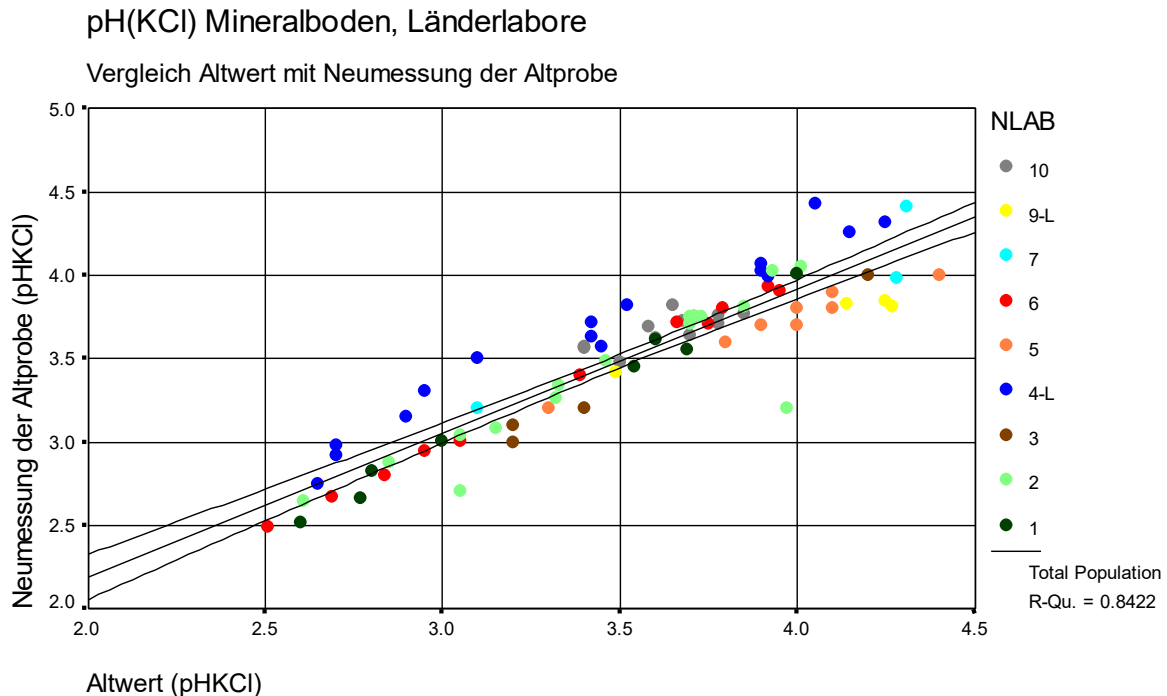


Abbildung 34: pH (KCl), Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %). L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.84 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ), die Steigung beträgt 0.86, das Interzept 0.47. Da der Konfidenzintervall dieses Ausgleichs die Winkelhalbierende mit einschließt, sollte auch bei den pH(KCl)-Wertepaaren nicht von einer Tendenz ausgegangen werden. Die stärkste negative Abweichung betrug -0.4 pH-Werteinheiten, die Neumessung (pH 3.5) ergab einem um diesen Betrag höheren Wert; die höchste positive Abweichung lag bei 0.77, mit 3.2 lag die Neumessung unter dem Altwert von 3.97. Die Messergebnisse des Zentrallabors stützen in beiden Fällen die Neumessung.

Im Gesamtergebnis sind die pH (KCl)-Werte jedoch wie bereits die pH (H<sub>2</sub>O)-Werte sehr gut vergleichbar: Das Mittel aller Altwerte lag um 0.02 pH oberhalb des Mittels aller Neumessungen der Altproben. Dieser Unterschied ist nicht signifikant. Dieses Ergebnis ist mit den Ergebnissen der einzelnen Länderlabore im Folgenden dargestellt:

pH(KCl) Mineralboden										
Labor	N	r	p(K)	A	NA	dWD z.A.	SD	p(D)		
1	8	0.993	0.000 ***	3.25	3.21	0.04	0.06	0.093	n.s.	
2	16	0.883	0.000 ***	3.46	3.41	0.05	0.21	0.299	n.s.	
3	4	0.995	0.005 **	3.50	3.33	0.18	0.05	0.006	**	
4-L	16	0.980	0.000 ***	3.44	3.65	-0.22	0.11	0.000	***	
5	8	0.981	0.000 ***	3.95	3.71	0.24	0.09	0.000	***	
6	12	0.998	0.000 ***	3.35	3.35	0.00	0.03	0.558	n.s.	
7	3	0.944	0.214 n.s.	3.90	3.86	0.03	0.23	0.826	n.s.	
8	keine Analyse vorliegend, zu wenig Material									
9-L	4	0.983	0.017 *	4.04	3.73	0.31	0.17	0.036	*	
10	11	0.76	0.007 **	3.63	3.67	-0.04	0.10	0.218	n.s.	
Ges.	82	0.918	0.000 ***	3.54	3.52	0.02	0.19	0.434	n.s.	

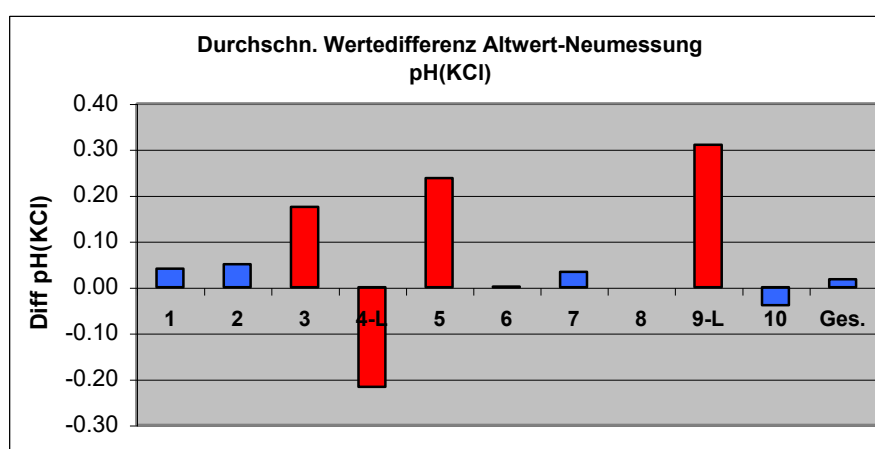


Tabelle 23 und Abbildung 35: Korrelation der pH(KCl)-Werte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Die vier durchschnittlich höchsten Abweichungen der Neumessung der Altproben von den Altwerten waren signifikant. In 3 Fällen war diese Abweichung positiv (höherer Altwert), in einem Fall negativ (niedrigerer Altwert). Beim Länderergebnis 9 mit der höchsten Abweichung und Länderergebnis 4 könnten die Differenzen auf den Laborwechsel zurückgeführt werden. Für die anderen beiden positiven Abweichungen um 0.2 pH-Werteinheiten gibt es zunächst keine plausible Erklärung. Bei insgesamt 5 Länderergebnissen waren die Abweichungen gering und nicht signifikant.

**Zusammenfassend für den Vergleich der pH(KCl)-Werte Altprobe und Neumessung der Altprobe lassen sich im Mittel gut vergleichbare Ergebnisse festhalten. Im Einzelnen gab es jedoch erhebliche Unterschiede. Signifikant verschieden waren die mittleren Differenzen für 4 von 10 Länderergebnissen. Diese Unterschiede waren höher als bei den pH(H<sub>2</sub>O)-Werten. In zwei Fällen könnte der Laborwechsel zwischen der Altanalyse und Neumessung der Altprobe für die Differenzen verantwortlich sein.**

### 1.2.1.3. Organischer Kohlenstoff

#### Organischer Kohlenstoff Mineralboden, Länderlabore

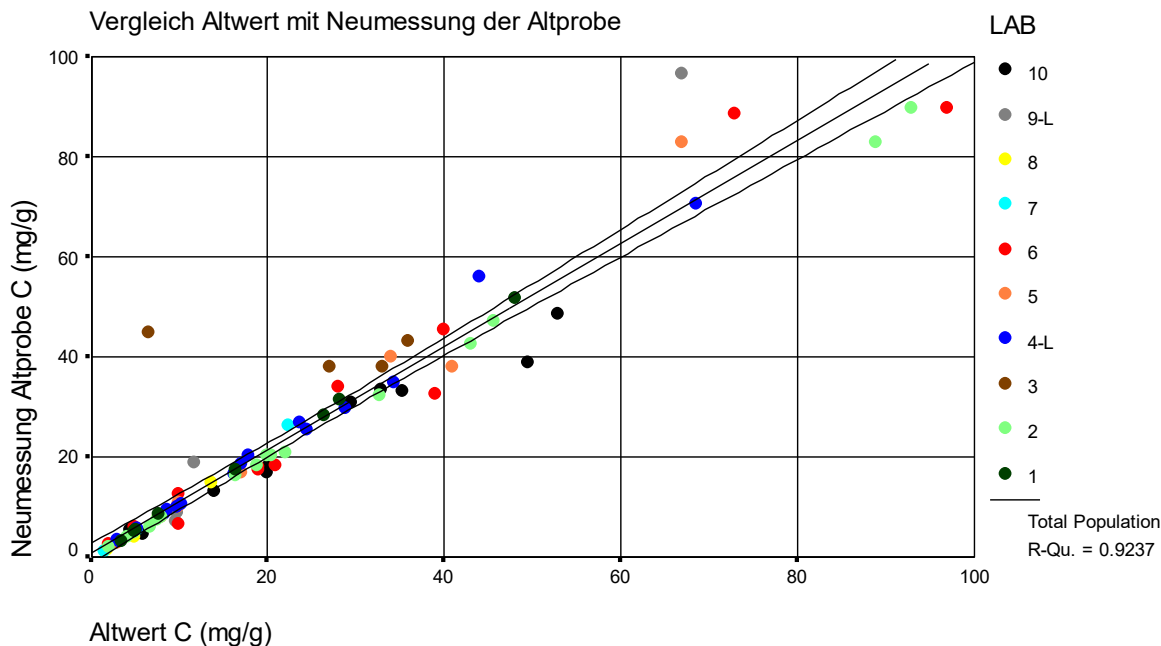


Abbildung 36: Organischer Kohlenstoff, Vergleich Altwert mit Neumessung der Altprobe Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.92 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ), die Steigung der Geraden beträgt 1.03, das Interzept 0.92. Ab ca. 30 mg/g Corg-Gehalt gibt es zwischen den Alt- und Neumessungen erhebliche Unterschiede, die Wertepaare weichen mit steigendem Corg-Gehalt stark von der Winkelhalbierenden in beide Richtungen ab. Von einer eingeschränkten Vergleichbarkeit der Altwerte mit der Neumessung der Altprobe bei Corg-Gehalten über 30 mg/g kann ausgegangen werden. Die höchste positive Differenz Altwert (49.5 mg/g Corg)-Neumessung (38.99 mg/g Corg) betrug 10.5 mg/g Corg, die entsprechende negative Differenz lag bei  $-38.4$  mg Corg (Altwert-Neuwert: 6.6-45.0 mg/g Corg). Die Analysen des Zentrallabors stützen im ersten Fall die Neumessung, im zweiten Fall die Altmessung.

Trotz der teilweise starken Abweichungen der Neuanalyse vom Altwert bei höheren Corg-Gehalten ist die signifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit  $-1.64$  mg/g Corg (Altwert-Neumessung) vertretbar, da diese Differenz noch relativ dicht an den von den Laboren angegebenen unteren Bestimmungsgrenzen für Kohlenstoff lag. Die Länderlabore gaben diese Grenze mit Werten zwischen 0.3-1, überwiegend 1 mg/g Corg an. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

organischer Kohlenstoff, Mineralboden										
Labor	N	r	p(K)	A	NA	dWD z.A.	SD	p(D)		
Werte in mg/g										
1	8	0.999	0.000	***	17.55	19.03	-1.49	1.46	0.023	*
2	16	0.999	0.000	***	27.14	26.56	0.58	1.72	0.201	n.s.
3	4	-0.55	0.454	n.s.	25.65	41.08	-15.43	15.50	0.141	n.s.
4-L	16	0.991	0.000	***	20.22	22.04	-1.82	2.91	0.025	*
5	8	0.989	0.000	***	23.75	26.25	-2.50	6.00	0.277	n.s.
6	13	0.980	0.000	***	28.15	28.96	-0.81	5.97	0.635	n.s.
7	3	0.999	0.001	***	9.67	11.10	-1.43	2.25	0.386	n.s.
8	4	0.996	0.004	**	7.05	7.10	-0.05	0.93	0.921	n.s.
9-L	4	0.996	0.004	**	24.48	33.03	-8.50	14.79	0.331	n.s.
10	11	0.985	0.000	***	24.54	22.70	1.84	3.36	0.100	n.s.
ges.	87	0.961	0.000	***	22.78	24.41	-1.64	6.43	0.020	*

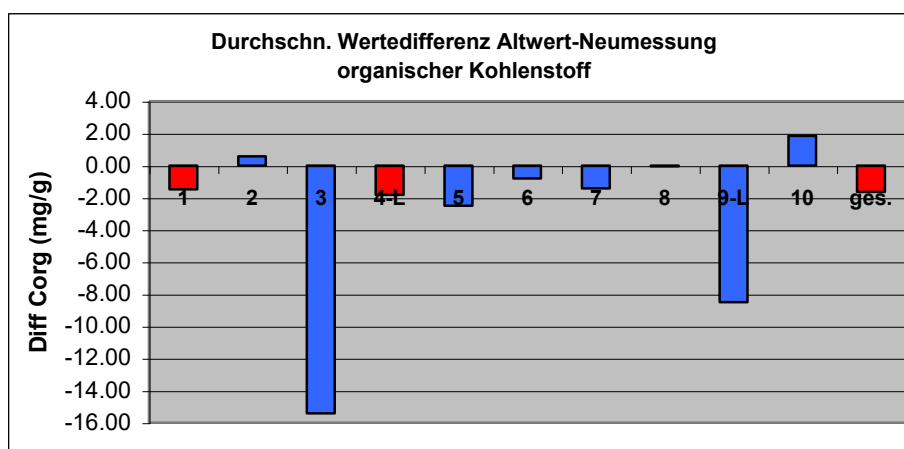


Tabelle 24 und Abbildung 37: Korrelation der Corg-Gehalte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Auffällig war das um über 15 mg/g Corg höhere Mittel der Neumessung gegenüber den Altwerten bei Länderlabor 3. Dieses Ergebnis war jedoch nicht signifikant. Als mögliche Ursachen für diese Unterschiede könnten vertauschte Proben und Übertragungsfehler (z.B. Zahlendreher) in Frage kommen. Eine ebenfalls hohe Differenz trat bei Länderlabor 9 auf. Die anderen Abweichungen bewegen sich in vertretbaren Größenordnungen. Das signifikante Gesamtergebnis sollte nicht überbewertet werden, da die überwiegend negativen Differenzen der Länderlabore in Einzelnen nicht gerichtet waren.

**Für organischen Kohlenstoff ergeben sich zusammenfassend gut vergleichbare Daten. Über 30 mg/g Corg ist die Vergleichbarkeit gegenüber dem Bereich unter 30 mg/g Corg jedoch deutlich eingeschränkt.**



### 1.2.1.4. Stickstoff

Die N-Gehalte der Neumessung sind über den Ergebnissen der Altproben BZE 1 in folgender Abbildung dargestellt:

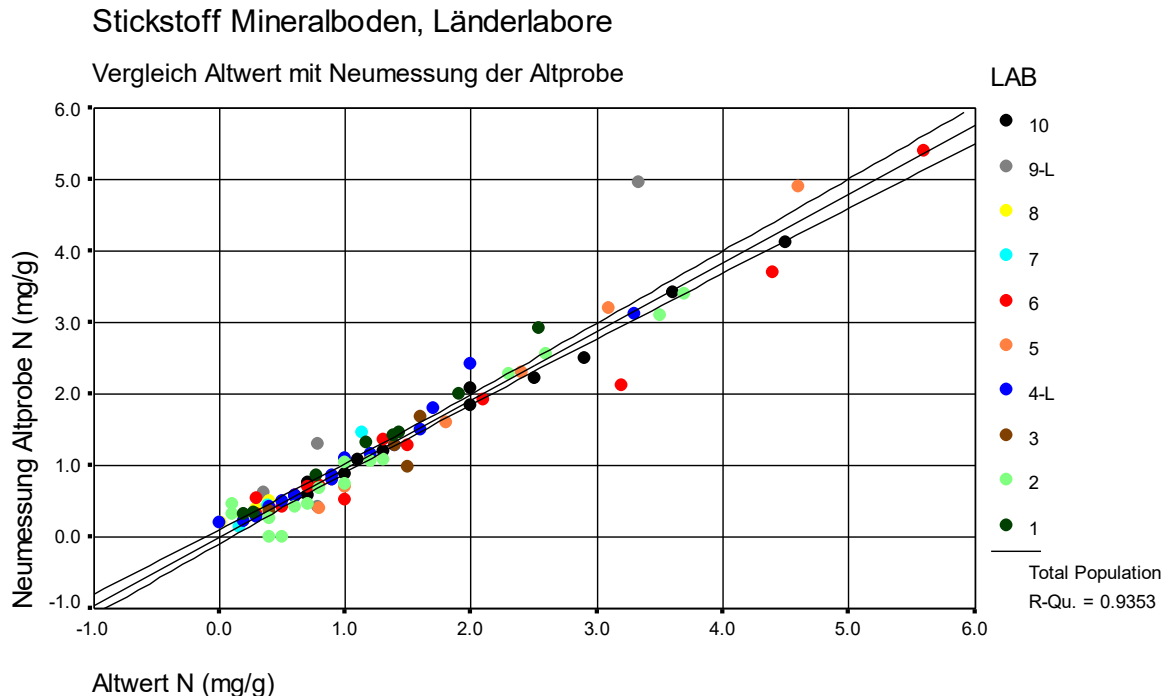


Abbildung 38: Stickstoff, Vergleich Altwert mit Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).  
L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.94 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.96, das Interzept 0.01. Damit lag der lineare Ausgleich nahezu direkt auf der Winkelhalbierenden: im Gesamttrend sind Altwerte und Neumessung fast identisch. Dennoch werden ab ca. 2.0 mg/g N die Abweichungen der Wertepaare von der Winkelhalbierenden deutlich weiter als unterhalb von 2.0 mg/g N. Je höher also die N-Gehalte der Altprobe sind, desto stärker differieren die Ergebnisse der Neumessung von den Altwerten der BZE 1. Die höchste positive Differenz Altwert (3.2 mg/g N)-Neumessung (2.12 mg/g N) betrug 1.08 mg/g N, die entsprechend negative Differenz lag bei  $-1.62$  mg N (Altwert-Neuwert: 3.34-4.96 mg/g N). Die Analysen des Zentrallabors stützen im ersten Fall die Neumessung, im zweiten Fall die eher die Altmessung.

Die mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs ist mit 0.04 gering und nicht signifikant. Diese Differenz lag innerhalb des Rahmens für die unteren Bestimmungsgrenzen für N, die von den Ländern mit 0.02-0.25 mg/g N angegeben wurden. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Stickstoff Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Werte in mg/g			p(D)	
1	8	0.994	0.000 ***	1.21	1.34	-0.13	0.11	0.013 *
2	16	0.981	0.000 ***	1.26	1.12	0.14	0.22	0.023 *
3	4	0.887	0.113 n.s.	1.23	1.08	0.15	0.26	0.353 n.s.
4-L	16	0.985	0.000 ***	1.04	1.06	-0.02	0.14	0.629 n.s.
5	8	0.998	0.000 ***	1.98	1.88	0.10	0.22	0.240 n.s.
6	13	0.981	0.000 ***	1.71	1.51	0.20	0.36	0.062 n.s.
7	3	0.999	0.005 **	0.56	0.68	-0.12	0.18	0.377 n.s.
8	4	0.985	0.015 *	0.23	0.345	-0.12	0.05	0.012 *
9-L	4	0.981	0.019 *	1.31	1.83	0.52	0.83	0.299 n.s.
10	11	0.995	0.000 ***	2.03	1.89	0.14	0.16	0.018 *
ges.	87	0.967	0.000 ***	1.37	1.33	0.04	0.31	0.213 n.s.

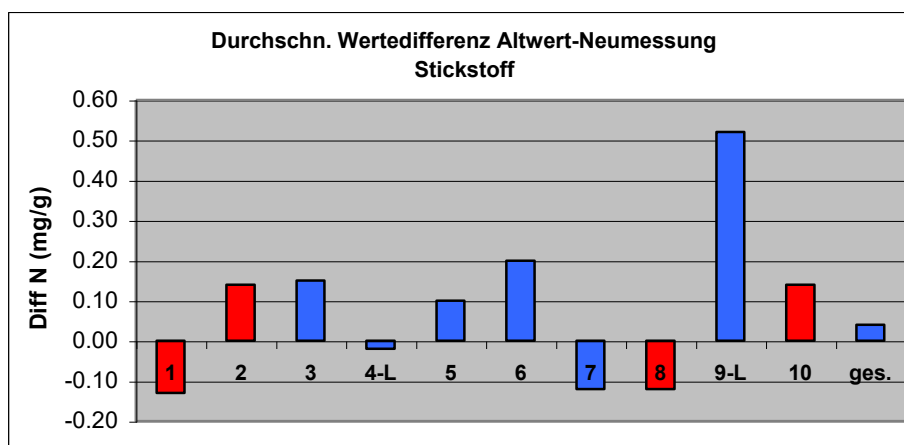


Tabelle 25 und Abbildung 39: Korrelation der N-Gehalte nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Die höchste Abweichung ergab sich bei Länderlabor 9 mit einem durchschnittlichen Stickstoffgehalt von 1.83 mg/g N bei der Neumessung, der um 0.52 mg/g N über dem durchschnittlichen Ergebnis der Altmessung lag. Dieses Ergebnis war allerdings nicht signifikant. Bei 4 von 10 Länderlaboren konnten signifikante Abweichungen zum Ergebnis der BZE 1 nachgewiesen werden, die aber alle innerhalb des Rahmens für die untere Bestimmungsgrenze lagen.

**Bis auf eine Ausnahme sind demnach die N-Gehalte der BZE 1 gut mit der Neuanalyse der Altproben vergleichbar.**

### 1.2.1.5. Natrium

Für die Bestimmung der folgenden Parameter wurden die Bodenproben mit Ammoniumchlorid perkoliert. Die Altwerte des Länderlabors 3 beruhen auf Analysen einer Perkolation mit Strontiumchlorid statt mit Ammoniumchlorid, die Ergebnisse der Neumessung lagen sowohl für die Perkolation mit Ammoniumchlorid als auch mit Strontiumchlorid vor. Für den folgenden Vergleich wurden die Daten der Neumessung aus Ammoniumchlorid-Perkolation verwendet, um mögliche Unterschiede zwischen den Methoden dokumentieren zu können.

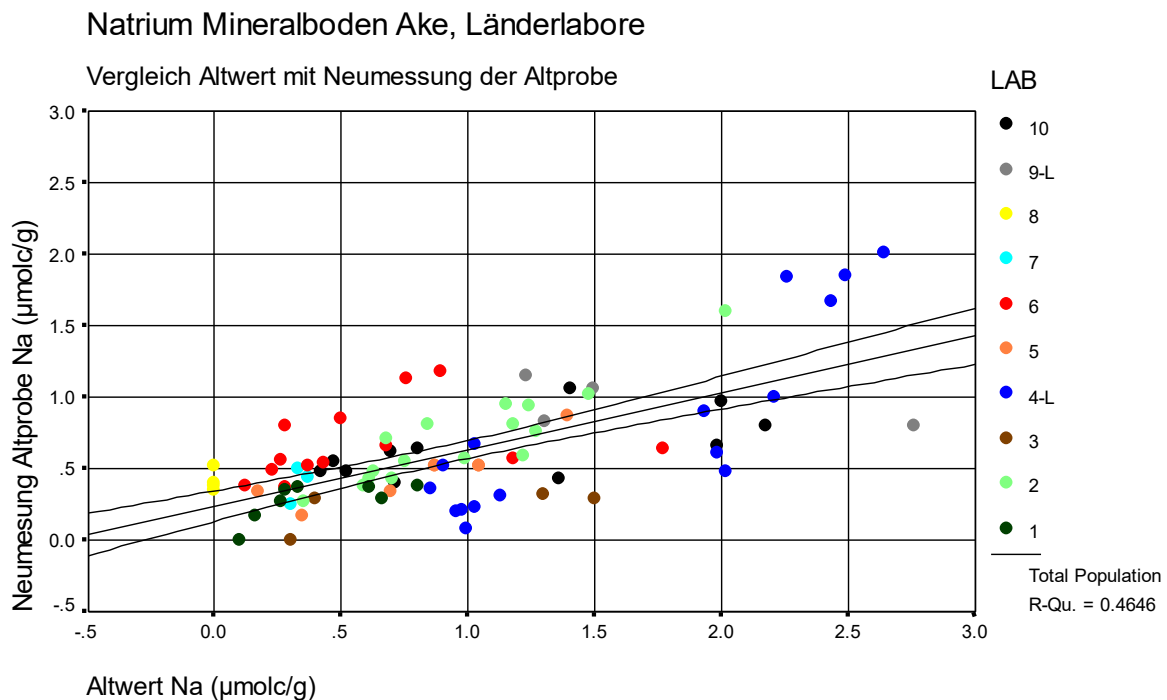


Abbildung 40: Natrium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Altwert mit Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).  
L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht nur ein Bestimmtheitsmaß von 0.46, ist allerdings höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.4, das Interzept 0.24. Damit zeigt der lineare Ausgleich deutlich niedrigere Werte für Natrium in der Neumessung der Altprobe als in der BZE 1. Insgesamt streuen die Wertepaare stark. Die höchste positive Differenz Altwert ( $2.76 \mu\text{molc/g Na}$ )-Neumessung ( $0.8 \mu\text{molc/g Na}$ ) betrug  $1.96 \mu\text{molc/g Na}$ , die entsprechend negative Differenz lag bei  $-0.52 \mu\text{molc/g Na}$  (Altwert-Neuwert:  $0.28-0.8 \mu\text{molc/g Na}$ ). Die Analysen des Zentrallabors stützen in beiden Fällen die Altmessung.

Die höchstsignifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs ist mit  $0.33 \mu\text{molc/g}$  geringeren Werten für die Neumessung gegenüber den Altwerten im Hinblick auf den Anteil von Natrium an der Gesamt-Ake gering. Wird das Element Natrium für sich betrachtet, dann ist diese Differenz mit 35 % geringeren Neuwerten gegenüber den Altwerten relativ hoch. Die unteren Bestimmungsgrenzen wurden von  $0.035-0.17 \mu\text{molc/g}$  Natrium angegeben, die mittlere Wertedifferenz lag damit doppelt so hoch. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Natrium, Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$			p(D)		
1	8	0.67	0.670 n.s.	0.40	0.28	0.12	0.19	0.120	n.s.
2	16	0.911	0.000 ***	0.98	0.71	0.27	0.18	0.000	***
3	4	0.637	0.363 n.s.	0.88	0.23	0.65	0.53	0.092	n.s.
4-L	16	0.869	0.000 ***	1.61	0.81	0.80	0.34	0.000	***
5	8	0.88	0.004 **	0.80	0.47	0.33	0.24	0.006	**
6	13	0.324	0.281 n.s.	0.60	0.67	0.07	0.45	0.576	n.s.
7	3	0.669	0.533 n.s.	0.33	0.40	-0.06	0.11	0.424	n.s.
8	4			0.00	0.41	-0.41	0.08	0.002	**
9-L	4	-0.616	0.384 n.s.	1.70	0.96	0.74	0.83	0.175	n.s.
10	11	0.625	0.040 *	1.14	0.65	0.49	0.56	0.016	*
Ges.	87	0.682	0.000 ***	0.95	0.62	0.33	0.50	0.000	***

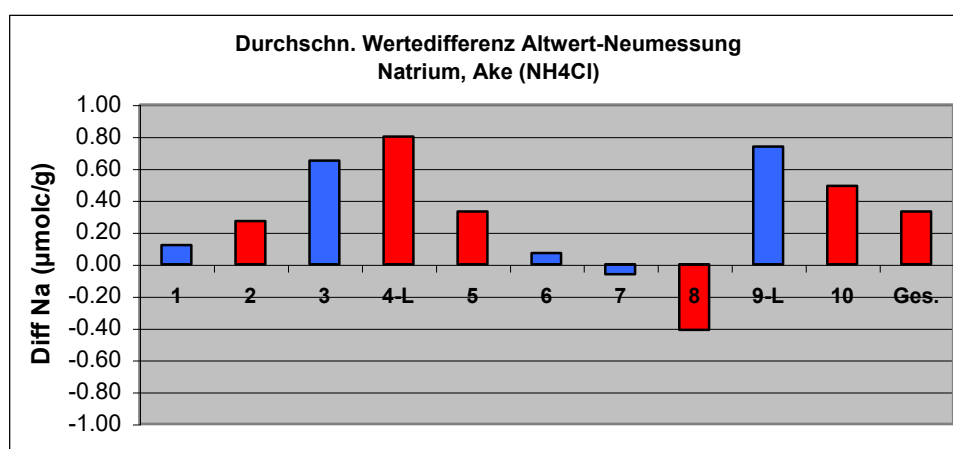


Tabelle 26 und Abbildung 41: Korrelation der Natriumgehalte aus der Ake nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bis auf Labor 1, 6 und 7 waren die Abweichungen zum Ergebnis der BZE 1 bei allen Länderlaboren relativ hoch. Beim Länderlabor 4 wurde die höchste Abweichung festgestellt, dieses Ergebnis war auch signifikant. In der Regel waren die Abweichungen positiv. Alle Natriumkonzentrationen waren aber relativ niedrig, so dass leicht hohe relative Differenzen zum Altwert auftreten können. Bei 5 Laboren lagen die Differenzen unterhalb der doppelten unteren Bestimmungsgrenze.

**Die Natriumgehalte aus der Ake sind in der Neumessung der Altprobe niedriger als die Ergebnisse der BZE 1. Die Wertepaare streuen relativ weit um den linearen Ausgleich.**

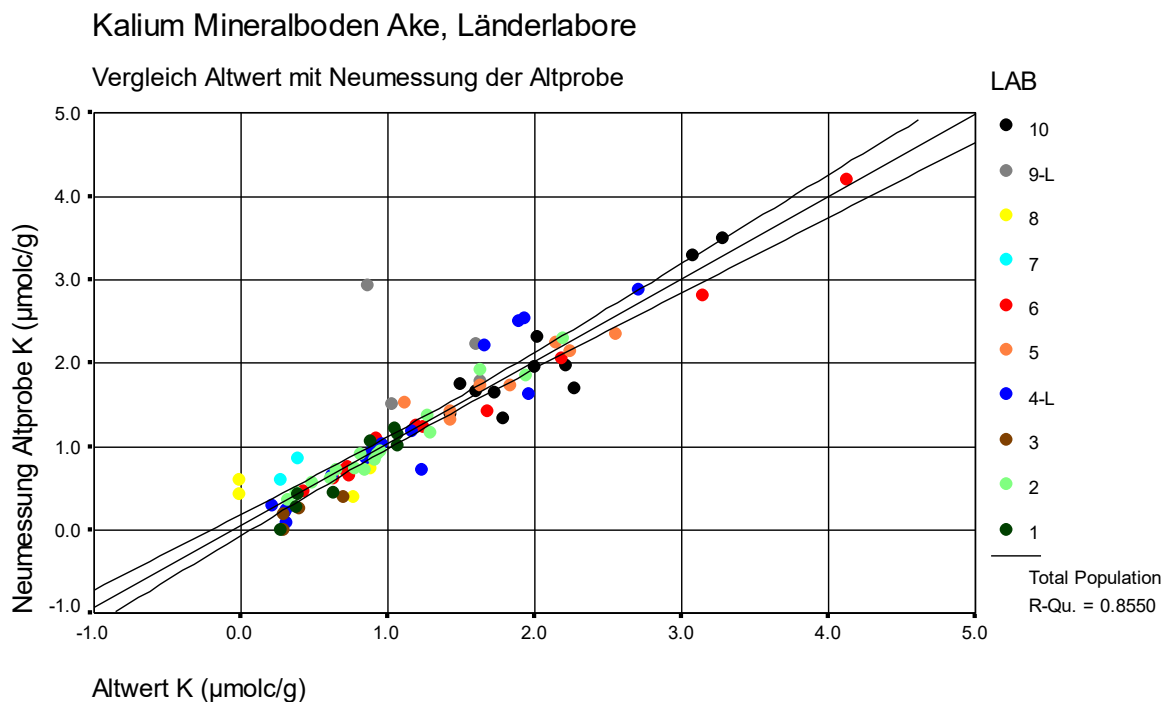
1.2.1.6. Kalium

Abbildung 42: Kalium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Altwert mit Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).  
L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.86 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.99, das Interzept 0.06. Damit lag der lineare Ausgleich nahezu auf der Winkelhalbierenden, der Altwert und die Neumessung der Altproben entsprechen sich sehr genau im linearen Ausgleich. Die höchste positive Differenz Altwert ( $2.28 \mu\text{molc/g K}$ )-Neumessung ( $1.7 \mu\text{molc/g K}$ ) betrug  $2.28 \mu\text{molc/g K}$ , die entsprechend negative Differenz lag bei  $-2.08 \mu\text{molc/g K}$  (Altwert-Neuwert:  $0.87\text{-}2.94 \mu\text{molc/g K}$ ). Die Analysen des Zentrallabors stützen in beiden Fällen die Altmessung.

Die nicht signifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit  $-0.04 \mu\text{molc/g K}$  höheren Werten für die Neumessung gegenüber den Altwerten lag im Meßfehler-Rahmen und ist damit vernachlässigbar. Die unteren Bestimmungsgrenzen für Kalium wurden von den Laboren zwischen  $0.05\text{-}0.3 \mu\text{molc/g Kalium}$  angegeben. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Kalium Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$			p(D)		
1	8	0.962	0.000 ***	0.72	0.70	0.02	0.16	0.730	n.s.
2	16	0.982	0.000 ***	1.01	1.02	0.01	0.11	0.546	n.s.
3	4	0.828	0.172 n.s.	0.43	0.21	0.22	0.11	0.028	*
4-L	16	0.949	0.000 ***	1.12	1.18	-0.06	0.31	0.463	n.s.
5	8	0.926	0.001 ***	1.80	1.81	0.01	0.19	0.857	n.s.
6	13	0.993	0.000 ***	1.42	1.39	0.03	0.14	0.350	n.s.
7	3	0.665	0.537 n.s.	0.32	0.49	0.17	0.40	0.542	n.s.
8	4	0.289	0.711 n.s.	0.415	0.543	-0.12	0.46	0.619	n.s.
9-L	4	-0.377	0.623 n.s.	1.29	2.11	-0.83	0.85	0.147	n.s.
10	11	0.919	0.000 ***	2.09	2.05	0.04	0.29	0.665	n.s.
Ges.	87	0.925	0.000 ***	1.21	1.25	-0.04	0.33	0.230	n.s.

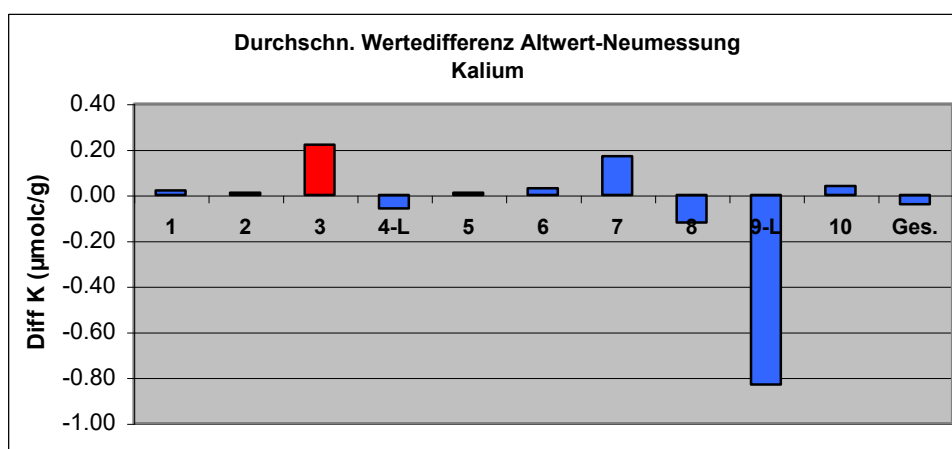


Tabelle 27 und Abbildung43: Korrelation der Kaliumgehalte aus der Ake nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Die höchste Abweichung vom Altwert ergab sich beim Länderlabor 9, allerdings war sie nicht signifikant. Eine signifikante Abweichung vom Altwert gab es im Länderlabor 3 mit geringeren Gehalten in der Neumessung. Diese Abweichung kann möglicherweise auf die unterschiedliche Methodik (Perkolation mit Strontiumchlorid bei der BZE 1) zurückgeführt werden. Die Abweichung lag jedoch im Bereich der Meßtoleranzen und kann daher vernachlässigt werden.

**Insgesamt ergab sich für Kalium eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der BZE 1 und Neuanalyse der Altproben.**

## 1.2.1.7. Calcium

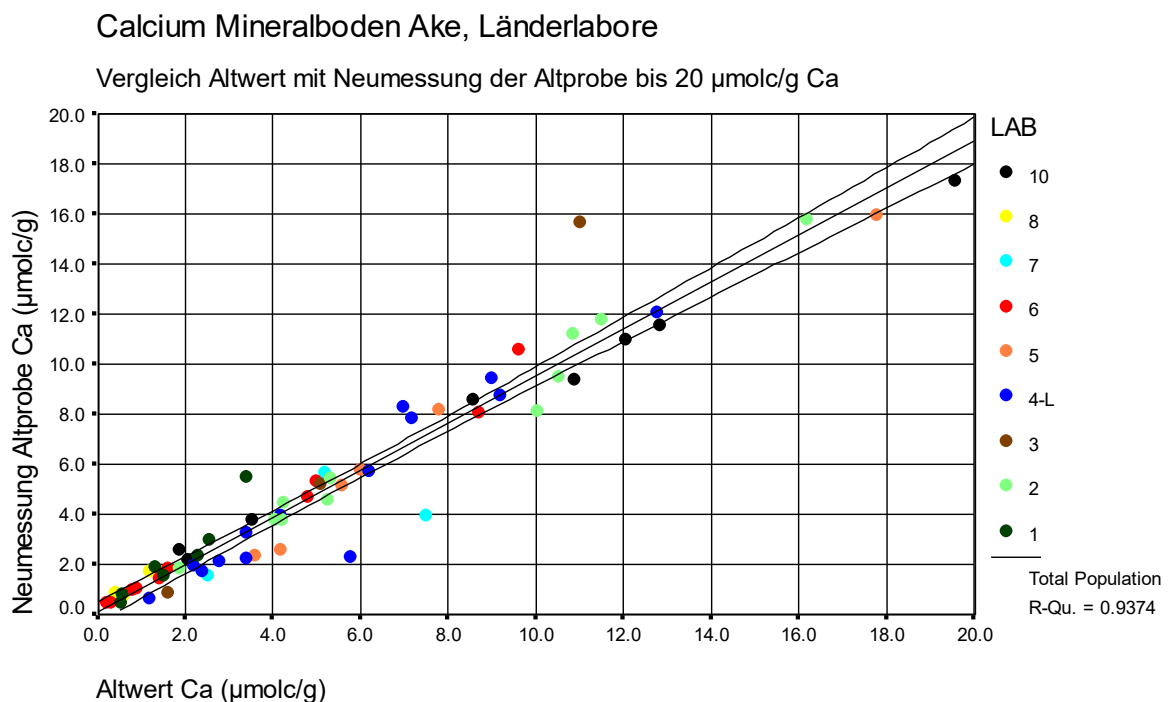
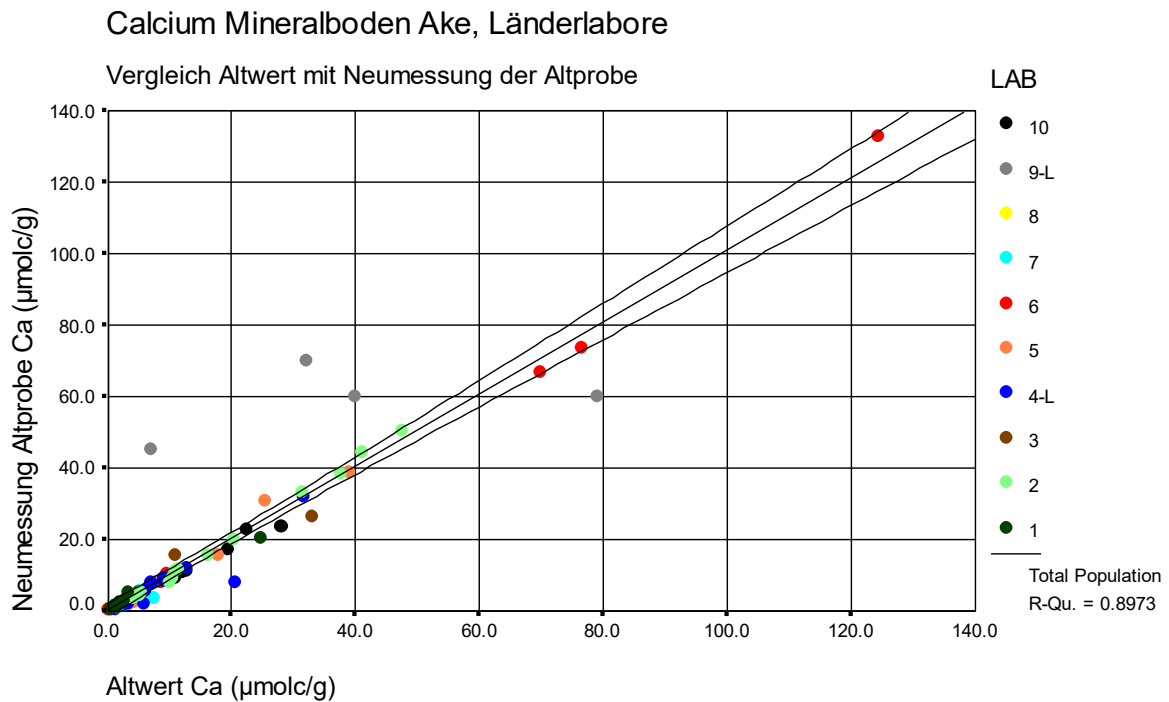


Abbildung 44 a+b: Calcium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (obere Grafik alle Werte, untere Grafik Calciumgehalte bis 20  $\mu\text{molc/g}$ ), jeweils Vergleich Altwert mit Neumessung durch die Länderlabore; eingetragen ist jeweils der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %). L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Da 76 % aller Wertepaare in der oberen Abbildung unter 20  $\mu\text{molc/g}$  Calcium lagen und die Unterschiede damit bei der Gesamt-Skalierung nicht erkennbar werden, wurde dieser



Wertebereich aufgrund der hohen Bedeutung von Calcium in der Ake in der unteren Abbildung für sich dargestellt. Der lineare Ausgleich aller Wertepaare in der oberen Abbildung erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.9 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.01, das Interzept 0.48. Damit lag der lineare Ausgleich nahezu auf der Winkelhalbierenden, der Altwert und die Neumessung der Altproben entsprechen sich recht genau. Das Bestimmtheitsmaß der Werte unter  $20 \mu\text{molc/g Ca}$  in der unteren Grafik lag mit 0.94 noch höher, die Steigung beträgt 0.94, das Interzept 0.12. Auch hier entsprechen sich Altwerte und Neumessung der Altproben recht genau. Die höchste positive Differenz Altwert ( $78.07 \mu\text{molc/g Ca}$ )-Neumessung ( $60,36 \mu\text{molc/g Ca}$ ) betrug  $18.71 \mu\text{molc/g Ca}$ , die entsprechend negative Differenz lag bei  $-38.38 \mu\text{molc/g Ca}$  (Altwert-Neuwert:  $7.03-45.41 \mu\text{molc/g Ca}$ ). Die Analysen des Zentrallabors stützen weder die Altmessung noch die Neumessung, die Werte des Zentrallabors lagen relativ genau jeweils zwischen den Werten.

Die mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs ist mit  $-0.61 \mu\text{molc/g Ca}$  niedrigeren Werten für die Neumessung gegenüber den Altwerten doppelt so hoch wie der Meßfehler-Rahmen von  $0.2-0.4 \mu\text{molc/g Calcium}$ . Diese Differenz ist jedoch nicht signifikant und lag im Vergleich zum Gesamtmeßwert noch unter 5 % und ist damit weitgehend vernachlässigbar. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Calcium Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$				p(D)
1	8	0.992	0.000 ***	4.62	4.52	0.10	1.79	0.877 n.s.
2	16	0.999	0.000 ***	16.39	16.75	-0.36	1.40	0.320 n.s.
3	4	0.956	0.044 *	12.68	12.08	0.60	4.60	0.812 n.s.
4-L	16	0.919	0.000 ***	8.06	6.94	1.12	3.16	0.176 n.s.
5	8	0.988	0.000 ***	13.65	13.80	-0.15	2.42	0.866 n.s.
6	13	0.998	0.000 ***	23.39	23.73	-0.34	2.70	0.659 n.s.
7	3	0.607	0.585 n.s.	5.06	3.74	1.32	2.07	0.382 n.s.
8	4	0.930	0.070 n.s.	0.665	0.993	-0.32	0.21	0.055 n.s.
9-L	4	0.450	0.550 n.s.	39.55	59.10	-19.54	26.84	0.241 n.s.
10	11	0.990	0.000 ***	13.63	12.47	1.17	1.85	0.063 n.s.
Ges.	87	0.947	0.000 ***	14.00	14.61	-0.61	6.94	0.416 n.s.

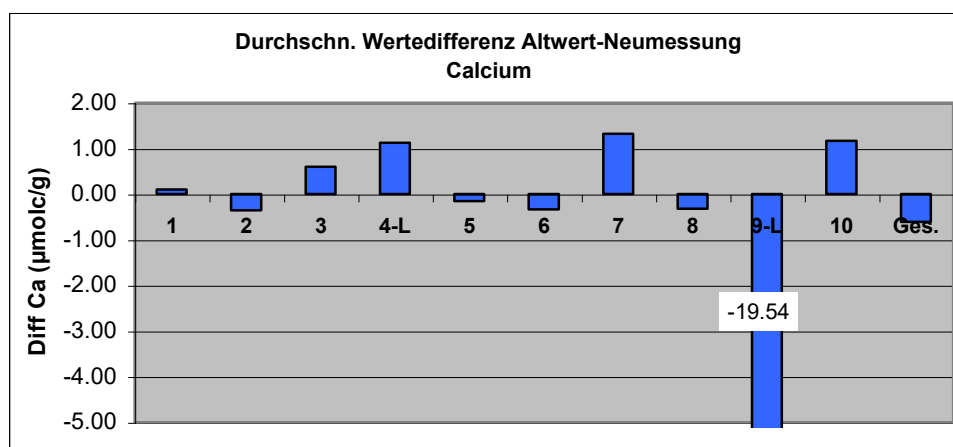


Tabelle 28 und Abbildung 45: Korrelation der Calciumgehalte aus der Ake nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der

Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Alle Abweichungen der Neuanalyse zum Altwert waren nicht signifikant. Dennoch fallen die erheblichen Unterschiede des Länderlabors 9 auf, wo Alt- und Neumessung scheinbar unabhängig sind. Hier kann der erfolgte Laborwechsel verantwortlich sein.

**Mit Ausnahme eines Länderergebnisses sind die Calciumgehalte der BZE 1 gut mit der Neumessung der Altprobe vergleichbar.**

### 1.2.1.8. Magnesium

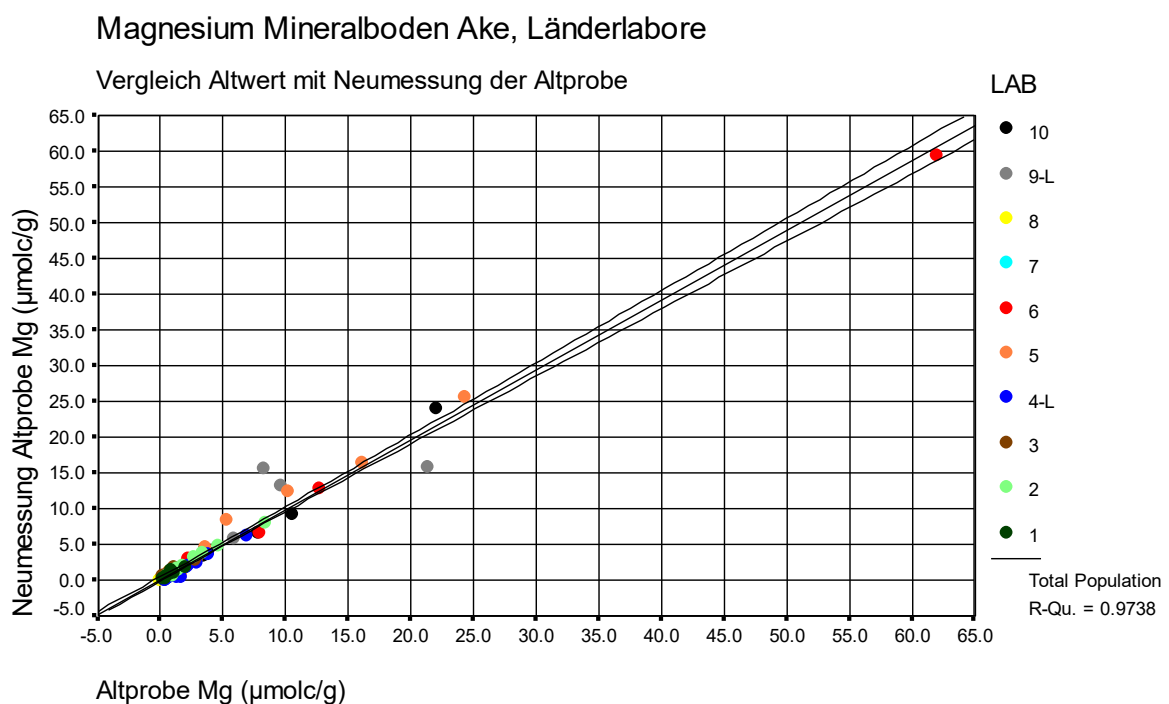


Abbildung 46: Magnesium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Altwert mit Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %). L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.97 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.98, das Interzept 0.25. Damit lag der lineare Ausgleich nahezu auf der Winkelhalbierenden, der Altwert und die Neumessung der Altproben entsprechen sich sehr genau im linearen Ausgleich. Die höchste positive Differenz Altwert (21.38  $\mu\text{molc/g}$  Mg)-Neumessung (15.88  $\mu\text{molc/g}$  Mg) betrug 5.5  $\mu\text{molc/g}$  Mg, die entsprechend negative Differenz lag bei  $-7.49$   $\mu\text{molc/g}$  Mg (Altwert-Neuwert: 21.38-15.88  $\mu\text{molc/g}$  Mg). Die Analysen des Zentrallabors stützen im letzten Fall die Altmessung, bei der positiven Differenz lag der Wert des Zentrallabors zwischen den Messungen des Länderlabors.

Die nicht signifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit  $-0.16$   $\mu\text{molc/g}$  Mg höheren Werten für die Neumessung gegenüber den Altwerten lag im Meßfehler-Rahmen und ist damit vernachlässigbar. Die unteren Bestimmungsgrenzen für Magnesium wurden von den

Laboren zwischen 0.03-0.33  $\mu\text{molc/g}$  Mg angegeben. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Magnesium Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$			p(D)		
1	8	0.902	0.002 **	0.79	0.90	-0.12	0.25	0.288	n.s.
2	16	0.993	0.000 ***	2.01	2.19	-0.17	0.24	0.011	*
3	4	0.968	0.032 *	1.20	1.75	-0.55	0.31	0.038	*
4-L	16	0.984	0.000 ***	1.75	1.45	0.31	0.30	0.001	*
5	8	0.989	0.000 ***	8.19	9.09	-0.90	1.36	0.102	n.s.
6	13	0.999	0.000 ***	7.22	7.18	0.04	0.85	0.863	n.s.
7	3	0.957	0.187 n.s.	1.09	0.76	0.33	0.17	0.074	n.s.
8	4	0.982	0.018 *	0.305	0.463	-0.16	0.26	0.319	n.s.
9-L	4	0.608	0.392 n.s.	11.27	12.72	-1.45	5.51	0.636	n.s.
10	11	0.992	0.000 ***	5.71	5.80	-0.09	0.89	0.742	n.s.
<b>Ges.</b>	<b>87</b>	<b>0.987</b>	<b>0.000 ***</b>	<b>3.94</b>	<b>4.11</b>	<b>-0.16</b>	<b>1.28</b>	<b>0.238</b>	<b>n.s.</b>

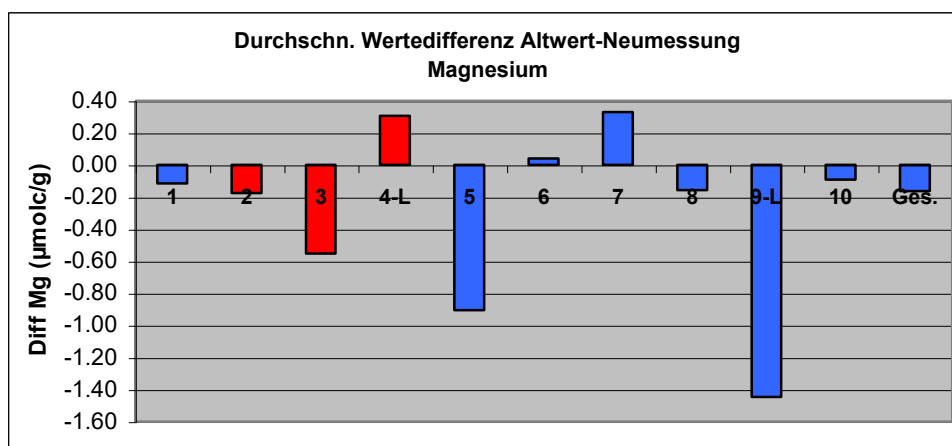


Tabelle 29 und Abbildung47: Korrelation der Magnesiumgehalte aus der Ake nach Länderlabor und Gesamtmitel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte. N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, Ges.=Gesamtmitel.

Für die Länderlabore 2-4 ergaben sich signifikante Abweichungen zwischen den Altwerten und Ergebnissen der Neuanalyse der Altprobe. In Bezug auf die Gesamt-Ake werden aufgrund der geringen Anteile von Magnesium diese Unterschiede als wenig bedeutend einzuschätzen sein. Bei Betrachtung von Magnesium für sich bedeuten diese Differenzen jedoch 20-37 % abweichende Meßwerte von den Altproben bei den Länderlaboren 3 und 4. Die absolut höchsten Abweichungen zum Altwert wurden bei Länderlabor 9 festgestellt. Da aber auch die absoluten Magnesiumgehalte in diesem Fall relativ hoch waren, relativiert sich dieses Ergebnis. Es war zudem auch nicht signifikant.

**Die Neuanalyse der Altproben bestätigte für Magnesium weitestgehend die Altdaten. Für 3 Länderlabore gab es signifikante Unterschiede, die innerhalb der Gesamt-Ake als relativ gering, für Magnesium jedoch als bedeutend eingestuft werden können.**

### 1.2.1.9. Aluminium

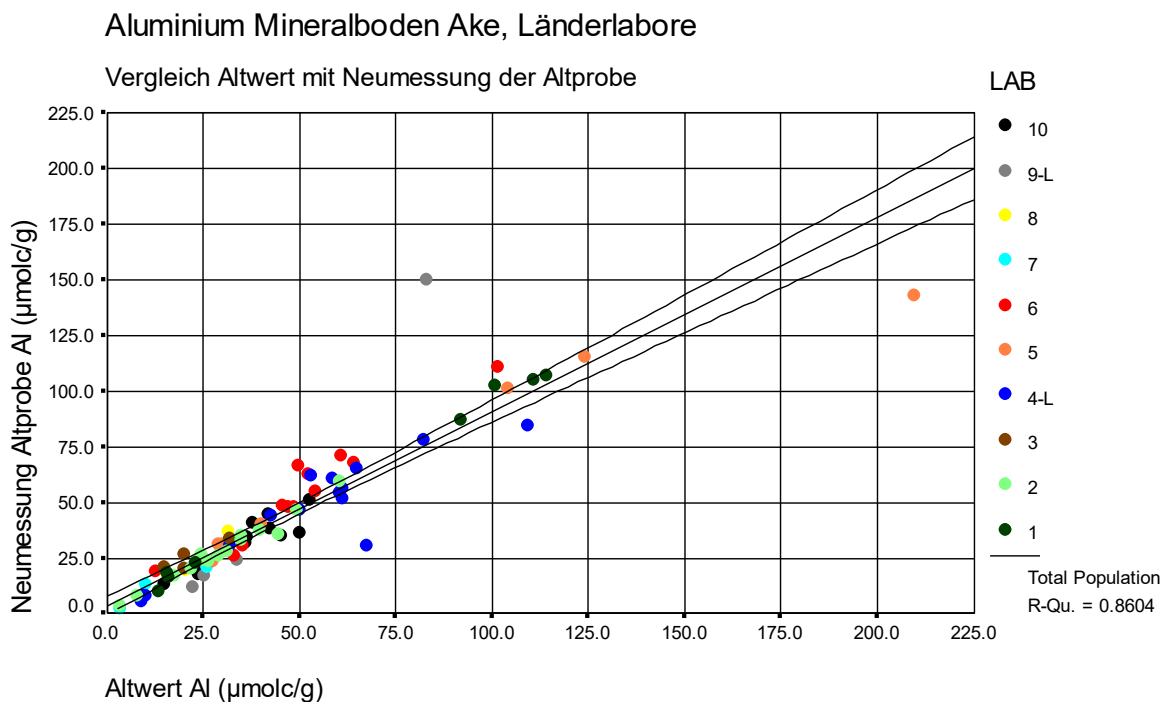


Abbildung 48: Aluminium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Altwert mit Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %). L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.86 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.87, das Interzept 3.77. Damit lag der lineare Ausgleich im Hauptwertebereich etwas unterhalb der Winkelhalbierenden, die Neumessung der Altproben ergab damit etwas geringere Werte als die Altwerte der BZE 1. Der 95 % Konfidenzintervall schließt jedoch im Hauptwertebereich die Winkelhalbierende mit ein, weshalb eine Tendenz unwahrscheinlich ist. Die höchste positive Differenz Altwert (209.49  $\mu\text{molc/g Al}$ )-Neumessung (143.22  $\mu\text{molc/g Al}$ ) betrug 66.27  $\mu\text{molc/g Al}$ , die entsprechend negative Differenz lag bei  $-67.29 \mu\text{molc/g Al}$  (Altwert-Neuwert: 83.06-150.35  $\mu\text{molc/g Mg}$ ). Die Analysen des Zentrallabors stützen im letzten Fall die Neumessung, bei der positiven Differenz lag der Wert des Zentrallabors zwischen den Messungen des Länderlabors.

Die nicht signifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit 1.7  $\mu\text{molc/g Al}$  niedrigeren Werten für die Neumessung gegenüber den Altwerten lag im Meßfehler-Rahmen und ist damit vernachlässigbar. Die unteren Bestimmungsgrenzen für Aluminium wurden von den Laboren zwischen 0.4-3  $\mu\text{molc/g Al}$  angegeben. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Aluminium Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$			p(D)	
1	8	0.998	0.000 ***	60.80	58.58	2.22	3.66	0.129 n.s.
2	16	0.987	0.000 ***	29.72	28.12	1.59	2.46	0.021 *
3	4	0.893	0.107 n.s.	21.75	25.43	-3.68	3.26	0.109 n.s.
4-L	16	0.926	0.000 ***	48.84	43.27	5.57	10.98	0.061 n.s.
5	8	0.973	0.000 ***	73.78	63.66	10.12	22.95	0.252 n.s.
6	13	0.967	0.000 ***	48.88	52.62	-3.74	6.66	0.066 n.s.
7	3	0.957	0.208 n.s.	13.27	12.09	1.18	4.12	0.668 n.s.
8	4	0.954	0.046 *	24.95	27.35	-2.40	2.94	0.201 n.s.
9-L	4	0.995	0.005 **	41.17	50.83	-9.66	38.44	0.650 n.s.
10	11	0.908	0.000 ***	36.89	32.99	3.90	5.06	0.028 *
Ges.	87	0.928	0.000 ***	43.29	41.58	1.70	12.27	0.198 n.s.

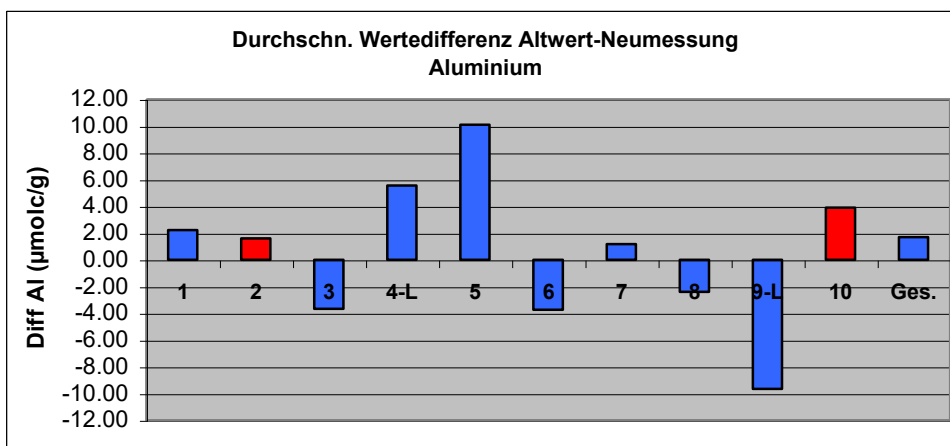


Tabelle 30 und Abbildung 49: Korrelation der Aluminiumgehalte aus der Ake nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte. N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Für die Länderlabore 2 und 10 ergaben sich signifikante Abweichungen zwischen den Altwerten und Ergebnissen der Neuanalyse der Altprobe. Da die Differenzen im ersten Fall innerhalb und im zweiten etwas über dem Rahmen der unteren Bestimmungsgrenzen lagen, liegen diese Abweichung noch im Meßfehlerbereich. Für das Länderlabor 5 und 9 wurden relativ hohe absolute Abweichungen der Neumessung gegenüber der Altwerte festgestellt, diese Ergebnisse waren allerdings nicht signifikant. Da sie jedoch weit über dem Meßfehlerbereich lagen, ist die Vergleichbarkeit Alt- zu Neuwert fraglich.

**Die Neuanalyse der Altproben bestätigte für Aluminium weitestgehend die Altdaten. Für 2 Länderlabore gab es signifikante Unterschiede, die jedoch innerhalb des Meßfehlerbereiches lagen. Bei 2 Länderlaboren gab es absolut recht hohe Abweichungen, die eine Vergleichbarkeit im Einzelfall einschränken.**

## 1.2.1.10. Eisen

## Eisen Mineralboden Ake, Länderlabore

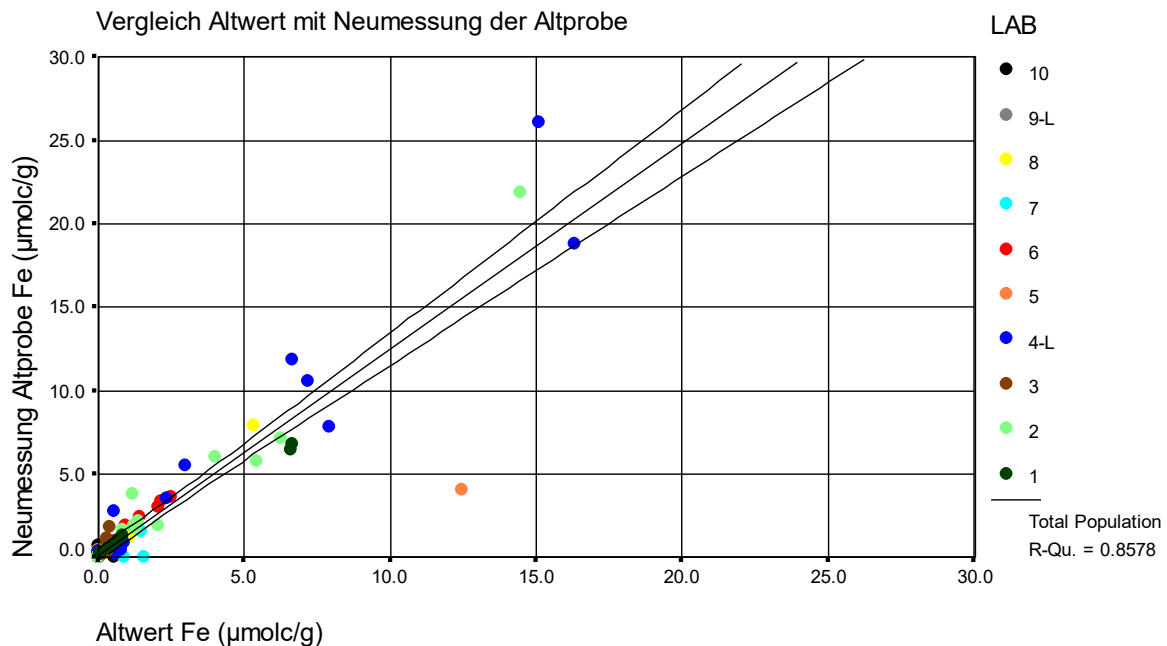
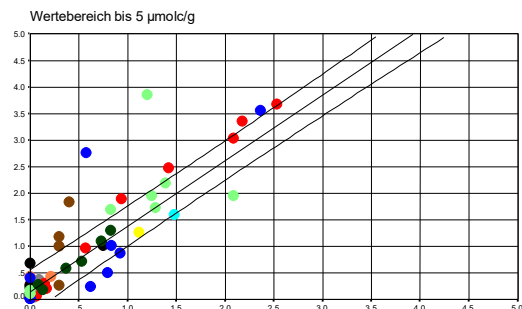


Abbildung 50: Eisen aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Altwert mit Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %), in der kleinen Grafik rechts der Wertebereich unter  $5 \mu\text{molc/g}$  Fe. L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)



Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.86 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.24, das Interzept 0.15. Damit lag der lineare Ausgleich im Hauptwertebereich oberhalb der Winkelhalbierenden, die Neumessung der Altproben ergab damit höhere Werte. Der 95 % Konfidenzintervall schließt die Winkelhalbierende bei Eisengehalten über  $1.5 \mu\text{molc/g}$  Fe aus, weshalb sehr wahrscheinlich eine Tendenz vorlag. Würden nur die Wertepaare unter  $5 \mu\text{molc/g}$  Fe betrachtet (84 % aller Fälle), so ist das Ergebnis ähnlich, auch hier ergibt sich derselbe Trend. Die höchste positive Differenz Altwert ( $12.46 \mu\text{molc/g}$  Fe)-Neumessung ( $4.08 \mu\text{molc/g}$  Fe) betrug  $8.38 \mu\text{molc/g}$  Al, die entsprechend negative Differenz lag bei  $-10.99 \mu\text{molc/g}$  Al (Altwert-Neuwert:  $15.11-26.1 \mu\text{molc/g}$  Mg). Die Analysen des Zentrallabors stützen im letzten Fall die Neumessung, bei der positiven Differenz die Altmessung.

Die hochsignifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit  $0.56 \mu\text{molc/g}$  Fe höheren Werten für die Neumessung gegenüber den Altwerten lag knapp über dem Meßfehler-Rahmen und ist damit wenig relevant. Die unteren Bestimmungsgrenzen für Eisen wurden von den Laboren zwischen  $0.04-0.3 \mu\text{molc/g}$  Fe angegeben. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Eisen Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$			p(D)		
1	8	0.998	0.000 ***	1.99	2.19	-0.19	0.19	0.022	*
2	16	0.983	0.000 ***	2.39	3.42	-1.02	1.86	0.044	*
3	4	0.792	0.208 n.s.	0.33	1.07	-0.75	0.61	0.091	n.s.
4-L	16	0.963	0.000 ***	3.89	5.63	-1.74	2.94	0.032	*
5	8	0.992	0.000 ***	1.58	0.62	0.97	3.00	0.392	n.s.
6	13	0.993	0.000 ***	0.79	1.25	-0.46	0.51	0.007	**
7	3	0.364	0.763 n.s.	1.33	0.53	0.79	0.86	0.252	n.s.
8	4	0.999	0.001 ***	1.61	2.29	-0.68	1.27	0.362	n.s.
9-L	4	0.906	0.094 n.s.	0.03	0.13	-0.09	0.12	0.238	n.s.
10	11	0.497	0.120 n.s.	0.12	0.23	-0.11	0.31	0.254	n.s.
Ges.	87	0.926	0.000 ***	1.75	2.32	-0.56	1.90	0.007	**

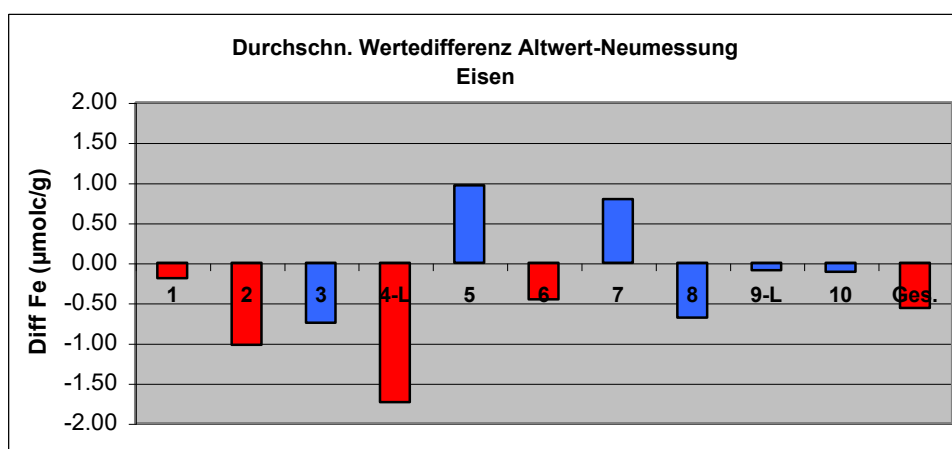


Tabelle 31 und Abbildung 51: Korrelation der Eisengehalte aus der Ake nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, Ges.=Gesamtmittel.

Mit zwei Ausnahmen wurden von allen Länderlaboren höhere Eisengehalte bei der Neumessung als in der BZE 1 festgestellt. Für 4 Länderlabore war dieses Ergebnis signifikant, bei Länderlabor 2 und 4 lag die Differenz auch deutlich über dem Meßfehlerrahmen. Da dem Element Eisen in der Gesamt-Ake jedoch relativ wenig Bedeutung aufgrund geringer Anteile zukommt, sind diese Abweichungen weniger bedeutend.

**Für Eisen ergaben sich bei der Neumessung der Altproben allgemein höhere Werte als in der BZE 1, die Unterschiede sind jedoch im Gesamtergebnis knapp oberhalb des Meßfehlerrahmens und damit nicht sehr bedeutend. Für zwei Labore gab es Abweichungen, die weit oberhalb des Meßfehlerrahmens lagen.**



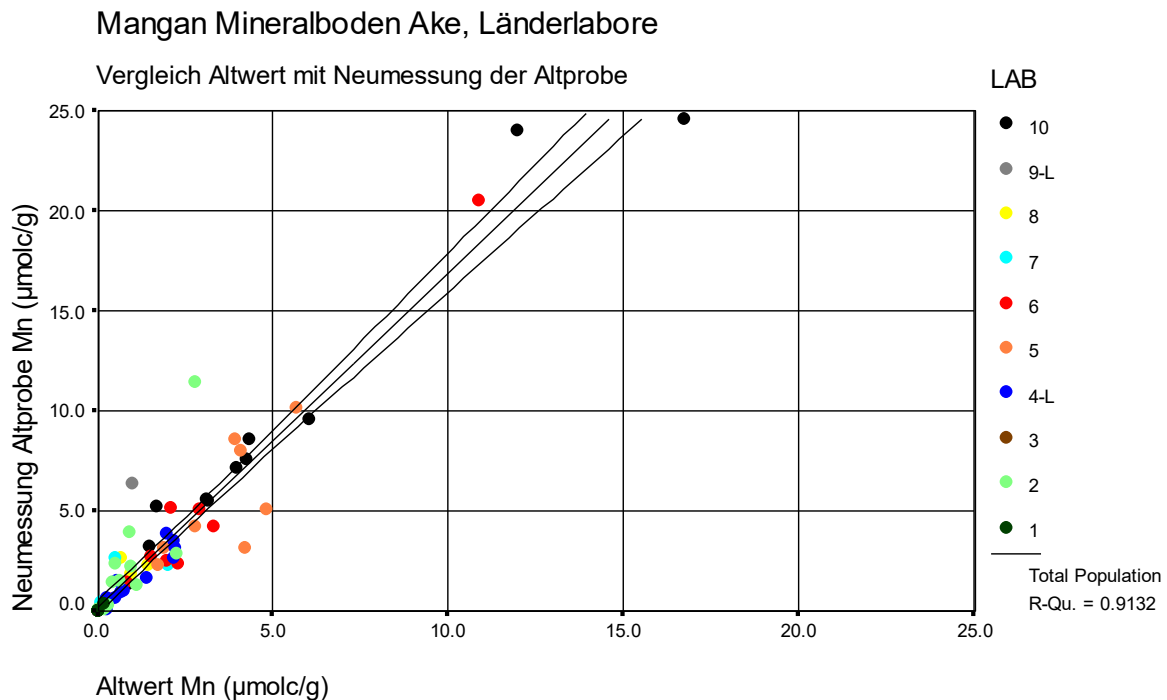
1.2.1.11. Mangan

Abbildung 52: Mangan aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Altwert mit Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %). L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.91 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.67, das Interzept 0.22. Damit lag der lineare Ausgleich deutlich oberhalb der Winkelhalbierenden, die Neumessung der Altproben ergab damit deutlich höhere Werte. Dabei wurde bei der Neuanalyse der Altprobe um so mehr Mangan gefunden, je höher die Gehalte der Altprobe waren. Dieser Trend ist eindeutig. Die höchste positive Differenz Altwert ( $4.22 \mu\text{molc/g Mn}$ )-Neumessung ( $3.2 \mu\text{molc/g Mn}$ ) betrug  $1.02 \mu\text{molc/g Mn}$ , die entsprechend negative Differenz lag bei  $-12.09 \mu\text{molc/g Mn}$  (Altwert-Neuwert:  $11.97\text{-}24.06 \mu\text{molc/g Mn}$ ). Die Analysen des Zentrallabors stützen in beiden Fällen die Neumessung.

Die höchstsignifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit um  $1.35 \mu\text{molc/g Mn}$  höheren Werten für die Neumessung gegenüber den Altwerten lag weit oberhalb des Meßfehlerrahmens und ist damit beachtlich. Die unteren Bestimmungsgrenzen für Mangan wurden von den Laboren zwischen  $0.03\text{-}0.2 \mu\text{molc/g Mn}$  angegeben. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Mangan Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$				p(D)	
1	8	0.973	0.000 ***	0.03	0.05	-0.01	0.06	0.621	n.s.
2	16	0.86	0.000 ***	0.68	1.79	-1.10	2.20	0.063	n.s.
3 <sup>1)</sup>	4			0.00	0.00	0.00	0.00		
4-L	16	0.962	0.000 ***	0.83	1.28	-0.45	0.57	0.006	**
5	8	0.732	0.039 *	3.64	5.60	-1.96	2.14	0.035	*
6	13	0.987	0.000 ***	2.02	3.46	-1.44	2.64	0.074	n.s.
7	3	0.549	0.630 n.s.	0.87	1.81	-0.95	1.05	0.259	n.s.
8	4	0.689	0.311 ***	0.82	1.82	-1.01	0.76	0.077	n.s.
9-L	4	0.999	0.001 n.s.	0.35	1.85	-1.50	2.62	0.334	n.s.
10	11	0.974	0.000 n.s.	5.24	9.35	-4.10	3.22	0.002	**
<b>Ges.</b>	<b>87</b>	<b>0.956</b>	<b>0.000 ***</b>	<b>1.66</b>	<b>3.01</b>	<b>-1.35</b>	<b>2.27</b>	<b>0.000</b>	<b>***</b>

1) alle Daten 0, da unter der Bestimmungsgrenze

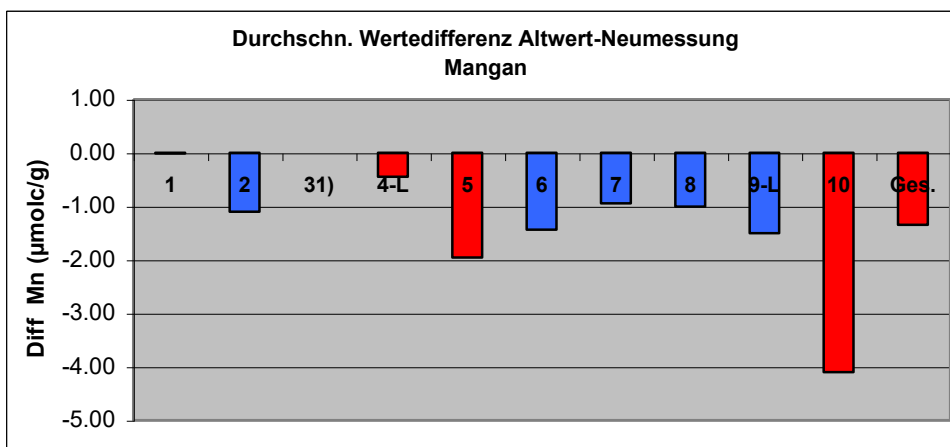


Tabelle 32 und Abbildung 53: Korrelation der Mangangehalte aus der Ake nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, Ges.=Gesamtmittel.

Ohne Ausnahme ergab sich für alle Länderlabore dasselbe Ergebnis: die Mangangehalte der Neumessung lagen über den Altwerten. Für das Gesamtergebnis und 3 Länderlabore war dieses Ergebnis auch signifikant. Die Abweichungen lagen immer deutlich oberhalb des Meßfehlerbereiches, von einem eindeutigen Trend kann daher ausgegangen werden.

**Für Mangan ergab die Neumessung der Altproben höhere Mangangehalte als in der BZE 1. Die Werte der Neuanalyse sind daher nicht mit der BZE 1 vergleichbar. Der Trend ist eindeutig. Je höher die Gehalte der BZE 1, desto mehr Mangan wurde bei der Neumessung gefunden.**

1.2.1.12. Protonen

## Protonen (ber.) Mineralboden Ake, Länderlabore

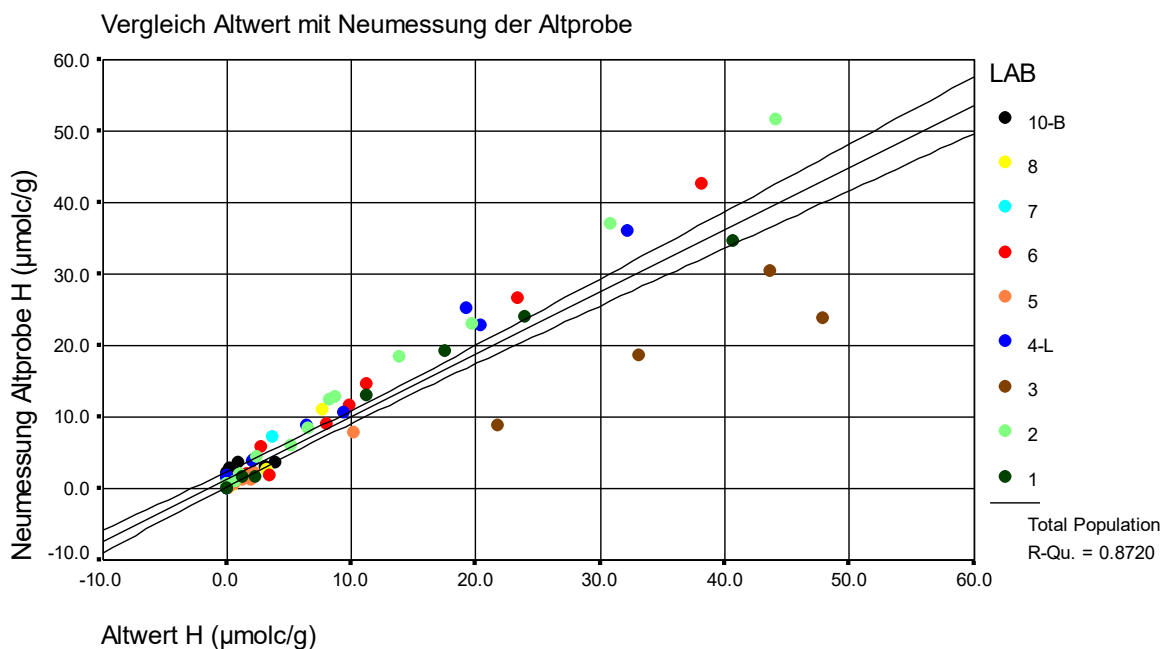


Abbildung 54: Protonen, berechnet aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Altwert mit Neuberechnung aus der Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.87 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.87, das Interzept 1.40. Damit lag der lineare Ausgleich unterhalb der Winkelhalbierenden, die Neumessung der Altproben ergab damit niedrigere Werte. Dies ist im Wesentlichen auf die Proben des Länderlabors 3 zurückzuführen, die sich deutlich von den übrigen Wertepaaren abgrenzen und weit unter der Winkelhalbierenden lagen. Diese Unterschiede werden auf die Perkolation mit  $\text{SrCl}_2$  bei der BZE 1 und damit verbundenen höheren berechneten Protonenanteilen als bei der Perkolation mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei der Neumessung zurückzuführen sein. Ohne die Daten des Länderlabors 3 ergäbe sich ein linearer Ausgleich mit einem Bestimmtheitsmaß von 0.97, einer Steigung von 1.077 und einem Interzept von 0.8. Auch dieser Ausgleich ist höchstsignifikant und lag deutlich auch mit dem 95 % Konfidenzintervall oberhalb der Winkelhalbierenden. Damit wurden bei der Neumessung der Altprobe höhere Protonenanteile berechnet. Die höchste positive Differenz Altwert (47.9  $\mu\text{molc/g H}$ )-Neumessung (23.9  $\mu\text{molc/g H}$ ) betrug 24.00  $\mu\text{molc/g H}$ , die entsprechend negative Differenz lag bei  $-7.55 \mu\text{molc/g H}$  (Altwert-Neuwert: 44.11-51.66  $\mu\text{molc/g H}$ ). Die Analysen des Zentrallabors stützen in beiden Fällen die Neumessung, die hohe positive Differenzen ist auf die Perkolation mit  $\text{SrCl}_2$  zurückzuführen.

Die mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit um 0.43  $\mu\text{molc/g H}$  höheren Werten für die Neumessung gegenüber den Altwerten ist nicht signifikant. Ohne das Länderlabor 3 erhöht sich diese Differenz auf 1.27  $\mu\text{molc/g H}$  und ist höchstsignifikant. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Protonen Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$			p(D)		
1	8	0.99	0.000 ***	12.13	11.83	0.30	2.45	0.739	n.s.
2	16	0.998	0.000 ***	8.86	11.28	-2.42	2.32	0.001	***
3	4	0.899	0.101 n.s.	36.63	20.51	16.12	5.30	0.009	**
4-L	16	0.996	0.000 ***	5.61	7.17	-1.56	1.63	0.002	**
5	8	0.994	0.039 *	2.52	2.17	0.35	0.81	0.260	n.s.
6	13	0.996	0.000 ***	7.95	9.35	-1.39	1.69	0.012	*
7	3	0.999	0.027 *	1.22	2.52	-1.30	1.95	0.369	n.s.
8	4	0.983	0.017 *	3.03	3.68	-0.64	1.77	0.520	n.s.
9-L	keine Angaben								
10	11	0.703	0.016 *	1.07	2.63	-1.55	0.97	0.000	***
Ges.1	83	0.934	0.000 ***	7.54	7.98	-0.43	4.32	0.366	n.s.
Ges. 2	79	0.987	0.000 ***	6.072	7.341	-1.27	-1.27	0.000	***

ges.1=alle Länderlabore

ges.2=ohne Länderlabor 3

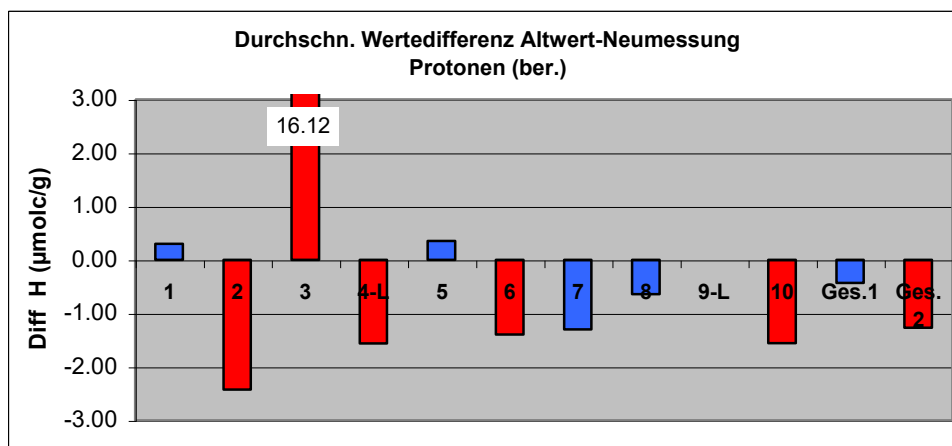


Tabelle 33 und Abbildung 55: Korrelation der H-Gehalte aus der Ake nach Länderlabor und Gesamtmitel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, Ges.=Gesamtmitel.

Der um über 16  $\mu\text{molc/g}$  höhere Neuwert für Protonen bei dem Länderlabor 3 erklärt sich vermutlich aus dem damaligen Verfahren mit  $\text{SrCl}_2$ . Mit Ausnahme von 2 weiteren Länderlaboren sind die Differenzen zur BZE bei allen anderen Länderlaboren negativ, bei 3 Laboren auch signifikant. Offensichtlich scheint wie bei Mangan auch für Protonen ein Trend zu höheren Gehalten bei der Neumessung zu bestehen. Für die Gesamt-Ake sind diese Unterschiede jedoch nicht bedeutend.

**Für die Protonen ergab sich bis auf 3 Ausnahmen ein Trend zu höheren Anteilen bei der Neumessung im Vergleich zur BZE 1. Deutlich geringere Protonenanteile ergaben sich bei der Neumessung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}_2$  im Gegensatz zur Perkolations mit  $\text{SrCl}_2$  im Fall des Länderlabors 3.**

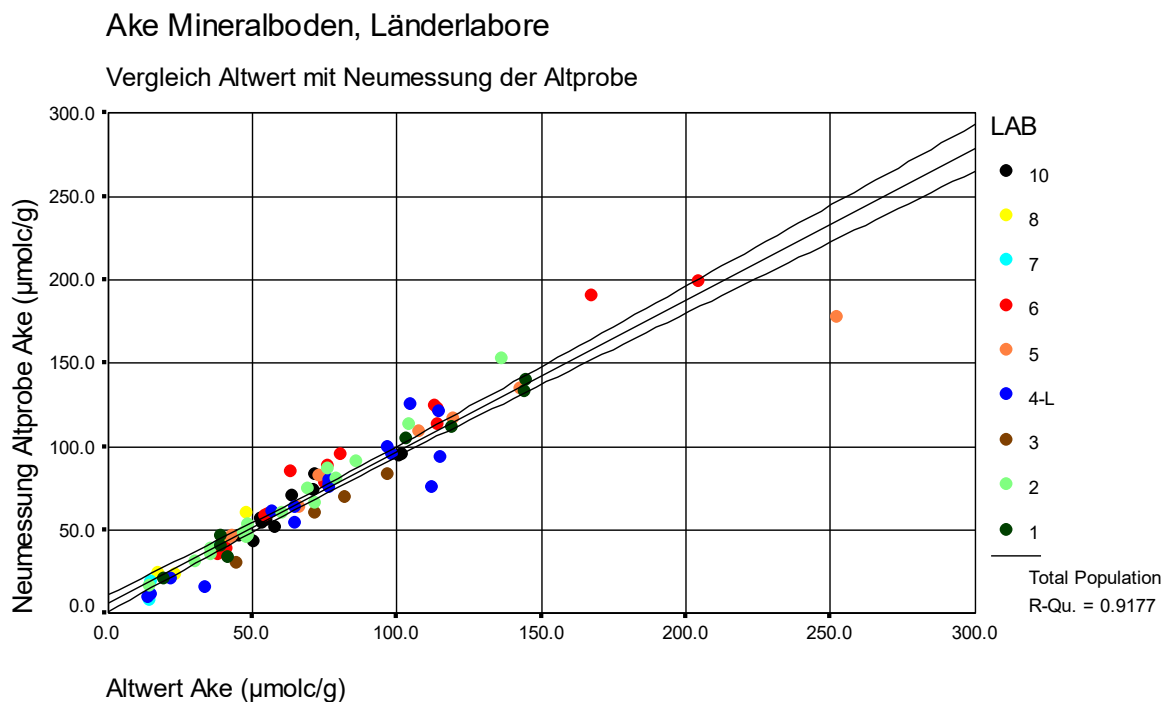
1.2.1.13. Ake-Gesamt

Abbildung 56: Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Altwert mit Neuberechnung aus der Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %). L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.92 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.91, das Interzept 6.16. Damit lag der lineare Ausgleich mit seinem 95 % Konfidenzintervall im Hauptwertebereich zwischen 20-120  $\mu\text{molc/g}$  Ake auf der Winkelhalbierenden, die Neumessung der Altproben ergab damit gut vergleichbare Werte. Die höchste positive Differenz Altwert (252.34  $\mu\text{molc/g}$  Ake)-Neumessung (177,46  $\mu\text{molc/g}$  Ake) betrug 74,88  $\mu\text{molc/g}$  Ake, die entsprechende negative Differenz lag bei -23,1  $\mu\text{molc/g}$  Ake (Altwert-Neuwert: 167.5-190.6  $\mu\text{molc/g}$  Ake). Die Analysen des Zentrallabors stützen im zweiten Fall die Altmessung, im ersten Fall lag das Ergebnis des Zentrallabors genau zwischen dem Alt- und Neuwert.

Die mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit um 0.38  $\mu\text{molc/g}$  Ake geringeren Werten für die Neumessung gegenüber den Altwerten ist nicht signifikant und gering. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Ake (NH <sub>4</sub> Cl) Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in µmolc/g			p(D)		
1	8	0.994	0.000 ***	81.49	79.11	2.38	6.50	0.335	n.s.
2	16	0.993	0.000 ***	62.03	65.27	-3.24	5.48	0.032	*
3	4	0.999	0.001 ***	73.88	61.28	12.60	1.23	0.000	***
4-L	16	0.937	0.000 ***	71.54	67.73	3.81	12.95	0.257	n.s.
5	8	0.968	0.000 ***	105.97	97.24	8.73	27.23	0.395	n.s.
6	13	0.984	0.000 ***	92.28	99.48	-7.21	9.26	0.016	*
7	3	0.946	0.210 n.s.	22.72	22.34	0.38	5.57	0.917	n.s.
8	4	0.962	0.038 *	32.29	37.67	-5.38	5.59	0.150	n.s.
9-L	keine Angaben zur Ake								
10	11	0.949	0.000 ***	65.91	66.16	-0.25	6.10	0.896	n.s.
Ges.	83	0.958	0.000 ***	72.94	72.56	0.38	12.34	0.779	n.s.

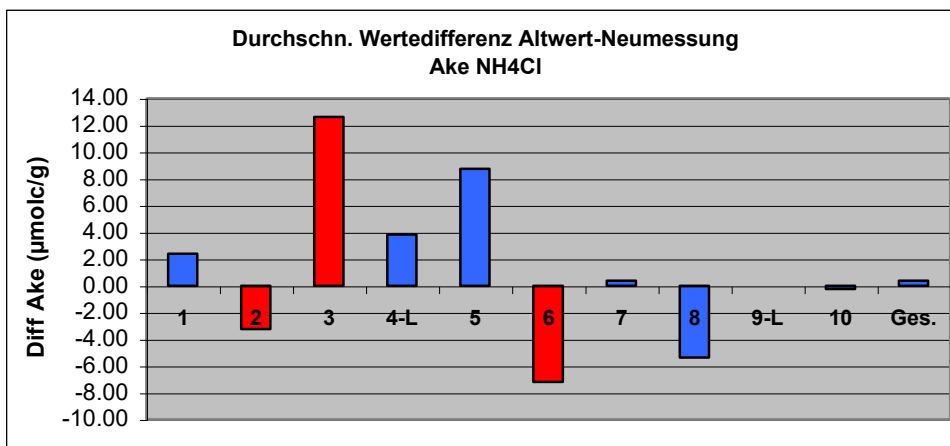


Tabelle 34 und Abbildung 57: Korrelation der Ake nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, Ges.=Gesamtmittel.

Der um über 12  $\mu\text{molc/g}$  Ake signifikant höhere Neuwert bei Länderlabor 3 erklärt sich vermutlich aus dem damaligen Verfahren der BZE 1 mit  $\text{SrCl}_2$ . Mit Ausnahme von 2 weiteren Länderlaboren waren die Differenzen zur BZE bei allen anderen Länderlaboren nicht signifikant. Es kamen sowohl positive als auch negative Abweichungen vor, ein einheitlicher Trend war nicht erkennbar.

**Die Angaben der Ake waren insgesamt gut vergleichbar, ein einheitlicher Trend nicht erkennbar. Die insgesamt höchsten Abweichungen von einem Länderlabor zum Altwert wurden durch unterschiedliche Methoden verursacht.**



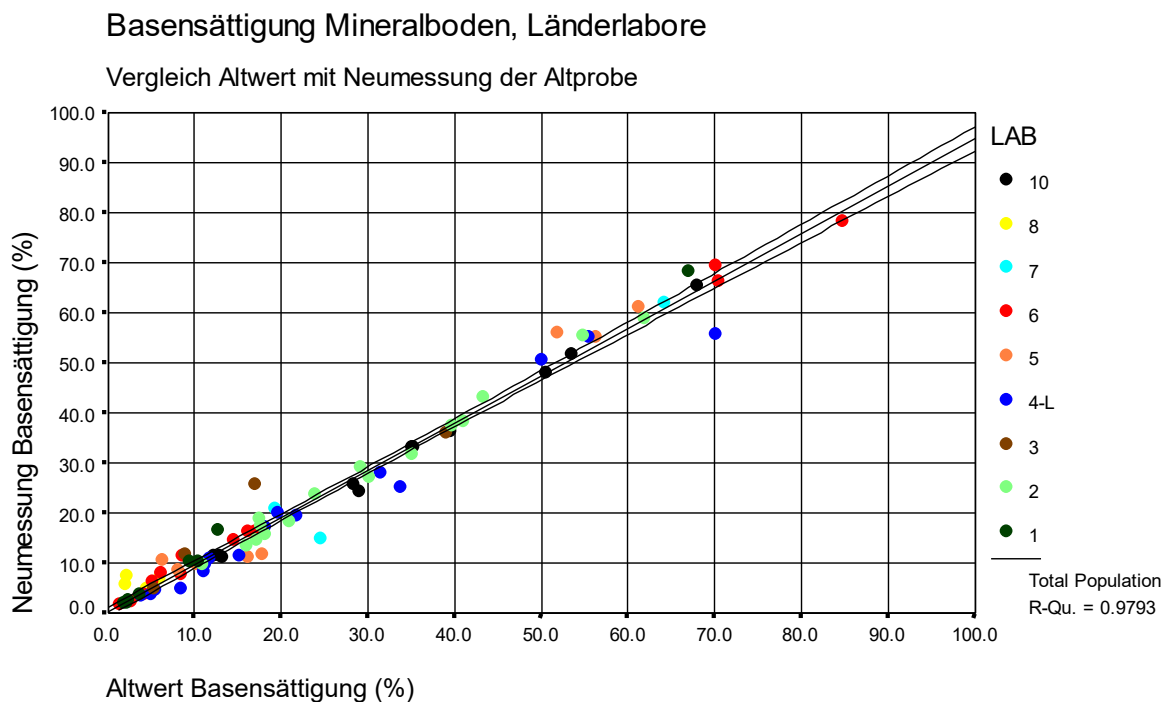
1.2.1.14. Basensättigung

Abbildung 58: Basensättigung auf Basis der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Alt- mit Neuberechnung aus der Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.98 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.95, das Interzept 0,38. Damit lag der lineare Ausgleich mit seinem 95 % Konfidenzintervall im Hauptwertebereich zwischen 5-20 % auf der Winkelhalbierenden, die Neuberechnung der Basensättigung ergab damit gut vergleichbare Werte zur BZE 1.

Die mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit 1 %-Punkt geringeren Werten für die Neuberechnung gegenüber den Altwerten ist zwar signifikant, doch sehr gering. Die mittleren Wertedifferenzen für die Länderlabore sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

Basensättigung Mineralboden				A	NA	dWD z.A.	SD		
Labor	N	r	p(K)	Daten in %			p(D)		
1	8	0.998	0.000 ***	13.73	14.63	-0.91	1.36	0.100	n.s.
2	16	0.995	0.000 ***	29.86	28.44	1.42	1.52	0.002	**
3	4	0.941	0.059 n.s.	17.62	19.71	-2.10	5.12	0.473	n.s.
4-L	16	0.984	0.000 ***	23.30	20.62	2.67	3.84	0.014	*
5	8	0.989	0.000 ***	28.49	28.12	0.37	3.73	0.785	n.s.
6	13	0.999	0.000 ***	23.83	23.39	0.44	2.43	0.530	n.s.
7	3	0.975	0.142 n.s.	36.05	32.71	3.34	5.69	0.416	n.s.
8	4	-0.071	0.929 n.s.	3.69	6.39	-2.70	2.32	0.102	n.s.
9-L	keine Angaben zur Basensättigung								
10	11	0.999	0.000 ***	34.35	32.12	2.23	0.99	0.000	***
Ges.	83	0.99	0.000 ***	24.93	23.94	0.99	3.16	0.005	**

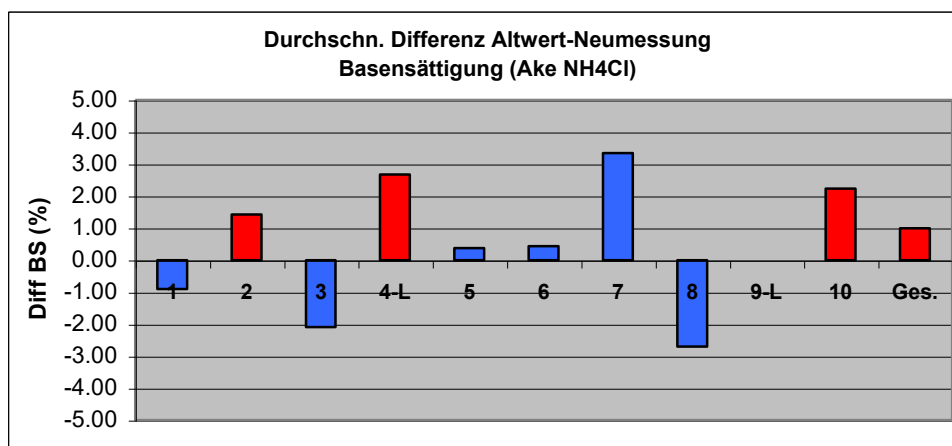


Tabelle 35 und Abbildung 59: Korrelation der Basensättigung nach Länderlabor und Gesamtmittel, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, A=Altwert, NA=Neumessung der Altprobe, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, Ges.=Gesamtmittel.

Signifikant positive Abweichungen aufgrund einer geringeren Basensättigung bei der Neuberechnung ergaben sich für 3 Länderlabore. Die Abweichungen sind jedoch relativ gering.

**Die Angaben der Basensättigung waren insgesamt gut vergleichbar.**

### 1.2.1.15. Zusammenfassende Darstellung und Wertung

Die Angaben zu den austauschbaren Kationen stammen aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bei Länderlabor 3 wurde bei der BZE 1 mit  $\text{SrCl}_2$  perkoliert, in dieser Tabelle wurden diese Daten mit der Ake  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verglichen. Sonst wurde einheitlich mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  perkoliert.

Tabelle 36: Differenzen der Parameter der BZE 1 zur Neuanalyse der Altprobe, Mineralboden  
Legende siehe Tabelle 2 auf Seite 13  
L=Laborwechsel (Alt- zur Neuanalyse)

Differenz BZE 1 - Neumessung: Mineralboden											
Labore:	1	2	3	4-L	5	6	7	8	9-L	10	Gesamt
Proben	8	16	4	16	8	13	3	4	4	11	87
pHH <sub>2</sub> O	+		+		-		----		---		-0.02 pH
pHKCl			+	--	++				+++		0.02 pH
Corg			----				-		---		-7%
N	BG	+	+			BG	BG	BG	+++		3%
Na (Ake)	BG	+++	++++	++++	BG	BG	BG	BG	+++	+++	35%
K (Ake)			++++				BG	BG	----		-3%
Ca (Ake)				+			++	---	---		-4%
Mg (Ake)	-		---	+	-		+++	BG	-		-4%
Al (Ake)			BG	+	+			-	--	+	4%
Fe (Ake)	BG	---	----	----	++++	----	++++	---	BG	----	-32%
Mn (Ake)	BG	----		----	----	----	----	----	----	----	-81%
H (Ake)		--	+++	--	+	-	----	--		----	-21% <sup>1)</sup>
Ake			+					-			1%
BS %			-	+				----			1%

1) Gesamtergebnis ohne Länderlabor 3

Auf Ebene der Parameter im Gesamtergebnis gab es signifikante Differenzen zwischen der BZE 1 und der Neuanalyse der Altproben bei organischem Kohlenstoff, Natrium, Eisen, Mangan und Protonen. Von diesen Differenzen waren die um 81 % höheren Mangangehalte in der Ake der Neumessung gegenüber der Altmessung besonders hoch. Mit Ausnahme von 2 Länderlaboren wurde dieser Trend bei Mangan festgestellt. Mangan liegt im Mineralboden in verschiedenen Oxidationsstufen vor, während der Lagerung können sich andere Bindungsformen ausbilden. dieses kann dann zu einer höheren Verfügbarkeit von Mangan in der Ake führen.

Wesentlich geringer waren die prozentualen Abweichungen im Gesamtmittel für Eisen und Natrium. Bei Eisen lagen die Werte der BZE 1 durchschnittlich um 32 % unterhalb, bei Natrium um 35 % oberhalb der Ergebnisse der Neumessung. Bei Eisen gab es bei 2 Laboren auch höhere Altwerte als bei der Neumessung der Altproben, daher war der Trend weniger eindeutig als bei Mangan. Dennoch schränken die unterschiedlichen Ergebnisse für Eisen die Vergleichbarkeit zur BZE 1 erheblich ein. Die Protonengehalte der Neumessung lagen im allgemeinen oberhalb der BZE 1-Werte. Es ergaben sich negative Differenzen, im Mittel lagen die Protonengehalte in der Neumessung um 20 % höher als bei der BZE 1 (ohne Länderlabor 3). Mit gewissen Einschränkungen kann hier von einem allgemeinen Trend ausgegangen werden. Bei 6 Länderlaboren ergaben sich negative Differenzen bei den Protonen, 4 waren davon signifikant. Die geringe, nicht signifikante positive Differenz bei Länderlabor 5 kann als zufällig angesehen werden. Auffällig war die hochsignifikante, sehr

hohe positive Differenz bei Länderlabor 3. Da dies auf die Perkolation mit Strontiumchlorid bei der BZE 1 zurückgeführt werden könnte, wurde dieses Ergebnis im Gesamtergebnis nicht berücksichtigt.

Im Gesamtergebnis wies die Neuberechnung der Basensättigung auf Basis der Neuanalyse der Altproben einen um 1 %-Punkt signifikant geringeren Wert auf, dieser Unterschied liegt im Rahmen der Meßtoleranzen und ist unbedeutend.

Alle anderen Parameter erwiesen sich in der Neuanalyse der Altprobe **im Gesamtergebnis** als gut vergleichbar mit den Ergebnissen der BZE 1.

Auf Ebene der einzelnen Länderlabore ergaben sich die meisten Abweichungen in den Fällen, wo die Labore der Neuanalyse andere waren als bei der BZE 1. Dies war bei Länderlabor 4 und vor allem bei Länderlabor 9 der Fall. Diese Abweichungen waren zwar nur teilweise signifikant, doch war dieses aufgrund der geringen Probenanzahl und hohen Streuungen nicht anders zu erwarten. Unterschiedliche Methoden schränkten die Vergleichbarkeit der Analysen ebenfalls ein. So könnten die höheren Protonengehalte bei Länderlabor 3 in der BZE 1 und damit verbunden die höhere Ake auf die Perkolation mit Strontiumchlorid zurückgeführt werden. Möglicherweise waren auch die signifikant höheren Kaliumgehalte in der BZE 1 bei Länderlabor 3 darauf zurückzuführen. Grundsätzlich traten bei fast jedem Labor mit Ausnahme von Länderlabor 1 bei einzelnen Parametern höhere Abweichungen (über 30 %) auf.

**Mit Ausnahme von Mangan, Natrium, Eisen und Protonen waren die Ergebnisse der Neuanalyse der Mineralbodenproben aus der BZE 1 im Gesamtergebnis gut mit den Ergebnissen der BZE 1 vergleichbar. Die Abweichungen lagen mit Ausnahme von organischem Kohlenstoff unter 5 % und waren nicht signifikant. Besonders bei Mangan, aber auch bei Eisen und Protonen ergab die Neuanalyse signifikant deutlich höhere, bei Natrium signifikant deutlich geringere Werte als die der BZE 1.**

### 1.3 Vergleich Länderlabore-Zentrallabor

Bei diesem Vergleich wurden alle Proben einbezogen, die sowohl von Länderlaboren als auch vom Zentrallabor analysiert wurden. Die erneute Analyse der Altproben und Analyse der neu gezogenen Proben bildet bei diesem Vergleich ein Kollektiv. Ansonsten wurde wie beim Vergleich Altprobe und Neumessung der Altprobe verfahren.

#### 1.3.1 Humus

Länderlabor 4 führte nicht wie vorgesehen den Königswasseraufschluß, sondern den Druckaufschluß durch. Damit waren bei diesem Labor Unterschiede zum Zentrallabor auf unterschiedliche Aufschlußverfahren zurückzuführen, da das Zentrallabor den Königswasseraufschluß durchführte. Um diese Verfahrensunterschiede ebenfalls zu dokumentieren, sind die Unterschiede Zentrallabor und Länderlabor 4 mit aufgeführt (weiße Balken mit rot bei signifikanten Unterschieden). Die Daten des Länderlabor 4 sind beim Vergleich der Elemente aus dem Aufschluß ab Natrium nicht in das Gesamtergebnis einbezogen worden. Diese Auswertung wurde nicht nach Humuslagen unterteilt, da zu wenig Daten für den Ländervergleich vorlagen.

##### 1.3.1.1. pH (H<sub>2</sub>O)

In folgender Grafik sind die 51 verfügbaren Wertepaare für den Vergleich Länderlabor und Zentrallabor für den pH(H<sub>2</sub>O) im Humus gegenübergestellt:

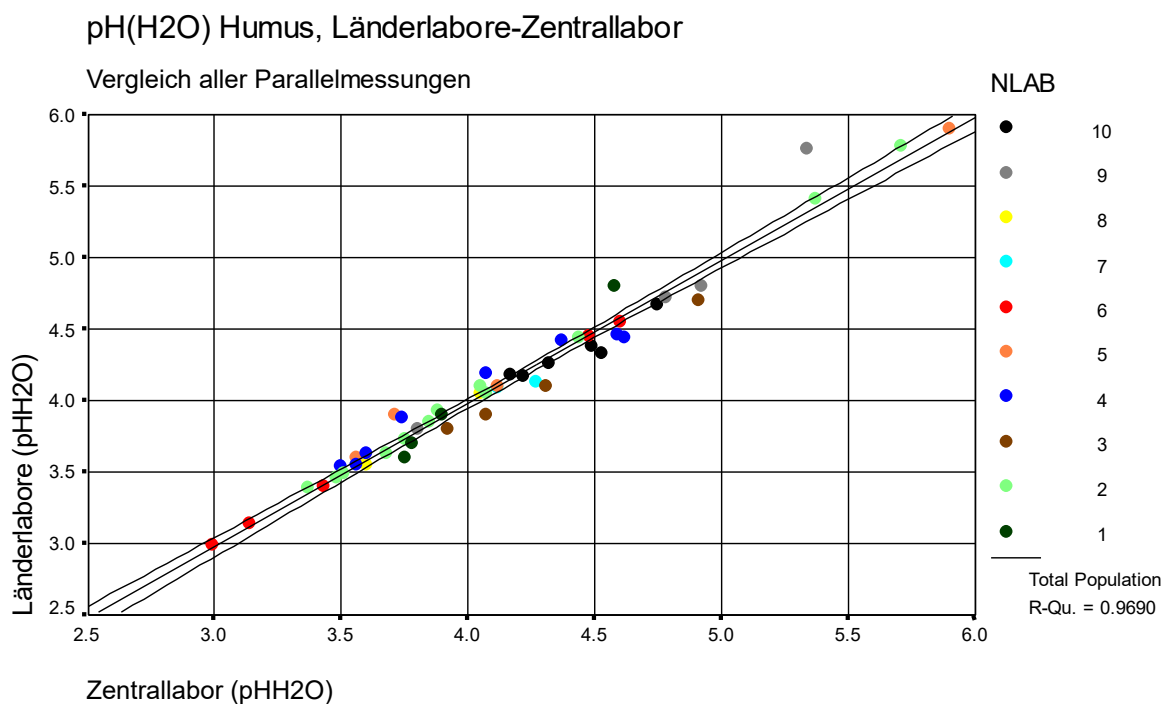


Abb 60: pH (H<sub>2</sub>O) Humus, Vergleich Länderlabore mit dem Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.97 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.00, das Interzept -0.03. Damit finden die Länderlabore und das Zentrallabor im Ausgleich fast identische  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ -Werte.

Es ergab sich ein um 0.02 pH-Werteinheiten höheres Mittel beim Zentrallabor. Dieser Unterschied ist nicht signifikant ( $p=0.248$ ). Die Korrelation, mittleren Werte der Alt- und Neumessung, mittlere Wertedifferenz mit Standardabweichung und statistische Kennwerte sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

pH(H <sub>2</sub> O) Humus										
Labor	N	r	p(K)		LL	ZL	dWD z. ZL	SD	p(D)	
1	4	0.998	0.002	**	4.00	4.00	0.00	0.16	0.977	n.s.
2	12	0.999	0.000	***	4.11	4.10	0.01	0.04	0.453	n.s.
3	4	0.998	0.002	**	4.13	4.30	-0.18	0.04	0.004	**
4	8	0.976	0.000	***	4.01	4.01	0.01	0.11	0.855	n.s.
5	4	0.997	0.003	**	4.38	4.32	0.05	0.10	0.350	n.s.
6	5	0.999	0.000	***	3.71	3.73	-0.02	0.02	0.086	n.s.
7	2	0.999	0.000	***	4.11	4.20	-0.09	0.08	0.366	n.s.
8	2	0.999	0.000	***	3.80	3.82	-0.02	0.04	0.500	n.s.
9	4	0.964	0.036	*	4.77	4.71	0.06	0.25	0.658	n.s.
10	6	0.953	0.003	**	4.33	4.41	-0.08	0.07	0.036	*
ges.	51	0.984	0.000	***	4.13	4.15	-0.02	0.11	0.248	n.s.

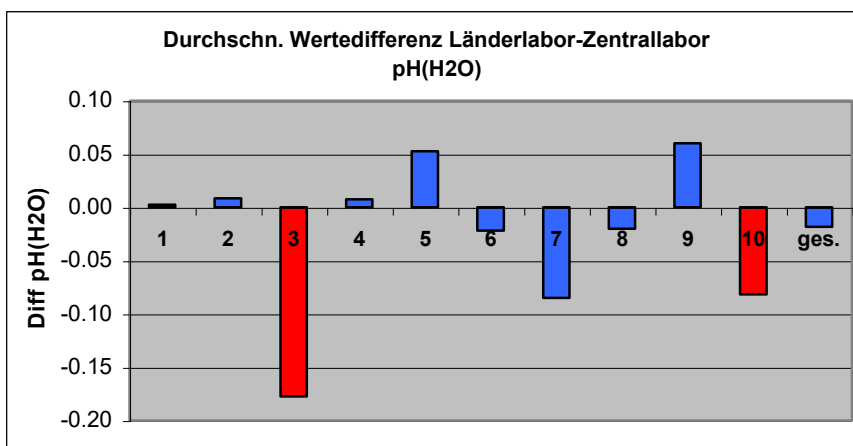


Tabelle 37 und Abbildung 61: Korrelation der  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ -Werte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, Ges.=Gesamtmittel.

Die höchste Abweichung ergab sich bei Länderlabor 3 mit fast 0.2 pH-Werteinheiten niedrigeren Werten als dem Zentrallabor, bei allen anderen Laboren lagen die Differenzen unter 0.1 pH. Signifikant waren die Differenzen bei Länderlabor 3 und Länderlabor 10. Damit kann der  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  als gut vergleichbar angesehen werden.

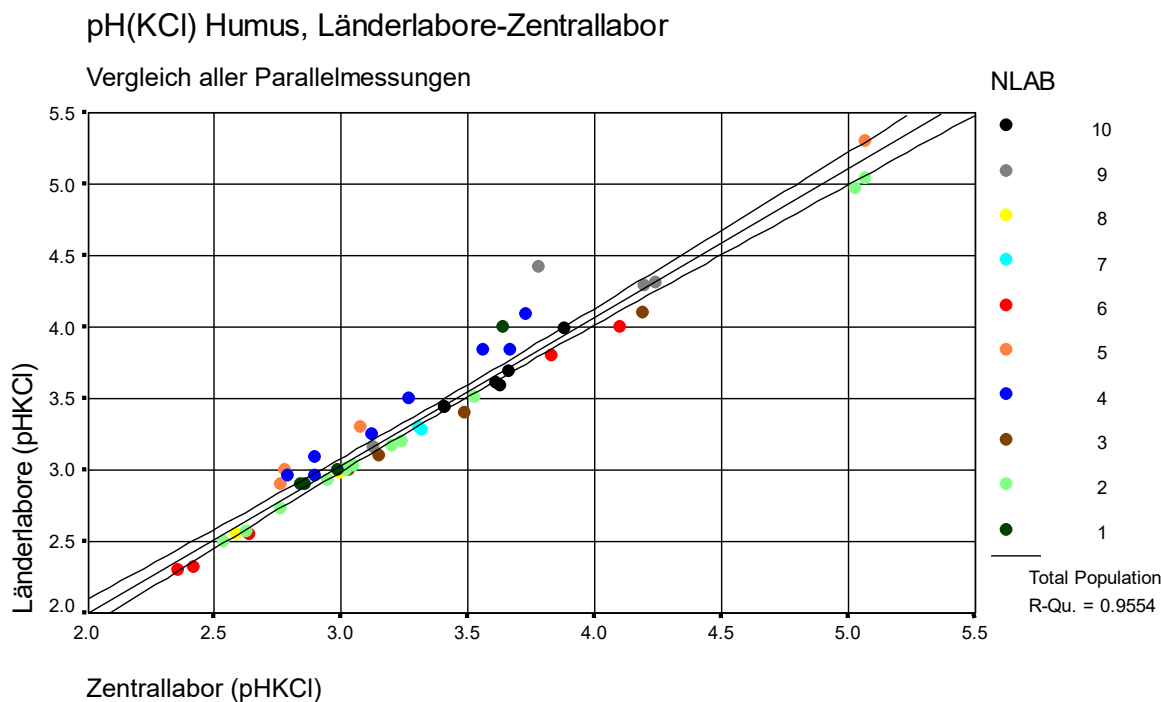
1.3.1.1. pH (KCl)

Abbildung 62: pH (KCl) Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.96 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.95, das Interzept -0.07. Der lineare Ausgleich lag damit recht genau auf der Winkelhalbierenden. Die Messungen der Länderlabore werden weitestgehend durch die des Zentrallabors bestätigt. Es traten vereinzelt jedoch sehr viel höhere Unterschiede als bei den pH(H<sub>2</sub>O)-Werten auf.

Es ergab sich ein um 0.05 pH-Werteinheiten geringerer Mittelwert für das Zentrallabor, dieser Unterschied war signifikant. Die einzelnen Ergebnisse sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:



pH(KCl) Mineralboden										
Labor	N	r	p(K)		LL	ZL	dWD z. ZL	SD	p(D)	
1	4	0.996	0.004	**	3.2	3.08	0.12	0.16	0.245	n.s.
2	12	0.999	0.000	***	3.31	3.34	-0.03	0.02	0.000	***
3	4	0.999	0.001	***	3.40	3.47	-0.06	0.03	0.023	*
4	8	0.988	0.000	***	3.44	3.24	0.20	0.09	0.000	***
5	4	0.999	0.001	***	3.63	3.42	0.20	0.04	0.002	**
6	5	0.999	0.000	***	2.99	3.07	-0.08	0.03	0.005	**
7	2	0.999	0.000	***	3.29	3.32	-0.02	0.02	0.344	n.s.
8	2	0.999	0.000	***	2.77	2.80	-0.03	0.01	0.205	n.s.
9	4	0.873	0.127	n.s.	4.05	3.84	0.21	0.29	0.247	n.s.
10	6	0.977	0.001	***	3.63	3.60	0.03	0.05	0.242	n.s.
ges.	51	0.977	0.000	***	3.39	3.34	0.05	0.14	0.011	*

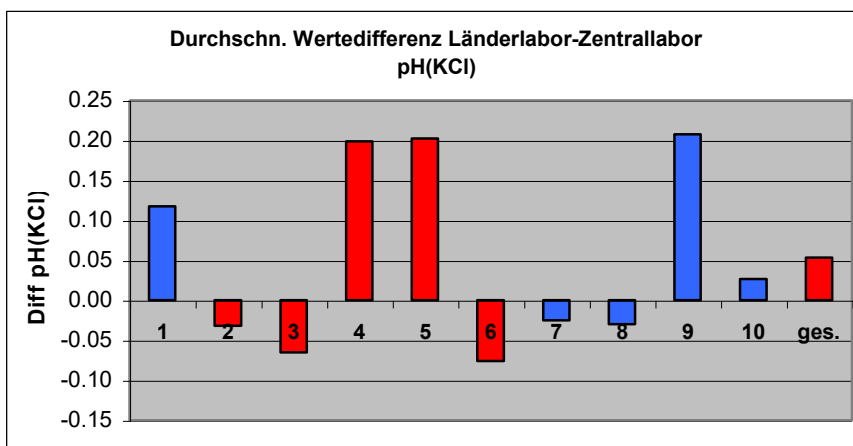


Tabelle 38 und Abbildung 63: Korrelation der pH (KCl)-Werte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei 4 Länderlaboren wurden deutlich höhere pH(KCl)-Werte gemessen als im Zentrallabor. Bei 2 Länderlaboren war dieser Unterschied auch signifikant. Bei 3 Länderlaboren wurden signifikant niedrigere Werte gemessen als im Zentrallabor, allerdings waren diese Unterschiede relativ gering. Die überwiegend höheren pH(KCl)-Werte schlugen auf den Gesamtmittelwert durch, ein leichter Trend zu höheren pH(KCl)-Werten der Länderlabore konnte festgestellt werden.

1.3.1.2. pH(CaCl<sub>2</sub>)pH(CaCl<sub>2</sub>) Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen

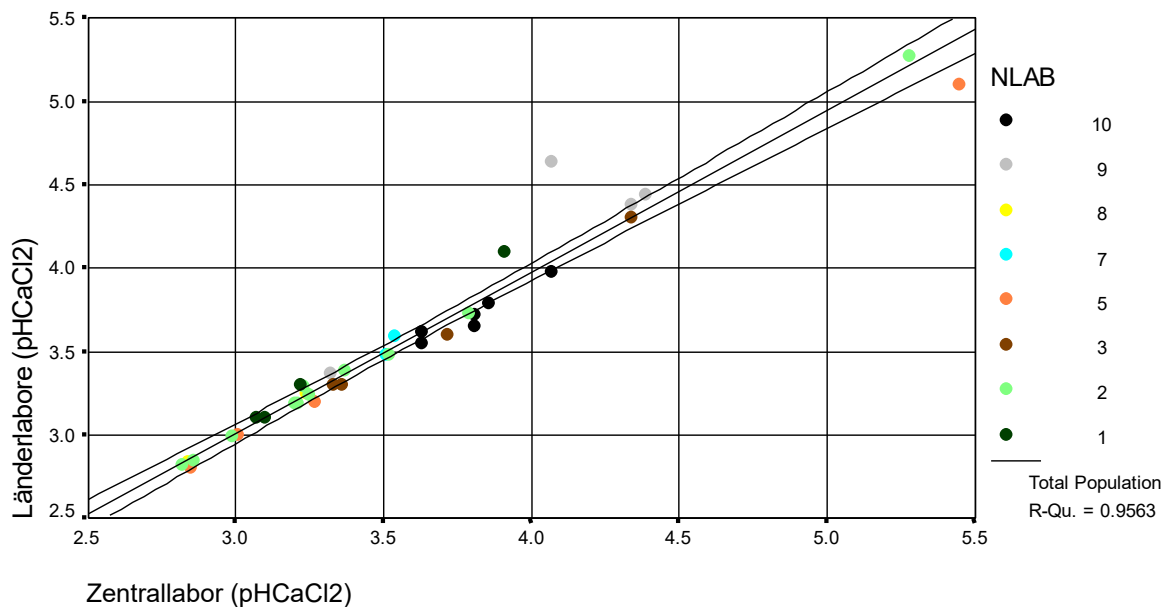


Abbildung 64: pH (CaCl<sub>2</sub>) Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.96 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.97, das Interzept 0.105. Der lineare Ausgleich lag damit weitgehend auf der Winkelhalbierenden, die Messungen der Länderlabore damit durch die des Zentrallabors bestätigt. Auch hier traten vereinzelt recht hohe Unterschiede zwischen den Ergebnissen einzelner Länderlaboren und denen des Zentrallabors auf. 2 Länderlabore lieferten keine Daten.

Es ergab sich ein um 0.01 pH-Werteinheiten geringerer Mittelwert für die Länderlabore, damit waren die Mittelwerte quasi gleich. Die einzelnen Ergebnisse sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

pH(CaCl <sub>2</sub> ) Mineralboden										
Labor	N	r	p(K)		LL	ZL	dWD z. ZL	SD	p(D)	
1	4	0.999	0.001	***	3.4	3.33	0.07	0.08	0.170	n.s.
2	11	0.999	0.000	***	3.31	3.34	-0.03	0.02	0.000	***
3	4	0.996	0.004	**	3.63	3.69	-0.06	0.04	0.053	(*)
4	keine Angaben									
5	4	0.999	0.000	***	3.53	3.65	-0.12	0.16	0.220	n.s.
6	keine Angaben									
7	2	0.999	0.000	***	3.54	3.53	0.01	0.06	0.844	n.s.
8	2	0.999	0.000	***	3.05	3.04	0.00	0.01	0.500	n.s.
9	4	0.888	0.112	n.s.	4.21	4.03	0.18	0.26	0.268	n.s.
10	6	0.957	0.003	***	3.72	3.80	-0.08	0.05	0.008	**
ges.	37	0.978	0.000	***	3.57	3.58	-0.01	0.13	0.731	n.s.

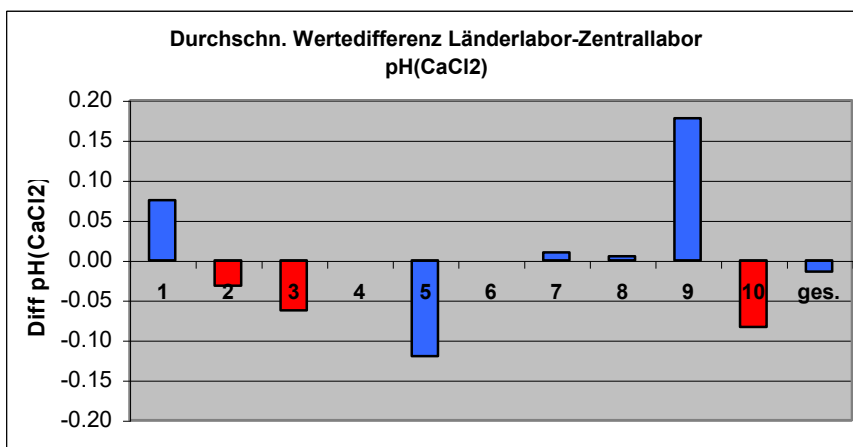


Tabelle 39 und Abbildung 65: Korrelation der pH (CaCl<sub>2</sub>)-Werte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z..ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Mit Ausnahme des Länderlabors 9 und 5 lagen alle Abweichungen unter 0.1 pH-Werteinheiten und waren damit relativ gering, trotz signifikanten Differenzen bei 3 Länderlaboren. Damit ergibt sich für den pH(CaCl<sub>2</sub>)-Wert eine gute Vergleichbarkeit. Auch die Unterschiede bei Länderlabor 9 und 5 waren nicht signifikant.

### 1.3.1.3. Organischer Kohlenstoff

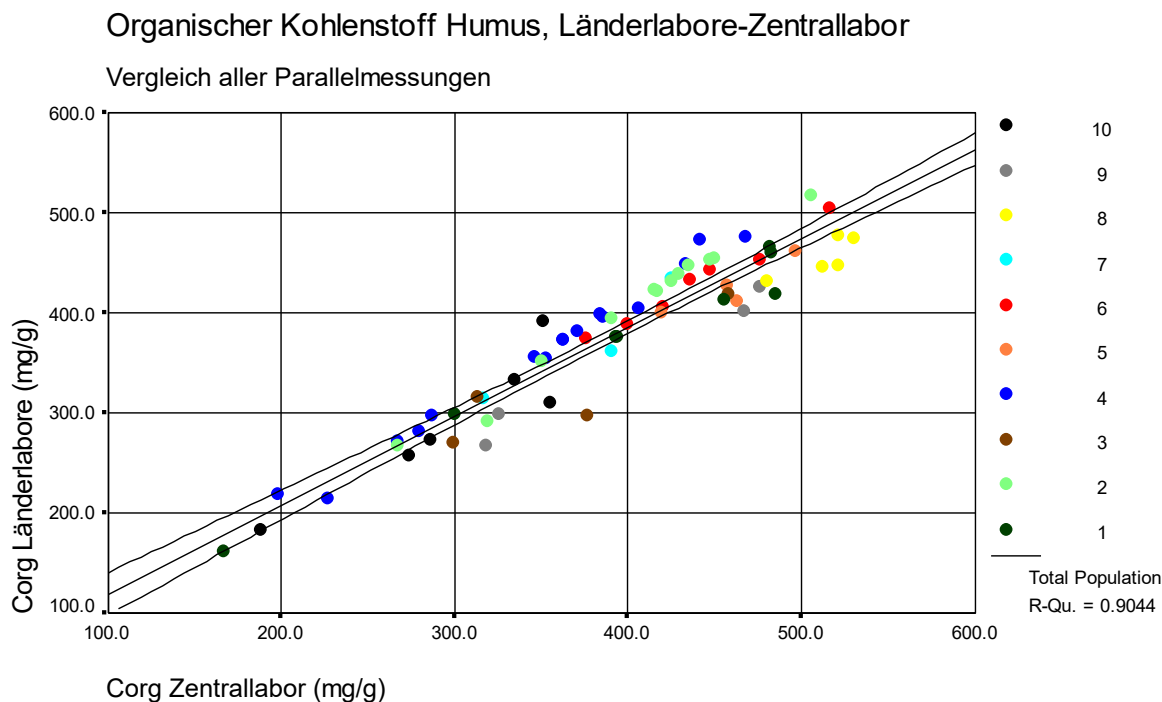


Abbildung 66: Organischer Kohlenstoff Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.9 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.89, das Interzept 31. Der lineare Ausgleich lag damit ab ca. 300 mg/g Corg etwas unterhalb der Winkelhalbierenden. Die Messungen des Zentrallabors lagen damit leicht oberhalb der Messungen der Länderlabore.

Im Mittel ergab sich eine Wertedifferenz von 13 mg/g höheren Corg-Gehalten des Zentrallabors gegenüber den Länderlaboren. Dieser Unterschied ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Zumeist wurde eine Meßgenauigkeit von mindestens 1 mg/g Corg angegeben, diese Differenz lag oberhalb dieses Rahmens. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Org. Kohlenstoff, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)
1	8	0.987	0.000 ***	372	395	-23.50	21	0.016 *
2	12	0.993	0.000 ***	408	404	4.00	11	0.234 n.s.
3	4	0.888	0.112 n.s.	326	362	-36.00	33	0.118 n.s.
4	16	0.993	0.000 ***	358	348	10.00	10	0.001 ***
5	4	0.909	0.091 n.s.	426	460	-34.00	13	0.015 *
6	7	0.990	0.000 ***	430	439	-9.00	7	0.015 *
7	3	0.944	0.214 n.s.	370	378	-8.00	20	0.596 n.s.
8	5	0.799	0.105 n.s.	455	513	-58.00	12	0.000 ***
9	4	0.987	0.013 *	349	397	-48.00	16	0.010 *
10	6	0.920	0.009 **	292	298	-6.00	28	0.596 n.s.
ges.	69	0.951	0.000 ***	379.00	392.00	-13.00	27.00	0.000 ***

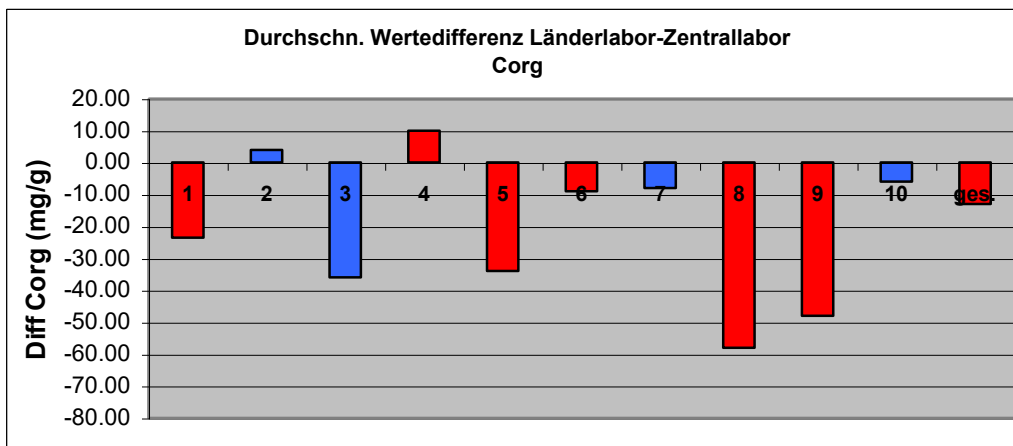


Tabelle 40 und Abbildung 67: Korrelation der Corg-Gehalte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Für 7 Länderlabore ergaben sich Abweichungen zum Zentrallabor von unter 10 % bezogen auf das Länderergebnis. Die höchsten Abweichungen lagen zwischen 11-14 % niedrigeren Ergebnissen bei 3 Länderlaboren, davon waren die Ergebnisse von 2 Länderlaboren signifikant verschieden vom Zentrallabor (8 und 9).



## 1.3.1.4. Stickstoff

## Stickstoff Humus, Länderlabore-Zentrallabor

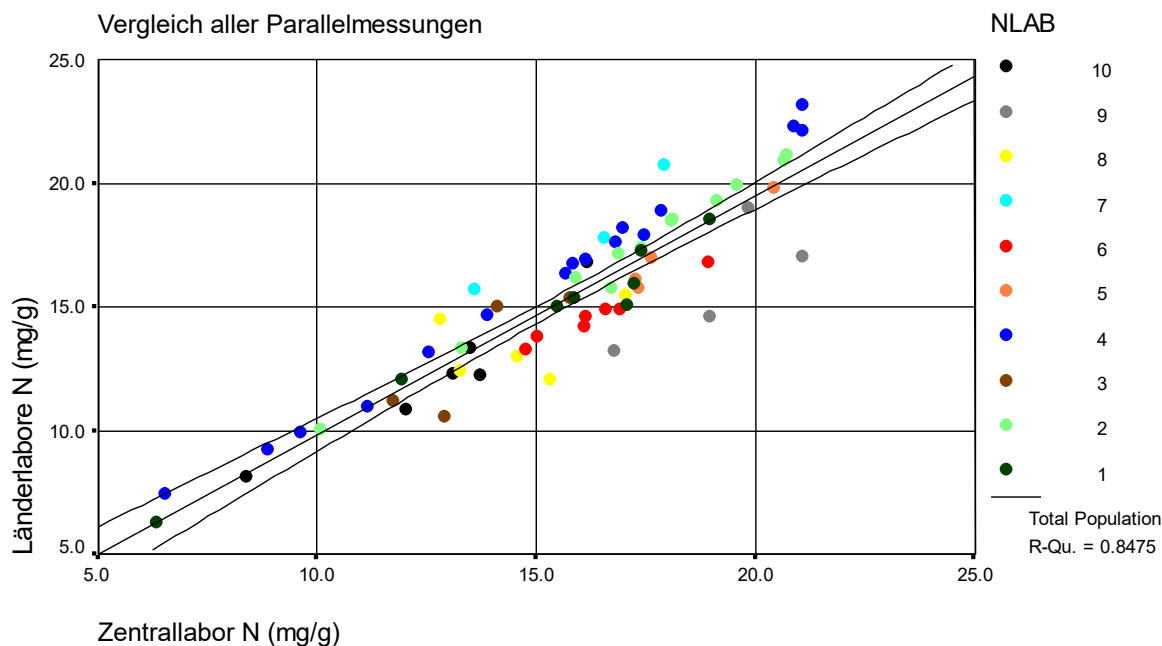


Abbildung 68: Stickstoff Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.85 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.97, das Interzept 0.17. Der lineare Ausgleich lag damit mit dem 95 % Konfidenzintervall auf der Winkelhalbierenden. Die Analyseergebnisse der Länderlabore wurden damit durch das Zentrallabor im Mittel gut bestätigt. Die einzelnen Ergebnisse streuen jedoch relativ stark um die Winkelhalbierende, das Bestimmtheitsmaß von 0.85 zeigt dieses deutlich.

Die signifikante mittlere Differenz von 0.34 mg/g lag oberhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenze, die mit 0.2 mg/g von den Länderlaboren angegeben wurde. Bei 4 Länderlaboren ergaben sich Differenzen von über 1 mg/g N, 3 Ergebnisse waren davon signifikant. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Messergebnisse für Stickstoff aller Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt angegeben.

Stickstoff, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g			p(D)	
1	8	0.986	0.000 ***	14.46	15.05	-0.59	0.72	0.055 n.s.
2	12	0.994	0.000 ***	17.37	17.22	0.15	0.38	0.208 n.s.
3	4	0.871	0.129 n.s.	13.05	13.64	-0.59	1.31	0.435 n.s.
4	16	0.997	0.000 ***	15.99	15.15	0.84	0.51	0.000 ***
5	4	0.982	0.018 *	17.18	18.17	-1.00	0.44	0.021 *
6	7	0.987	0.000 ***	14.64	16.36	-1.71	0.32	0.000 ***
7	3	0.952	0.197 n.s.	18.09	16.04	2.05	0.81	0.048 *
8	5	0.365	0.545 n.s.	13.50	14.61	-1.11	1.78	0.237 n.s.
9	4	0.785	0.215 n.s.	15.99	19.16	-3.18	1.61	0.029 *
10	6	0.965	0.002 **	12.29	12.83	-0.54	0.77	0.146 n.s.
ges.	69	0.921	0.000 ***	15.40	15.74	-0.34	1.40	0.050 *

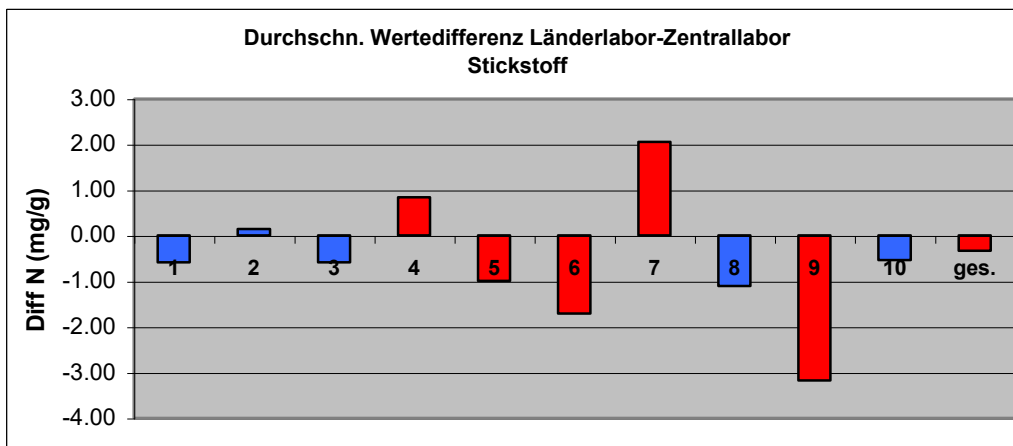


Tabelle 41 und Abbildung 69: Korrelation der N-Gehalte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Mit Ausnahme von 3 Länderlaboren lagen alle Abweichungen der Länderlabore unter 10 % bezogen auf das Länderergebnis und können als gering bewertet werden. 2 Länderlabore (6 und 7) wiesen signifikante Abweichungen um 11 %, ein Länderlabor (9) um 20 % gegenüber dem Zentrallabor auf. Das Element Stickstoff erweist sich damit insgesamt als relativ gut vergleichbar.

Bei den folgenden Auswertungen ist das Länderlabor 4 nur in der Tabelle und entsprechenden Grafik vertreten, da statt dem Königswasseraufschluß der Druckaufschluß durchgeführt wurde. Die Regression und die mittlere Differenz wurden ohne das Länderlabor 4 berechnet, da unterschiedliche Methoden nicht das Gesamtergebnis beeinflussen sollten. Bei den Elementen Kalium, Aluminium und Phosphor sind die Ergebnisse mit und ohne Länderlabor 4 berechnet worden, um den Einfluß unterschiedlicher Methoden auf das Gesamtergebnis zu verdeutlichen.

### 1.3.1.5. Natrium

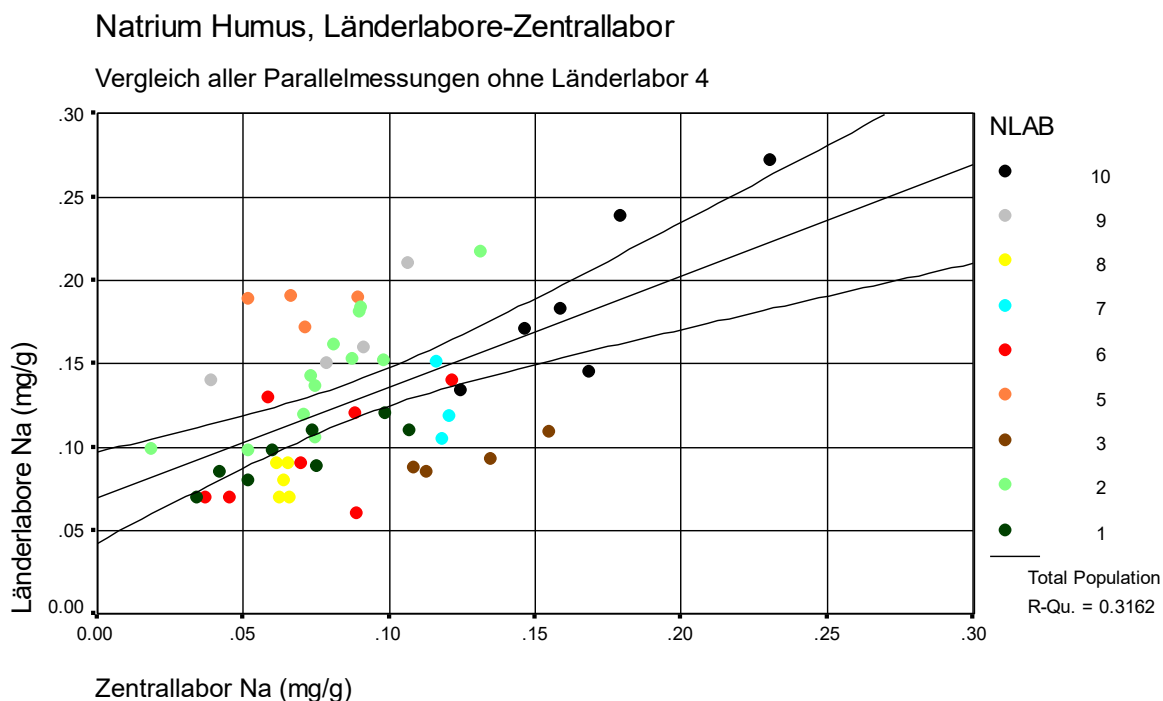


Abbildung 70: Natrium Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht lediglich ein Bestimmtheitsmaß von 0.32, ist aber höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.66, das Interzept 0.07. Der lineare Ausgleich lag im Hauptwertebereich etwas über der Winkelhalbierenden, in einzelnen Länderlaboren wurde deutlich mehr Natrium gefunden als im Zentrallabor. Die einzelnen Ergebnisse streuen sehr weit um den linearen Ausgleich.

Die mittlere Differenz von 0.04 mg/g Natrium lag innerhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenze, die mit 0.05 mg/g Natrium von den Länderlaboren angegeben wurde. Dieser Unterschied ist zwar signifikant ( $p=0.05$ ), doch so gering, dass die beiden Mittelwerte Länderlabor und Zentrallabor als faktisch gleich angesehen werden können. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Messergebnisse für Natrium aller Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt angegeben.

Natrium, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD			
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g						p(D)
1	8	0.872	0.005	**	0.10	0.07	0.03	0.01	0.001	***
2	12	0.857	0.000	***	0.15	0.08	0.07	0.02	0.000	***
3	4	0.945	0.055	n.s.	0.09	0.13	-0.03	0.01	0.010	*
4 <sup>(1)</sup>	16	0.561	0.024	*	0.15	0.09	0.06	0.04	0.000	***
5	4	0.023	0.977	n.s.	0.19	0.07	0.12	0.02	0.001	***
6	7	0.547	0.204	n.s.	0.10	0.07	0.02	0.03	0.073	n.s.
7	3	-0.628	0.568	n.s.	0.13	0.12	0.01	0.03	0.692	n.s.
8	5	-0.200	0.746	n.s.	0.08	0.06	0.02	0.01	0.027	*
9	4	0.812	0.188	n.s.	0.17	0.08	0.09	0.02	0.003	**
10	6	0.880	0.021	*	0.19	0.17	0.02	0.03	0.104	n.s.
ges.	53	0.562	0.000	***	0.13	0.09	0.04	0.04	0.000	***

(1) Werte nicht im Gesamtittel, da Druckaufschluß

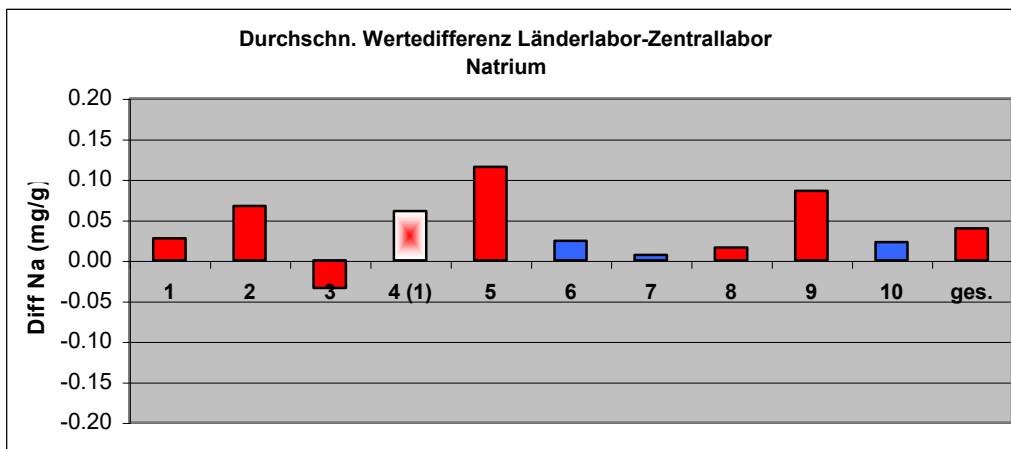


Tabelle 42 und Abbildung 71: Korrelation der Natriumgehalte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z..ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Die Differenzen zwischen Länderlabor und Zentrallabor bei Natrium sind überwiegend signifikant, zumeist wurde in den Länderlaboren mehr Natrium gemessen als im Zentrallabor. Die absoluten Konzentrationen waren relativ gering, welches die teilweise hohen Abweichungen relativiert. Die Abweichungen, die sich durch die unterschiedlichen Methoden Druckaufschluß und Königswasseraufschluß im Vergleich Länderlabor 4 und Zentrallabor ergaben, lagen im ähnlichen Bereich wie die Differenzen der Königswasseraufschlüsse. Bei 3 Länderlaboren lagen die Differenzen unterhalb der jeweiligen doppelten Bestimmungsgrenze, auch das Gesamtergebnis lag innerhalb dieser Grenze. Bei 5 Laboren wurde über 30 % mehr Natrium gemessen als im Zentrallabor. Da diese Differenzen oberhalb der jeweiligen doppelten Bestimmungsgrenze lagen, sind sie durchaus bedeutend.

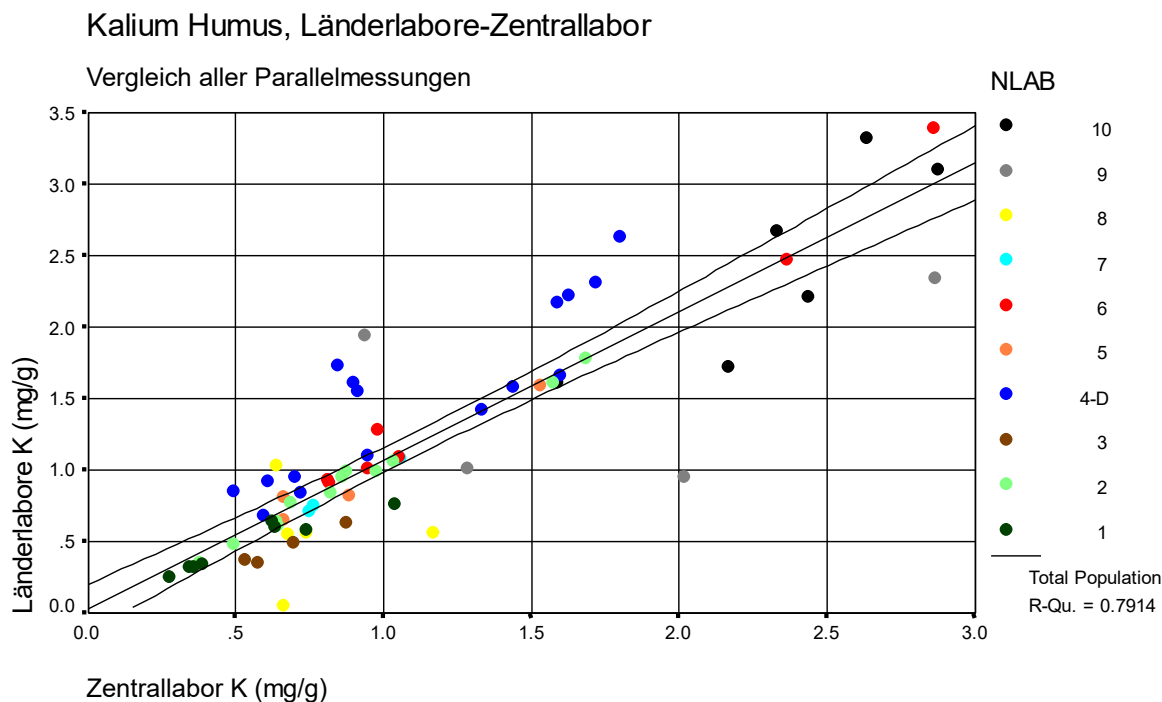
1.3.1.6. Kalium

Abbildung 72: Kalium Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

D=Druckaufschluß statt Königswasseraufschluß bei der Neuanalyse

Der lineare Ausgleich einschließlich Länderlabor 4 erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.79 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.04, das Interzept 0.036. Die Winkelhalbierende lag damit in dem Bereich, der durch den linearen Ausgleich mit dem 95 % Konfidenzintervall gebildet wird. Der Ausgleich selber lag oberhalb der Winkelhalbierenden. Dies wird maßgeblich durch die Daten des Länderlabors 4 bestimmt, die deutlich mehr Kalium im Druckaufschluß bestimmten als das Zentrallabor im Königswasseraufschluß. Ohne Länderlabor 4 würde die Korrelation ein besseres Bestimmtheitsmaß von 0.85 erreichen, die Steigung würde 1.02, das Interzept  $-0.05$  betragen. Damit lag der Ausgleich enger an der Winkelhalbierenden.

Im Mittel mit dem Länderlabor 4 ergab sich eine Differenz von 0.08 mg/g Kalium. Ohne Länderlabor 4 lag die Differenz mit 0.02 mg/g Kalium deutlich niedriger. Dennoch sind beide Differenzen nicht signifikant. Sie lagen auch innerhalb des Rahmens für die untere Bestimmungsgrenze, der mit 0.003-0.1 mg/g Kalium angegeben wurde. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen aller Länderlabore zum Zentrallabor mit statistischen Kennwerten nach Länderlaboren getrennt angegeben.

Kalium, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)	
1	8	0.953	0.000 ***	0.48	0.55	-0.07	0.10	0.063	n.s.
2	12	0.995	0.000 ***	0.93	0.89	0.04	0.05	0.021	*
3	4	0.984	0.016 *	0.46	0.67	-0.20	0.03	0.001	***
4 <sup>(1)</sup>	16	0.885	0.000 ***	1.52	1.11	0.40	0.29	0.000	***
5	4	0.976	0.024 *	0.97	0.94	0.04	0.09	0.493	n.s.
6	7	0.990	0.000 ***	1.58	1.41	0.18	0.18	0.037	*
7	3	0.998	0.038 *	0.85	0.86	-0.01	0.03	0.603	n.s.
8	5	-0.021	0.973 n.s.	0.55	0.78	-0.23	0.42	0.287	n.s.
9	4	0.368	0.632 n.s.	1.56	1.78	-0.22	0.88	0.656	n.s.
10	6	0.851	0.032 *	2.44	2.34	0.10	0.41	0.563	n.s.
ges.1	69	0.89	0.000 ***	1.19	1.11	0.08	0.35	0.066	n.s.
ges.2	53	0.92	0.000 ***	1.09	1.11	-0.02	0.31	0.664	n.s.

(1) Druck- statt Königswasseraufschluß

ges.1= mit, ges.2=ohne LL4

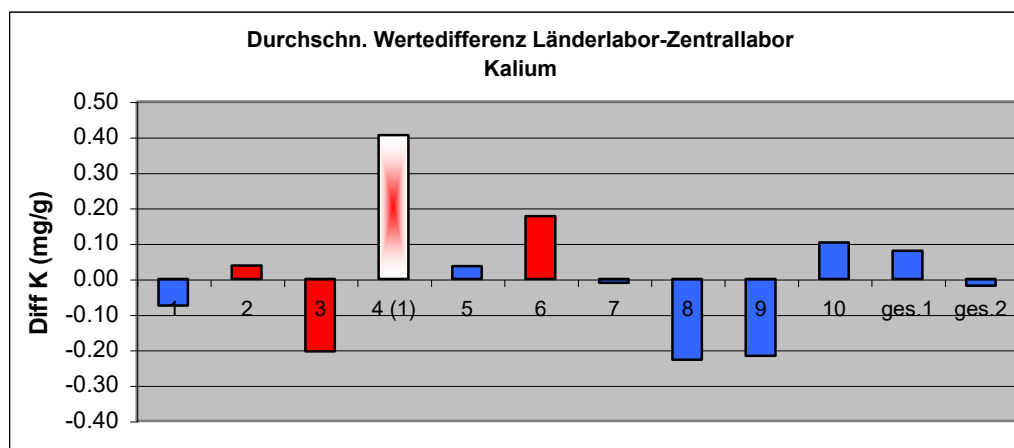


Tabelle 43 und Abbildung 73: Korrelation der Kaliumwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z. ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.1=Gesamtmittel mit, ges.2=Gesamtmittel ohne Länderlabor 4.

Die höchste absolute Abweichung ergab sich erwartungsgemäß bei den Ergebnissen des Länderlabors 4. Das Gesamtergebnis wurde dadurch jedoch nur relativ gering beeinflusst, sowohl unter Einbeziehung des Länderlabors 4 als auch ohne Länderlabor 4 gab es im Gesamtergebnis keine signifikanten Unterschiede. Bei 4 Länderlaboren lagen die Abweichungen zum Zentrallabor in Größenordnungen, die deutlich oberhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen lagen, für 2 Länderlabore waren diese Unterschiede auch signifikant. Signifikante Abweichungen mit um 44 % geringeren Kaliumgehalten gegenüber dem Zentrallabor ergaben sich beim Länderlabor 3, eine nicht signifikante Abweichung derselben Größenordnung ergab sich bei Länderlabor 8. Bei 4 Länderlaboren waren die Abweichungen kleiner als 10 % bezogen auf das Länderergebnis.



## 1.3.1.7. Calcium

## Calcium Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

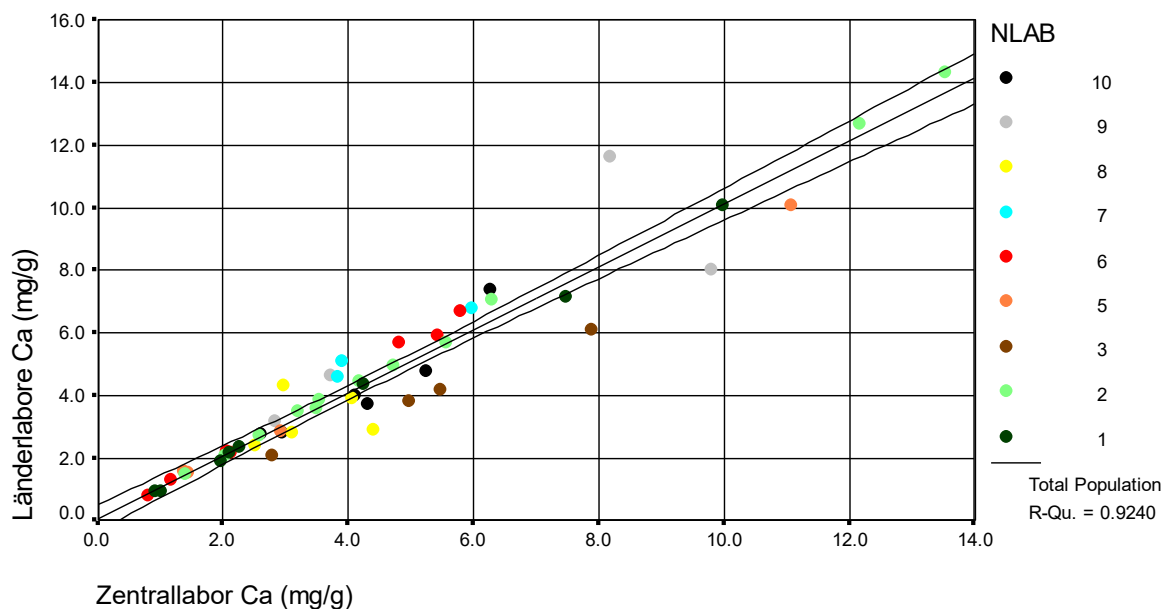


Abbildung 74: Calcium Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.92 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.0, das Interzept 0.09. Der lineare Ausgleich fällt damit auf die Winkelhalbierende, im Ausgleich werden die Analyseergebnisse der Länderlabore durch das Zentrallabor optimal bestätigt.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von um 0.1 mg/g höheren Calciumgehalten für den Mittelwert der Länderlabore. Dieser Unterschied ist nicht signifikant ( $p=0.376$ ). Mit höchstens 0.05 mg/g Calcium wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag oberhalb dieser Grenze. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Calcium, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g			p(D)	
1	8	0.999	0.000 ***	3.73	3.75	-0.02	0.15	0.755 n.s.
2	12	0.999	0.000 ***	5.54	5.22	0.31	0.26	0.002 **
3	4	0.999	0.000 ***	4.04	5.29	-1.24	0.43	0.010 *
4 <sup>(1)</sup>	16	0.991	0.000 ***	2.77	3.10	-0.33	0.43	0.008 **
5	4	0.999	0.000 ***	4.01	4.20	-0.19	0.54	0.526 n.s.
6	7	0.998	0.000 ***	3.54	3.17	0.37	0.39	0.045 *
7	3	0.983	0.117 n.s.	5.50	4.57	0.93	0.23	0.019 *
8	5	0.200	0.747 n.s.	3.26	3.41	-0.15	1.01	0.758 n.s.
9	4	0.824	0.176 n.s.	6.87	6.13	0.73	2.16	0.545 n.s.
10	6	0.944	0.005 **	4.25	4.25	-0.01	0.62	0.985 n.s.
ges.	53	0.961	0.000 ***	4.51	4.41	0.10	0.83	0.376 n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtittel, da Druckaufschluß

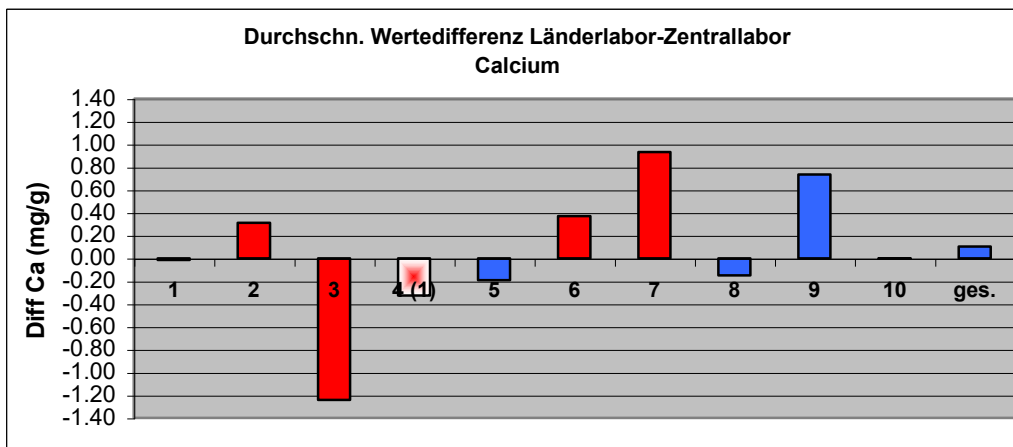


Tabelle 44 und Abbildung 75: Korrelation der Calciumwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z..ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei zwei Länderlaboren wurden die Ergebnisse durch das Zentrallabor genau bestätigt (1 und 10), die Abweichungen lagen unter 1 %. Im Druckaufschluß bei Länderlabor 4 wurden 12 % geringere Calciumgehalte gefunden als beim Zentrallabor im Königswasseraufschluß, dieser Unterschied war signifikant. Bei insgesamt 5 Länderlaboren lagen die Differenzen zum Zentrallabor unterhalb von 10 %, auch wenn diese Differenzen in 2 Fällen signifikant waren (Länderlabor 2 und 6). Länderlabor 7 hatte die absolut höchste positive Abweichung, diese signifikante Differenz lag um 17 % über dem Ergebnis des Zentrallabors. Die höchste negative Abweichung wurde beim Länderlabor 3 festgestellt, die mittlere Differenz lag um 31 % unterhalb des Mittels vom Zentrallabor, bezogen jeweils auf das Mittel des Länderlabors. Auch dieser Unterschied war signifikant.

### 1.3.1.8. Magnesium

#### Magnesium Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

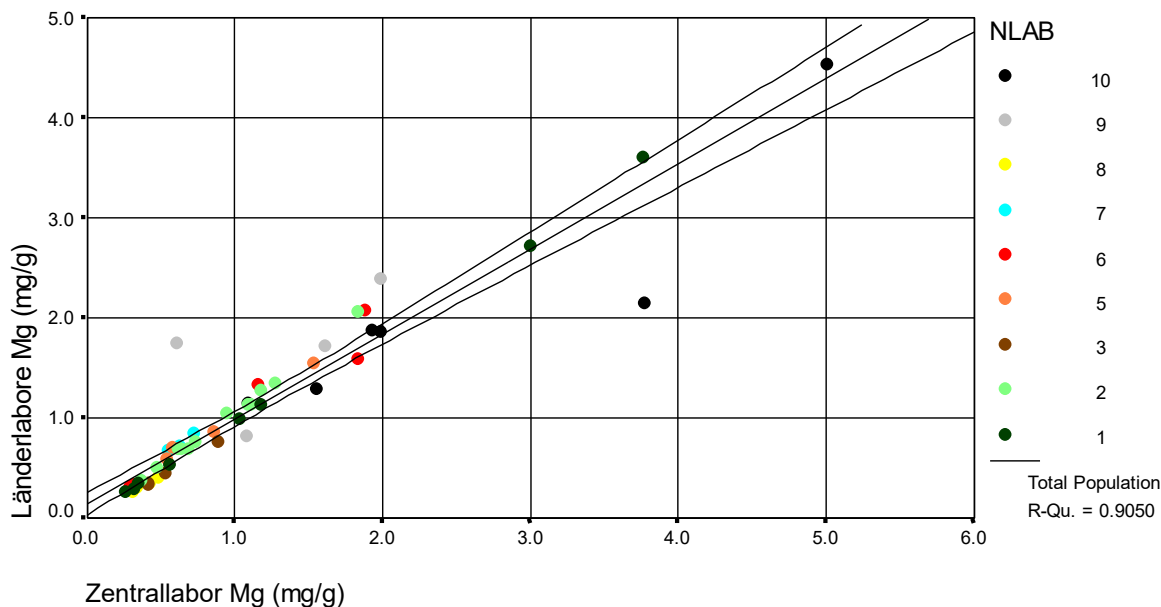


Abbildung 76: Magnesium Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.9 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.85, das Interzept 0.15. Der lineare Ausgleich lag damit im Hauptwertebereich bis 2 mg/g Magnesium weitgehend auf, bei höheren Gehalten unterhalb der Winkelhalbierenden.

Für alle Proben ergab sich eine nicht signifikante mittlere Wertedifferenz von 0.02 mg/g niedrigeren Magnesiumgehalten für das Ergebnis der Länderlabore. Mit höchstens 0.002-0.05 mg/g Magnesium wurde der Rahmen für die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag innerhalb dieser Grenze. Die Differenz ist damit unbedeutend, die Mittelwerte der Länderlabore und des Zentrallabor können als faktisch gleich beurteilt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Magnesium, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)	
1	8	0.999	0.000 ***	1.24	1.31	-0.07	0.10	0.071	n.s.
2	12	0.997	0.000 ***	0.98	0.92	0.06	0.06	0.003	**
3	4	0.999	0.001 ***	0.48	0.57	-0.09	0.03	0.007	**
4 <sup>(1)</sup>	16	0.990	0.000 ***	1.18	1.32	-0.14	0.15	0.002	**
5	4	0.994	0.006 **	0.93	0.88	0.05	0.06	0.208	n.s.
6	7	0.982	0.000 ***	0.89	0.87	0.02	0.14	0.687	n.s.
7	3	0.971	0.153 n.s.	0.75	0.64	0.11	0.02	0.012	*
8	5	0.976	0.004 **	0.32	0.37	-0.05	0.03	0.014	*
9	4	0.552	0.448 n.s.	1.67	1.33	0.34	0.59	0.329	n.s.
10	6	0.918	0.010 *	2.15	2.56	-0.41	0.62	0.162	n.s.
ges.	53	0.951	0.000 ***	1.07	1.09	-0.02	0.31	0.697	n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtittel, da Druckaufschluß

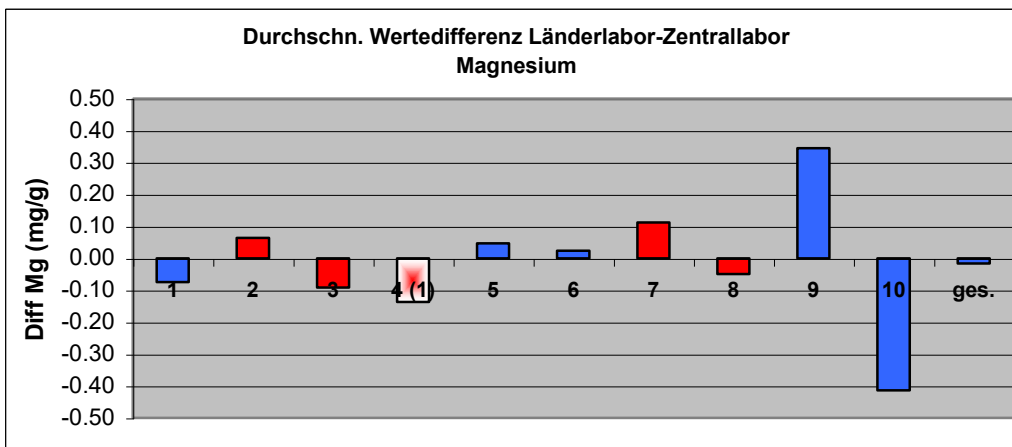


Tabelle 45 und Abbildung 77: Korrelation der Magnesiumwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Die geringsten Abweichungen von unter 10 % bezogen auf das Länderergebnis wurden bei 4 Länderlaboren erreicht. Bei insgesamt 5 Länderlaboren lagen die Abweichungen zwischen 10-20 %, 1 Länderlabore hatte Abweichungen von 21 %, immer bezogen auf das Mittel der Länderlabore. Beim Länderlabor 3 war die Abweichung von um 19 % geringeren Gehalten beim Ländermittel gegenüber dem Zentrallabor hochsignifikant. Ein einheitlicher Trend über alle Länderlabore ergab sich nicht. Der Vergleich mit dem Druckaufschluß bei Länderlabor 4 ergab signifikant geringere Werte als der Königswasseraufschluß des Zentrallabors, allerdings war dieser Unterschied nicht höher als die Unterschiede, die zwischen den Königswasseraufschlüssen auftraten.

### 1.3.1.9. Aluminium

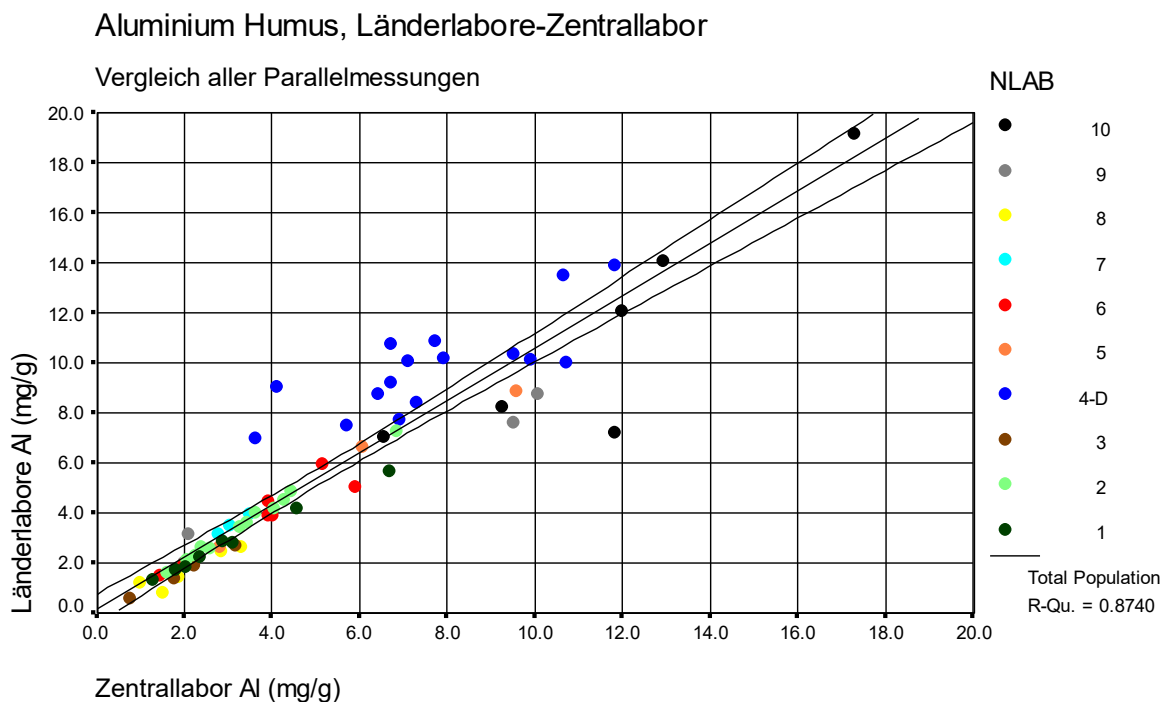


Abbildung 78: Aluminium Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

D=Druckaufschluß statt Königswasseraufschluß

Der lineare Ausgleich zusammen mit den Ergebnissen des Länderlabor 4 erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.87 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.05, das Interzept 0.06. Der lineare Ausgleich lag damit leicht oberhalb der Winkelhalbierenden. Ohne die Ergebnisse des Länderlabor 4 würde das Bestimmtheitsmaß bei 0.94 wesentlich höher liegen, die Steigung dieses Ausgleichs würde 0.96, das Interzept 0.06 betragen. Es wird deutlich, dass bei Anwendung des gleichen Aufschlusses die Analyseergebnisse der Länderlabore gut vom Zentrallabor bestätigt werden. Im Druckaufschluß dagegen wurden höhere Aluminiumgehalte festgestellt (dunkelblaue Punkte).

Für alle Proben zusammen mit dem Länderlabor ergab sich eine signifikante mittlere Wertedifferenz von 0.43 mg/g höheren Aluminiumgehalten im Mittel der Länderlabore. Mit höchstens 0.05 mg/g Al wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag weit über dieser Grenze. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Aluminium, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)	
1	8	0.996	0.000 ***	2.85	3.09	-0.24	0.34	0.084	n.s.
2	12	0.998	0.000 ***	3.61	3.41	0.20	0.17	0.001	***
3	4	0.999	0.001 ***	1.65	1.98	-0.34	0.13	0.014	*
4 (1)	16	0.781	0.000 ***	9.85	7.68	2.17	1.46	0.000	***
5	4	0.988	0.012 *	5.04	5.13	-0.10	0.53	0.739	n.s.
6	7	0.943	0.001 ***	3.83	3.76	0.07	0.54	0.755	n.s.
7	3	0.996	0.055 (*)	3.57	3.10	0.47	0.05	0.003	**
8	5	0.923	0.025 *	1.72	2.10	-0.38	0.37	0.083	n.s.
9	4	0.988	0.012 *	5.40	5.92	-0.52	1.31	0.483	n.s.
10	6	0.885	0.019 *	11.31	11.64	-0.33	2.31	0.739	n.s.
ges.1	69	0.935	0.000 ***	5.60	5.17	0.43	1.41	0.014	*
ges.2	53	0.968	0.000 ***	4.31	4.41	-0.10	0.88	0.409	n.s.

ges.1= mit, ges.2=ohne LL4

(1) Druck- statt Königswasseraufschluß

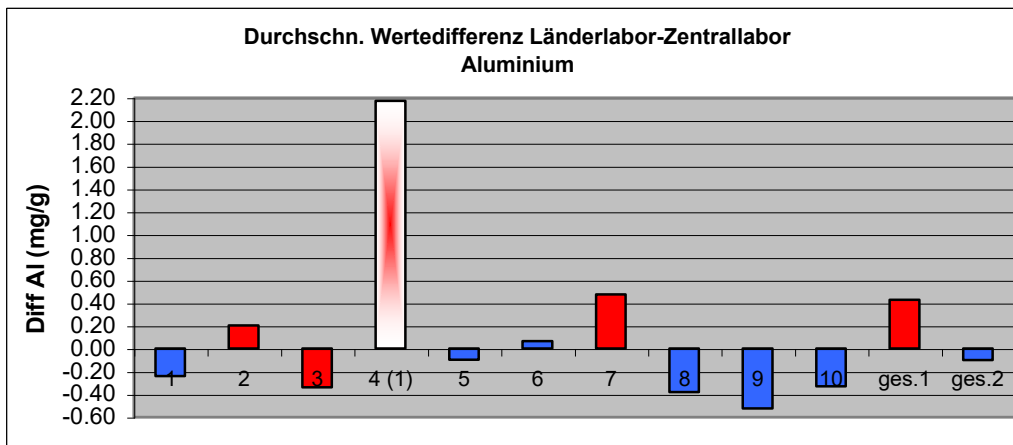




Tabelle 46 und Abbildung 79: Korrelation der Aluminiumwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.1=Gesamtmittel mit, ges.2=Gesamtmittel ohne Länderlabor 4.

Im Druckaufschluß vom Länderlabor 4 wird deutlich mehr Aluminium aufgeschlossen als im Königswasseraufschluß. Dieser Unterschied ist so hoch, dass auch im Gesamtergebnis sich signifikant höhere Aluminiumgehalte im Mittel der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor ergeben würden. Diese Abweichung beträgt 8 % bezogen auf das Länderergebnis. Ohne Länderlabor 4 wären die beiden Mittel Länderlabore und Zentrallabor nicht signifikant verschieden, das Mittel der Länderlabore würde um 2 % niedriger sein als das Mittel des Zentrallabors. Es wird deutlich, dass bereits die Verwendung einer anderen Methode das Gesamtergebnis signifikant beeinflussen kann. Bei 6 Länderlaboren wurden bei gleicher Methode Abweichungen unter 10 % festgestellt, davon bei 3 Länderlaboren Abweichungen von unter 5 %. eine signifikante Abweichung von 13 % ergab sich bei Länderlabor 7 und Abweichungen zwischen 20-22 % bei den Länderlaboren 3, 4 und 8. Damit können bei der Anwendung von gleichen Methoden die Ergebnisse für Aluminium mit gewissen Einschränkungen vergleichbar angesehen werden.

1.3.1.10. Eisen

## Eisen Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

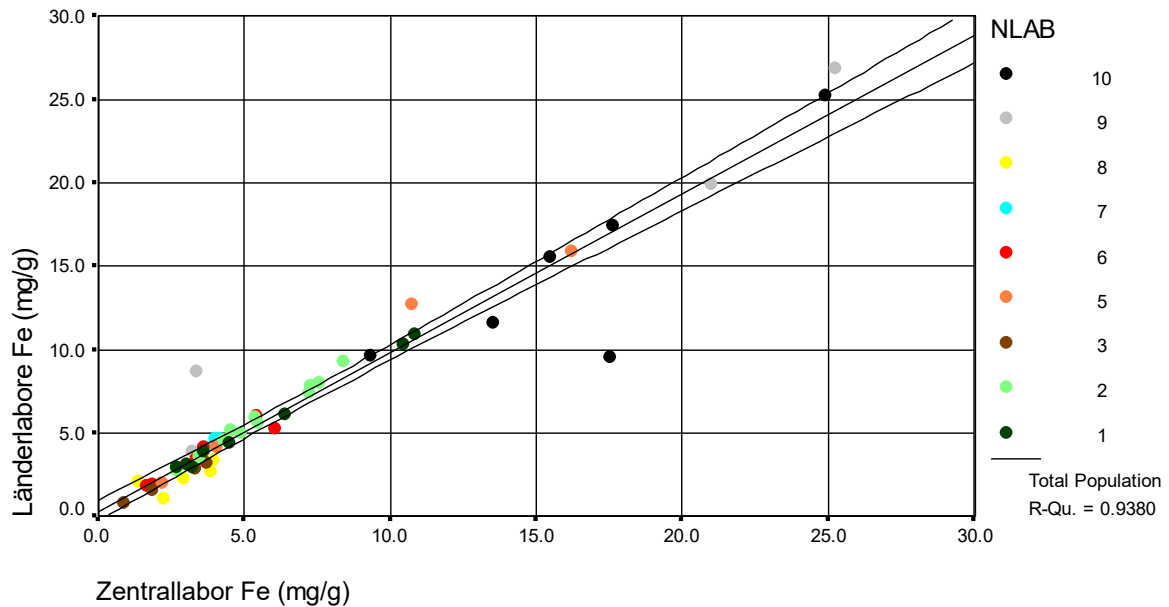


Abbildung 80: Eisen Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.94 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.95, das Interzept 0.33. Der lineare Ausgleich lag damit trotz einiger Ausreißerwerte weitgehend auf der Winkelhalbierenden.

Für alle Proben (ohne Länderlabor 4) ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 0.007 mg/g niedrigeren Eisengehalten beim Mittel des Zentrallabors, ein sehr geringer Unterschied von 0.1 %. Mit höchstens 0.05 mg/g Eisen wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag weit unter dieser Grenze. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Eisen, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)
1	8	0.998	0.000 ***	5.58	5.61	-0.02	0.21	0.754 n.s.
2	12	0.994	0.000 ***	5.74	5.41	0.33	0.27	0.001 ***
3	4	0.999	0.000 ***	2.14	2.47	-0.33	0.16	0.027 *
4 (1)	16	0.968	0.000 ***	14.18	16.51	-2.33	1.85	0.000 ***
5	4	0.987	0.013 *	8.71	8.32	0.39	1.09	0.524 n.s.
6	7	0.957	0.001 ***	3.70	3.63	0.07	0.48	0.716 n.s.
7	3	0.947	0.208 n.s.	4.48	3.97	0.52	0.11	0.016 *
8	5	0.716	0.096 n.s.	2.38	1.97	0.42	0.62	0.366 n.s.
9	2	0.716	0.174 n.s.	2.32	2.89	-0.57	0.77	0.172 n.s.
10	4	0.975	0.025 *	14.84	13.23	1.61	2.68	0.316 n.s.
ges.	53	0.969	0.000 ***	6.72	6.72	0.01	1.47	0.974 n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtmittel, da Druckaufschluß

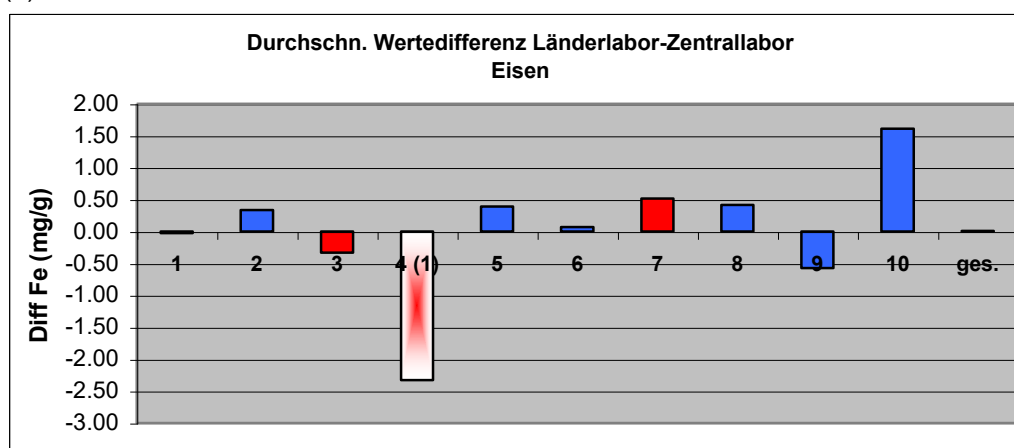


Tabelle 47 und Abbildung 81: Korrelation der Eisenwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z. ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtittel.

Die höchste absolute Abweichung ergab sich bei Länderlabor 4 beim Vergleich Druckaufschluß mit dem Königswasseraufschluß: Im Druckaufschluß wurde signifikant weniger Eisen gemessen als beim Königswasseraufschluß durch das Zentrallabor. Bezogen auf das Länderergebnis betrug dieser Unterschied 16 %. Eine ebenfalls recht hohe, in diesem Fall jedoch positive Abweichung wurde beim Länderlabor 10 festgestellt. Die Werte dieses Labors lagen um 11 % über dem Ergebnis des Zentrallabor. Dieser Unterschied war jedoch nicht signifikant. Bei 4 Länderlaboren lagen die Unterschiede zum Zentrallabor unter 10 % (Länderlabor 1, 2, 5 und 6), bei 5 Länderlaboren zwischen 10-20 % (3, 4, 7 und 8) und bei 1 Länderlabor betrug der Unterschied 25 %, jeweils bezogen auf das Länderlabor. Zumeist waren die Unterschiede nicht signifikant.

1.3.1.11. Mangan

## Mangan Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

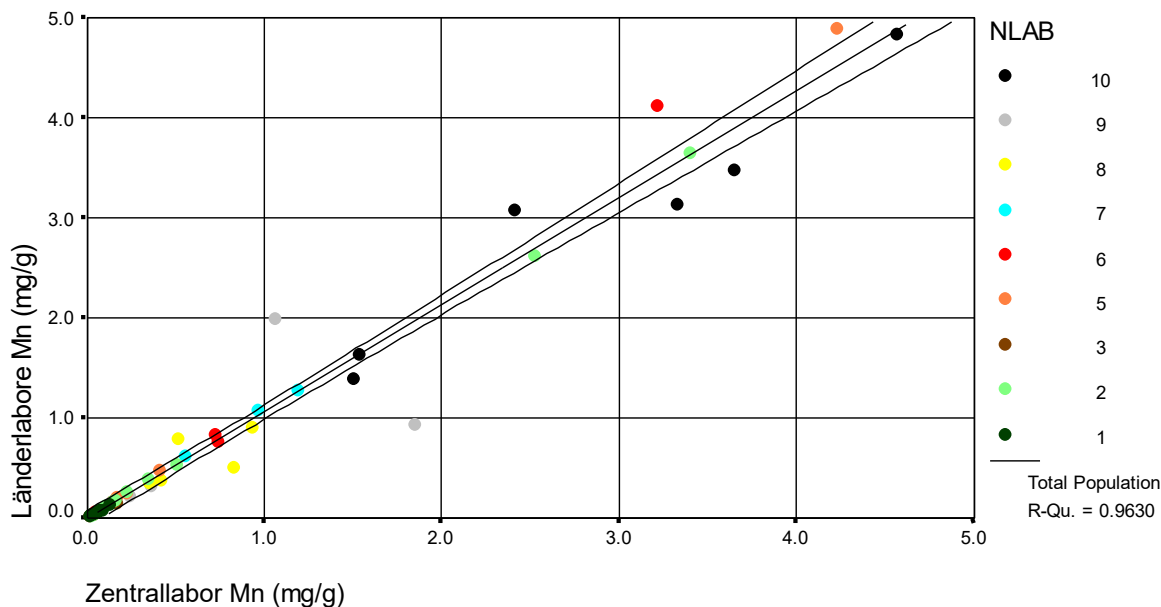


Abbildung 82: Mangan Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.96 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.07, das Interzept -0.005. Der lineare Ausgleich lag leicht oberhalb der Winkelhalbierenden. Der überwiegende Teil der Länderlabore bestimmte damit höhere Mangangehalte im Humus als das Zentrallabor.

Für alle Proben ergab sich eine nicht signifikante mittlere Wertedifferenz von 0.05 mg/g niedrigeren Mangangehalten des Mittels vom Zentrallabor. Der Rahmen der unteren Bestimmungsgrenze wurde von den Länderlaboren zwischen 0.002-0.02 mg/g Mangan angegeben, die ermittelte Differenz lag oberhalb dieser Grenze und kann nicht allein auf Messtoleranzen zurückgeführt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Mangan, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)
1	8	0.992	0.000 ***	0.06	0.07	0.00	0.01	0.379 n.s.
2	12	0.999	0.000 ***	0.68	0.64	0.04	0.07	0.073 n.s.
3	4	0.999	0.000 ***	0.07	0.08	-0.01	0.01	0.078 n.s.
4 <sup>(1)</sup>	16	0.989	0.000 ***	0.21	0.25	-0.05	0.04	0.000 ***
5	4	0.999	0.000 ***	1.46	1.26	0.19	0.31	0.305 n.s.
6	7	0.999	0.000 ***	0.88	0.73	0.16	0.33	0.260 n.s.
7	3	0.999	0.034 *	0.99	0.91	0.09	0.03	0.027 *
8	5	0.657	0.228 n.s.	0.59	0.62	-0.03	0.21	0.794 n.s.
9	4	0.536	0.464 n.s.	0.87	0.88	-0.01	0.75	0.973 n.s.
10	6	0.965	0.002 **	2.92	2.84	0.09	0.33	0.553 n.s.
ges.	53	0.981	0.000 ***	0.90	0.85	0.05	0.27	0.143 n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtmittel, da Druckaufschluß

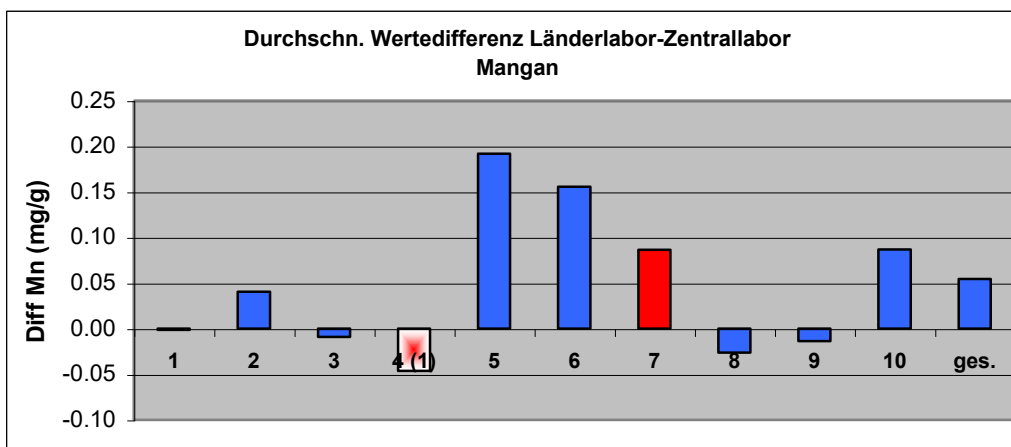


Tabelle 48 und Abbildung 83: Korrelation der Manganwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei den Länderlaboren 1, 2 und 7-10 lagen die Abweichungen zum Mittel des Zentrallabor unterhalb von 10 %, bezogen auf das Mittel der Länderlabore. Hier lagen gut vergleichbare Ergebnisse vor. Bei den Laboren 3, 5, und 6 lagen die entsprechenden Abweichungen zwischen 10-20 %, eine Vergleichbarkeit ist damit bereits eingeschränkt. Mit absolut recht geringen Abweichungen doch relativ der höchsten Differenz fällt Länderlabor 4 auf, im Druckaufschluß wurde um 22 %-Punkte weniger Mangan gefunden als im Zentrallabor. Signifikante Unterschiede gab es nur bei Länderlabor 4 ( $p=0.000$ ) und 7 ( $p=0.027$ ). Im Gesamtergebnis lag das Mittel der Länderlabore um 8 % über dem Ergebnis des Zentrallabors, allerdings nicht signifikant.

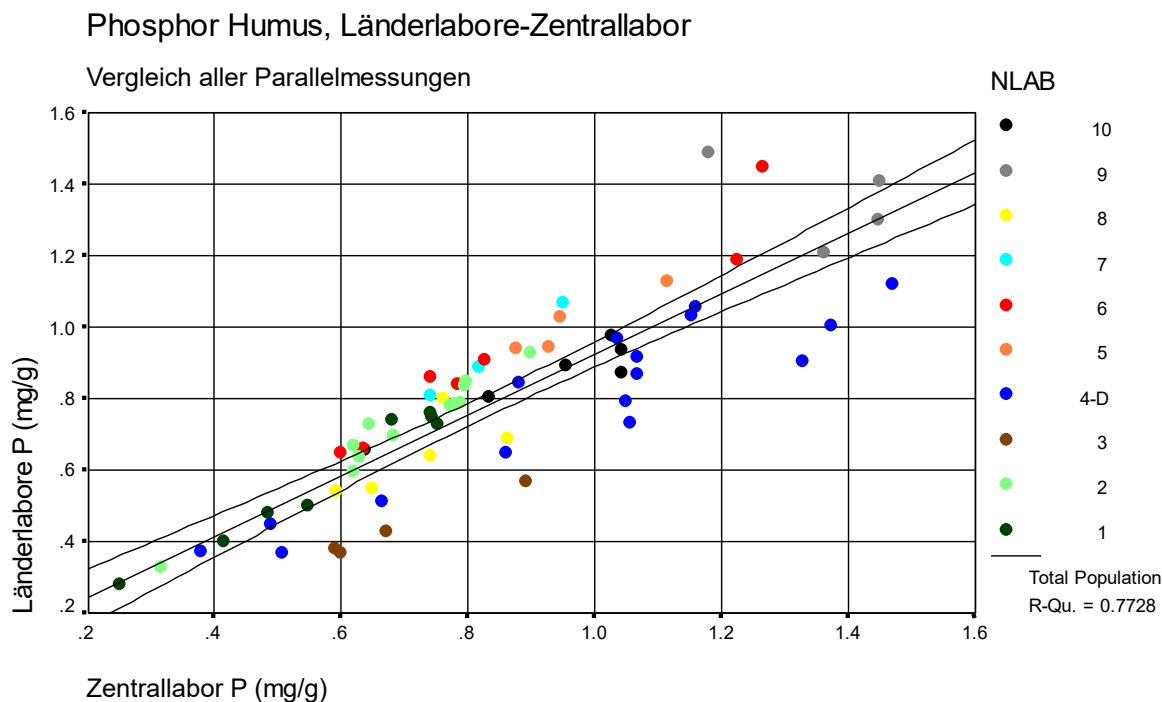
1.3.1.12. Phosphor

Abbildung 84: Phosphor Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

D=Druckaufschluß bei der Neuanalyse

Der lineare Ausgleich aller Länderlabore mit Länderlabor 4 erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.77 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.85, das Interzept 0.077. Der lineare Ausgleich lag damit unterhalb der Winkelhalbierenden. Ohne die Ergebnisse des Länderlabors 4 würde das Bestimmtheitsmaß 0.84 erreichen, die Steigung des Ausgleichs betrüge 0.999, das Interzept  $-0.01$ . Damit werden bei der Verwendung von gleichen Aufschlußmethoden die Ergebnisse der Länderlabore genau durch das Zentrallabor bestätigt.

Für alle Proben ergab sich eine signifikante mittlere Wertedifferenz von 0.05 mg/g niedrigeren Phosphorgehalten für das Mittel der Länderlabore. Diese Differenz lag jedoch innerhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen, der mit 0.01-0.08 mg/g Phosphor von den Länderlaboren angegeben wurde. Ohne die Ergebnisse des Länderlabors 4 beträgt diese Differenz nur 0.01 mg/g Phosphor. Damit konnte das Zentrallabor die Ergebnisse der Länderlabore genau bestätigen. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Phosphor, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g			p(D)	
1	8	0.984	0.000 ***	0.58	0.58	0.00	0.03	0.817 n.s.
2	12	0.983	0.000 ***	0.72	0.70	0.02	0.03	0.013 *
3	4	0.997	0.003 **	0.44	0.69	-0.25	0.05	0.002 **
4 <sup>(1)</sup>	16	0.932	0.000 ***	0.79	0.97	-0.18	0.13	0.000 ***
5	4	0.947	0.053 (*)	1.01	0.97	0.05	0.04	0.076 n.s.
6	7	0.971	0.000 ***	0.94	0.87	0.07	0.07	0.041 *
7	3	0.998	0.040 *	0.92	0.84	0.09	0.03	0.033 *
8	5	0.731	0.160 n.s.	0.64	0.72	-0.08	0.08	0.091 n.s.
9	4	-0.521	0.479 n.s.	1.35	1.36	-0.01	0.22	0.949 n.s.
10	6	0.945	0.005 **	0.86	0.92	-0.07	0.07	0.056 n.s.
ges.1	69	0.879	0.000 ***	0.79	0.85	-0.05	0.14	0.003 **
ges.2	53	0.919	0.000 ***	0.80	0.81	-0.01	0.11	0.474 n.s.

(1) Druck- statt Königswasseraufschluß  
ges.1= mit, ges.2=ohne LL4

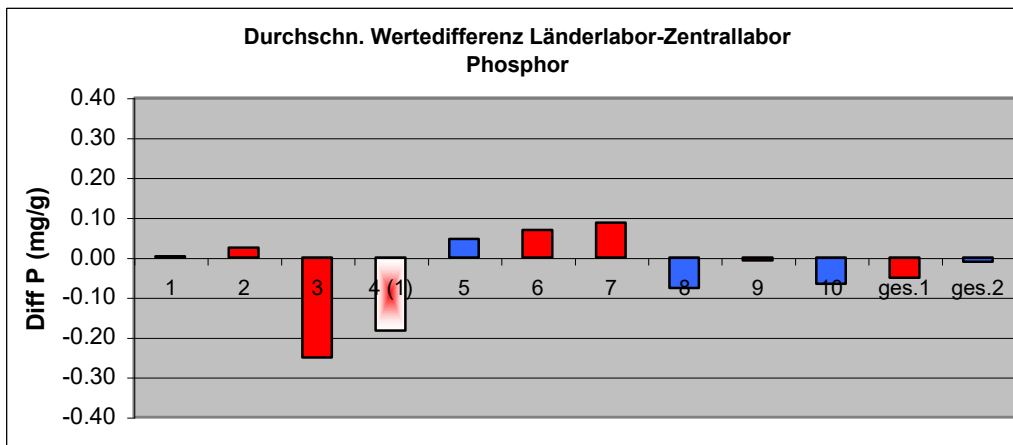




Tabelle 49 und Abbildung 85: Korrelation der Phosphorwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.1=Gesamtmittel mit Länderlabor 4, ges.2=Gesamtmittel ohne Länderlabor 4.

Im Druckaufschluß des Länderlabors 4 wurden 23 % weniger Phosphor bestimmt als beim Königswasseraufschluß des Zentrallabors. Dieser Unterschied ist höchstsignifikant und schlägt auf das Gesamtergebnis entsprechend durch. Bei 7 Länderlaboren waren die Abweichungen zum Zentrallabor kleiner als 10 % (1, 2, 5-7, 9 und 10). Vereinzelt waren diese Unterschiede signifikant. Das Länderlabor 8 hatte eine Abweichung von 12 % bezogen auf das Ländermittel im Vergleich zum Zentrallabor und kann daher ebenfalls als noch relativ gut vergleichbar eingestuft werden. Lediglich Länderlabor 3 fiel mit um 57 % geringeren Phosphorgehalten aus dem Rahmen, zumal diese Differenzen zum Zentrallabor signifikant waren.

1.3.1.13. Schwefel

## Schwefel Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

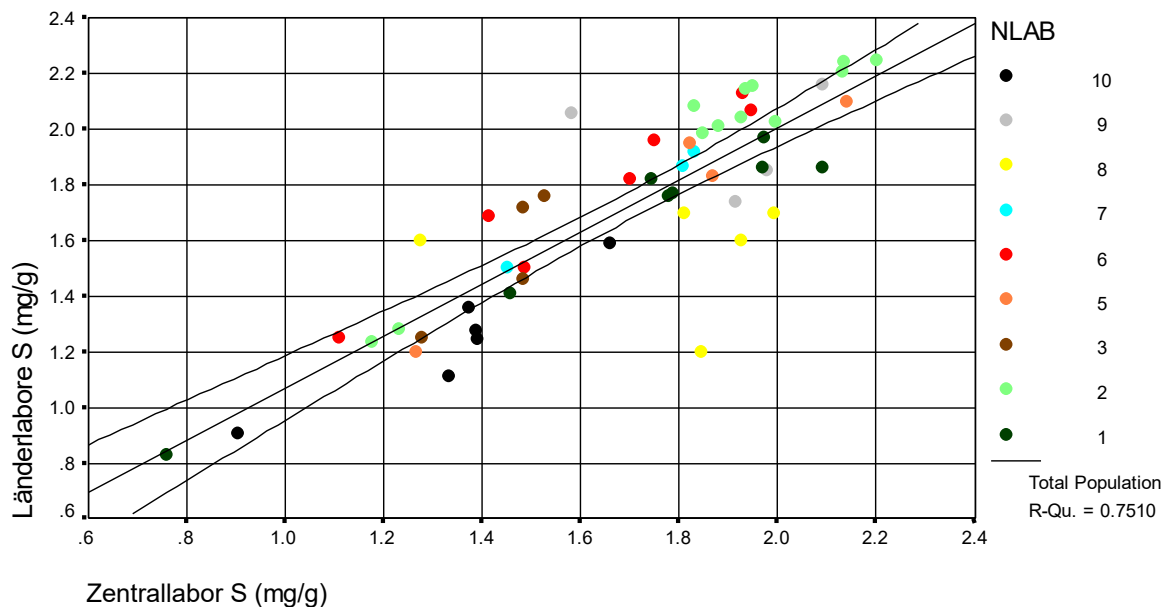


Abbildung 86: Schwefel Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich aller Länderlabore ohne Länderlabor 4 erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.75 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.94, das Interzept 0.13. Der lineare Ausgleich schließt damit mit dem 95 % Konfidenzintervall die Winkelhalbierende mit ein. Damit werden die Ergebnisse der Länderlabore durch das Zentrallabor im Mittel bestätigt. Dennoch ergaben sich sehr stark abweichende Messungen trotz gleicher Aufschlußmethode.

Für alle Proben ergab sich eine nicht signifikante mittlere Wertedifferenz von 0.03 mg/g höheren Schwefelgehalten für das Mittel der Länderlabore. Diese Differenz lag innerhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen, der mit 0.005-0.05 mg/g Schwefel von den Länderlaboren angegeben wurde und kann daher vernachlässigt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Schwefel, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/g				p(D)	
1	8	0.977	0.000 ***	1.66	1.70	-0.04	0.10	0.340	n.s.
2	12	0.978	0.000 ***	1.97	1.85	0.12	0.07	0.000	***
3	4	0.880	0.120 n.s.	1.55	1.44	0.10	0.15	0.261	n.s.
4 <sup>(1)</sup>	16	0.927	0.000 ***	1.77	2.08	-0.31	0.22	0.000	***
5	4	0.975	0.025 *	1.77	1.77	0.00	0.09	0.931	n.s.
6	7	0.965	0.000 ***	1.77	1.62	0.15	0.08	0.003	**
7	3	0.999	0.035 *	1.76	1.70	0.07	0.02	0.030	*
8	5	-0.016	0.980 n.s.	1.56	1.77	-0.21	0.36	0.255	n.s.
9	4	-0.045	0.955 n.s.	1.95	1.89	0.06	0.30	0.713	n.s.
10	6	0.939	0.005 **	1.25	1.34	-0.10	0.08	0.038	*
ges.	53	0.867	0.000 ***	1.72	1.69	0.03	0.18	0.287	n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtittel, da Druckaufschluß

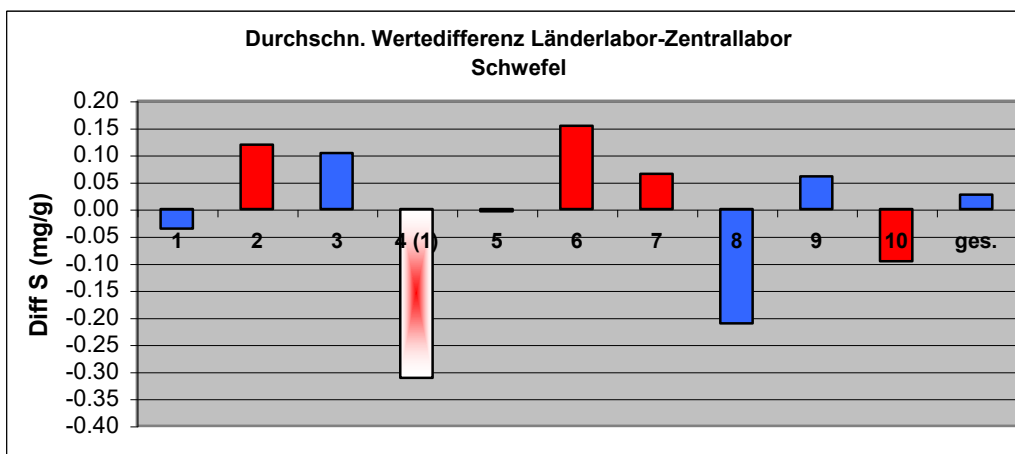


Tabelle 50 und Abbildung 87: Korrelation der Schwefelwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Der Druckaufschluß bei Länderlabore 4 liefert um 18 % signifikant niedrigere Werte als der Königswasseraufschluß des Zentrallabors. Bei 8 Länderlaboren lagen diese Differenzen unter 10 %, bei Länderlabor 8 bei 14 %. Damit ergibt sich für Schwefel eine gute Vergleichbarkeit der Daten unterschiedlicher Labore, auch wenn diese Differenzen bei 4 Länderlaboren signifikant waren.

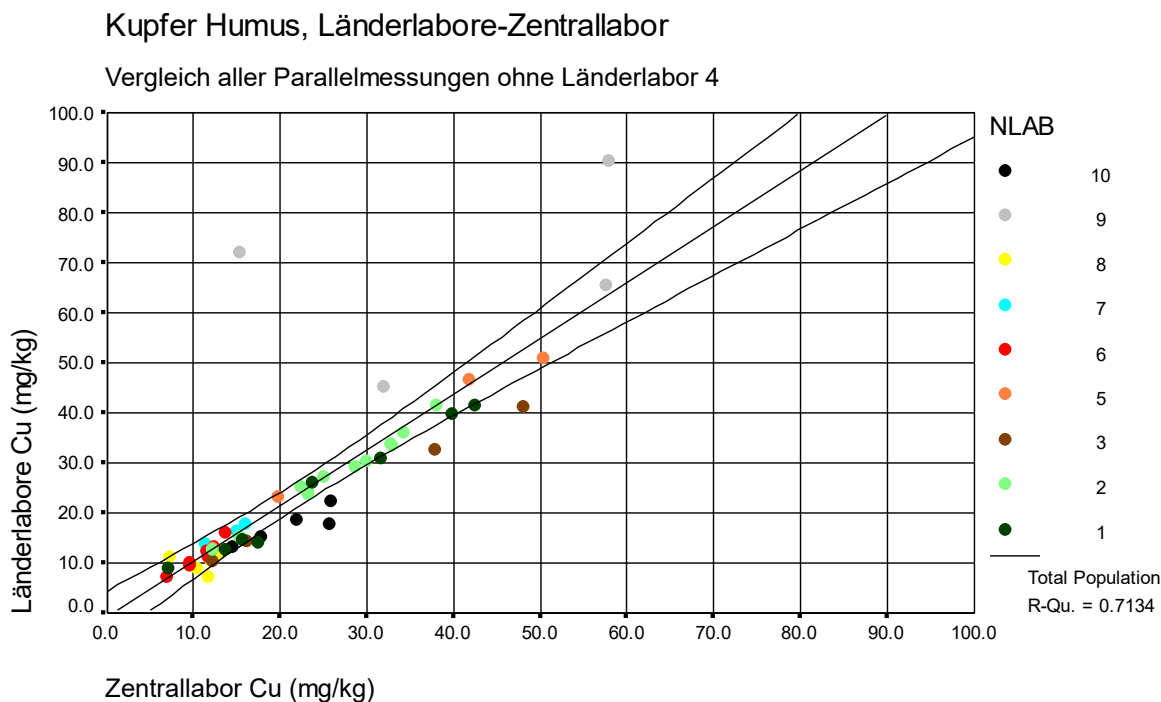
1.3.1.14. Kupfer

Abbildung 88: Kupfer Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.71 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.11, das Interzept 0.65. Der lineare Ausgleich mit dem 95 % Konfidenzintervall schließt die Winkelhalbierende mit ein. Damit können die Messungen der Länderlabore insgesamt als gut vergleichbar mit dem Zentrallabor angesehen werden, obwohl es in einzelnen zu sehr hohen Unterschieden kam. Dies wird besonders an den Differenzen des Länderlabors 9 zum Zentrallabor deutlich.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 1.94 **mg/kg** niedrigeren Kupfergehalten für die Messungen des Zentrallabors mit 22.7 mg/kg Kupfer. Dieser Unterschied war nicht signifikant ( $p=0.14$ ). Mit höchstens 1.5 mg/kg Kupfer wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag damit leicht oberhalb dieser Grenze und kann weitgehend vernachlässigt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Kupfer, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg			p(D)	
1	8	0.990	0.000 ***	23.68	23.97	-0.28	1.83	0.675 n.s.
2	12	0.993	0.000 ***	27.80	26.53	1.28	1.10	0.002 **
3	4	0.999	0.000 ***	24.70	28.58	-3.88	2.43	0.050 *
4 <sup>(1)</sup>	16	0.946	0.000 ***	20.49	24.09	-3.60	2.55	0.000 ***
5	4	0.994	0.006 **	33.48	31.08	2.39	2.05	0.102 n.s.
6	7	0.968	0.000 ***	11.46	10.80	0.66	0.87	0.090 n.s.
7	3	0.983	0.117 n.s.	16.00	14.24	1.76	0.61	0.038 *
8	5	-0.171	0.784 n.s.	9.90	10.89	-0.99	3.00	0.502 n.s.
9	4	0.382	0.618 n.s.	68.33	40.72	27.61	22.01	0.087 n.s.
10	6	0.919	0.010 *	16.55	19.82	-3.27	2.54	0.025 *
ges.	53	0.845	0.000 ***	24.64	22.70	1.94	9.43	0.140 n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtittel, da Druckaufschluß

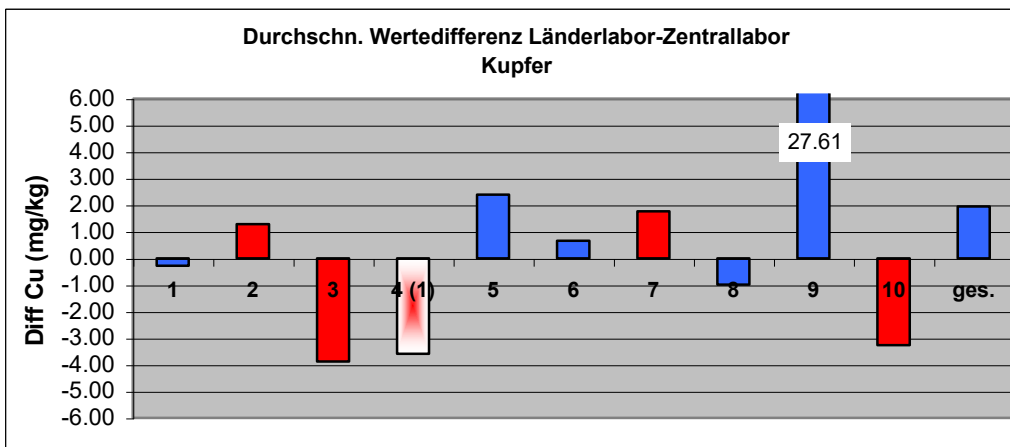


Tabelle 51 und Abbildung 89: Korrelation der Kupferwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Auffallend waren die um 40 % höheren Werte des Länderlabors 9 gegenüber dem Zentrallabor, dieser mittlere Unterschied war jedoch nicht signifikant. Bei Länderlabor 1, 2, 5 und 6 lag die mittlere Abweichung zum Zentrallabor unter 10 % bezogen auf das Ergebnis der jeweiligen Länderlabore, bei den Länderlaboren 3, 7, 8 und 10 lag die Differenz zum Zentrallabor zwischen 10-20 %. Im Druckaufschluß wurde signifikant 18 % weniger Kupfer bestimmt als über den Königswasseraufschluß bezogen auf das Ergebnis des Länderlabor 4.

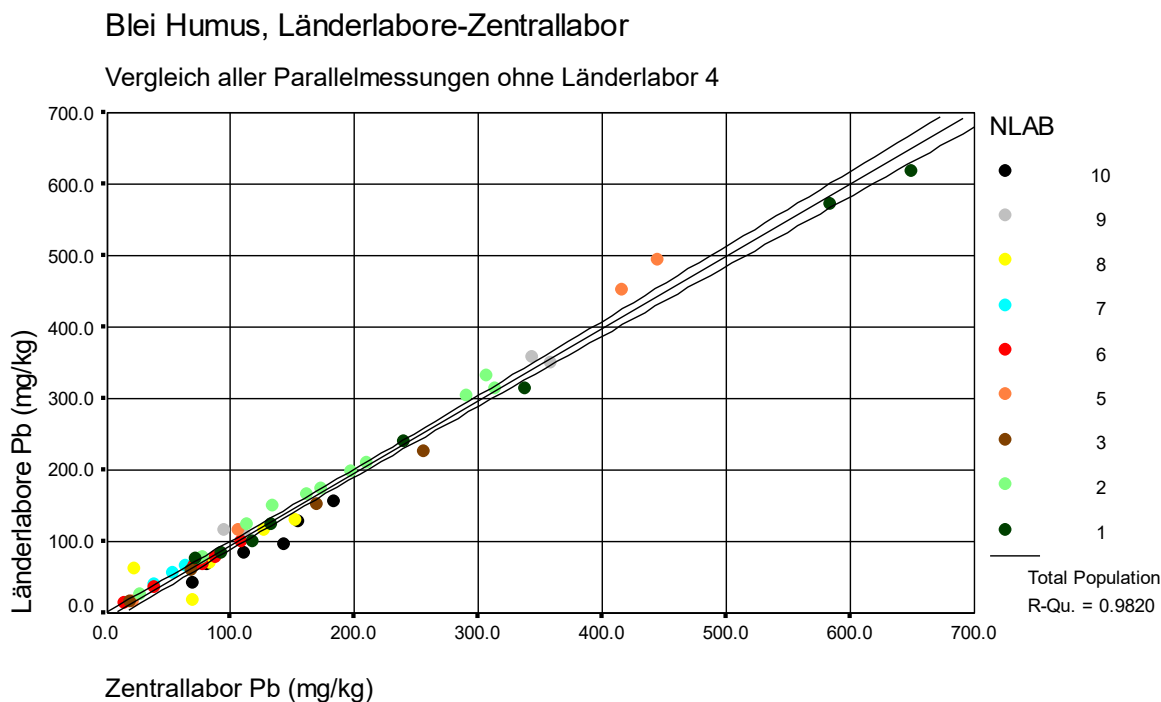
1.3.1.15. Blei

Abbildung 90: Blei Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.98 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.01, das Interzept  $-5.4$ . Der lineare Ausgleich lag damit fast genau auf der Winkelhalbierenden, die Analyseergebnisse des Zentrallabors konnten die der Länderlabore bestätigen.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von 3.73 mg/kg niedrigeren Bleigehalten im Mittel aller Länderlabore mit 157.62 mg/kg Blei. Dieser Unterschied war nicht signifikant ( $p=0.161$ ). Mit höchstens 5 mg/kg Blei wurden die unteren Bestimmungsgrenzen angegeben, die ermittelte Differenz lag damit innerhalb dieser Grenze und kann vernachlässigt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.



Blei, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg				p(D)
1	8	0.999	0.000 ***	266.66	278.57	-11.91	12.20	0.028 *
2	12	0.997	0.000 ***	180.16	173.46	6.70	8.50	0.020 *
3	4	0.999	0.000 ***	114.45	128.46	-14.01	12.27	0.107 n.s.
4 <sup>(1)</sup>	16	0.983	0.000 ***	128.23	148.29	-20.06	20.77	0.002 **
5	4	0.999	0.000 ***	270.53	247.21	23.31	24.44	0.152 n.s.
6	7	0.996	0.000 ***	62.84	67.53	-4.68	4.09	0.023 *
7	3	0.999	0.006 **	54.77	51.99	2.77	0.34	0.005 **
8	5	0.772	0.126 n.s.	79.84	91.20	-11.36	32.89	0.483 n.s.
9	4	0.995	0.005 **	233.25	227.31	5.94	14.67	0.477 n.s.
10	6	0.969	0.001 ***	97.06	124.17	-27.11	11.08	0.002 **
ges.	53	0.991	0.000 ***	157.62	161.35	-3.73	19.13	0.161 n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtittel, da Druckaufschluß

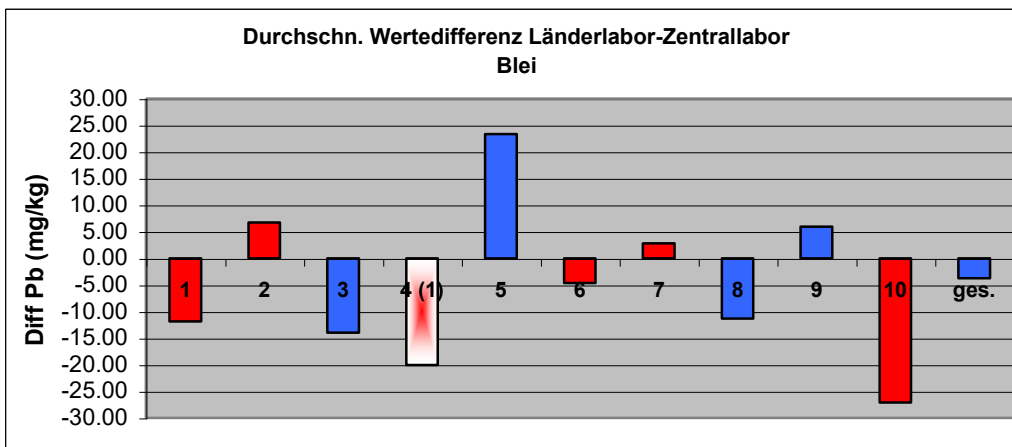


Tabelle 52 und Abbildung 91: Korrelation der Bleiwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Die mittleren Differenzen der Bleigehalte zwischen den Ergebnissen der Länderlabore 1, 2, 5-7 und 9 zum Zentrallabor lagen unterhalb von 10 % bezogen auf das jeweilige Länderergebnis und können als unerheblich eingestuft werden. Eine eingeschränkte Vergleichbarkeit mit Differenzen zwischen 10-20 % zum Zentrallabor ergab sich bei den Länderlaboren 3 und 8. Der Vergleich Druckaufschluß-Königswasseraufschluß ergab um 16 % geringere Werte für den Druckaufschluß, absolut lagen die Differenzen jedoch im Rahmen der Abweichungen beim Vergleich der Königswasseraufschlüsse. Die höchsten absoluten und relativen Abweichungen ergaben sich beim Länderlabor 10, hier wurden um 28 % geringere Bleigehalte bestimmt als im Zentrallabor. Diese Differenz war signifikant ( $p=0.002$ ).

1.3.1.16. Cadmium

## Cadmium Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

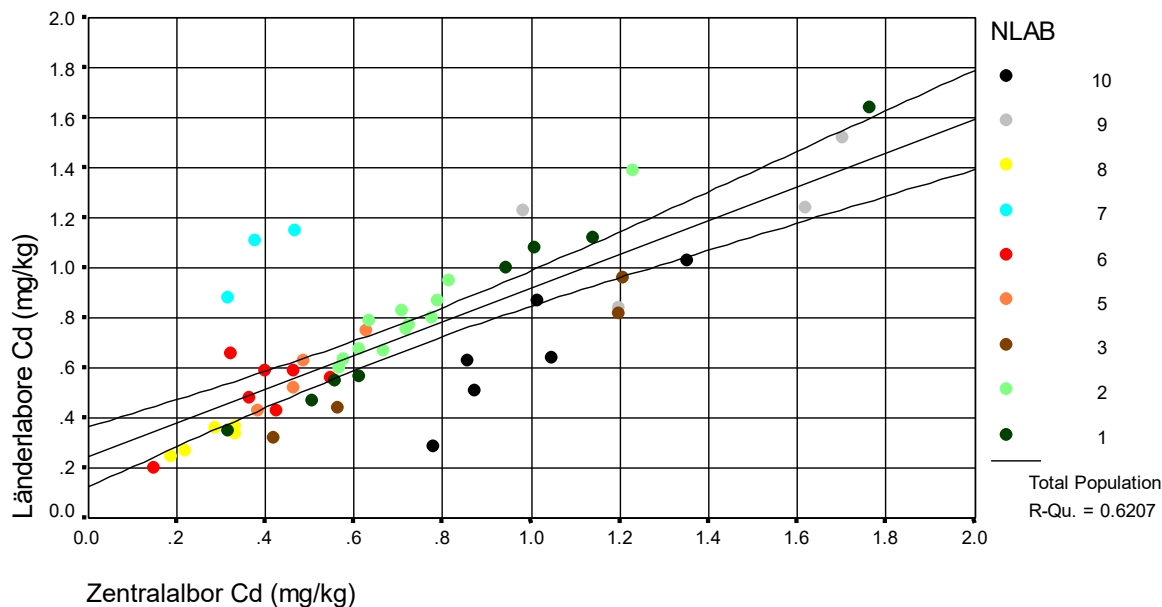


Abbildung 92: Cadmium Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von nur 0.62, ist jedoch höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.67, das Interzept 0.25. Der lineare Ausgleich mit dem Konfidenzintervall lag damit im unteren Wertebereich oberhalb, im oberen Wertebereich unterhalb der Winkelhalbierenden. Die hohen Streuungen um den linearen Ausgleich resultieren aus den sehr geringen Gehalten im Bereich der unteren Bestimmungsgrenzen, die von den Laboren mit 0.01-0.4 mg/kg Cadmium angegeben wurden.

Für alle Proben ergab sich eine nicht signifikante mittlere Wertedifferenz von 0.02 mg/kg höheren Cadmiumgehalten im Mittel der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor. Die ermittelte Differenz lag im Rahmen der unteren Bestimmungsgrenzen zwischen 0.01-0.4 mg/kg Cadmium und kann vernachlässigt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Cadmium, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg				p(D)	
1	8	0.992	0.000 ***	0.85	0.86	-0.01	0.06	0.707	n.s.
2	12	0.975	0.000 ***	0.81	0.74	0.08	0.05	0.000	***
3	4	0.984	0.016 *	0.64	0.85	-0.21	0.13	0.044	*
4 (1)	15	0.293	0.289 n.s.	0.56	0.42	0.14	0.30	0.095	n.s.
5	4	0.965	0.035 *	0.58	0.49	0.09	0.05	0.031	*
6	7	0.666	0.102 n.s.	0.50	0.38	0.12	0.12	0.036	*
7	3	0.883	0.312 n.s.	1.05	0.39	0.66	0.09	0.006	**
8	5	0.933	0.020 *	0.32	0.27	0.05	0.02	0.014	*
9	4	0.578	0.422 n.s.	1.21	1.38	-0.17	0.29	0.333	n.s.
10	6	0.885	0.019 *	0.66	0.99	-0.33	0.13	0.001	***
ges.	53	0.788	0.000 ***	0.73	0.71	0.02	0.24	0.649	n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtittel, da Druckaufschluß

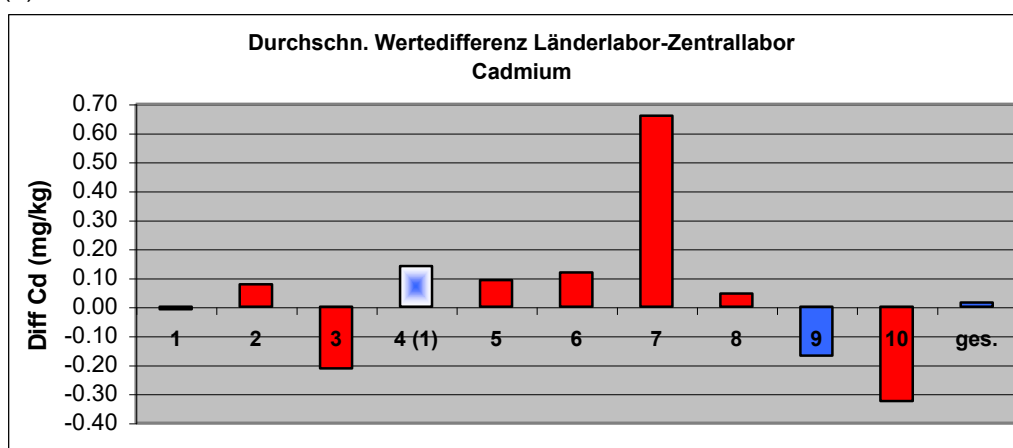


Tabelle 53 und Abbildung 93: Korrelation der Cadmiumwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Abweichungen oberhalb des Rahmens, der durch die unteren Bestimmungsgrenzen gebildet wird, ergaben sich für Länderlabor 7 und 10. Bei Länderlabor 7 wurden 63 % mehr Cadmium gefunden als im Zentrallabor, bei Länderlabor 10 49 % weniger als im Zentrallabor. Keine signifikanten Unterschiede ergaben sich bei Länderlabor 1, 4 (trotz Druckaufschluß), 9 und im Gesamtergebnis. Alle anderen Ergebnisse waren signifikant. Da diese Unterschiede jedoch im Rahmen der unteren Bestimmungsgrenzen lagen, können sie als unbedeutend eingestuft werden.

1.3.1.17. Zink

## Zink Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

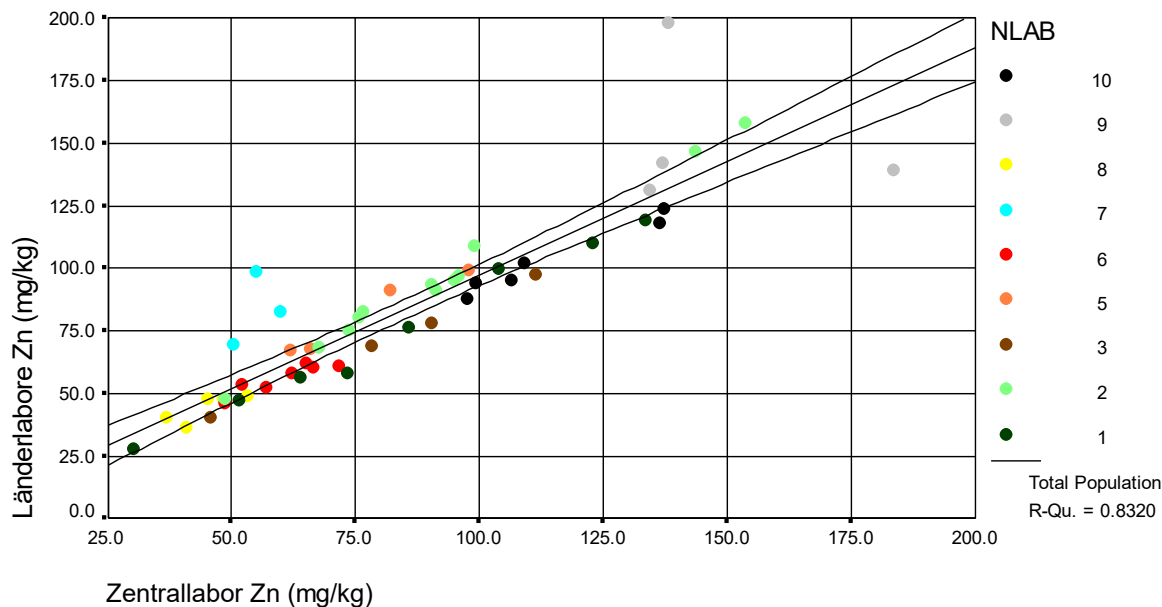


Abbildung 94: Zink Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.83 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.91, das Interzept 6.5. Der lineare Ausgleich mit dem 95 % Konfidenzintervall schließt die Winkelhalbierende ein. Damit werden die Ergebnisse der Länderlabore gut durch die Ergebnisse des Zentrallabor bestätigt.

Für alle Proben ergab sich eine nicht signifikante mittlere Wertedifferenz von 1.24 mg/kg niedrigeren Zinkgehalten für das Mittel der Länderlabore gegenüber dem Mittel des Zentrallabors. Die ermittelte Differenz lag leicht oberhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen, der von den Laboren mit 0.2-1 mg/kg Zink angegeben wurde. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Zink, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg			p(D)	
1	8	0.993	0.000 ***	74.29	83.24	-8.95	4.91	0.001 ***
2	12	0.996	0.000 ***	95.26	92.71	2.55	3.04	0.014 *
3	4	0.999	0.000 ***	71.18	81.53	-10.35	3.77	0.012 *
4 <sup>(1)</sup>	16	0.941	0.000 ***	56.68	62.69	-6.01	5.50	0.001 ***
5	4	0.973	0.027 *	81.35	77.07	4.28	3.78	0.109 n.s.
6	7	0.921	0.003 **	56.23	60.53	-4.30	3.72	0.022 *
7	3	0.407	0.733 n.s.	83.43	55.18	28.25	13.55	0.069 n.s.
8	5	0.817	0.091 n.s.	44.10	45.04	-0.94	3.69	0.600 n.s.
9	4	-0.239	0.761 n.s.	152.50	148.39	4.11	42.98	0.861 n.s.
10	6	0.982	0.000 ***	103.34	114.50	-11.16	4.73	0.002 **
ges.	53	0.912	0.000 ***	83.81	85.05	-1.24	14.54	0.537 n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtmittel, da Druckaufschluß

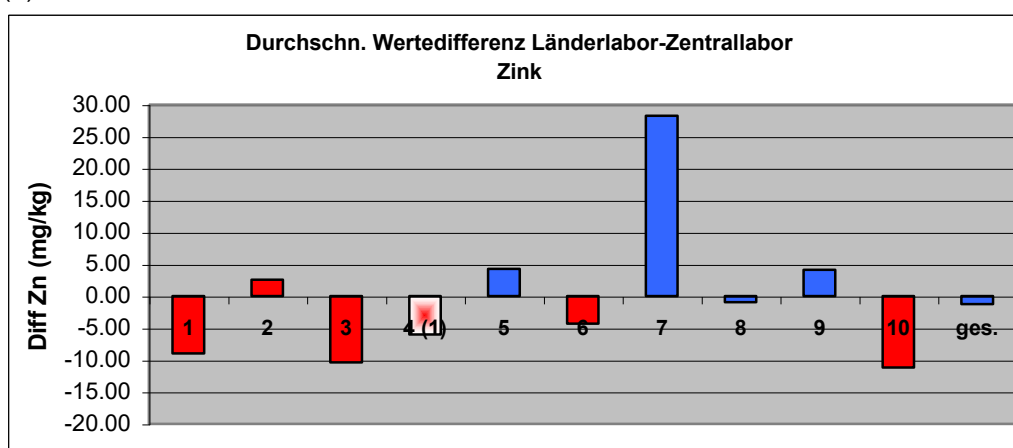


Tabelle 54 und Abbildung 95: Korrelation der Zinkwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z..ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei Länderlabor 2, 5, 6, 8 und 9 lagen die Differenzen zum Zentrallabor unter 10 % bezogen auf das jeweilige Länderergebnis, eine gute Vergleichbarkeit ist damit bei diesen Laboren sichergestellt. Bei den Länderlaboren 1, 3, und 10 lagen diese Differenzen zwischen 10-20 %, eine Vergleichbarkeit ist hier bereits eingeschränkt. Länderlabor 7 fällt mit 34 % höheren Zinkgehalten aus dem Rahmen, allerdings ist dieser Unterschied nicht signifikant. Im Druckaufschluß ergaben sich um 11 % geringere Zinkgehalte als im Königswasseraufschluß bezogen auf den Druckaufschluß, dieser Unterschied war höchstsignifikant ( $p=0.001$ ).



1.3.1.18. Chrom

## Chrom Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

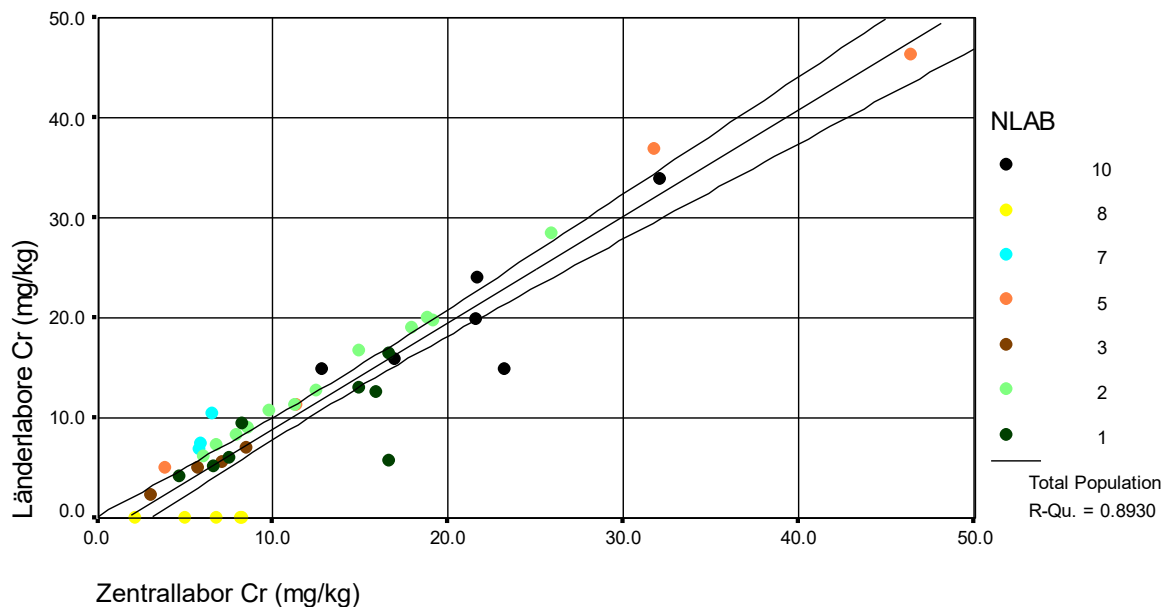


Abbildung 96: Chrom Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.89 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.06, das Interzept  $-1.6$ . Der lineare Ausgleich lag damit fast genau auf der Winkelhalbierenden, die Analyseergebnisse des Zentrallabors konnten die Ergebnisse der Länderlabore bestätigen. Länderlabor 6 und 9 lieferten keine Analyseergebnisse.

Für alle Proben ergab sich eine mittlere Wertedifferenz von  $-0.8$  mg/kg niedrigeren Chromgehalten im Mittel aller Länderlabore mit  $12.18$  mg/kg Chrom. Dieser Unterschied war nicht signifikant ( $p=0.132$ ). Mit  $0.02$ - $0.3$  mg/kg Chrom wurden die unteren Bestimmungsgrenzen von den Länderlaboren angegeben, die ermittelte Differenz lag außerhalb dieser Grenze und kann daher nicht allein auf Meßtoleranzen zurückgeführt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Chrom, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg			p(D)	
1	8	0.708	0.049 *	9.12	11.39	-2.27	3.69	0.125 n.s.
2	12	0.997	0.000 ***	14.18	13.03	1.15	0.74	0.002 **
3	4	0.992	0.008 **	5.08	6.09	-1.01	0.44	0.019 *
4 <sup>(1)</sup>	16	0.599	0.014 *	22.98	17.39	5.59	3.93	0.000 ***
5	4	0.993	0.007 **	24.93	23.35	1.58	2.44	0.287 n.s.
6	keine Angaben							
7	3	0.999	0.016 *	8.28	6.11	2.17	1.53	0.133 n.s.
8	5			0.00	6.07	-6.07	2.56	0.006 **
9	keine Angaben							
10	6	0.836	0.038 *	20.64	21.39	-0.75	4.08	0.673 n.s.
ges.	42	0.945	0.000 ***	12.18	12.99	-0.80	3.40	0.132 n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtmittel, da Druckaufschluß

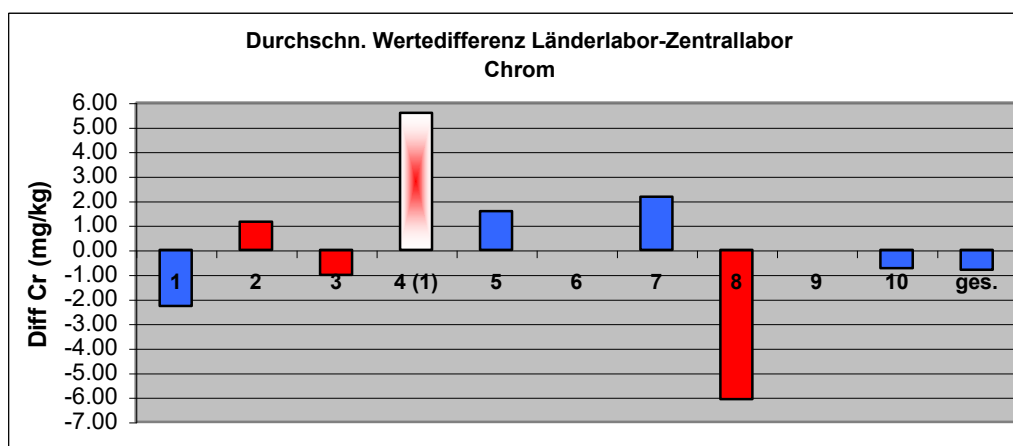


Tabelle 55 und Abbildung 97: Korrelation der Chromwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Alle Abweichungen zum Zentrallabor lagen oberhalb der angegebenen unteren Bestimmungsgrenzen. Eine Abweichung von unter 10 % wurde von den Länderlaboren 2, 5 und 10 erreicht. Bei allen anderen Laboren lagen die Abweichungen zwischen 20-26 % bezogen auf das jeweilige Länderergebnis und eine Vergleichbarkeit bereits eingeschränkt. Länderlabor 8 fand keinen Chrom, das Zentrallabor jedoch 6 mg/g. Da das Länderlabore eine Nachweisgrenze von 3 mg/g für Chrom angab, wird dies auf Messprobleme beim Länderlabor zurückzuführen sein. Über den Druckaufschluß wurden signifikant 24 % mehr Zink als über den Königswasseraufschluß nachgewiesen.

1.3.1.19. Nickel

## Nickel Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

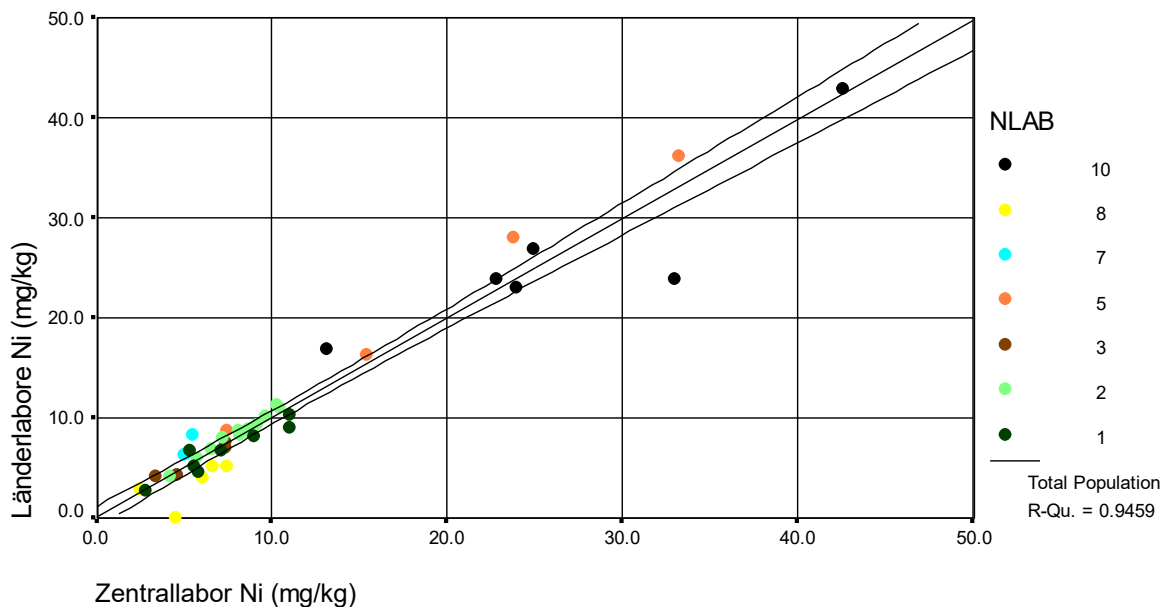


Abbildung 98: Nickel Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von nur 0.95 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.99, das Interzept 0.21. Der lineare Ausgleich mit dem Konfidenzintervall lag damit genau auf der Winkelhalbierenden. Trotz vereinzelt hoher Unterschiede ergibt sich eine sehr gute Entsprechung der Analyseergebnisse der Länderlabore im Vergleich zum Zentrallabor. Länderlabor 6 und 9 lieferten keine Analyseergebnisse.

Für alle Proben ergab sich eine nicht signifikante mittlere Wertedifferenz von 0.12 mg/kg höheren Nickelgehalten im Mittel der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor. Die ermittelte Differenz lag im Rahmen der von den Länderlaboren angegebenen unteren Bestimmungsgrenzen zwischen 0.02-1.5 mg/kg Nickel und kann vernachlässigt werden. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Nickel, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg			p(D)	
1	8	0,942	0,000 ***	6,73	7,21	-0,48	1,02	0,222 n.s.
2	12	0,989	0,000 ***	8,52	8,05	0,46	0,33	0,001 ***
3	4	0,963	0,037 *	5,84	5,67	0,17	0,58	0,589 n.s.
4 <sup>(1)</sup>	16	0,955	0,000 ***	13,07	14,20	-1,13	1,74	0,020 *
5	4	0,996	0,004 **	22,38	19,96	2,42	1,53	0,051 (*)
6	keine Angaben							
7	3	0,838	0,127 n.s.	7,06	5,21	1,84	0,85	0,065 n.s.
8	5	0,641	0,244 n.s.	3,46	5,42	-1,96	1,76	0,067 n.s.
9	keine Angaben							
10	6	0,892	0,017 *	26,29	26,73	-0,44	4,53	0,822 ***
ges.	42	0,973	0,000 ***	11,07	10,95	0,12	2,16	0,715 n.s.

(1) Werte nicht im Gesamtittel, da Druckaufschluß

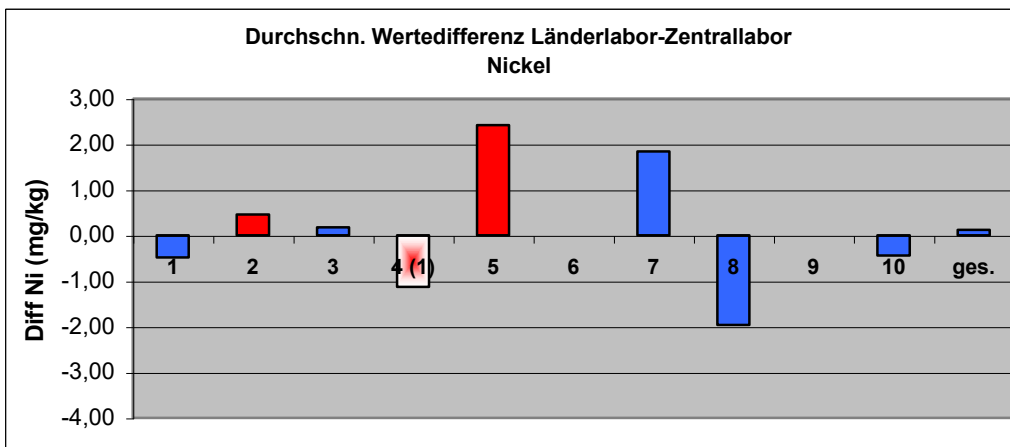


Tabelle 56 und Abbildung 99: Korrelation der Nickelwerte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Abweichungen oberhalb des Rahmens, der durch die unteren Bestimmungsgrenzen gebildet wird, ergaben sich für 7 Länderlabore. Labor 1-3 hatten Abweichungen unter 10 % zum Zentrallabor. Mit 11 % höheren Werten gegenüber dem Zentrallabor bezogen auf das Länderergebnis waren die Abweichungen beim Labor 5 prozentual noch im Rahmen, obwohl sie absolut am höchsten sind. Mit 26 % bei Länderlabor 7 und 57 % bei Länderlabor 8 steht die Vergleichbarkeit in Frage. Im Druckaufschluß wurden 9 % weniger Nickel gefunden als im Königswasseraufschluß, diese Unterschiede lagen im Rahmen der Differenzen zwischen den Königswasseraufschlüssen der Länderlabore und dem Zentrallabor.

1.3.1.20. Cobalt

## Cobalt Humus, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen ohne Länderlabor 4

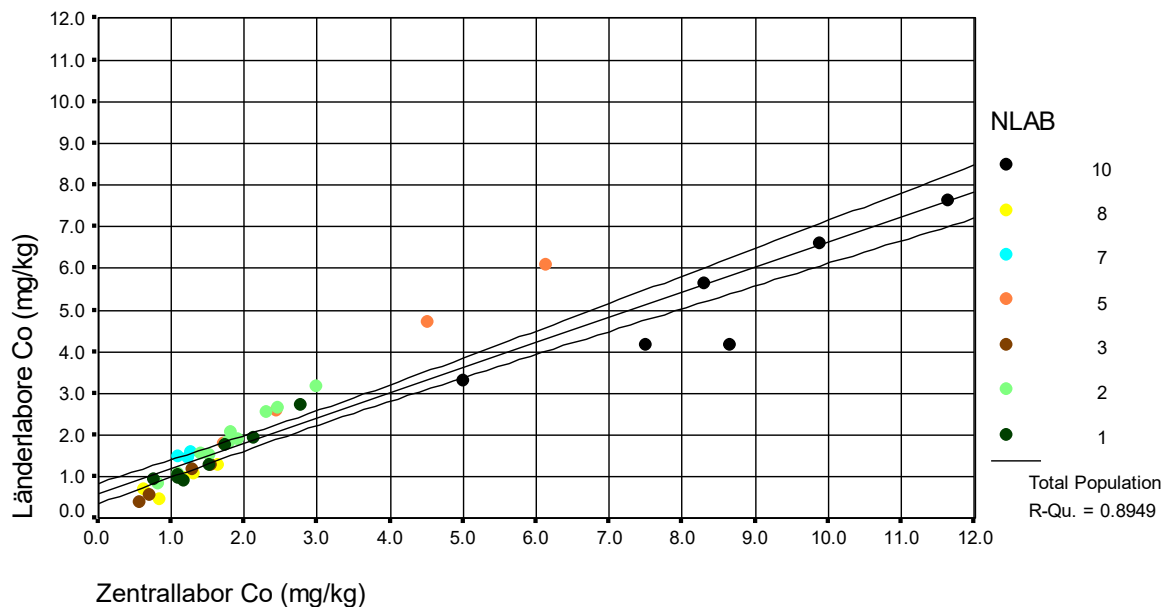


Abbildung 100: Cobalt Humus, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %). NLAB=Labor

Der lineare Ausgleich erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.89 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.6, das Interzept 0.6. Der lineare Ausgleich lag damit deutlich unterhalb der Winkelhalbierenden, das Zentrallabor findet im Gesamtergebnis mehr Cobalt als die Länderlabore. Dieses Ergebnis ist auf die Analyseergebnisse des Länderlabor 10 zurückzuführen, die im Vergleich zum Zentrallabor wesentlich niedriger lagen. Ohne diese Ergebnisse läge das Bestimmtheitsmaß bei 0.97, die Steigung bei 1.03 und das Interzept bei -0.07. Damit würde der lineare Ausgleich mit dem 95 % Konfidenzintervall die Winkelhalbierende mit einschließen, die Ergebnisse der Länderlabore würden durch das Zentrallabor bestätigt. Länderlabor 6 und 9 lieferten keine Analyseergebnisse.

Für alle Proben ergab sich eine signifikante mittlere Wertedifferenz von 0.47 mg/kg niedrigeren Cobaltgehalten für das Mittel der Länderlabore gegenüber dem Mittel des Zentrallabors. Die ermittelte Differenz lag oberhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen, der von den Laboren mit 0.02-0.3 mg/kg Cobalt angegeben wurde. Ohne die Ergebnisse des Länderlabors 10 hätte diese Differenz bei -0.007 mg/kg Cobalt gelegen. Diese Differenz wäre nicht signifikant und zu vernachlässigen gewesen, da sie innerhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen gelegen hätte. In der folgenden Tabelle und Abbildung sind die mittleren Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor mit statistischen Kennwerten angegeben.

Cobalt, Humus				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in mg/kg			p(D)	
1	8	0.975	0.000 ***	1.45	1.54	-0.10	0.15	0.101 n.s.
2	12	0.992	0.000 ***	1.90	1.81	0.09	0.10	0.011 *
3	4	0.989	0.011 *	0.86	1.04	-0.18	0.07	0.013 *
4 <sup>(1)</sup>	16	0.975	0.000 ***	3.44	3.19	0.25	0.35	0.011 *
5	4	0.999	0.001 ***	3.80	3.71	0.09	0.10	0.162 n.s.
6	keine Angaben							
7	3	0.521	0.651 n.s.	1.52	1.21	0.32	0.08	0.022 *
8	5	0.887	0.045 *	0.90	1.12	-0.23	0.19	0.053 (*)
9	2 keine Angaben							
10	6	0.914	0.011 *	5.25	8.49	-3.24	0.99	0.000 ***
ges.	42	0.946	0.000 ***	2.23	2.70	-0.47	1.21	0.016 *

(1) Werte nicht im Gesamtittel, da Druckaufschluß

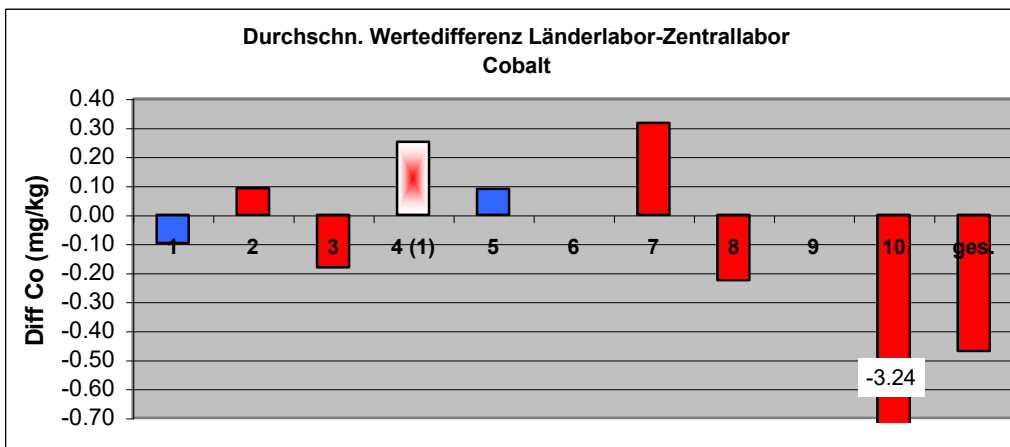




Tabelle 57 und Abbildung 101: Korrelation der Cobaltgehalte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei 3 Länderlaboren lagen die Unterschiede zum Zentrallabor unterhalb der doppelten Bestimmungsgrenze. Bei 4 Länderlaboren betragen die Abweichungen nicht mehr als 10 % zum Zentrallabor. Cobalt im Königswasseraufschluß liefert daher grundsätzlich vergleichbare Ergebnisse. Auch zum Druckaufschluß ergaben sich nur geringfügige Unterschiede, zwar signifikant, aber innerhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen. Lediglich die um 62 % geringeren Cobaltgehalte des Länderlabors 10 gegenüber dem Zentrallabor bezogen auf das Mittel des Länderlabors fielen aus dem Rahmen. Diese Ergebnisse beeinflussten das Gesamtergebnis, welches ein um 21 % geringeres Mittel der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor aufwies. Ohne die Ergebnisse des Länderlabors 10 hätte das Mittel der Länderlabore lediglich um 0.4 % unterhalb des Mittels des Zentrallabor gelegen.

## 1.3.1.21. Zusammenfassende Darstellung und Wertung

Tabelle 58: Differenzen Länderlabor-Zentrallabor Humus, +=Länderlaborwert höher, -=Zentrallaborwert höher. D=Druckaufschluß statt Königswasseraufschluß beim Länderlabor

Legende siehe Tabelle 2 auf Seite 13

Differenz Länderlabor-Zentrallabor: Humus												
Labore:	1	2	3	4-D	5	6	7	8	9	10	Gesamt <sup>1)</sup>	Gesamt <sup>2)</sup>
Proben	8	12	4	16	4	7	3	5	4	6	69	69
pHH <sub>2</sub> O			-									-0.02 pH
pHKCl	+			++	++				++			0.05 pH
pHCaCl <sub>2</sub>					-				+			-0.01 pH
Corg			-					-	-			-3%
N						-	+		-			-2%
P			----	--				-			-6%	-1%
S				-				-				2%
Na	BG	+++	+++	+++	++++	BG		BG	++++	+		BG (31%)
K	-		---	++		+		---	-		7%	-2%
Ca			---	-		+	+		+			2%
Mg			-	-			+	-	++	-		-2%
Al			--	++			+	--			8%	-2%
Fe			-	-			+	+	--	+		0%
Mn			-	--	+	+						6%
Cu			BG	-			BG	BG	+++	-		8%
Pb			-	-				-		--		-2%
Cd			BG	BG	+	BG	BG	BG	BG	---		2%
Zn	-		-	-			+++			-		-2%
Cr	--		-	++			BG	BG				-7%
Ni					+		BG	BG		BG		1%
Co			BG				BG	BG		----		-21%

1) Ergebnisse nur für P, K, Al mit LL4

2) Ergebnisse ohne LL4

Beim Vergleich der mittleren Differenzen der Analyseergebnisse der Länderlabore und des Zentrallabors im Gesamtmittel (letzte Tabellenspalte) traten signifikante Abweichungen von mehr als 30 % bezogen auf das Länderlabormittel nur bei Natrium auf. Da alle Gehalte für Natrium im unterem Meßbereich lagen, kommt diesem Ergebnis nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Signifikante Unterschiede zwischen den Länderlaboren und dem Zentrallabor gab es weiter bei pH(KCl), organischem Kohlenstoff, Stickstoff und Cobalt. Beim pH(KCl) lag das Mittel der Länderlabore signifikant über dem Mittel des Zentrallabors, da 3 Länderlabore deutlich höhere Werte gemessen hatten. Für organischen Kohlenstoff und Stickstoff waren die Unterschiede zwar signifikant mit höheren Werten für das Zentrallabor, doch lagen die Unterschiede unter 5 % bezogen auf das Länderlabormittel und können vernachlässigt werden. Bei Cobalt lag das Gesamtmittel der Länderlabore signifikant um 21 % unterhalb des Zentrallabormittels. Dieses begründet sich allein durch die Ergebnisse des Länderlabors 10, welches um 62 % geringere Gehalte als das Zentrallabor bestimmte. Ohne

die Ergebnisse des Länderlabors 10 hätte es zwischen dem Mittel der Länderlabore und dem Zentrallabor keine signifikanten Unterschiede gegeben.

Bei Phosphor und Aluminium gab es signifikante Abweichungen vom Zentrallabor, wenn die Analyseergebnisse des Länderlabors 4 in das Länderlabormittel einbezogen wurden (zweitletzte Spalte). Das Länderlabor 4 führte den Druckaufschluß, das Zentrallabor den Königswasseraufschluß durch. Durch die Verwendung verschiedener Aufschlüsse wurde das Gesamtergebnis signifikant beeinflusst. Die Unterschiede lagen jedoch unter 10 % bezogen auf das Ländermittel.

Für alle anderen Elemente gab es keine signifikanten Unterschiede zwischen Länderlabor- und Zentrallabormittel, die Abweichungen betragen auch nicht mehr als 10 % bezogen auf das Länderlabormittel.

Auf Laborebene waren die Abweichungen zum Zentrallabor sehr unterschiedlich. Es gab 2 Labore mit signifikanten Abweichungen von unter 10 % der 21 Parameter zum Zentrallabor (1 und 2, nur 1 Parameter signifikant verschieden), 4 Labore mit Abweichungen zwischen 10-20 % (Labor 5, 6, 8 und 9; 2-4 Parameter verschieden), 2 Labore mit Abweichungen zwischen 20-30 % (Labor 7 und 10, 4-6 Parameter verschieden), 1 Labor mit Abweichungen zwischen 30-50 % (Labor 3, 7-11 Parameter verschieden) und 1 Labor mit über 50 % Abweichungen (Labor 4, hier 14 Parameter verschieden). Diese Verteilung bezieht sich nur auf die signifikanten Abweichungen oberhalb der doppelten Bestimmungsgrenzen. Würden die nicht signifikanten Abweichungen (ebenfalls oberhalb der doppelten Bestimmungsgrenze) einbezogen, dann lägen nur 1 Labor unter 10 %, 2 Labore zwischen 10-20 %, 2 Labore zwischen 20-30 %, 3 Labore zwischen 30-50 % und 2 Labore oberhalb 50 % Abweichung von über 10 % zum Mittel des Zentrallabors. Die meisten Abweichungen ergaben sich im Vergleich zum Druckaufschluß beim Länderlabor 4 und beim Länderlabor 3. Mit Ausnahme von Natrium waren die Gehalte beim Länderlabor 3 grundsätzlich niedriger als die Werte des Zentrallabors. Bei Länderlabor 7 gab es eher höhere Gehalte als beim Zentrallabor, beim Länderlabor 10 wurden deutlich geringere Schwermetallgehalte ermittelt als im Zentrallabor. Bei allen anderen Laboren gab es sowohl positive als auch negative Abweichungen zum Zentrallabor.

**Insgesamt kann daher von einer guten Vergleichbarkeit der meisten Elemente im Humus ausgegangen werden. Auf Einzellaborebene kam es jedoch häufig zu stärkeren Abweichungen. Extreme Abweichungen und/oder verschiedene Aufschlußverfahren einzelner Labore wirkten sich auf das Gesamtergebnis aus.**

## 1.3.2 Mineralboden

### 1.3.2.1. pH(H<sub>2</sub>O)

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der pH-Werte (H<sub>2</sub>O) der Länderlabore über denen des Zentrallabors abgebildet.

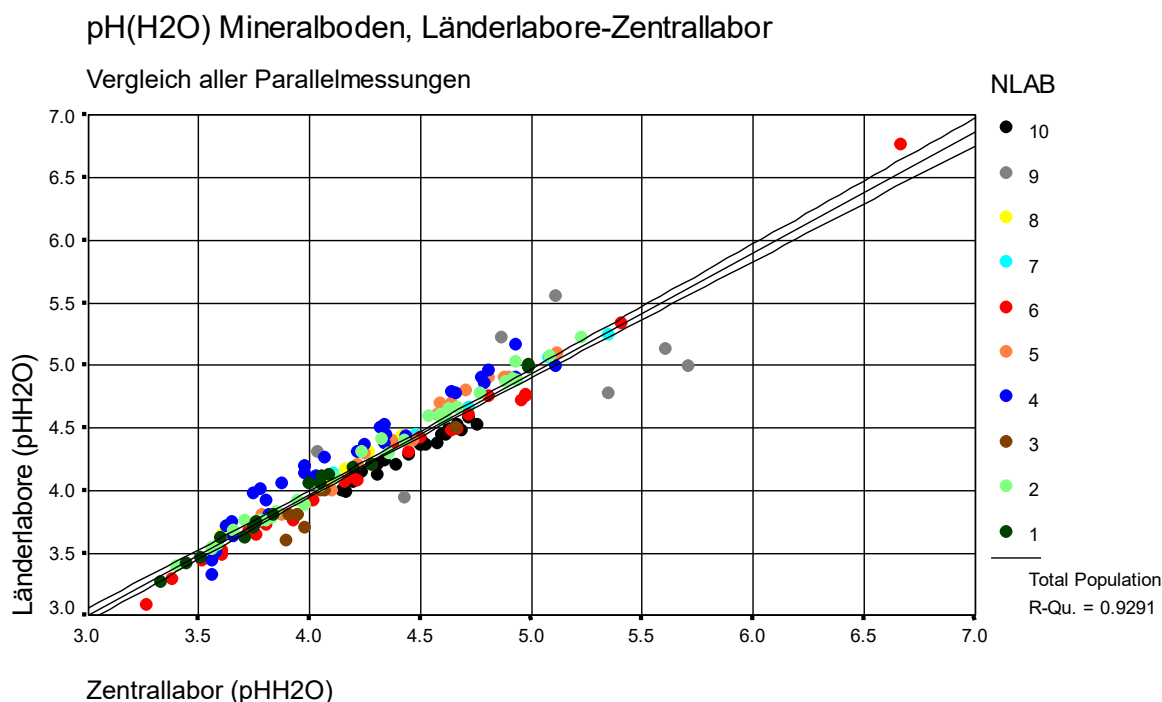


Abbildung 102: pH (H<sub>2</sub>O), Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.93 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ), die Steigung beträgt 0.97, das Interzept -0.11. Damit lag der lineare Ausgleich mit dem 95 % Konfidenzintervall leicht unterhalb der Winkelhalbierenden, die pH(H<sub>2</sub>O)-Werte des Zentrallabors waren leicht höher als die der Länderlabore.

Im Gesamtergebnis waren die pH (H<sub>2</sub>O)-Werte jedoch sehr gut vergleichbar: Das Mittel aller Länderlabore lag um 0.04 pH unterhalb des Mittels des Zentrallabors. Dieser Unterschied ist zwar höchstsignifikant, aber nicht bedeutend. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

pH(H <sub>2</sub> O) Mineralboden										
Labor	N	r	p(K)	LL	ZL	dWD z. ZL	SD	p(D)		
1	16	0.997	0.000 ***	3.96	3.98	-0.02	0.04	0.192	n.s.	
2	32	0.997	0.000 ***	4.25	4.26	-0.01	0.04	0.271	n.s.	
3	8	0.947	0.000 ***	3.90	4.06	-0.16	0.09	0.002	**	
4	32	0.973	0.000 ***	4.25	4.17	0.08	0.12	0.000	***	
5	16	0.989	0.000 ***	4.49	4.49	0.00	0.06	0.617	n.s.	
6	26	0.996	0.000 ***	4.22	4.33	-0.11	0.07	0.000	***	
7	7	0.998	0.000 ***	4.60	4.62	-0.02	0.05	0.257	n.s.	
8	8	0.998	0.000 ***	4.06	4.05	0.01	0.02	0.388	n.s.	
9	7	0.64	0.121 n.s.	4.85	5.02	-0.17	0.50	0.399	n.s.	
10	22	0.98	0.000 ***	4.31	4.46	-0.15	0.04	0.000	***	
<b>Ges.</b>	<b>174</b>	<b>0.964</b>	<b>0.000 ***</b>	<b>4.26</b>	<b>4.30</b>	<b>-0.04</b>	<b>0.14</b>	<b>0.001</b>	<b>***</b>	

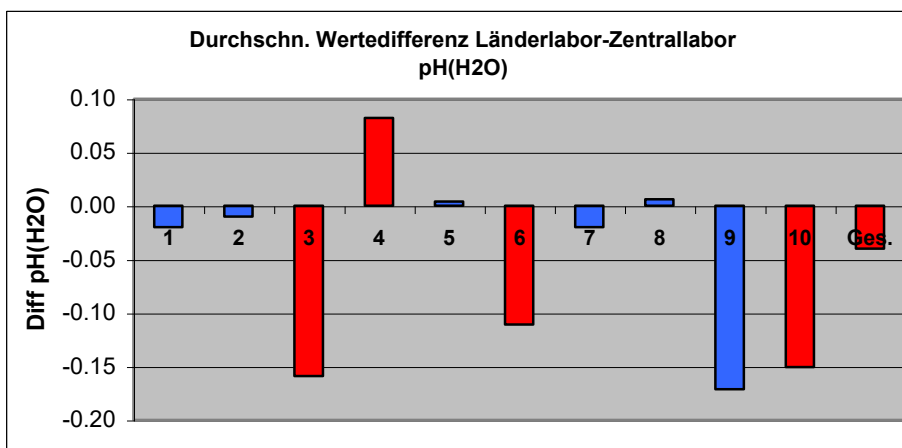


Tabelle 59 und Abbildung 103: Korrelation der pH(H<sub>2</sub>O)-Werte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z..ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei 6 von 10 Länderlaboren lag die mittlere Differenz der pH-Werte zum Zentrallabor innerhalb der Spanne +/- 0.1 pH und kann als noch relativ gering gewertet werden. Signifikante Unterschiede außerhalb dieses Rahmens ergaben sich für die Länderlabore 3, 6 und 10, in allen Fällen wurden in den Länderlaboren geringere pH-Werte gemessen als im Zentrallabor. Die Differenzen gingen jedoch in keinem Fall über 0.2 pH hinaus. Insgesamt 4 Länderlabore stellten im Mittel deutlich geringere pH-Werte als das Zentrallabor fest. Es ergab sich im Gesamtergebnis ein signifikant geringeres Mittel für die Länderlabore als beim Zentrallabor. Mit 0.04 pH kommt diesem Unterschied nur geringe Bedeutung bei.

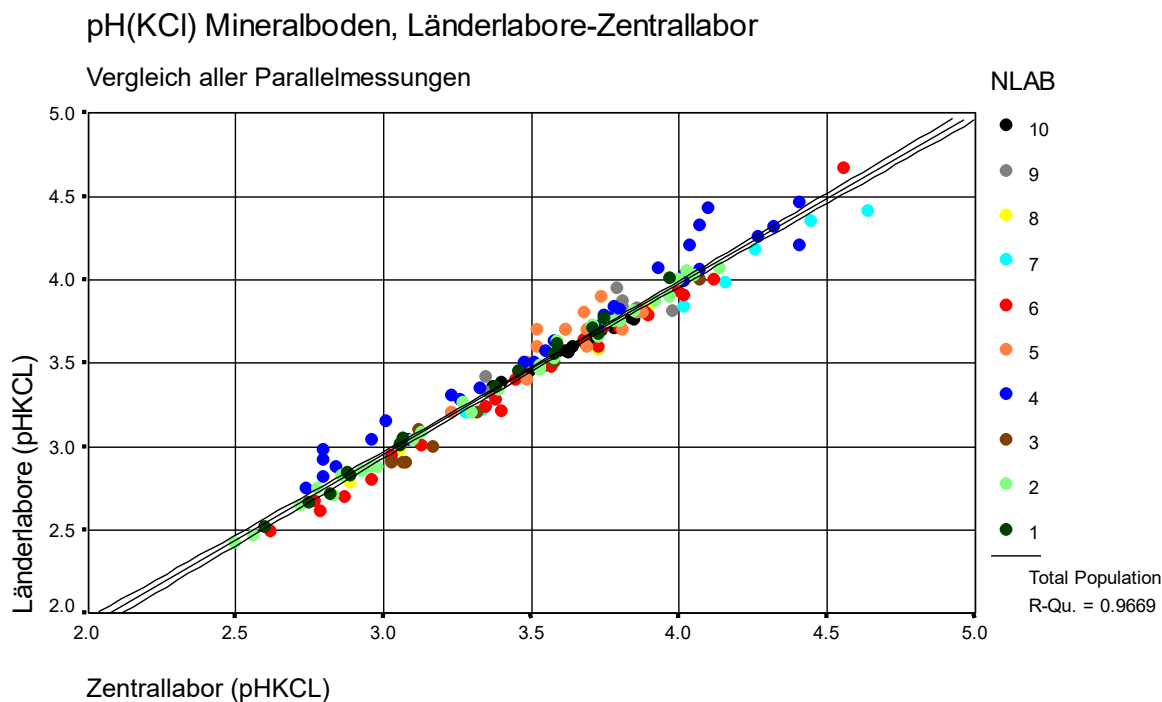
1.3.2.2. pH(KCl)

Abbildung 104: pH (KCl), Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.97 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.03, das Interzept 0.12. Der lineare Ausgleich liegt mit seinem 95 % Konfidenzintervall leicht unter der Winkelhalbierenden, damit wurden im Zentrallabor leicht höhere pH(KCl)-Werte gemessen als in den Länderlaboren.

Im Mittel lagen die Länderlabore um 0.03 pH unterhalb des Zentrallabormittels, diese Differenz war höchstsignifikant. Dieser Unterschied ist jedoch absolut gering. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

pH(KCl) Mineralboden										
Labor	N	r	p(K)	LL	ZL	dWD z. ZL	SD	p(D)		
1	16	0.999	0.000 ***	3.24	3.27	-0.03	0.04	0.006	**	
2	32	0.998	0.000 ***	3.38	3.43	-0.04	0.04	0.000	***	
3	8	0.991	0.000 **	3.19	3.31	-0.12	0.06	0.001	***	
4	32	0.983	0.000 ***	3.65	3.60	0.05	0.10	0.007	**	
5	16	0.912	0.000 ***	3.64	3.63	0.01	0.09	0.580	n.s.	
6	25	0.996	0.000 ***	3.39	3.49	-0.10	0.06	0.000	***	
7	7	0.995	0.000 ***	3.88	4.02	-0.14	0.06	0.001	***	
8	4	0.997	0.003 **	3.29	3.40	-0.10	0.04	0.011	*	
9	7	0.640	0.121 n.s.	4.85	5.02	-0.17	0.50	0.399	n.s.	
10	22	0.994	0.000 ***	3.59	3.64	-0.05	0.02	0.000	***	
Ges.	169	0.983	0.000 ***	3.50	3.53	-0.03	0.09	0.000	***	

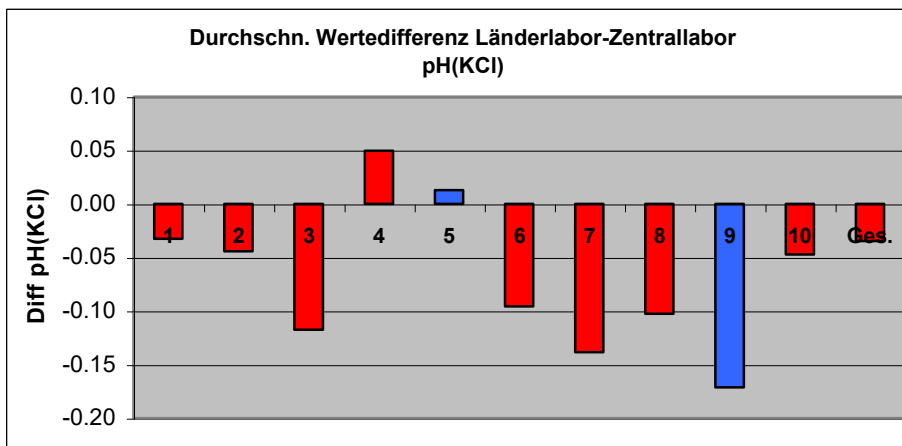




Tabelle 60 und Abbildung 105: Korrelation der pH(KCl)-Werte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei 5 Länderlaboren ergaben sich mittlere Differenzen von über 0.1 pH, davon waren 4 signifikant. In allen diesen Fällen wurden in den Länderlaboren geringere Werte gemessen als im Zentrallabor. Die Abweichungen blieben jedoch immer unter 0.2 pH, daher ist insgesamt die Vergleichbarkeit noch mit relativ gut zu bewerten.

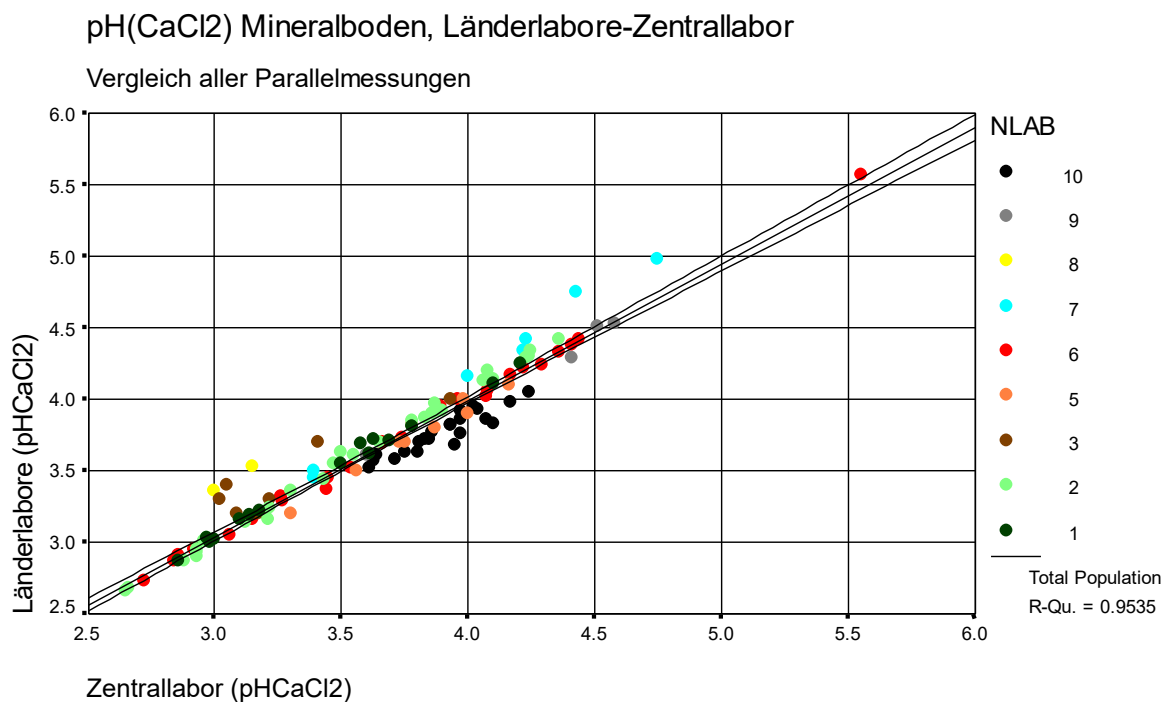
1.3.2.3.  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 

Abbildung 106:  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ , Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.95 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.95, das Interzept 0.18. Der lineare Ausgleich schließt mit seinem 95 % Konfidenzintervall die Winkelhalbierende mit ein, damit wurden die Ergebnisse der Länderlabore durch das Zentrallabor weitgehend bestätigt.

Im Mittel lagen die Länderlabore um 0.01 pH oberhalb des Zentrallabormittels, diese Differenz war nicht signifikant und sehr gering. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

pH(CaCl <sub>2</sub> ) Mineralboden									
Labor	N	r	p(K)	LL	ZL	dWD z. ZL	SD	p(D)	
1	16	0.998	0.000 ***	3.44	3.39	0.04	0.03	0.000 ***	
2	32	0.998	0.000 ***	3.59	3.55	0.04	0.04	0.000 ***	
3	8	0.895	0.003 **	3.41	3.26	0.15	0.13	0.015 *	
4	keine Angaben								
5	8	0.992	0.000 ***	3.74	3.79	-0.06	0.04	0.005 **	
6	26	0.999	0.000 ***	3.73	3.72	0.00	0.04	0.473 n.s.	
7	7	0.996	0.000 ***	4.23	4.06	0.17	0.09	0.002 **	
8	2	0.999	0.000 ***	3.45	3.08	0.37	0.01	0.017 *	
9	4	0.993	0.007 **	4.24	4.28	-0.04	0.06	0.271 n.s.	
10	22	0.927	0.000 ***	3.77	3.90	-0.13	0.07	0.000 ***	
Ges.	125	0.976	0.000 ***	3.68	3.67	0.01	0.11	0.142 n.s.	

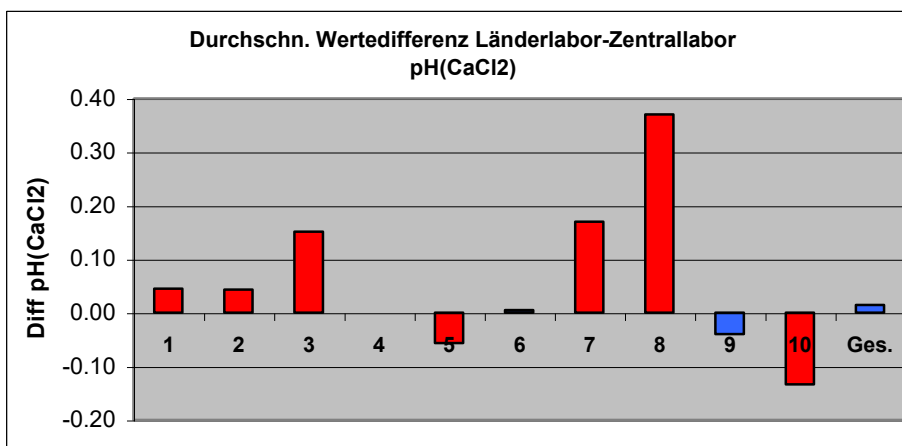


Tabelle 61 und Abbildung 107: Korrelation der  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

$N$ =Anzahl,  $r$ =Korrelationskoeffizient,  $p(K)$ =Signifikanz der Korrelation,  $LL$ =Länderlabor,  $ZL$ =Zentrallabor,  $dWD$  z. $ZL$ =durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor,  $SD$ =Standardabweichung,  $p(D)$ =Signifikanz der Differenzen,  $ges.$ =Gesamtmittel.

Bei 4 Länderlaboren ergaben sich mittlere Differenzen von über 0.1 pH, davon waren alle signifikant. Bei 3 Laboren wurden höhere, bei einem Labor geringere Werte gemessen. Auffallend waren die um 0.37 pH höheren Werte des Länderlabors 8 gegenüber dem Zentrallabor. Eine Vergleichbarkeit ist hier nicht mehr gegeben. Im Gesamtergebnis jedoch war die Vergleichbarkeit sehr gut.

### 1.3.2.4. Organischer Kohlenstoff

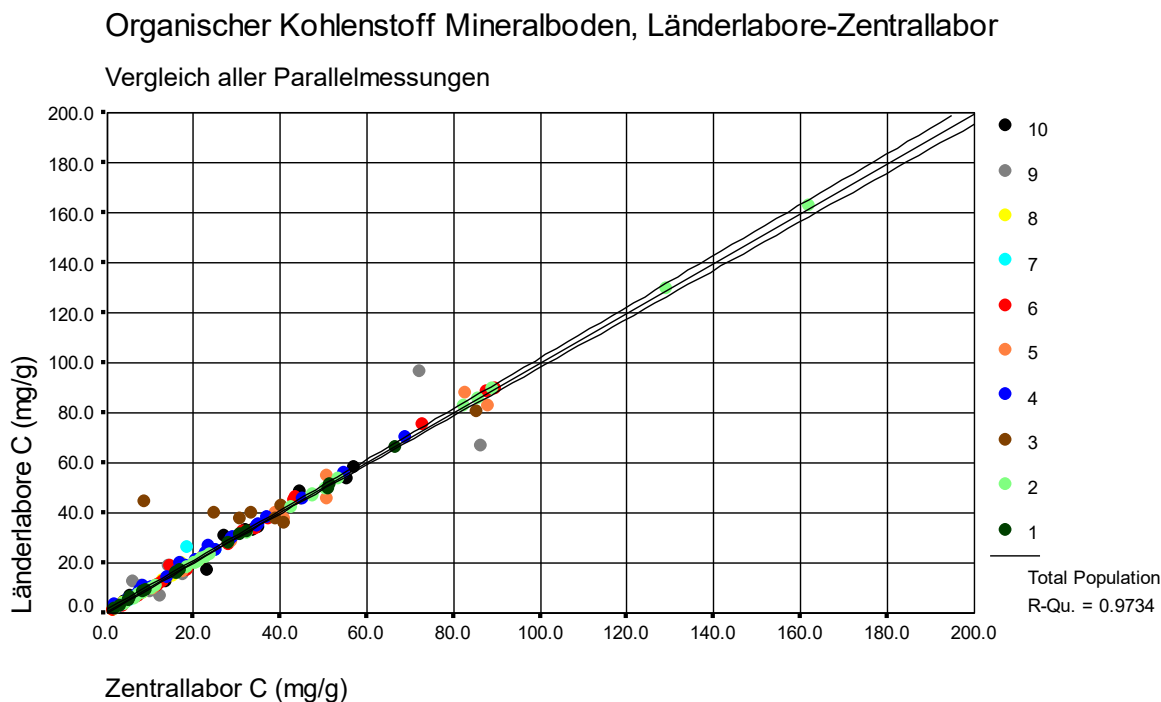


Abbildung 108: Kohlenstoff, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich inkl. Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.97 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ), die Steigung der Geraden beträgt 0.99, das Interzept 0.92. Vereinzelt kam es zu relativ hohen Abweichungen zwischen den Länderlaboren und dem Zentrallabor, wie z. B. bei Länderlabor 3. Dennoch lag der lineare Ausgleich genau auf der Winkelhalbierenden, die Analyseergebnisse für organischen Kohlenstoff der Länderlabore wurden durch das Zentrallabor im Allgemeinen genau bestätigt.

Im Gesamtmittel ergab sich ein um 1 mg/g org. C geringerer Mittelwert für das Zentrallabor. Dieser Unterschied war signifikant, ist aber nicht bedeutend, da der Rahmen für die untere Bestimmungsgrenze in dieser Größenordnung liegt.

Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

organischer Kohlenstoff, Mineralboden										
Labor	N	r	p(K)	LL	ZL	dWD z. ZL	SD	p(D)		
Werte in mg/g										
1	16	0.999	0.000	***	22.01	21.71	<b>0.30</b>	0.50	0.028	*
2	32	0.999	0.000	***	33.62	33.51	<b>0.11</b>	0.34	0.066	n.s.
3	8	0.797	0.018	*	45.14	37.88	<b>7.26</b>	13.52	0.173	n.s.
4	32	0.999	0.000	***	20.28	19.22	<b>1.07</b>	0.84	0.000	***
5	16	0.995	0.000	***	29.06	29.23	<b>-0.17</b>	2.63	0.800	n.s.
6	26	0.999	0.000	***	26.17	25.61	<b>0.56</b>	1.33	0.042	*
7	7	0.974	0.000	***	9.45	8.02	<b>1.44</b>	2.80	0.222	n.s.
8	8	0.991	0.000	***	8.74	8.35	<b>0.39</b>	0.99	0.301	n.s.
9	8	0.929	0.001	***	29.95	28.41	<b>1.55</b>	12.35	0.734	n.s.
10	23	0.993	0.000	***	24.99	24.90	<b>0.09</b>	1.93	0.828	n.s.
ges.	176	0.987	0.000	***	25.76	24.97	<b>0.79</b>	4.18	0.012	*

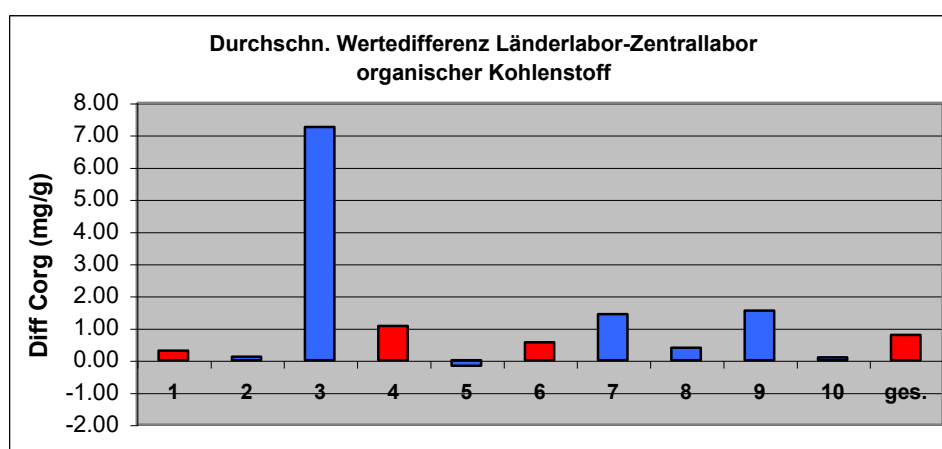


Tabelle 62 und Abbildung 109: Korrelation der Corg-Gehalte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Lediglich bei Länderlabor 3 und 7 wurden Abweichungen zum Zentrallabor von mehr als 10 % festgestellt, sie lagen um 15 % über dem Mittel des Zentrallabor bezogen auf das jeweilige Länderlabor. Die absolute Abweichung bei Länderlabor 3 war sehr hoch, allerdings wurden hier auch die höchsten Gehalte für organischen Kohlenstoff gemessen. Alle anderen Differenzen lagen unter 10 % und waren zumeist auch im Rahmen der von den jeweiligen Länderlaboren angegebenen unteren Bestimmungsgrenzen. Trotz vereinzelter Signifikanz ist die Vergleichbarkeit bei organischem Kohlenstoff sehr gut.

## 1.3.2.5. Stickstoff

## Stickstoff Mineralboden, Länderlabore-Zentrallabor

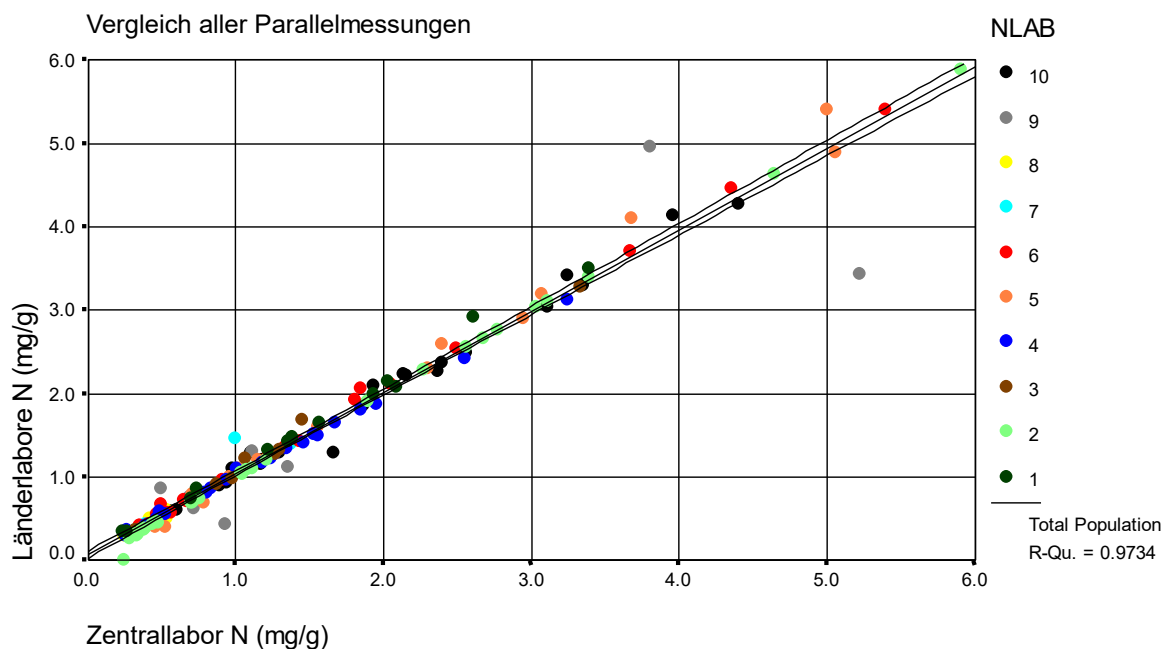


Abbildung 110: Stickstoff, Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.97 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.97, das Interzept 0.75. Damit lag der lineare Ausgleich nahezu direkt auf der Winkelhalbierenden, die Ergebnisse der Länderlabore entsprechen im Ausgleich denen des Zentrallabors. Hohe Abweichungen traten bei Länderlabor 9 auf.

Die mittlere signifikante Wertedifferenz ist mit 0.04 mg/g Stickstoff sehr gering und liegt im Rahmen der unteren Bestimmungsgrenzen für Stickstoff. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:



Stickstoff Mineralboden				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Werte in mg/g			p(D)	
1	16	0.996	0.000 ***	1.43	1.31	0.12	0.09	0.000 ***
2	32	0.999	0.000 ***	1.39	1.41	-0.01	0.05	0.111 n.s.
3	8	0.995	0.000 ***	1.38	1.32	0.06	0.09	0.124 n.s.
4	32	0.994	0.000 ***	0.97	0.92	0.05	0.12	0.025 *
5	16	0.996	0.000 ***	2.09	2.02	0.06	0.17	0.140 n.s.
6	26	0.999	0.000 ***	1.40	1.35	0.06	0.05	0.000 ***
7	7	0.965	0.000 ***	0.59	0.45	0.14	0.16	0.060 n.s.
8	8	0.900	0.002 **	0.388	0.298	0.09	0.11	0.051 *
9	8	0.878	0.004 **	1.69	1.79	-0.10	0.84	0.740 n.s.
10	23	0.995	0.000 ***	1.95	1.94	0.01	0.12	0.671 n.s.
ges.	176	0.987	0.000 ***	1.39	1.35	0.04	0.20	0.008 **

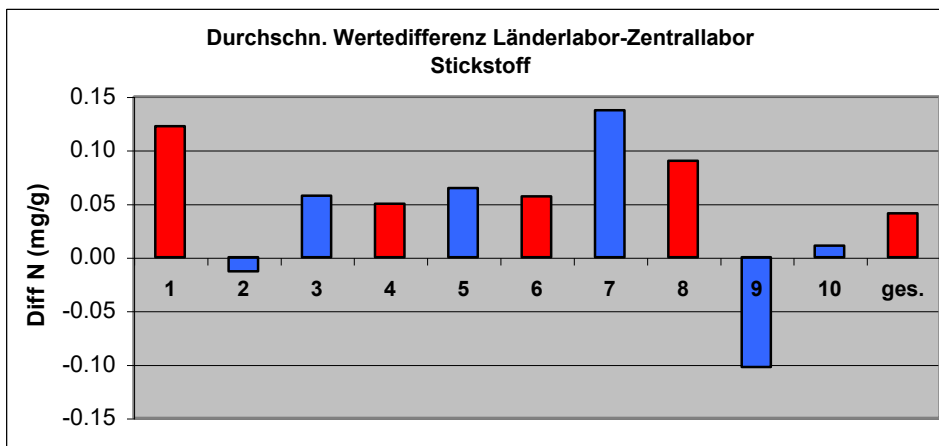


Tabelle 63 und Abbildung 111: Korrelation der N-Gehalte Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei 8 Länderlaboren lagen die Abweichungen unterhalb von 10 % bezogen auf die Werte des jeweiligen Länderlabors. Lediglich Länderlabor 7 und 8 hatten Messergebnisse, die um 23 % höher als die Ergebnisse des Zentrallabors waren. Überwiegend lagen die Ergebnisse der Länderlabore über denen des Zentrallabors, in 4 Fällen auch signifikant. Die absoluten Abweichungen waren jedoch relativ gering, so dass bei Stickstoff von einer insgesamt guten Vergleichbarkeit ausgegangen werden kann.

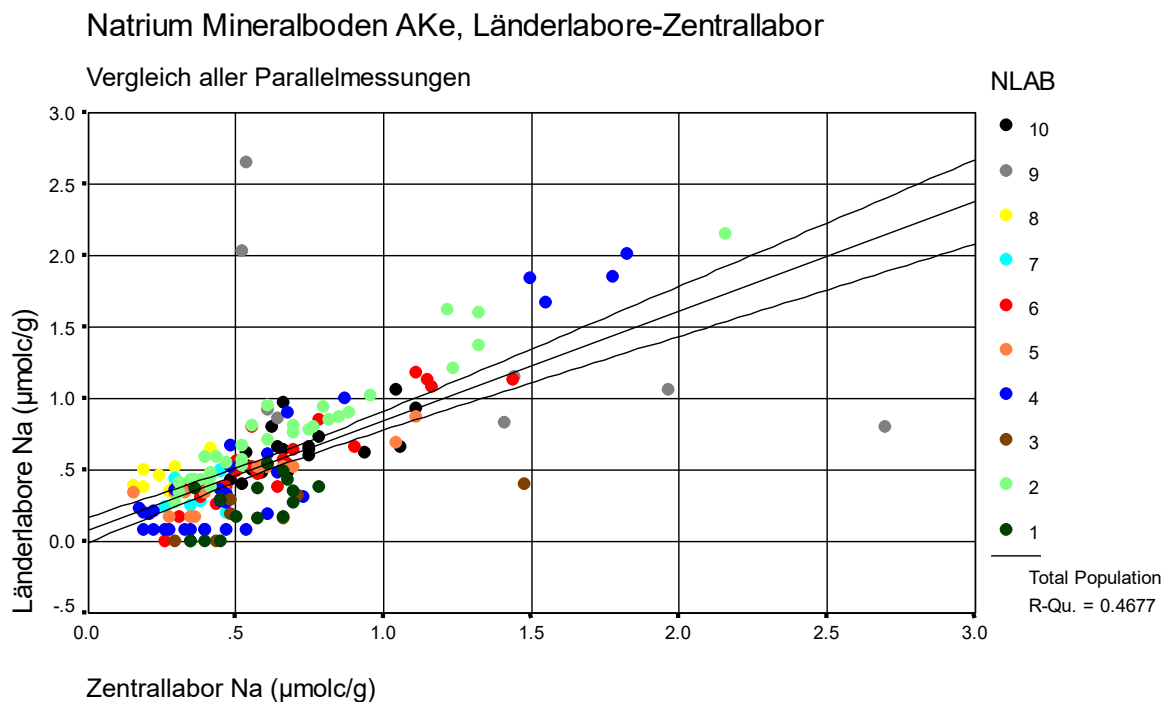
1.3.2.6. Natrium

Abbildung 112: Natrium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht nur ein Bestimmtheitsmaß von 0.47, ist allerdings höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.77, das Interzept 0.09. Damit liegt der lineare Ausgleich deutlich unterhalb der Winkelhalbierenden, im Zentrallabor wurden höhere Natriumgehalte gemessen als bei den jeweiligen Länderlaboren. Die Abweichungen zwischen Länderlaboren und Zentrallabor waren sehr hoch, insgesamt jedoch aufgrund der relativ geringen Gehalte an der Bestimmungsgrenze zu erwarten.

Die mittlere signifikante Differenz betrug  $0.06 \mu\text{molc/g}$  Natrium, das Mittel des Zentrallabors lag um diesen Betrag über dem Mittel der Länderlabore. Diese Differenz lag innerhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen und kann daher vernachlässigt werden. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Natrium, Mineralboden				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$				p(D)	
1	16	0.632	0.009 **	0.25	0.55	-0.30	0.15	0.000	***
2	32	0.969	0.000 ***	0.79	0.70	0.09	0.10	0.000	***
3	8	0.671	0.068 n.s.	0.21	0.63	-0.42	0.29	0.005	**
4	32	0.946	0.000 ***	0.49	0.58	-0.09	0.21	0.016	*
5	16	0.901	0.000 ***	0.44	0.53	-0.10	0.12	0.006	**
6	26	0.916	0.000 ***	0.55	0.62	-0.07	0.13	0.010	*
7	7	0.25	0.588 n.s.	0.34	0.38	-0.04	0.13	0.489	n.s.
8	8	0.662	0.074 n.s.	0.46	0.26	0.20	0.08	0.000	***
9	8	-0.52	0.186 n.s.	1.29	1.23	0.06	1.29	0.901	n.s.
10	23	0.656	0.001 ***	0.64	0.69	-0.05	0.15	0.135	n.s.
Ges.	176	0.684	0.000 ***	0.56	0.62	-0.06	0.33	0.014	*

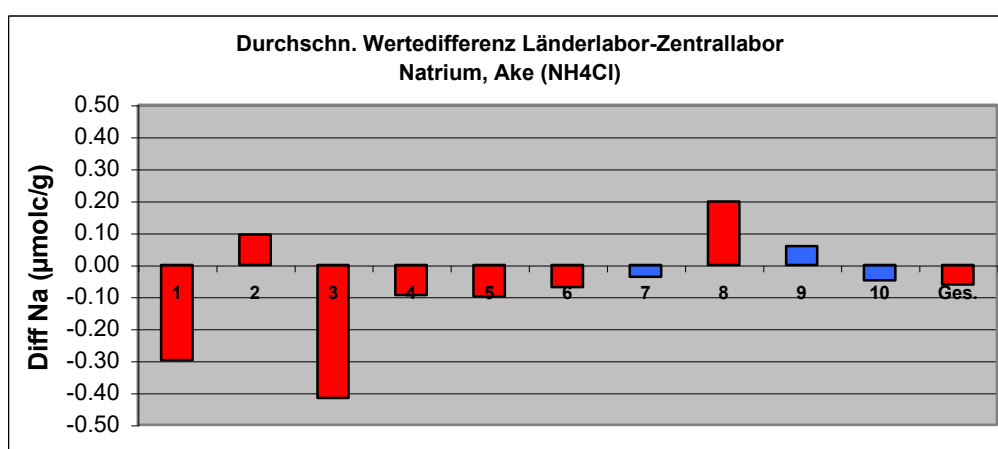


Tabelle 64 und Abbildung 113: Korrelation der Natriumgehalte aus der Ake Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei allen Länderlaboren lagen die Differenzen innerhalb der angegebenen doppelten Bestimmungsgrenze, den zumeist signifikanten Unterschieden kommt daher kaum besondere Bedeutung zu.

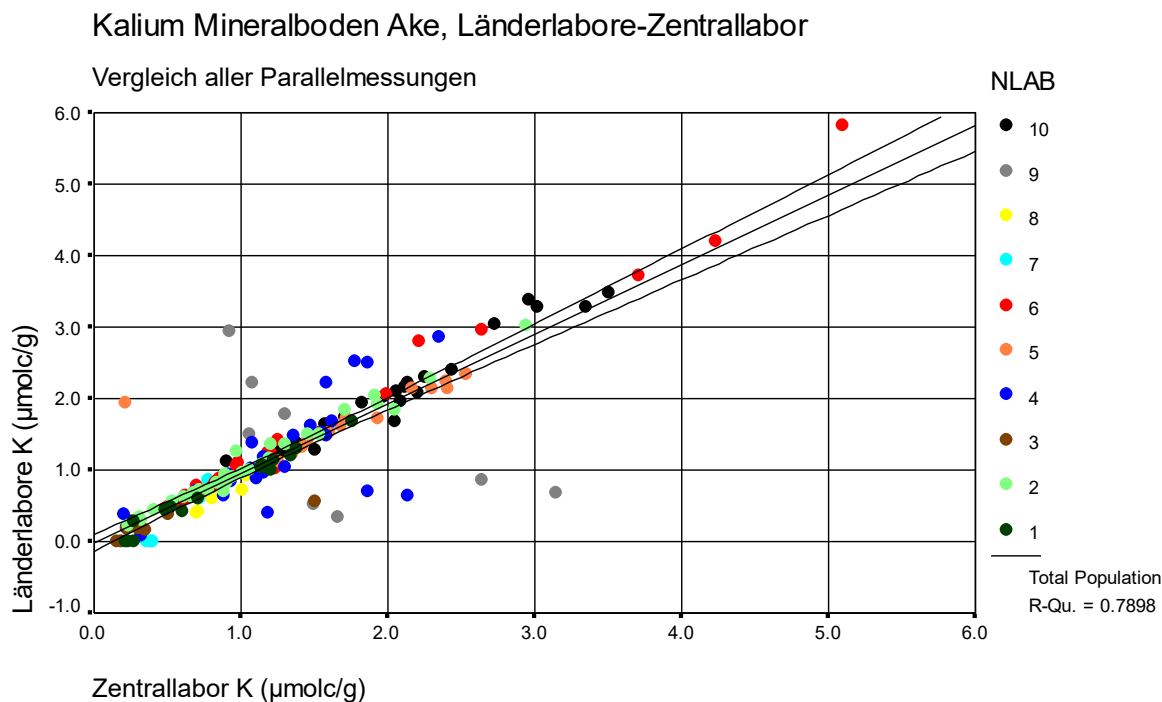
1.3.2.7. Kalium

Abbildung 114: Kalium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.79 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.97, das Interzept -0.01. Damit schließt der lineare Ausgleich mit dem 95 % Konfidenzintervall die Winkelhalbierende mit ein, die Messungen der Länderlabore werden durch das Zentrallabor im Ausgleich gut bestätigt. Wie bereits bei Natrium kam es zu vereinzelt zu hohen Abweichungen zwischen den Länderlaboren und dem Zentrallabor. Dieses wird ebenfalls auf die geringeren Gehalte an Kalium an der Perkolation zurückgeführt werden können

Die nicht signifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs von  $0.04 \mu\text{molc/g}$  höherem Kaliumgehalt für das Zentrallabor lag deutlich im Rahmen der unteren Bestimmungsgrenzen und ist damit vernachlässigbar. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Kalium Mineralboden				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$				p(D)	
1	16	0.989	0.000 ***	0.74	0.86	-0.12	0.08	0.000	***
2	32	0.99	0.000 ***	1.10	1.09	0.01	0.09	0.621	n.s.
3	8	0.86	0.006 **	0.22	0.45	-0.23	0.30	0.069	n.s.
4	32	0.798	0.000 ***	1.04	1.09	-0.05	0.45	0.516	n.s.
5	16	0.668	0.005 **	1.76	1.76	0.00	0.47	0.992	n.s.
6	26	0.993	0.000 ***	1.50	1.44	0.07	0.20	0.090	n.s.
7	7	0.946	0.001 ***	0.30	0.51	-0.21	0.18	0.023	*
8	8	0.834	0.010 **	0.68	0.861	-0.18	0.12	0.003	**
9	8	-0.628	0.095 n.s.	1.36	1.67	-0.31	1.56	0.592	n.s.
10	23	0.974	0.000 ***	2.13	2.09	0.04	0.17	0.306	n.s.
Ges.	176	0.889	0.000 ***	1.23	1.28	-0.04	0.42	0.160	n.s.

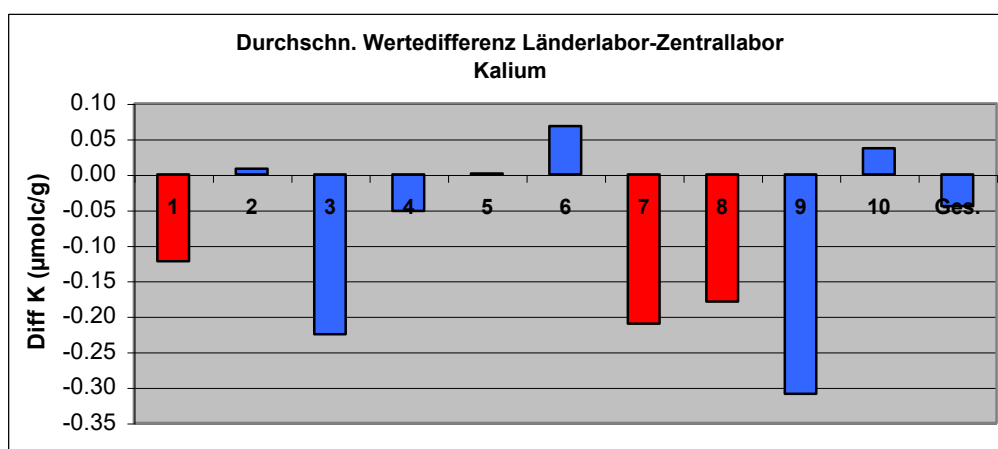


Tabelle 65 und Abbildung 115: Korrelation der Kaliumgehalte aus der Ake Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z..ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Wie bereits bei Natrium lagen die ermittelten Differenzen auch bei Kalium unterhalb der angegebenen doppelten Bestimmungsgrenzen bzw. unter 10 % bezogen auf das jeweilige Länderlabor. Ihnen kommt daher wenig Bedeutung zu.



## 1.3.2.8. Calcium

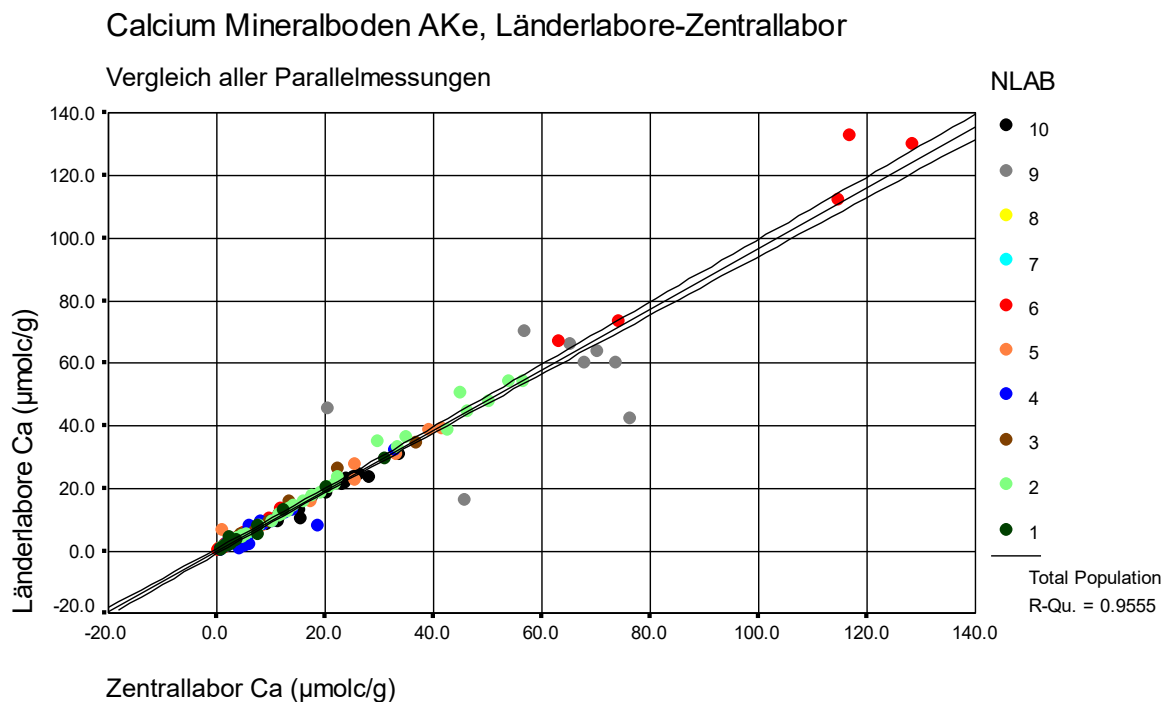


Abbildung 116: Calcium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , jeweils Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist jeweils der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich aller Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.96 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.97, das Interzept  $-0.07$ . Damit schließt der lineare Ausgleich mit dem 95 % Konfidenzintervall die Winkelhalbierende mit ein. Damit werden insgesamt die Messungen der Länderlabore durch das Zentrallabor bestätigt. Zu hohen Abweichungen vom Zentrallabor kam es beim Länderlabor 9.

Die nicht signifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs von  $0.53 \mu\text{molc/g}$  höherem Calciumgehalt für das Zentrallabor lag leicht oberhalb des Rahmens der unteren Bestimmungsgrenzen. Bezogen auf das Mittel der Länderlabore betrug die Differenz 4 %, damit stimmen die beiden Mittelwerte sehr gut überein. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Calcium Mineralboden				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$			p(D)		
1	16	0.994	0.000 ***	6.27	6.47	-0.20	0.91	0.396	n.s.
2	32	0.994	0.000 ***	19.90	19.99	-0.09	1.79	0.789	n.s.
3	8	0.987	0.000 ***	12.62	12.24	0.38	1.96	0.602	n.s.
4	32	0.94	0.000 ***	5.26	6.03	-0.77	2.18	0.055 (*)	
5	16	0.992	0.000 ***	13.81	14.04	-0.23	1.95	0.644	n.s.
6	26	0.998	0.000 ***	22.98	22.18	0.80	3.29	0.225	n.s.
7	7	0.997	0.000 ***	2.75	2.84	-0.09	0.17	0.205	n.s.
8	8	0.989	0.000 ***	1.25	1.23	0.01	0.17	0.857	n.s.
9	8	0.404	0.320 n.s.	53.11	59.74	-6.64	19.81	0.375	n.s.
10	23	0.992	0.000 ***	13.61	14.91	-1.30	1.44	0.000	***
Ges.	176	0.978	0.000 ***	14.73	15.26	-0.53	4.65	0.130	n.s.

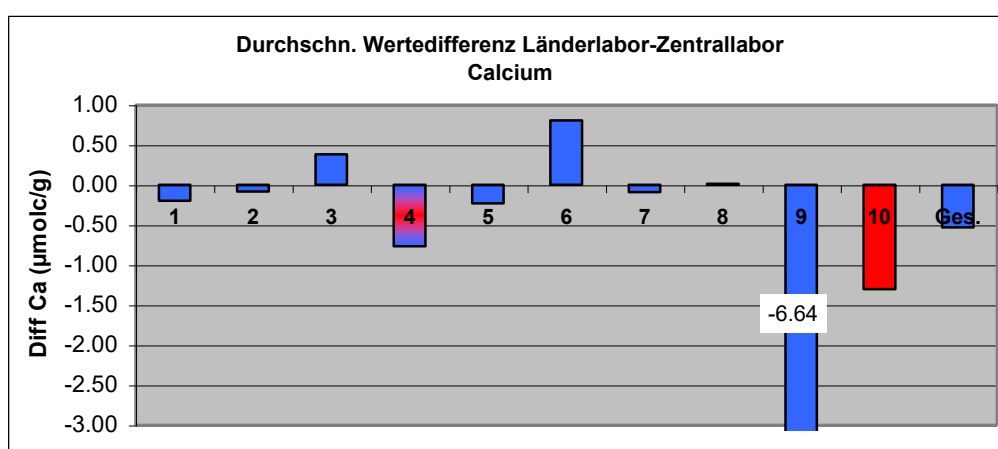


Tabelle 66 und Abbildung 117: Korrelation der Calciumgehalte aus der Ake Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei insgesamt 7 Länderlaboren waren die Abweichungen zum Zentrallabor im Rahmen der doppelten jeweils angegebenen unteren Bestimmungsgrenzen und unter 10 % bezogen auf das jeweilige Länderergebnis. Bei Länderlabore 4, 9 und 10 kam es zu Abweichungen zwischen 10-15 %, die Messergebnisse für Calcium der Länderlabore waren niedriger als die des Zentrallabors. Dennoch ergab sich insgesamt eine gute Vergleichbarkeit für Calcium.

### 1.3.2.9. Magnesium

#### Magnesium Mineralboden AKe, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen

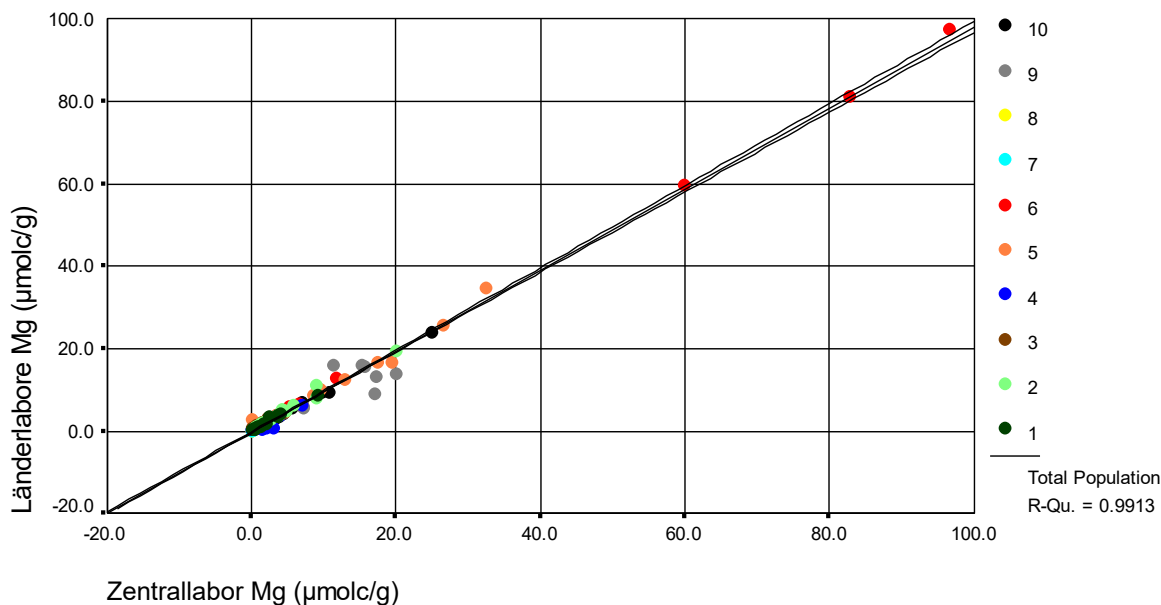


Abbildung 118: Magnesium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.99 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.98, das Interzept -0.16. Damit lag der lineare Ausgleich nahezu auf der Winkelhalbierenden, die Messungen der Länderlabore werden durch das Zentrallabor bestätigt.

Die signifikante mittlere Wertedifferenz des Gesamtkollektivs mit  $0.25 \mu\text{molc/g}$  Magnesium höheren Werten für das Zentrallabor liegt noch im Rahmen der doppelten Bestimmungsgrenzen für Magnesium, die von den Laboren mit  $03\text{-}0.33 \mu\text{molc/g}$  angegeben wurden. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Magnesium Mineralboden					LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)		Gehalte in $\mu\text{molc/g}$				p(D)	
1	16	0.986	0.000	***	2.11	2.24	-0.13	0.39	0.183	n.s.
2	32	0.994	0.000	***	3.15	3.14	0.02	0.44	0.842	n.s.
3	8	0.962	0.000	***	1.67	1.50	0.17	0.37	0.247	n.s.
4	32	0.921	0.000	***	1.10	1.45	-0.35	0.55	0.001	***
5	16	0.993	0.000	***	9.03	9.19	-0.16	1.21	0.601	n.s.
6	26	0.999	0.000	***	11.11	11.18	-0.07	0.47	0.454	n.s.
7	7	0.995	0.000	***	0.51	0.65	-0.14	0.05	0.000	***
8	8	0.987	0.000	***	0.54	0.615	-0.07	0.19	0.310	n.s.
9	8	0.620	0.101	n.s.	11.82	14.00	-2.18	4.02	0.169	n.s.
10	23	0.998	0.000	***	4.93	5.32	-0.38	0.42	0.000	***
Ges.	176	0.996	0.000	***	4.73	4.98	-0.25	1.07	0.002	**

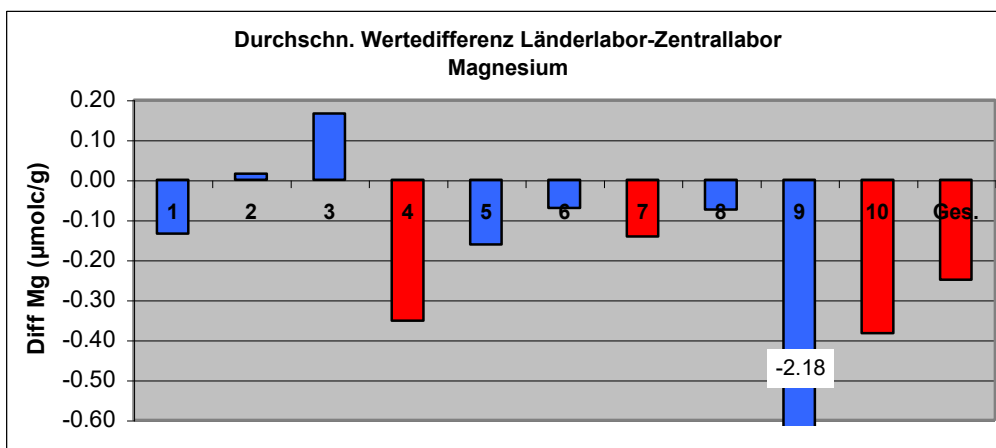


Tabelle 67 und Abbildung 119: Korrelation der Magnesiumgehalte aus der Ake Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei 9 Länderlaboren lagen die Abweichungen zum Zentrallabor entweder unterhalb der doppelten unteren Bestimmungsgrenze oder unterhalb von 10 % bezogen auf das jeweilige Länderlaborergebnis. Lediglich bei Länderlabor 9 kam es zu höheren Abweichungen, die mit 18 % geringeren Werten beim Länderlabor absolut weit aus dem Rahmen fielen. Mit dieser Ausnahme ergab sich auch bei Magnesium eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Länderlaboren und dem Zentrallabor.

1.3.2.10. Aluminium

## Aluminium Mineralboden AKe, Länderlabore-Zentrallabor

Vergleich aller Parallelmessungen

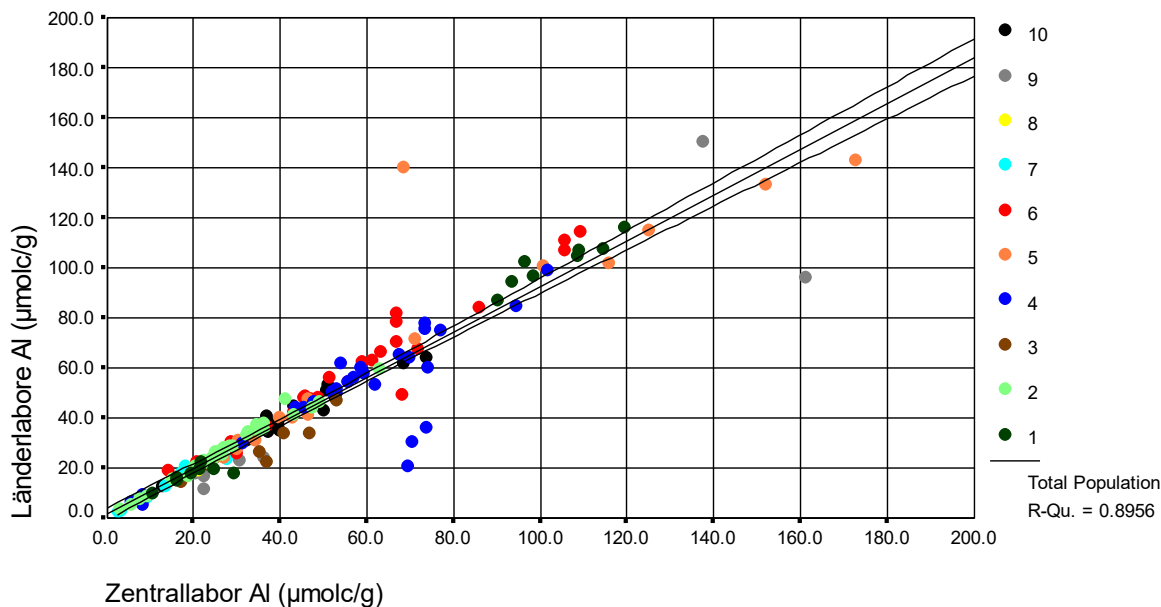


Abbildung 120: Aluminium aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.90 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.91, das Interzept 1.86. Damit liegt der lineare Ausgleich etwas unterhalb der Winkelhalbierenden, die Messung im Zentrallabor ergab höhere Werte für Aluminium als die Messungen in den Länderlaboren.

Die signifikante mittlere Wertedifferenz mit 2.12 µmolc/g höheren Aluminiumgehalten beim Zentrallabor liegt oberhalb der angegebenen unteren Bestimmungsgrenzen, ist jedoch mit 5 % bezogen auf das Länderlabormittel noch vertretbar. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Aluminium Mineralboden					LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)		Gehalte in $\mu\text{molc/g}$			p(D)	
1	16	0.996	0.000	***	59.81	61.96	-2.15	3.72	0.035 *
2	32	0.990	0.000	***	28.03	27.94	0.09	1.82	0.778 n.s.
3	8	0.929	0.001	***	27.48	34.49	-7.01	4.88	0.005 **
4	32	0.892	0.000	***	44.14	49.39	-5.25	12.80	0.027 *
5	16	0.899	0.000	***	69.58	70.59	-1.01	21.08	0.850 n.s.
6	25	0.974	0.000	***	58.80	57.31	1.50	6.00	0.225 n.s.
7	7	0.974	0.000	***	12.77	13.24	-0.47	2.04	0.566 n.s.
8	8	0.986	0.000	***	29.04	28.77	0.27	1.25	0.564 n.s.
9	8	0.920	0.001	***	44.83	56.23	-11.40	23.03	0.204 n.s.
10	23	0.980	0.000	***	37.01	38.94	-1.93	3.08	0.007 **
Ges.	175	0.946	0.000	***	43.44	45.56	-2.12	10.39	0.008 **

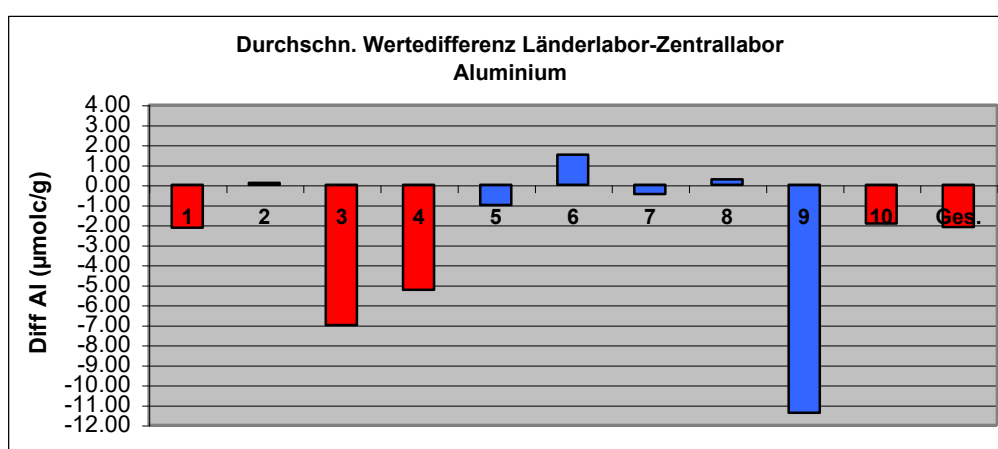




Tabelle 68 und Abbildung 121: Korrelation der Aluminiumgehalte aus der Ake Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Die überwiegenden Abweichungen lagen über dem Rahmen der doppelten unteren Bestimmungsgrenze für Aluminium, jedoch unter 10 % bezogen auf das Länderergebnis. Bei dem Länderlabor 4 lag diese Abweichung bei 12 %, bei den Laboren 3 und 9 bei 25 %. Für Länderlabor 3 war dieser Unterschied signifikant. Bei diesen Abweichungen ist die Vergleichbarkeit eingeschränkt, im Gesamtmittel jedoch gut gegeben.

1.3.2.11. Eisen

## Eisen Mineralboden AKe, Länderlabore-Zentrallabor

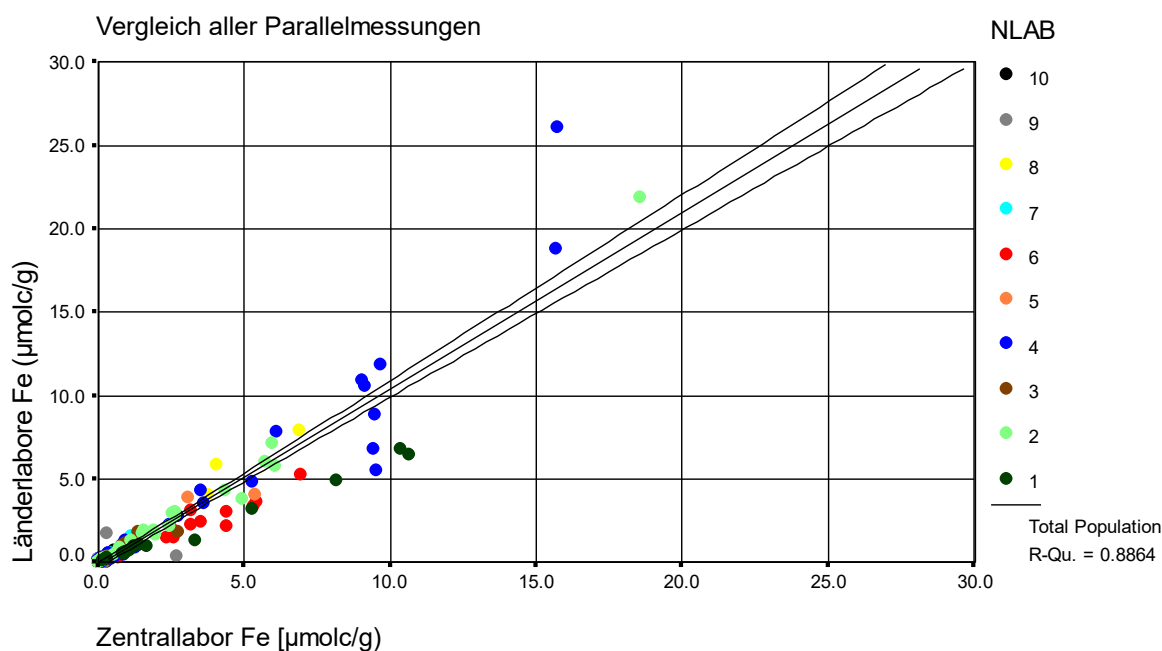


Abbildung 122: Eisen aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.89 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.06, das Interzept 0.18. Damit liegt der lineare Ausgleich etwas oberhalb der Winkelhalbierenden, der 95 % Konfidenzintervall schließt die Winkelhalbierende jedoch mit ein. Die im Ausgleich höheren Werte für Eisen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor werden stark auf die deutlich höheren Werte beim Länderlabor 4 zurückzuführen sein.

Die nicht signifikante mittlere Wertedifferenz von  $0.07 \mu\text{molc/g}$  höheren Eisengehalten beim Zentrallabor liegt innerhalb des Rahmens der doppelten unteren Bestimmungsgrenzen für Eisen, sie kann vernachlässigt werden. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Eisen Mineralboden				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$				p(D)
1	16	0.994	0.000 ***	1.82	2.94	-1.12	1.42	0.006 **
2	32	0.994	0.000 ***	2.23	2.09	0.14	0.66	0.225 n.s.
3	8	0.873	0.005 **	0.95	0.95	-0.01	0.40	0.965 n.s.
4	32	0.948	0.000 ***	4.17	3.75	0.42	2.20	0.284 n.s.
5	16	0.967	0.000 ***	0.60	0.64	-0.03	0.39	0.749 n.s.
6	25	0.981	0.000 ***	1.32	1.93	-0.61	0.73	0.000 **
7	7	0.999	0.000 ***	0.31	0.23	0.09	0.18	0.249 n.s.
8	8	0.990	0.000 ***	2.43	2.03	0.40	0.68	0.141 n.s.
9	8	0.069	0.870 n.s.	0.36	0.45	-0.09	1.04	0.822 n.s.
10	23	0.952	0.000 ***	0.25	0.26	-0.01	0.10	0.683 n.s.
Ges.	175	0.941	0.000 ***	1.80	1.87	-0.07	1.22	0.433 n.s.

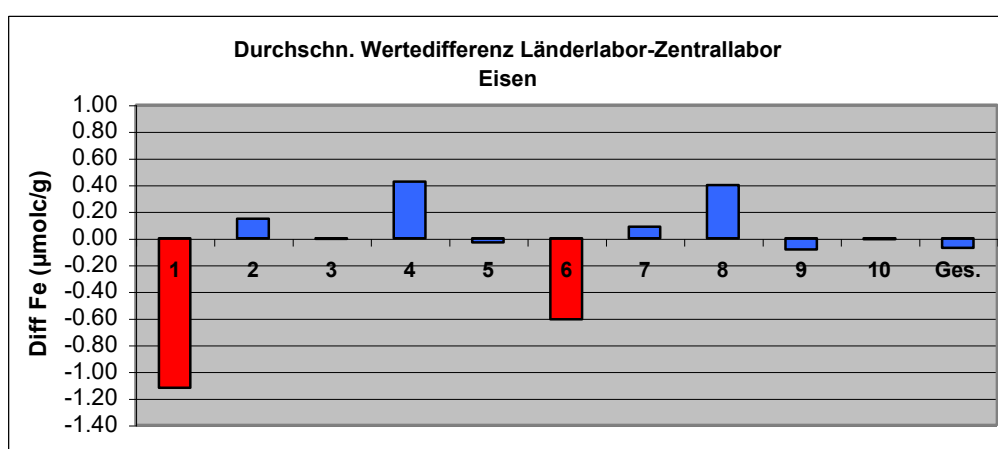


Tabelle 69 und Abbildung 123: Korrelation der Eisengehalte aus der Ake Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

2 Länderlabore hatten Abweichungen zum Zentrallabor unterhalb der angegebenen unteren doppelten Bestimmungsgrenze, bei 4 Laboren lagen die Abweichungen zum Zentrallabor unter 10 % bezogen auf das jeweilige Länderergebnis. Bei den Länderlaboren 1, 4, 6 und 9 waren die Abweichungen höher. Die um 62 % und 46 % geringeren Eisengehalte bei Länderlabor 1 und 6 gegenüber dem Zentrallabor schränken eine Vergleichbarkeit ein. Die Abweichungen von 10 % bei Länderlabor 4 und 24 % bei Länderlaboren 9 liegen dabei noch eher im Rahmen. Dennoch ergab sich im Mittel eine gute Vergleichbarkeit.

1.3.2.12. Mangan

## Mangan Mineralboden AKe, Länderlabore-Zentrallabor

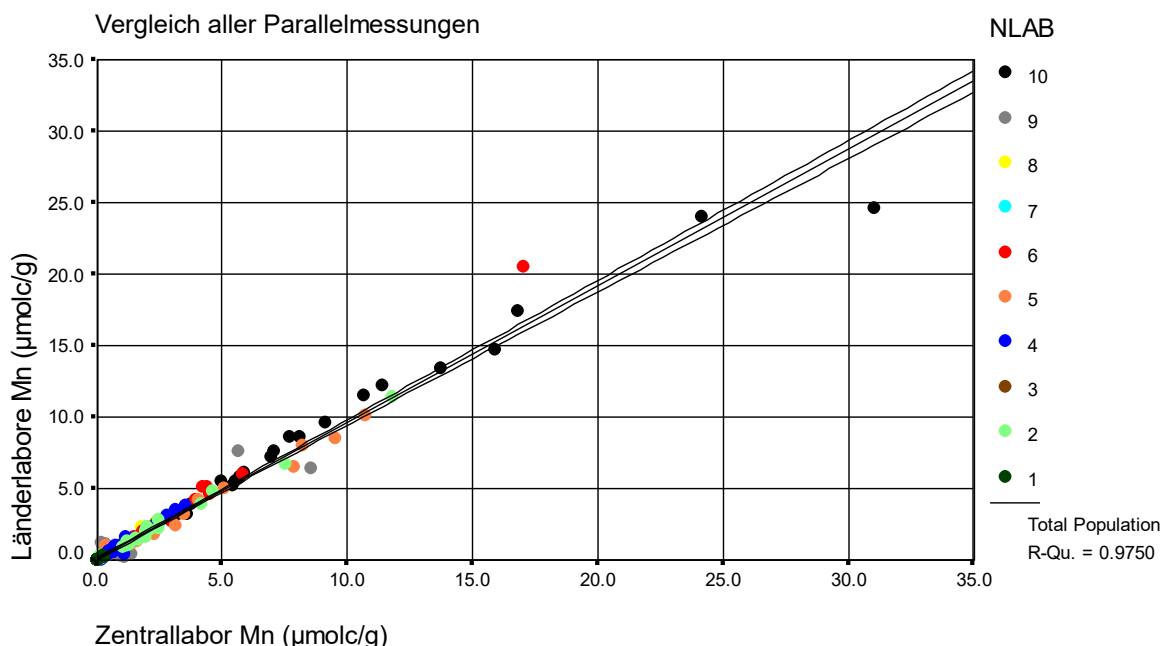


Abbildung 124: Mangan aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Länderlabore mit Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.98 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.95, das Interzept 0.12. Damit liegt der lineare Ausgleich etwas unterhalb der Winkelhalbierenden, die Messungen im Zentrallabor ergaben insgesamt höheren Mangangehalte als die der Länderlabore. Dies wird im Wesentlichen auf die Messergebnisse des Länderlabors 10 zurückgeführt werden können, hier wurden im oberen Wertebereich für Mangan um fast 30 % geringere Werte gegenüber dem Zentrallabor gemessen.

Die nicht signifikante mittlere Wertedifferenz zwischen den Länderlaboren und dem Zentrallabor betrug  $0.01 \mu\text{molc/g}$  Mangan. Diese Differenz liegt weit unterhalb der doppelten Bestimmungsgrenzen, die Mittel für Mangan Länder- und Zentrallabor sind damit quasi gleich. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Mangan Mineralboden				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$				p(D)	
1	16	0.933	0.000 ***	0.04	0.06	-0.02	0.04	0.121	n.s.
2	32	0.997	0.000 ***	1.56	1.60	-0.04	0.21	0.268	n.s.
3 <sup>1)</sup>	8			0.00	0.01	-0.01	0.02	0.190	n.s.
4	32	0.986	0.000 ***	0.88	0.82	0.06	0.21	0.109	n.s.
5	16	0.993	0.000 ***	3.79	4.05	-0.26	0.47	0.041	*
6	25	0.998	0.000 ***	2.61	2.36	0.25	0.72	0.093	n.s.
7	7	0.997	0.000 ***	1.00	0.93	0.07	0.13	0.213	n.s.
8	8	0.983	0.000 ***	1.12	1.00	0.12	0.21	0.146	n.s.
9	8	0.901	0.002 **	2.31	2.31	0.00	1.36	0.994	n.s.
10	23	0.985	0.000 ***	8.85	8.96	-0.11	1.47	0.726	n.s.
<b>Ges.</b>	<b>175</b>	<b>0.987</b>	<b>0.000 ***</b>	<b>2.53</b>	<b>2.52</b>	<b>0.01</b>	<b>0.69</b>	<b>0.889</b>	<b>n.s.</b>

1) alle Daten des LL=0, da unter der Bestimmungsgrenze

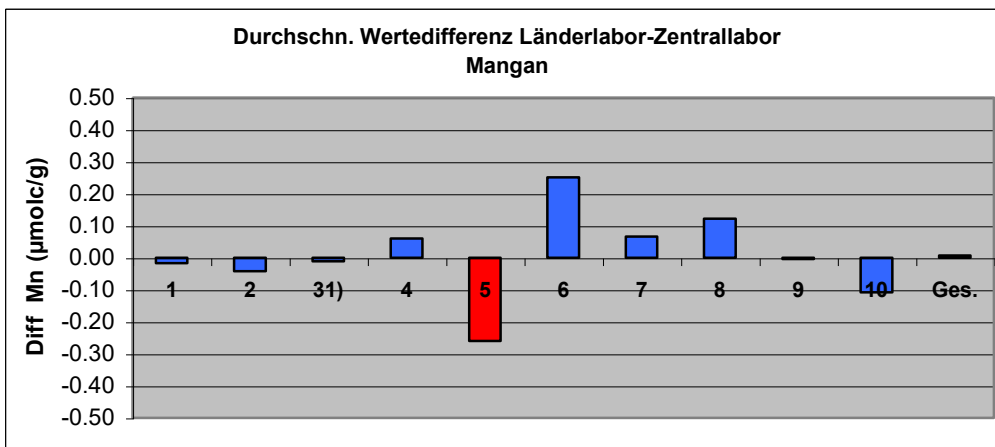


Tabelle 70 und Abbildung 125: Korrelation der Mangangehalte aus der Ake Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Die absoluten Unterschiede zwischen den Mangan-Bestimmungen der Länderlabore und dem Zentrallabor waren relativ gering. Bei 8 Laboren lagen die Abweichungen entweder unter der doppelten Bestimmungsgrenze oder unter 10 % bezogen auf das jeweilige Länderergebnis. Lediglich die Abweichungen bei Länderlabor 6 und 8 lagen bei 10 und 11 %. Damit sind die Mangangehalte sehr gut vergleichbar. Im Gesamtmittel ergab sich die beste Übereinstimmung.

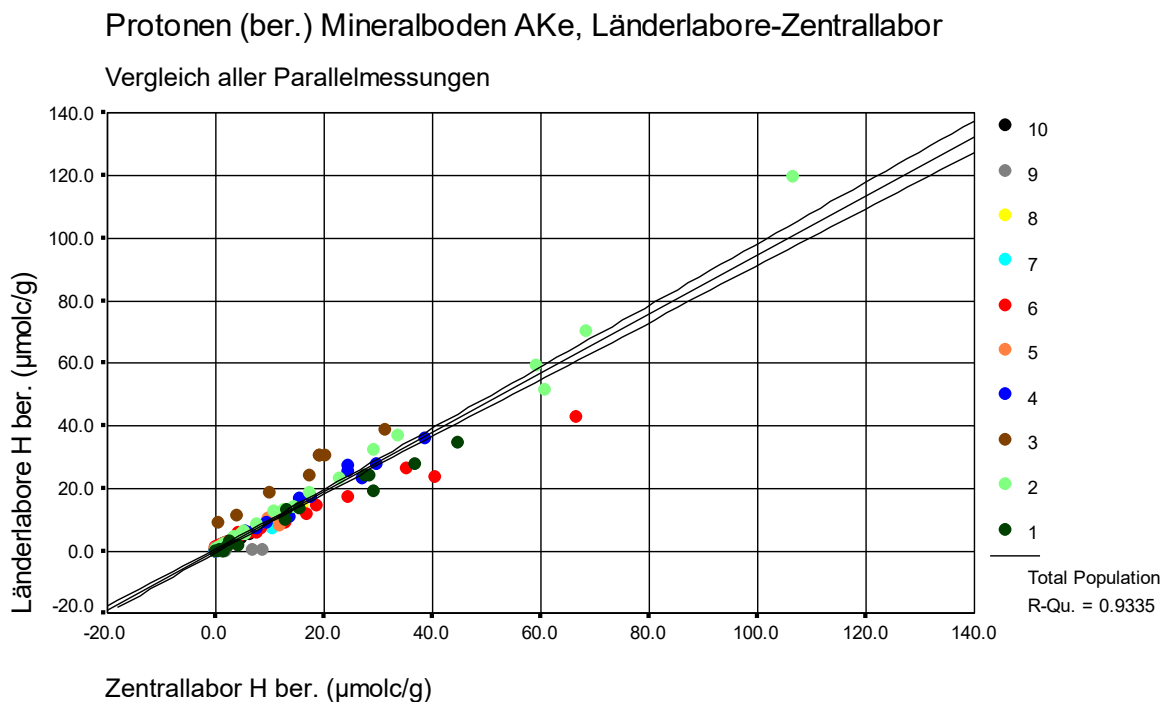
1.3.2.13. Protonen

Abbildung 126: Protonen, berechnet aus der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Altwert mit Neuberechnung aus der Neumessung Durch die Länderlabore; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.93 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.95, das Interzept 0.03. Damit liegt der lineare Ausgleich leicht unterhalb der Winkelhalbierenden, die Berechnungen des Zentrallabors ergaben etwas höhere Protonengehalte als die der Länderlabore.

Die mittlere Wertedifferenz zwischen den Länderlaboren und dem Zentrallabor von  $0.45 \mu\text{molc/g}$  Protonen ist jedoch relativ gering. Mit 5 % geringeren Protonengehalten für das Mittel der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind die beiden Mittelwerte gut vergleichbar. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:



Protonen Mineralboden				LL	ZL	dWD z. ZL	SD	
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$			p(D)	
1	16	0.990	0.000 ***	10.96	14.02	-3.07	3.55	0.004 **
2	32	0.995	0.000 ***	15.90	15.36	0.53	2.99	0.320 n.s.
3	8	0.985	0.000 ***	24.12	15.37	8.75	1.82	0.000 ***
4	32	0.994	0.000 ***	6.98	7.29	-0.31	1.24	0.164 n.s.
5	16	0.951	0.000 ***	2.59	2.73	-0.14	1.15	0.638 n.s.
6	25	0.993	0.000 ***	8.16	11.02	-2.86	6.06	0.027 *
7	7	0.984	0.000 ***	2.26	2.84	-0.58	1.30	0.284 n.s.
8	8	0.997	0.000 ***	4.95	5.53	-0.58	0.99	0.141 n.s.
9	8	0.936	0.001 ***	0.09	3.13	-3.04	2.94	0.022 *
10	23	0.964	0.000 ***	3.25	3.22	0.03	0.58	0.820 n.s.
Ges.	175	0.966	0.000 ***	8.44	8.88	-0.45	3.83	0.125 n.s.

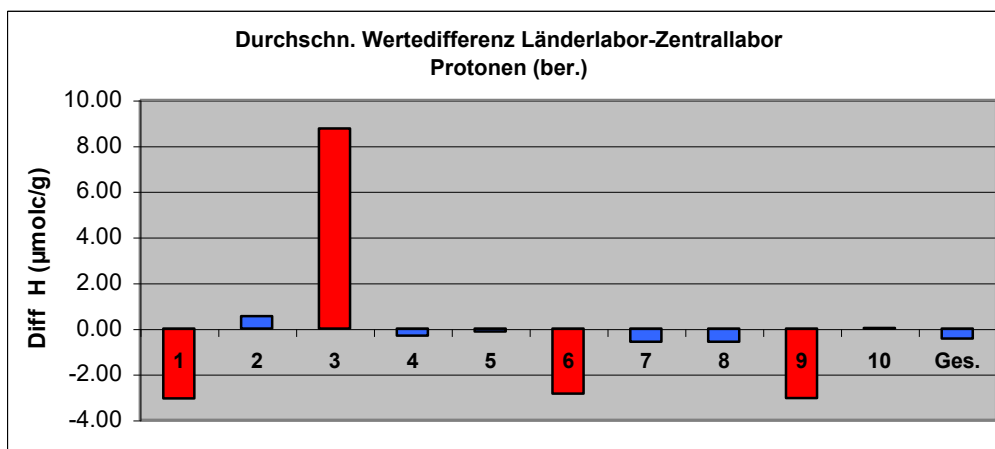


Tabelle 71 und Abbildung 127: Korrelation der Protonengehalte aus der Ake Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Bei den Länderlaboren 2, 4, 5 und 10 lagen die Unterschiede zwischen Länderlabor und Zentrallabor unter 10 % bezogen auf das jeweilige Länderergebnis, diese Daten sind gut vergleichbar. Mit  $0.58 \mu\text{molc/g}$  Protonen ist der Unterschied auch bei den Länderlaboren 7 und 8 relativ gering, auch wenn die prozentuale Abweichung bei 26 bzw. 12 % lag. Alle anderen Länderlabore hatten absolut und relativ höhere Abweichungen, die alle signifikant waren. Besonders fielen hier die deutlich höheren Protonengehalte bei Länderlabor 3 auf.

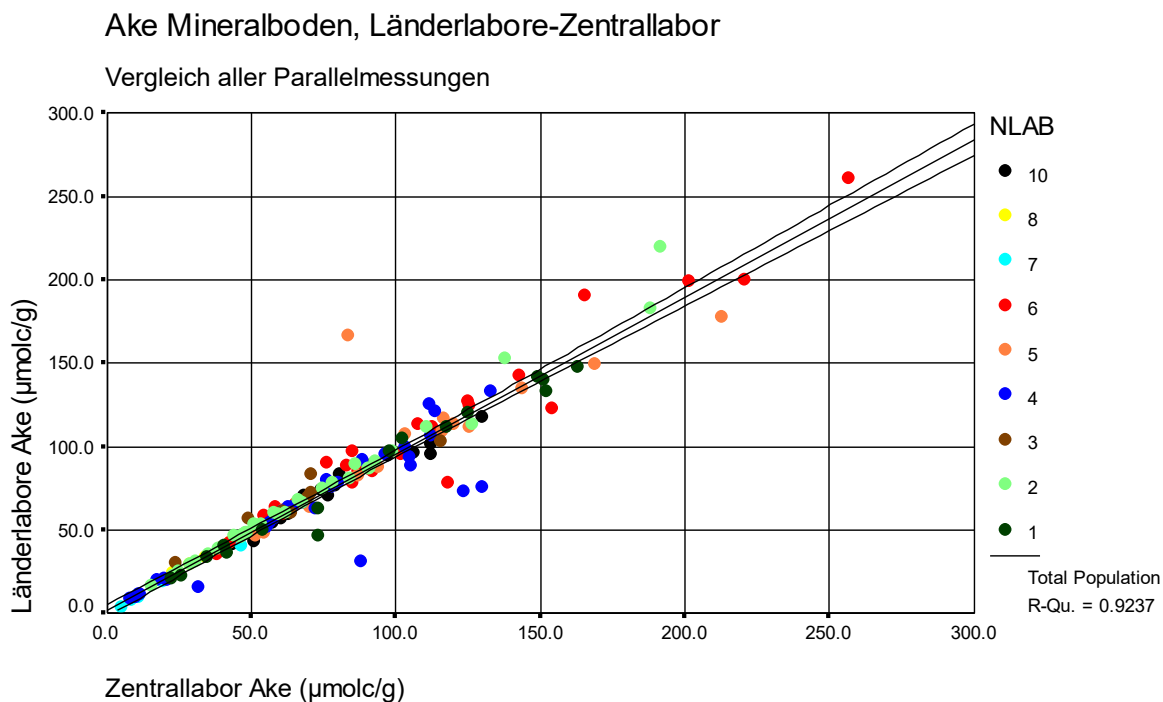
1.3.2.14. Ake-Gesamt

Abbildung 128: Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Berechnung der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.92 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.94, das Interzept 1.98. Damit liegt der lineare Ausgleich mit seinem 95 % Konfidenzintervall leicht unterhalb der Winkelhalbierenden, die Ake des Zentrallabors ist etwas höher als die der Länderlabore.

Die signifikante mittlere Wertedifferenz zwischen der Ake der Länderlabore und des Zentrallabors  $2.64 \mu\text{molc/g}$  Ake und ist mit 4 % geringerer Ake im Länderergebnis als gut vergleichbar anzusehen. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Ake (NH <sub>4</sub> Cl) Mineralboden				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Gehalte in µmolc/g				p(D)	
1	16	0.989	0.000 ***	82.08	89.10	-7.02	7.75	0.002	*
2	32	0.991	0.000 ***	72.67	71.91	0.76	6.42	0.507	n.s.
3	8	0.965	0.000 ***	67.31	65.63	1.68	7.71	0.556	n.s.
4	32	0.902	0.000 ***	64.06	70.41	-6.34	16.54	0.038	*
5	16	0.845	0.000 ***	101.60	103.53	-1.93	24.57	0.758	n.s.
6	26	0.974	0.000 ***	104.33	105.93	-1.60	12.88	0.532	n.s.
7	7	0.994	0.000 ***	20.25	21.63	-1.38	1.99	0.116	n.s.
8	8	0.998	0.000 ***	40.52	40.29	0.23	1.18	0.597	n.s.
9	keine Angaben								
10	23	0.986	0.000 ***	70.66	74.38	-3.72	4.86	0.001	***
Ges.	168	0.961	0.000 ***	75.34	77.98	-2.64	12.53	0.007	**

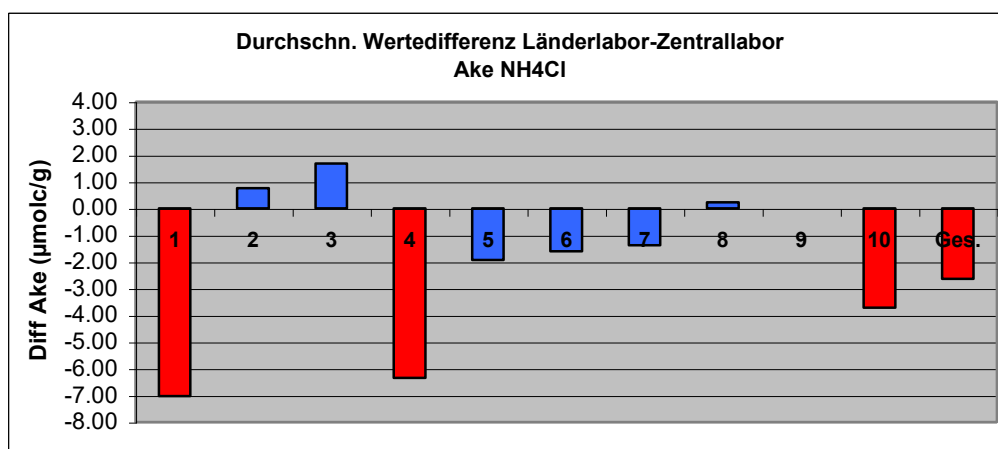


Tabelle 72 und Abbildung 129: Korrelation der Ake Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Die höchste prozentuale Abweichung mit um 10 % geringerer Ake ergab sich bei Länderlabor 4, alle anderen Abweichungen lagen unterhalb von 10 % bezogen auf das jeweilige Länderlabor. Die Ake ist insgesamt sehr gut vergleichbar, obwohl es bei 3 Länderlaboren auch signifikante Unterschiede gab.

1.3.2.15. Basensättigung

## Basensättigung Mineralboden, Länderlabore-Zentrallabor

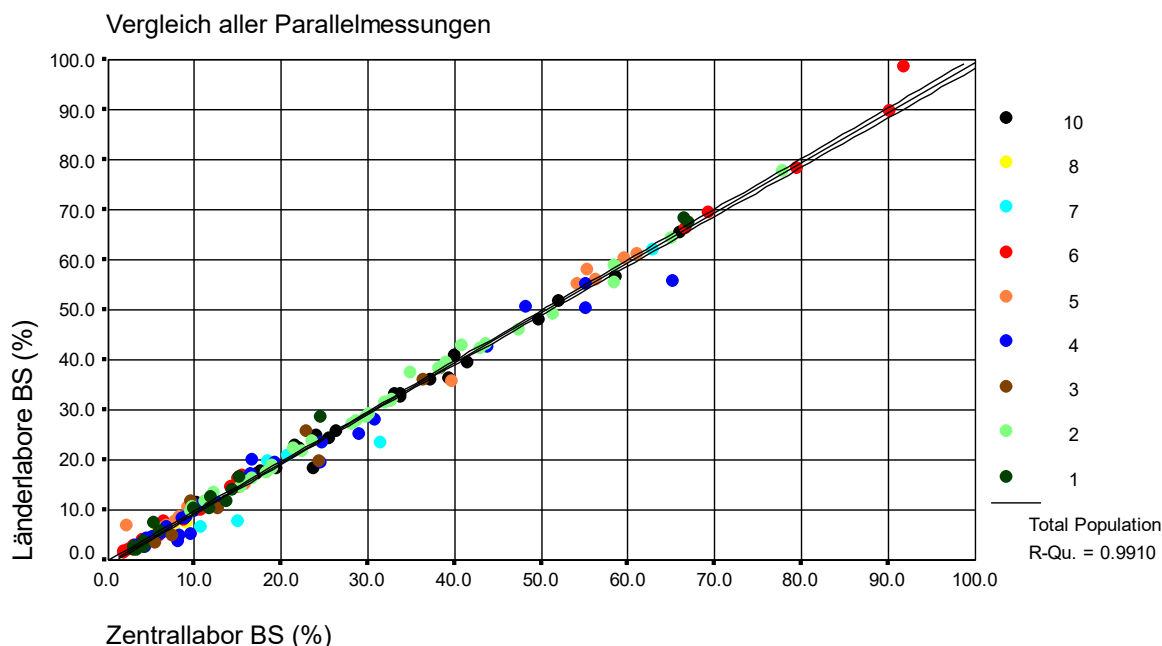


Abbildung 130: Basensättigung auf Basis der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vergleich Berechnung der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.99 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.99, das Interzept 0.41. Damit schließt der lineare Ausgleich mit dem 95 % Konfidenzintervall die Winkelhalbierende mit ein, die berechneten Werte für die Basensättigung der Länderlabore und des Zentrallabor entsprechen sich sehr gut.

Die signifikante mittlere Wertedifferenz zwischen den Länderlaboren und dem Zentrallabor von unter 1 % kann vernachlässigt werden. Die Differenzen der Länderlabore gegenüber dem Zentrallabor sind in der folgenden Tabelle und Grafik mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Basensättigung				LL	ZL	dWD z. ZL	SD		
Labor	N	r	p(K)	Werte in %					p(D)
1	16	0.998	0.000 ***	16.75	16.51	0.25	1.57	0.535	n.s.
2	32	0.998	0.000 ***	31.92	32.11	-0.19	1.10	0.327	n.s.
3	8	0.983	0.000 ***	18.91	19.69	-0.78	2.51	0.408	n.s.
4	32	0.991	0.000 ***	17.34	18.68	-1.34	2.43	0.004	**
5	16	0.997	0.000 ***	26.43	25.98	0.45	1.74	0.316	n.s.
6	26	0.999	0.000 ***	22.25	22.01	0.24	1.51	0.421	n.s.
7	7	0.980	0.000 ***	22.31	24.86	-2.55	3.75	0.123	n.s.
8	8	0.850	0.008 **	6.94	7.32	-0.38	0.99	0.311	n.s.
9	keine Angaben zur Basensättigung								
10	23	0.995	0.000 ***	30.51	31.14	-0.63	1.48	0.051	(*)
Ges.	168	0.995	0.000 ***	23.28	23.71	-0.44	1.95	0.004	**

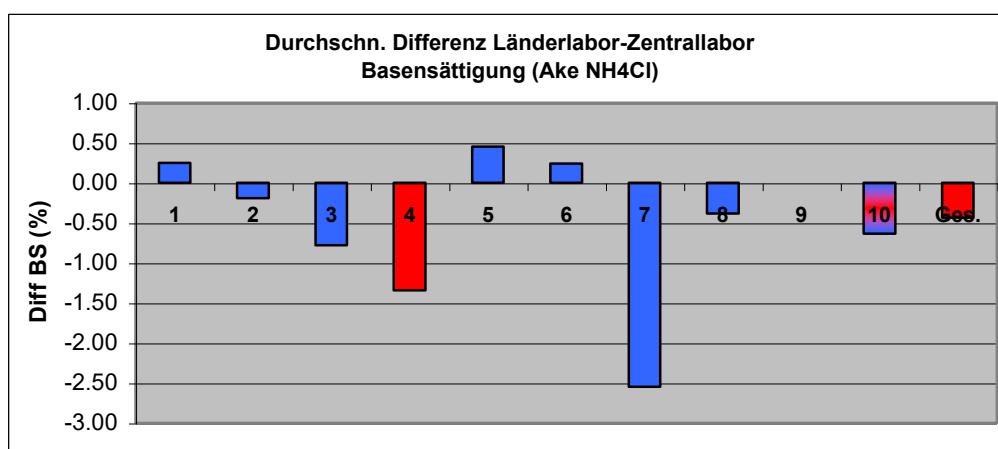


Tabelle 73 und Abbildung 131: Korrelation der Basensättigung Länderlabore gegen Zentrallabor, Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, LL=Länderlabor, ZL=Zentrallabor, dWD z.ZL=durchschnittliche Differenz zum Zentrallabor, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen, ges.=Gesamtmittel.

Mit Ausnahme des Länderlabors 4 und 7 lagen alle Abweichungen der Basensättigung unter 1 %-Punkt. Auch die relativen Abweichungen der Länderlabore 4 und 7 waren mit prozentualen Abweichungen zum Zentrallabormittel zwischen 8-11 % nicht erheblich, so dass insgesamt von einer sehr guten Vergleichbarkeit der Basensättigung ausgegangen werden kann.



1.3.2.16. Zusammenfassende Darstellung und WertungTabelle 74: Differenzen der Parameter der BZE 1 zur Neuanalyse der Altprobe Mineralboden  
Legende siehe Tabelle 2 auf Seite 13

Differenz Länderlabor-Zentrallabor: Mineralboden											
Labore:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Gesamt
Proben	16	32	8	32	16	26	7	8	7	22	174
pHH <sub>2</sub> O			-			-			-	-	-0.04 pH
pHKCl			-			-	-	-	-		-0.03 pH
pHCaCl <sub>2</sub>			+				+	+++		-	0.01 pH
Corg			+				+				3%
N							++	++			3%
Na (Ake)	BG	BG	BG	BG	BG	BG	BG	BG			BG(-11%)
K (Ake)	BG		BG				BG	BG	BG		BG(-4%)
Ca (Ake)				-					-	-	-4%
Mg (Ake)			BG	BG			BG	BG	-		-5%
Al (Ake)			--	-					--		-5%
Fe (Ake)	----			+		----	BG	BG	--		-4%
Mn (Ake)	BG					+		+			0%
H (Ake)	--		+++			---	--	-	----		-5%
Ake				-							-4%
BS %							-				-2%

Auf Ebene der Parameter kam es bei den pH-Werten H<sub>2</sub>O und KCl, organischem Kohlenstoff, Stickstoff, Natrium, Magnesium, Aluminium, der Ake (NH<sub>4</sub>Cl) und Basensättigung zu signifikanten Unterschieden zwischen dem Mittel der Länderlabore und dem Zentrallabor (letzte Spalte). Diese Unterschiede waren jedoch gering, sie lagen mit Ausnahme von Natrium unter 5 % bezogen auf den Länderlabormittelwert. Die Unterschiede bei den pH-Werten lagen unter 0.1 pH und waren damit ebenfalls gering. Da bei Natrium die Gehalte in Bereichen der jeweiligen doppelten unteren Bestimmungsgrenze lagen, kann der um 11 % geringere Wert im Länderlabormittel gegenüber dem Zentrallabor vernachlässigt werden.

Auf Ebene der Länderlabore gab es im Einzelnen dennoch erhebliche Abweichungen. Die beste Übereinstimmung mit dem Zentrallabor wurde bei Länderlabor 2 und 5 erreicht, mit leichten Einschränkungen waren die Analysen der Länderlabore 1, 10 und 4 ebenfalls gut mit dem Zentrallabor vergleichbar. Bei den Länderlaboren 6, 7, 8 und 3 kam es bereits zu relativ häufigen Abweichungen, die meisten Abweichungen wurden beim Länderlabor 9 festgestellt. Da alle Abweichungen negativ (Ergebnis der Länderlabore geringer als das des Zentrallabors) waren, sind diese Unterschiede als besonders problematisch einzustufen.

**Insgesamt war damit eine gute Vergleichbarkeit der Parameter zwischen den Analysen des Zentrallabors und den Länderlaboren beim Mineralboden gegeben. Dennoch gab es wie bereits beim Humus auf Einzellaborebene bei bestimmten Parametern relativ hohe und damit problematische Abweichungen zum Zentrallabor. In diesen Fällen waren die Analyseergebnisse derselben Probe nicht vergleichbar.**

## 1.4 Zeitliche Veränderung ausgewählter Parameter

Geprüft wurde, ob es eine nachweisbare zeitliche Veränderung bodenchemischer Parameter bei Analysen einer Neubeprobung ausgesuchter BZE-Standorte gegenüber Analyseergebnissen der Beprobung von vor 10 Jahren gibt. Um laborspezifische Streuungen auszuschließen, wurde diese Fragestellung nur aufgrund der Analyseergebnisse des Zentrallabors untersucht. Die Altproben wurden vom Zentrallabor neu analysiert, um Streuungen durch veränderte Methoden, unterschiedlicher Labore und Datenmanagement weitgehend auszuschließen.

Für die folgenden Auswertungen wurden die Daten nach den Kollektiven **sauer**, **gekalkt** und **sensibel** getrennt.

### 1.4.1 Humus

#### 1.4.1.1 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{pH}(\text{KCl})$

In folgender Tabelle sind die mittleren Wertedifferenzen der Neuproben Analyseergebnisse abzüglich der neuen Analyseergebnisse der Altproben für die pH-Werte dargestellt.

pH(H <sub>2</sub> O) und pH (KCl) Humus										
	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)	
pH (H <sub>2</sub> O)	sauer	10	0,929	0,000 ***	3,91	3,77	<b>0,15</b>	0,20	0,048 *	
pH (H <sub>2</sub> O)	gekalkt	9	0,662	0,052 (*)	4,03	3,65	<b>0,38</b>	0,39	0,021 *	
pH (H <sub>2</sub> O)	sensibel	13	0,739	0,004 **	4,46	4,00	<b>0,46</b>	0,44	0,003 **	
pH (H <sub>2</sub> O)	<b>Gesamt</b>	<b>32</b>	<b>0,776</b>	<b>0,000 ***</b>	<b>4,17</b>	<b>3,83</b>	<b>0,34</b>	<b>0,38</b>	<b>0,000 ***</b>	
pH (KCl)	sauer	10	0,864	0,001 ***	3,10	3,13	<b>-0,03</b>	0,27	0,745 n.s.	
pH (KCl)	gekalkt	9	0,766	0,016 *	3,17	2,91	<b>0,26</b>	0,35	0,055 (*)	
pH (KCl)	sensibel	13	0,913	0,000 ***	3,61	3,35	<b>0,26</b>	0,28	0,005 **	
pH (KCl)	<b>Gesamt</b>	<b>32</b>	<b>0,849</b>	<b>0,000 ***</b>	<b>3,33</b>	<b>3,16</b>	<b>0,17</b>	<b>0,32</b>	<b>0,005 **</b>	

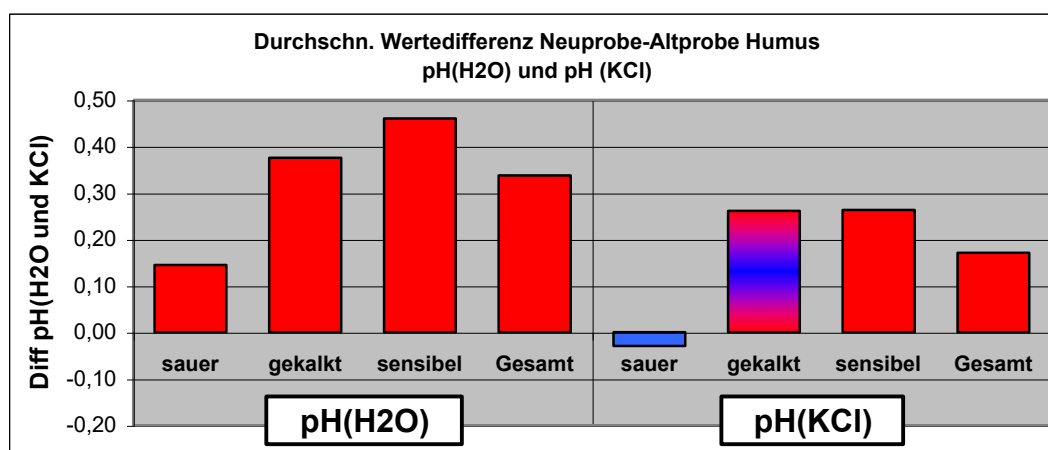


Tabelle 75 und Abbildung 132:  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{pH}(\text{KCl})$ , Ergebnisse Neuanalyse der Altproben und Analyse der Neuproben, Korrelation, Mittelwerte, Vergleich der mittleren Differenzen und statistische Kennwerte.

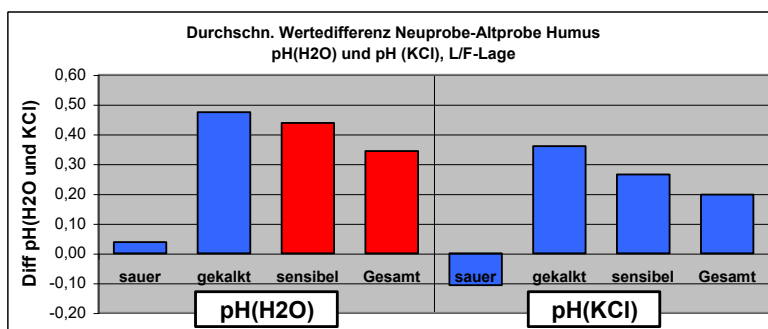
N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Die  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ -Werte der Neuproben lagen in allen Kollektiven signifikant über den Neuanalysen der Altproben. Im Kollektiv **sauer** war dieser Unterschied mit 0.15 pH noch

relativ gering, im Kollektiv **gekalkt** und **sensibel** dagegen mit pH-Wertdifferenzen zwischen 0,38 und 0,46 pH wesentlich deutlicher. Die pH (KCl)-Werte unterschieden sich weniger. Im Kollektiv **sauer** gab es keinen signifikanten Unterschied. In den Kollektiven **gekalkt** und **sensibel** hatten die Neuproben 0,26 pH höhere Werte als die Altproben, signifikant war dieser Unterschied im Kollektiv **sensibel**. Mit 0,55 Signifikanzniveau ist im Kollektiv **gekalkt** der Unterschied jedoch ebenfalls recht gut abgesichert.

In den einzelnen Humuslagen wurden ebenfalls in den Neuproben höhere pH-Werte als in den Neuanalysen der Altproben festgestellt. Lediglich die pH (KCl)-Werte der Neuproben für die L/F-Lage im Kollektiv **sauer** waren geringer als die entsprechenden Werte der Altproben. Vor allem in der H-Lage waren die Unterschiede signifikant. Die einzelnen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Grafiken angegeben:

pH(H <sub>2</sub> O) und pH (KCl) Humus: OL/F-Lage									
	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)
pH (H <sub>2</sub> O)	sauer	4	0,981	0,019 *	3,75	3,72	<b>0,04</b>	0,18	0,707 n.s.
pH (H <sub>2</sub> O)	gekalkt	5	0,516	0,374 n.s.	4,26	3,78	<b>0,47</b>	0,52	0,112 n.s.
pH (H <sub>2</sub> O)	sensibel	6	0,863	0,027 *	4,64	4,20	<b>0,44</b>	0,37	0,033 *
pH (H <sub>2</sub> O)	Gesamt	15	<b>0,792</b>	<b>0,000 ***</b>	<b>4,27</b>	<b>3,93</b>	<b>0,34</b>	<b>0,41</b>	<b>0,006 **</b>
pH (KCl)	sauer	4	0,991	0,009 **	2,97	3,08	<b>-0,11</b>	0,14	0,227 n.s.
pH (KCl)	gekalkt	5	0,638	0,246 n.s.	3,41	3,05	<b>0,36</b>	0,46	0,158 n.s.
pH (KCl)	sensibel	6	0,917	0,010 **	3,88	3,61	<b>0,27</b>	0,35	0,127 n.s.
pH (KCl)	Gesamt	15	<b>0,838</b>	<b>0,000 ***</b>	<b>3,48</b>	<b>3,28</b>	<b>0,20</b>	<b>0,39</b>	<b>0,067 n.s.</b>



pH(H <sub>2</sub> O) und pH (KCl) Humus: H-Lage									
	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)
pH (H <sub>2</sub> O)	sauer	5	0,941	0,017 *	4,01	3,75	<b>0,25</b>	0,19	0,041 *
pH (H <sub>2</sub> O)	gekalkt	4	0,914	0,086 n.s.	3,75	3,50	<b>0,25</b>	0,12	0,027 *
pH (H <sub>2</sub> O)	sensibel	4	0,505	0,495 n.s.	4,11	3,53	<b>0,57</b>	0,73	0,212 n.s.
pH (H <sub>2</sub> O)	Gesamt	13	<b>0,673</b>	<b>0,012 *</b>	<b>3,96</b>	<b>3,61</b>	<b>0,35</b>	<b>0,41</b>	<b>0,010 **</b>
pH (KCl)	sauer	5	0,914	0,030 *	3,23	3,11	<b>0,12</b>	0,27	0,361 n.s.
pH (KCl)	gekalkt	4	0,982	0,018 *	2,88	2,74	<b>0,14</b>	0,04	0,008 **
pH (KCl)	sensibel	4	0,762	0,238 n.s.	3,13	2,85	<b>0,28</b>	0,30	0,158 n.s.
pH (KCl)	Gesamt	13	<b>0,879</b>	<b>0,000 ***</b>	<b>3,09</b>	<b>2,92</b>	<b>0,18</b>	<b>0,23</b>	<b>0,017 *</b>

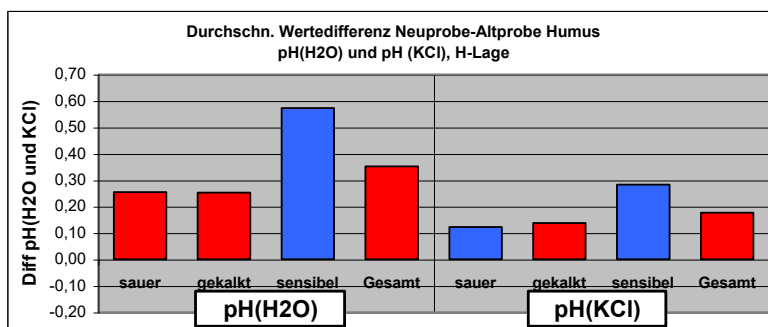


Tabelle 76 und Abbildung 133: pH (H<sub>2</sub>O) und pH (KCl) nach Humuslagen, Ergebnisse Neuanalyse der Altproben und Analyse der Neuproben, Korrelation, Mittelwerte, Vergleich der mittleren Differenzen und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

#### 1.4.1.2 Organischer Kohlenstoff und Stickstoff, CN-Verhältnisse

Die Unterschiede zwischen den Neuanalysen der Altproben und Analysen der Neuproben im Hinblick auf organischen Kohlenstoff und Stickstoff waren gering und im keinem Fall signifikant. Keine Wertedifferenz lag über 10 %, bezogen auf den Altwert. Der Vollständigkeit halber sind die Daten in folgender Tabelle angegeben:

Tabelle 77: Organischer Kohlenstoff und Stickstoff nach Humuslagen und im Gesamtergebnis, Ergebnisse Neuanalyse der Altproben und Analyse der Neuproben, Korrelation, Mittelwerte, Vergleich der mittleren Differenzen und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Organischer Kohlenstoff und Stickstoff (ges.), Humus											
	Kollektiv	Lage	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)	
			mg/g								
C org	sauer	L+F	4	0.891	0.109	n.s.	454.06	466.89	-12.84	43.00	0.593 n.s.
C org	sauer	H	5	0.709	0.18	n.s.	417.69	413.97	3.71	45.90	0.865 n.s.
C org	gekalkt	L+F	5	0.401	0.504	n.s.	427.86	397.43	30.43	82.20	0.454 n.s.
C org	gekalkt	H	4	0.322	0.678	n.s.	332.65	325.18	7.47	104.79	0.896 n.s.
C org	sensibel	L+F	7	0.539	0.212	n.s.	385.82	412.39	-26.57	53.64	0.238 n.s.
C org	sensibel	H	4	0.698	0.302	n.s.	318.07	309.02	9.05	87.28	0.849 n.s.
C org	sauer	Gesamt	10	0.767	0.010	**	441.72	445.92	-4.20	40.29	0.749 n.s.
C org	gekalkt	Gesamt	9	0.533	0.140	n.s.	385.54	365.32	20.23	87.43	0.507 n.s.
C org	sensibel	Gesamt	14	0.634	0.015	*	358.18	347.95	10.23	78.52	0.634 n.s.
C org	Gesamt	Mittel	33	0.662	0.000	***	390.96	382.37	8.58	70.45	0.489 n.s.
N	sauer	L+F	4	-0.003	0.997	n.s.	18.94	19.12	-0.18	2.77	0.906 n.s.
N	sauer	H	5	0.576	0.310	n.s.	16.04	15.86	0.18	1.28	0.774 n.s.
N	gekalkt	L+F	5	0.922	0.026	*	16.10	16.61	-0.51	1.83	0.565 n.s.
N	gekalkt	H	4	0.603	0.397	n.s.	13.15	11.94	1.20	4.06	0.595 n.s.
N	sensibel	L+F	7	0.589	0.164	n.s.	15.86	17.36	-1.50	2.20	0.122 n.s.
N	sensibel	H	4	0.727	0.273	n.s.	14.92	13.58	1.34	3.49	0.498 n.s.
N	sauer	Gesamt	10	0.572	0.084	n.s.	17.30	16.86	0.44	2.25	0.554 n.s.
N	gekalkt	Gesamt	9	0.778	0.014	*	14.79	14.54	0.25	2.95	0.805 n.s.
N	sensibel	Gesamt	13	0.645	0.013	*	15.30	14.96	0.34	3.12	0.692 n.s.
N	Gesamt	Mittel	33	0.692	0.000	***	15.76	15.42	0.34	2.75	0.477 n.s.

Beim Vergleich der CN-Verhältnisse aus den Analyseergebnissen des Zentrallabors der Humus-Altproben und -Neuproben ergaben sich teilweise signifikante Unterschiede:

Tabelle 78: CN-Verhältnisse der Humus-Alt- und Neuproben, deren Differenzen und Signifikanzniveaus

Differenz Neuprobe-Altprobe: Humus, C/N-Verhältnisse												
Kollektiv	sauer			gekalkt			sensibel			Gesamt		
Lage	L+F	H	Ges.	L+F	H	Ges.	L+F	H	Ges.	LF	H	Ges.
N	4	5	9	5	4	9	7	4	11	16	13	32
C/N BZE 1	24.74	26.48	25.71	24.27	27.57	25.74	24.02	23.20	23.72	24.28	25.81	24.72
C/N Vorstudie	24.02	26.23	25.27	27.12	26.11	26.67	24.37	21.61	23.37	25.14	24.79	24.91
Diff. 2-1	-0.72	-0.25	-0.44	2.85	-1.46	0.93	0.35	-1.59	-0.35	0.86	-1.02	0.19
Sig.niveau	0.445	0.703	0.347	0.08	0.191	0.401	0.814	0.063	0.715	0.299	0.021	0.693

Im Kollektiv **sauer** verengten sich die CN-Verhältnisse, die Unterschiede waren jedoch nicht signifikant. Im Kollektiv **gekalkt** kam es in der L+F-Lage zu weiteren CN-Verhältnissen. Dieser Unterschied hatte ein Signifikanzniveau von 0.08. In der H-Lage verengte sich das CN-Verhältnis, allerdings nicht signifikant. Im Kollektiv **sensibel** war die Verengung des CN-Verhältnisses in der H-Lage auf dem 10 %-Niveau signifikant. Im Gesamtergebnis aller Proben war die Verengung des CN-Verhältnisses in der H-Lage signifikant, die Unterschiede in der L+F-Lage sowie im Gesamtergebnis waren nicht signifikant.

#### 1.4.1.3 Elemente im Königswasseraufschluß

Sowohl die Altproben als auch die Neuproben wurden im Königswasseraufschluß aufgeschlossen. Die jeweilige Differenz der Wertepaare kann als zeitliche Veränderung gewertet werden. In der folgenden Tabellen und Grafiken sind die Mittelwerte und mittleren Differenzen mit statistischen Kennwerten dargestellt, zunächst für die L+F-Lage, für die H-Lage und schließlich im Gesamtergebnis für beide Lagen.

Humus, L+F-Lage, zeitliche Veränderung											
Kollektiv						NP	AP	dWD z.A.	SD		
	Element	Einheit	N	r	p(K)					p(D)	
sauer	Na	mg/g	4	0.987	0.013 *	0.08	0.06	<b>0.02</b>	0.01	0.029 *	
sauer	K	mg/g	4	0.449	0.551 n.s.	1.00	0.83	<b>0.16</b>	0.39	0.462 n.s.	
sauer	Ca	mg/g	4	-0.680	0.320 n.s.	5.80	2.05	<b>3.75</b>	4.76	0.213 n.s.	
sauer	Mg	mg/g	4	-0.380	0.620 n.s.	2.35	0.57	<b>1.78</b>	2.12	0.192 n.s.	
sauer	Al	mg/g	4	0.954	0.046 *	3.91	3.15	<b>0.77</b>	1.07	0.246 n.s.	
sauer	Fe	mg/g	4	0.985	0.015 *	8.94	8.83	<b>0.12</b>	2.09	0.917 n.s.	
sauer	Mn	mg/g	4	-0.084	0.916 n.s.	0.15	0.12	<b>0.03</b>	0.05	0.326 n.s.	
sauer	P	mg/g	4	0.966	0.034 *	0.94	1.00	<b>-0.06</b>	0.18	0.566 n.s.	
sauer	S	mg/g	4	0.867	0.133 n.s.	2.14	2.21	<b>-0.07</b>	0.47	0.788 n.s.	
sauer	Cu	mg/kg	4	0.710	0.290 n.s.	22.68	23.43	<b>-0.75</b>	7.10	0.846 n.s.	
sauer	Pb	mg/kg	4	0.943	0.057 n.s.	170.05	157.20	<b>12.85</b>	57.02	0.683 n.s.	
sauer	Cd	mg/kg	4	0.948	0.052 n.s.	0.49	0.51	<b>-0.03</b>	0.12	0.673 n.s.	
sauer	Zn	mg/kg	4	0.956	0.044 *	75.08	70.52	<b>4.57</b>	11.90	0.498 n.s.	
sauer	Cr	mg/kg	4	0.852	0.148 n.s.	12.93	11.95	<b>0.98</b>	3.97	0.656 n.s.	
sauer	Ni	mg/kg	4	0.929	0.071 n.s.	11.64	12.29	<b>-0.65</b>	3.40	0.729 n.s.	
sauer	Co	mg/kg	4	0.962	0.038 *	2.07	1.89	<b>0.18</b>	0.31	0.335 n.s.	
gekalkt	Na	mg/g	5	0.700	0.189 n.s.	0.09	0.09	<b>0.00</b>	0.03	0.912 n.s.	
gekalkt	K	mg/g	5	0.985	0.002 **	1.17	1.09	<b>0.08</b>	0.27	0.550 n.s.	
gekalkt	Ca	mg/g	5	-0.502	0.388 n.s.	5.61	5.39	<b>0.22</b>	2.50	0.855 n.s.	
gekalkt	Mg	mg/g	5	0.435	0.465 n.s.	1.36	1.11	<b>0.25</b>	0.52	0.347 n.s.	
gekalkt	Al	mg/g	5	0.984	0.002 **	3.27	4.35	<b>-1.08</b>	0.45	0.006 **	
gekalkt	Fe	mg/g	5	0.994	0.001 ***	6.74	8.48	<b>-1.74</b>	0.81	0.009 **	
gekalkt	Mn	mg/g	5	0.950	0.013 *	0.28	0.28	<b>0.00</b>	0.09	0.988 n.s.	
gekalkt	P	mg/g	5	0.849	0.069 n.s.	0.81	0.82	<b>-0.01</b>	0.16	0.889 n.s.	
gekalkt	S	mg/g	5	0.875	0.052 (*)	1.59	1.84	<b>-0.25</b>	0.194	0.043 *	
gekalkt	Cu	mg/kg	5	0.567	0.318 n.s.	16.23	26.17	<b>-9.94</b>	9.25	0.074 n.s.	
gekalkt	Pb	mg/kg	5	0.712	0.177 n.s.	79.38	138.18	<b>-58.79</b>	55.22	0.076 n.s.	
gekalkt	Cd	mg/kg	5	0.365	0.545 n.s.	0.51	0.74	<b>-0.23</b>	0.313	0.167 n.s.	
gekalkt	Zn	mg/kg	5	0.713	0.176 n.s.	74.39	91.07	<b>-16.68</b>	14.40	0.061 n.s.	
gekalkt	Cr	mg/kg	5	0.940	0.017 *	9.59	12.87	<b>-3.28</b>	1.598	0.010 **	
gekalkt	Ni	mg/kg	5	0.993	0.001 ***	6.51	8.77	<b>-2.26</b>	1.05	0.008 **	
gekalkt	Co	mg/kg	5	0.967	0.007 **	1.41	1.87	<b>-0.46</b>	0.19	0.006 **	
sensibel	Na	mg/g	7	0.568	0.183 n.s.	0.08	0.09	<b>-0.01</b>	0.03	0.256 n.s.	
sensibel	K	mg/g	7	0.367	0.419 n.s.	1.18	1.18	<b>0.00</b>	0.62	0.996 n.s.	
sensibel	Ca	mg/g	7	0.911	0.004 **	5.83	6.85	<b>-1.02</b>	1.55	0.131 n.s.	
sensibel	Mg	mg/g	7	0.483	0.272 n.s.	1.04	1.32	<b>-0.28</b>	0.78	0.378 n.s.	
sensibel	Al	mg/g	7	0.627	0.132 n.s.	3.69	4.76	<b>-1.07</b>	2.05	0.215 n.s.	
sensibel	Fe	mg/g	7	0.830	0.021 *	4.63	5.81	<b>-1.17</b>	1.60	0.100 n.s.	
sensibel	Mn	mg/g	7	0.840	0.018 *	1.33	1.39	<b>-0.06</b>	0.66	0.814 n.s.	
sensibel	P	mg/g	7	0.945	0.001 ***	0.81	0.96	<b>-0.14</b>	0.12	0.017 *	
sensibel	S	mg/g	7	0.639	0.123 n.s.	1.60	1.90	<b>-0.30</b>	0.25	0.017 *	
sensibel	Cu	mg/kg	7	0.228	0.623 n.s.	15.45	22.61	<b>-7.16</b>	6.53	0.027 *	
sensibel	Pb	mg/kg	7	0.742	0.056 n.s.	67.50	91.10	<b>-23.61</b>	20.18	0.021 *	
sensibel	Cd	mg/kg	7	0.785	0.037 *	0.56	0.73	<b>-0.17</b>	0.23	0.101 n.s.	
sensibel	Zn	mg/kg	7	0.631	0.129 n.s.	86.05	91.62	<b>-5.57</b>	41.66	0.735 n.s.	
sensibel	Cr	mg/kg	7	0.534	0.217 n.s.	7.77	12.09	<b>-4.32</b>	4.52	0.045 *	
sensibel	Ni	mg/kg	7	0.866	0.012 *	6.84	8.13	<b>-1.28</b>	1.47	0.060 n.s.	
sensibel	Co	mg/kg	7	0.831	0.020 *	2.03	2.32	<b>-0.29</b>	0.58	0.231 n.s.	

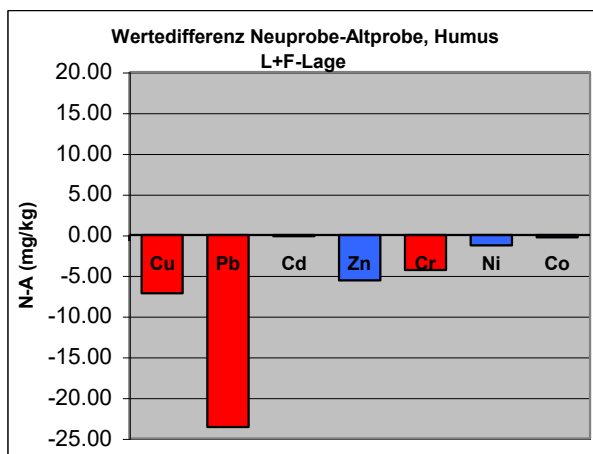
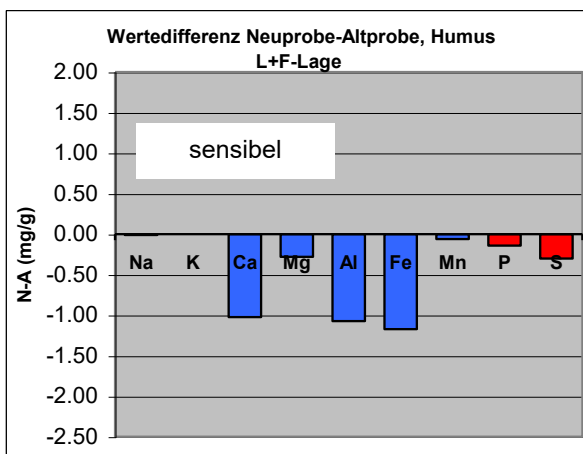
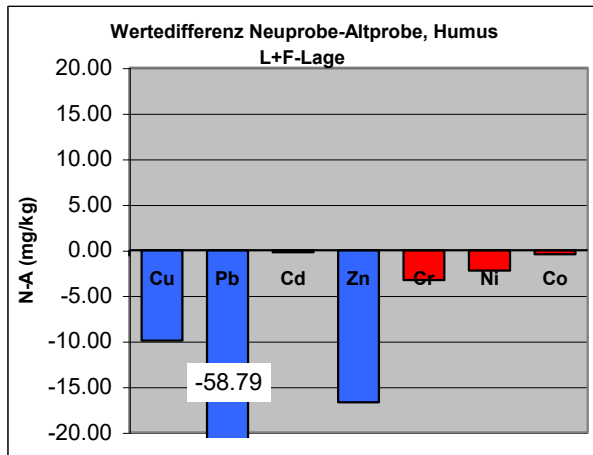
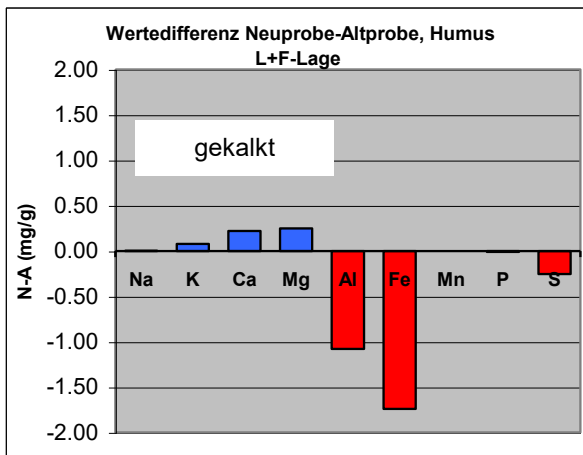
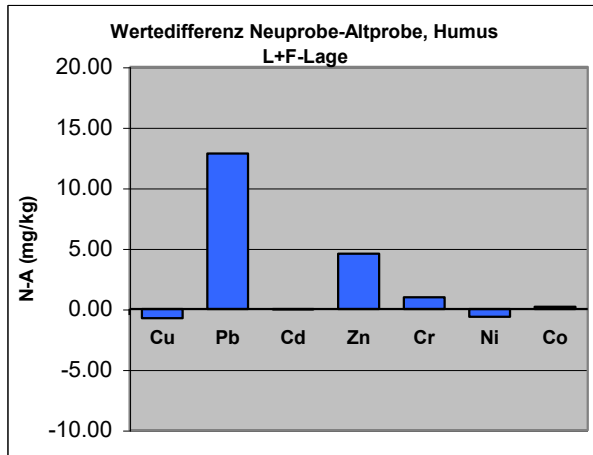
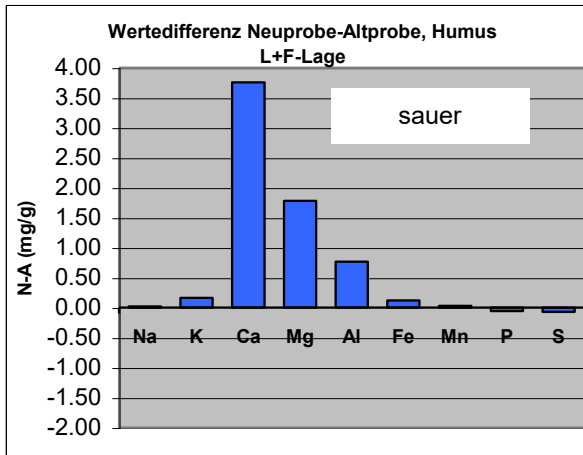


Tabelle 79 und Abbildung 134: Elemente im Königswasseraufschluß der L+F-Lage im Humus sowohl der Alt- als auch der Neuproben, Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Im Kollektiv **sauer** waren die Calciumgehalte der Neuproben fast dreimal und die Magnesiumgehalte viermal so hoch wie die entsprechenden Gehalte der Altproben. Die Kalium-, Aluminium- und Mangan- und Cobaltgehalte der Neuproben lagen zwischen 20-25 % über den Gehalten der Altproben, Cobalt um 10 %. Die mittlere Differenz der Blei- und Zinkgehalte war zwar absolut recht hoch, relativ zu den Altwerten jedoch unter 10 % und damit nicht weiter auffallend. Signifikant waren alle Unterschiede nicht.

Im Kollektiv **gekalkt** kam es zu signifikanten Abnahmen der Aluminium-, Eisen-, Schwefel-, Chrom-, Nickel- und Cobaltgehalten. Alle Schwermetallgehalte nahmen gegenüber den Altproben ab, besonders deutlich bei Blei, Zink und Kupfer.

Im Kollektiv **sensibel** wurden in den Neuproben bei allen gemessenen Elementen im Königswasseraufschluß geringere Gehalte als in den Altproben gefunden. Signifikant waren diese Unterschiede in den Gehalten für Phosphor, Schwefel, Kupfer, Blei, Cadmium und Chrom.

In den H-Lagen der einzelnen Kollektive ergaben sich in keinem Fall signifikant verschiedene Gehalte zwischen Alt- und Neuproben:



Humus, H-Lage, zeitliche Veränderung										
Kollektiv	Element	Einheit	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)
sauer	K	mg/g	5	0.908	0.033 *	1.02	0.98	0.03	0.18	0.697 n.s.
sauer	Ca	mg/g	5	0.840	0.075 n.s.	1.68	1.31	0.37	0.49	0.164 n.s.
sauer	Mg	mg/g	5	0.656	0.229 n.s.	0.73	0.48	0.25	0.28	0.116 n.s.
sauer	Al	mg/g	5	0.938	0.018 *	6.26	5.61	0.64	1.01	0.228 n.s.
sauer	Fe	mg/g	5	0.999	0.000 ***	9.91	9.64	0.27	0.29	0.110 n.s.
sauer	Mn	mg/g	5	0.999	0.000 ***	0.13	0.12	0.01	0.03	0.522 n.s.
sauer	P	mg/g	5	0.982	0.003 **	0.81	0.78	0.03	0.06	0.338 n.s.
sauer	S	mg/g	5	0.881	0.048 *	1.99	2.04	-0.05	0.18	0.576 n.s.
sauer	Cu	mg/kg	5	0.978	0.004 **	24.48	26.06	-1.58	2.99	0.304 n.s.
sauer	Pb	mg/kg	5	0.987	0.002 **	293.17	290.07	3.11	44.32	0.883 n.s.
sauer	Cd	mg/kg	5	0.971	0.006 **	0.49	0.62	-0.13	0.29	0.373 n.s.
sauer	Zn	mg/kg	5	0.896	0.040 *	64.23	76.91	-12.68	19.90	0.227 n.s.
sauer	Cr	mg/kg	5	0.995	0.000 ***	13.10	12.93	0.18	0.92	0.685 n.s.
sauer	Ni	mg/kg	5	0.986	0.002 **	10.97	11.02	-0.04	1.15	0.936 n.s.
sauer	Co	mg/kg	5	0.981	0.003 **	2.59	2.64	-0.05	0.42	0.810 n.s.
gekalkt	Na	mg/g	4	0.756	0.244 n.s.	0.08	0.07	0.01	0.03	0.426 n.s.
gekalkt	K	mg/g	4	0.842	0.158 n.s.	0.56	0.58	-0.02	0.12	0.789 n.s.
gekalkt	Ca	mg/g	4	0.741	0.259 n.s.	2.90	3.82	-0.92	1.81	0.383 n.s.
gekalkt	Mg	mg/g	4	0.674	0.326 n.s.	0.77	0.66	0.11	0.36	0.589 n.s.
gekalkt	Al	mg/g	4	0.954	0.046 *	3.68	4.86	-1.18	1.57	0.228 n.s.
gekalkt	Fe	mg/g	4	0.972	0.028 *	9.28	11.18	-1.90	5.32	0.527 n.s.
gekalkt	Mn	mg/g	4	0.903	0.097 n.s.	0.11	0.14	-0.03	0.12	0.678 n.s.
gekalkt	P	mg/g	4	-0.016	0.984 n.s.	0.55	0.51	0.04	0.18	0.665 n.s.
gekalkt	S	mg/g	4	-0.118	0.882 n.s.	1.56	1.58	-0.02	0.587	0.956 n.s.
gekalkt	Cu	mg/kg	4	-0.164	0.836 n.s.	25.06	29.21	-4.15	20.83	0.717 n.s.
gekalkt	Pb	mg/kg	4	0.362	0.638 n.s.	189.70	202.90	-13.20	135.4	0.858 n.s.
gekalkt	Cd	mg/kg	4	-0.183	0.817 n.s.	0.61	0.90	-0.29	0.235	0.091 n.s.
gekalkt	Zn	mg/kg	4	-0.238	0.762 n.s.	63.91	77.78	-13.87	27.53	0.388 n.s.
gekalkt	Cr	mg/kg	4	0.745	0.255 n.s.	14.26	12.28	1.98	5.626	0.532 n.s.
gekalkt	Ni	mg/kg	4	0.329	0.671 n.s.	7.69	8.08	-0.39	3.13	0.821 n.s.
gekalkt	Co	mg/kg	4	0.579	0.421 n.s.	1.78	2.13	-0.34	1.00	0.540 n.s.
sensibel	Na	mg/g	4	0.621	0.379 n.s.	0.09	0.08	0.01	0.04	0.676 n.s.
sensibel	K	mg/g	4	0.865	0.135 n.s.	1.47	0.92	0.56	0.69	0.206 n.s.
sensibel	Ca	mg/g	4	0.651	0.349 n.s.	1.98	1.93	0.06	0.95	0.912 n.s.
sensibel	Mg	mg/g	4	0.926	0.074 n.s.	1.23	1.13	0.10	0.32	0.575 n.s.
sensibel	Al	mg/g	4	0.890	0.110 n.s.	8.51	7.43	1.08	1.74	0.303 n.s.
sensibel	Fe	mg/g	4	0.921	0.079 n.s.	14.29	13.60	0.69	4.06	0.756 n.s.
sensibel	Mn	mg/g	4	0.755	0.245 n.s.	0.20	0.19	0.01	0.09	0.853 n.s.
sensibel	P	mg/g	4	0.922	0.078 n.s.	1.01	0.98	0.04	0.22	0.771 n.s.
sensibel	S	mg/g	4	0.514	0.486 n.s.	1.81	1.78	0.03	0.61	0.927 n.s.
sensibel	Cu	mg/kg	4	0.944	0.056 n.s.	35.38	33.50	1.88	7.28	0.641 n.s.
sensibel	Pb	mg/kg	4	0.977	0.023 *	249.86	231.90	17.97	39.02	0.425 n.s.
sensibel	Cd	mg/kg	4	0.982	0.018 *	0.68	0.69	-0.01	0.13	0.897 n.s.
sensibel	Zn	mg/kg	4	0.957	0.043 *	83.38	76.39	6.99	13.63	0.380 n.s.
sensibel	Cr	mg/kg	4	0.919	0.081 n.s.	22.59	18.57	4.02	7.52	0.363 n.s.
sensibel	Ni	mg/kg	4	0.915	0.085 n.s.	15.61	13.24	2.37	5.31	0.439 n.s.
sensibel	Co	mg/kg	4	0.869	0.131 n.s.	4.32	3.99	0.33	1.27	0.643 n.s.



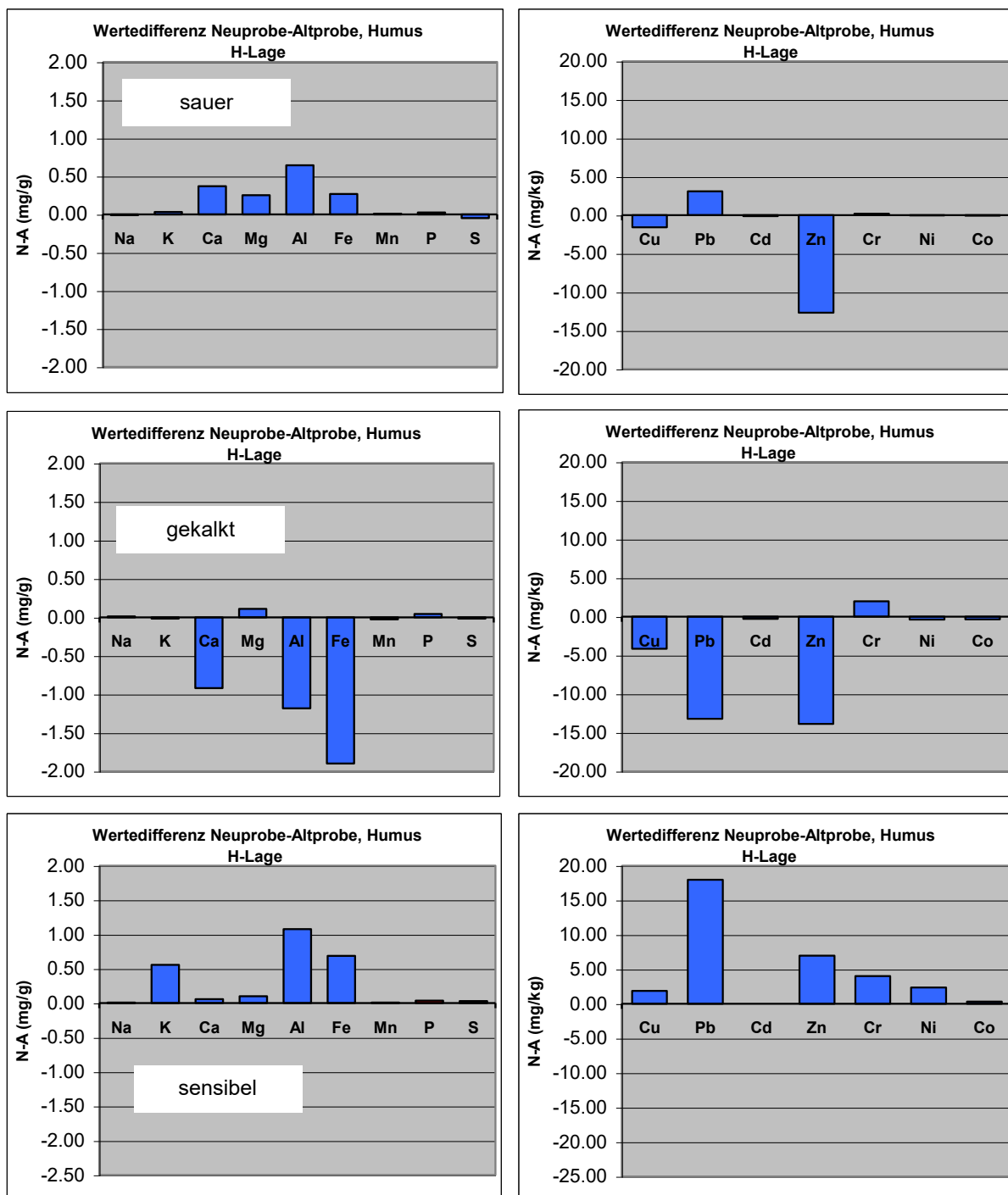


Tabelle 80 und Abbildung 135: Elemente im Königswasseraufschluß der H-Lage im Humus sowohl der Alt- als auch der Neuproben, Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Im Kollektiv **sauer** nahmen die Gehalte von Calcium, Magnesium Aluminium und Eisen deutlich zu, prozentual jedoch vor allem Magnesium und Calcium. Die Cadmium- und

Zinkgehalte nahmen prozentual mit 21 % und 16 % am stärksten ab, die Bleigehalte veränderten sich nur um 1 %.

Im Kollektiv **sensibel** gab es Zunahmen der Gehalte von Kalium, Aluminium und Eisen, die Schwermetallgehalte nahmen grundsätzlich zu.

Im Gesamtergebnis für beide Humuslagen ergibt sich Folgendes:

Humus, zeitliche Veränderung												
Kollektiv	Element	Einheit	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)		
sauer	Na	mg/g	10	0.571	0.084	n.s.	0.08	0.08	0.00	0.03	0.672	n.s.
sauer	K	mg/g	10	0.586	0.075	n.s.	0.98	0.94	0.03	0.32	0.751	n.s.
sauer	Ca	mg/g	10	0.207	0.565	n.s.	3.56	1.91	1.65	3.31	0.149	n.s.
sauer	Mg	mg/g	10	-0.057	0.875	n.s.	1.35	0.50	0.85	1.47	0.100	n.s.
sauer	Al	mg/g	10	0.952	0.000	***	4.88	4.17	0.72	0.92	0.036	*
sauer	Fe	mg/g	10	0.988	0.000	***	8.83	8.49	0.34	1.30	0.433	n.s.
sauer	Mn	mg/g	10	0.993	0.000	***	0.22	0.19	0.03	0.05	0.096	n.s.
sauer	P	mg/g	10	0.896	0.000	***	0.85	0.87	-0.02	0.12	0.587	n.s.
sauer	S	mg/g	10	0.723	0.018	*	2.05	2.03	0.02	0.39	0.873	n.s.
sauer	Cu	mg/kg	10	0.917	0.000	***	22.53	23.13	-0.61	4.96	0.708	n.s.
sauer	Pb	mg/kg	10	0.966	0.000	***	222.96	210.15	12.81	47.63	0.417	n.s.
sauer	Cd	mg/kg	10	0.925	0.000	***	0.47	0.55	-0.08	0.21	0.260	n.s.
sauer	Zn	mg/kg	10	0.778	0.008	**	67.48	70.36	-2.88	18.50	0.634	n.s.
sauer	Cr	mg/kg	10	0.924	0.000	***	12.40	11.46	0.94	2.73	0.303	n.s.
sauer	Ni	mg/kg	10	0.949	0.000	***	10.75	10.67	0.08	2.46	0.922	n.s.
sauer	Co	mg/kg	10	0.976	0.000	***	2.24	2.14	0.10	0.39	0.422	n.s.
gekalkt	Na	mg/g	9	0.675	0.046	*	0.08	0.08	0.01	0.03	0.510	n.s.
gekalkt	K	mg/g	9	0.978	0.000	***	0.90	0.86	0.04	0.21	0.620	n.s.
gekalkt	Ca	mg/g	9	0.314	0.410	n.s.	4.40	4.69	-0.29	2.17	0.701	n.s.
gekalkt	Mg	mg/g	9	0.626	0.071	n.s.	1.10	0.91	0.19	0.44	0.236	n.s.
gekalkt	Al	mg/g	9	0.934	0.000	***	3.45	4.58	-1.13	1.01	0.010	*
gekalkt	Fe	mg/g	9	0.957	0.000	***	7.87	9.68	-1.81	3.31	0.139	n.s.
gekalkt	Mn	mg/g	9	0.918	0.000	***	0.21	0.22	-0.01	0.10	0.709	n.s.
gekalkt	P	mg/g	9	0.801	0.009	**	0.70	0.69	0.01	0.16	0.803	n.s.
gekalkt	S	mg/g	9	0.404	0.280	n.s.	1.58	1.73	-0.15	0.405	0.300	n.s.
gekalkt	Cu	mg/kg	9	0.146	0.707	n.s.	20.16	27.52	-7.37	14.66	0.170	n.s.
gekalkt	Pb	mg/kg	9	0.575	0.105	n.s.	128.37	166.94	-38.57	94.75	0.257	n.s.
gekalkt	Cd	mg/kg	9	0.352	0.352	n.s.	0.55	0.81	-0.26	0.266	0.019	*
gekalkt	Zn	mg/kg	9	0.406	0.278	n.s.	69.73	85.16	-15.43	19.75	0.047	*
gekalkt	Cr	mg/kg	9	0.722	0.028	*	11.66	12.60	-0.94	4.563	0.553	n.s.
gekalkt	Ni	mg/kg	9	0.359	0.342	n.s.	7.03	8.46	-1.43	2.28	0.097	n.s.
gekalkt	Co	mg/kg	9	0.662	0.052	n.s.	1.57	1.99	-0.41	0.63	0.086	n.s.
sensibel	Na	mg/g	14	0.779	0.001	***	0.10	0.11	-0.01	0.03	0.176	n.s.
sensibel	K	mg/g	14	0.632	0.015	*	1.45	1.41	0.04	0.68	0.820	n.s.
sensibel	Ca	mg/g	14	0.880	0.000	***	4.60	4.68	-0.08	1.68	0.856	n.s.
sensibel	Mg	mg/g	14	0.870	0.000	***	1.33	1.62	-0.29	0.67	0.126	n.s.
sensibel	Al	mg/g	14	0.795	0.001	***	6.25	7.52	-1.27	2.81	0.115	n.s.
sensibel	Fe	mg/g	14	0.906	0.000	***	9.29	10.94	-1.65	3.37	0.090	n.s.
sensibel	Mn	mg/g	14	0.850	0.000	***	1.48	1.20	0.28	0.80	0.221	n.s.
sensibel	P	mg/g	14	0.867	0.000	***	0.90	0.95	-0.04	0.17	0.377	n.s.
sensibel	S	mg/g	14	0.531	0.051	*	1.63	1.72	-0.09	0.42	0.457	n.s.
sensibel	Cu	mg/kg	14	0.867	0.000	***	21.98	25.22	-3.24	7.13	0.113	n.s.
sensibel	Pb	mg/kg	14	0.971	0.000	***	129.20	140.96	-11.76	30.66	0.175	n.s.
sensibel	Cd	mg/kg	14	0.833	0.000	***	0.71	0.75	-0.05	0.24	0.468	n.s.
sensibel	Zn	mg/kg	14	0.750	0.002	**	91.45	92.11	-0.66	29.81	0.935	n.s.
sensibel	Cr	mg/kg	14	0.803	0.001	***	14.13	16.73	-2.60	6.62	0.165	n.s.
sensibel	Ni	mg/kg	14	0.897	0.000	***	12.80	14.38	-1.58	4.90	0.250	n.s.
sensibel	Co	mg/kg	14	0.946	0.000	***	3.81	4.37	-0.56	1.28	0.126	n.s.

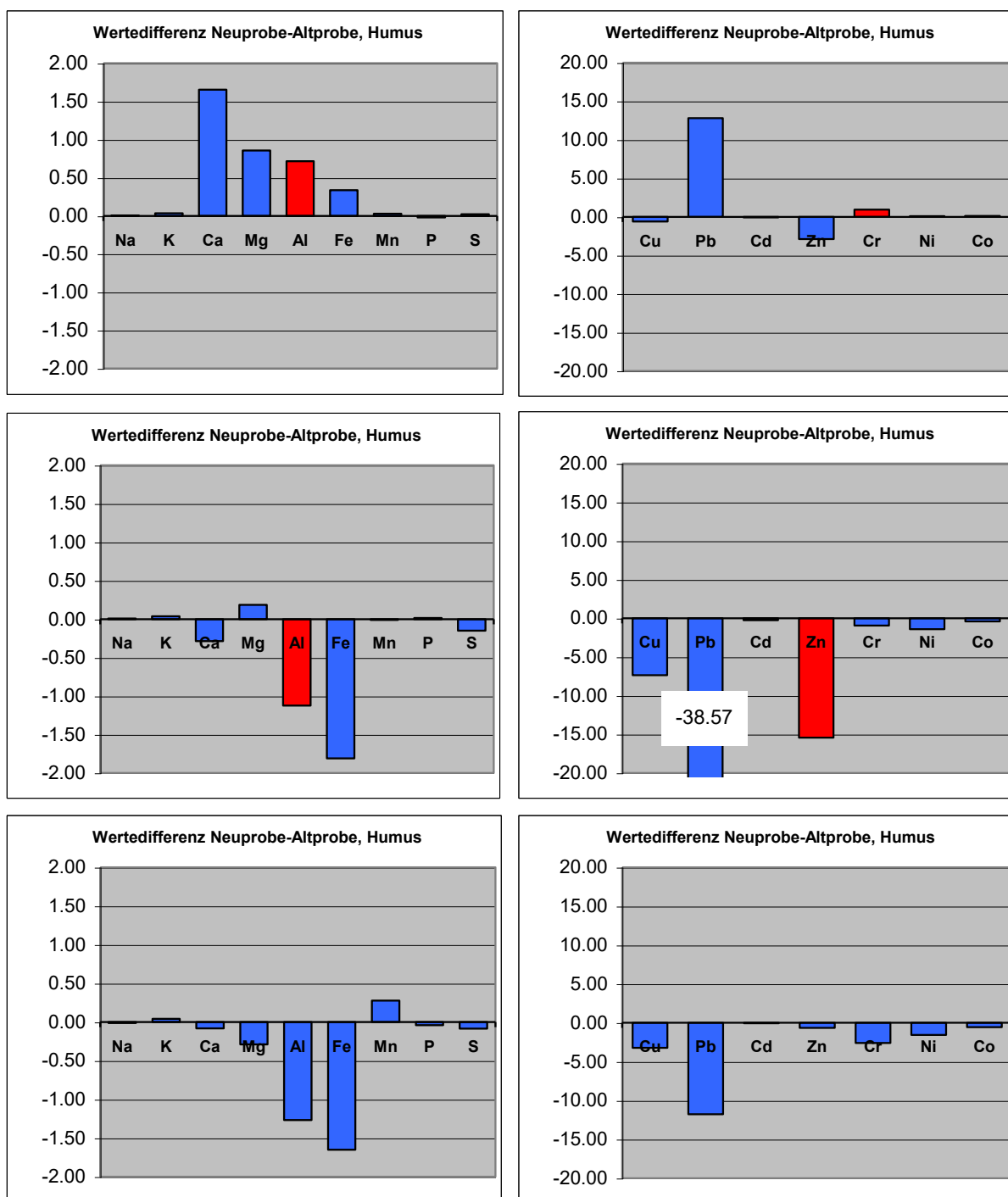


Tabelle 81 und Abbildung 136: Elemente im Königswasseraufschluß der Humusaufgabe sowohl der Alt- als auch der Neuproben, Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Im Kollektiv **sauer** kam es zu einer signifikanten Zunahme der Aluminiumgehalte um 17 % und Chromgehalte um 8 %, jeweils bezogen auf den Altwert. Die absolut wie prozentual hohen Zunahmen der Magnesium- und Calciumgehalte waren nicht signifikant. Die absolut

relativ starken Zunahmen der Bleigehalte betragen prozentual 6 % und waren ebenfalls nicht signifikant.

Im Kollektiv **gekalkt** nahmen die Aluminium- und Zinkgehalte signifikant ab. Alle Schwermetallgehalte der Neuproben waren geringer als die der Altproben. die Gehalte von Calcium nahmen ebenfalls ab, Magnesium nahm zu.

Im Kollektiv **sensibel** kam es zu keinen signifikanten Veränderungen. Die Gehalte von Mangan und geringfügig auch Kalium nahmen zu, sonst wurden grundsätzlich geringere Gehalte in den Neuproben festgestellt.

#### 1.4.1.4 Zusammenfassende Darstellung

Tabelle 82: Differenzen der Analyseergebnisse der Neubeprobung gegenüber den Ergebnissen der Neuanalysen der Altproben, Humus, Analysen nur des Zentrallabors, Legende siehe Tabelle 2 auf Seite 13

L+F=L+F-Lage, H=H-Lage

Differenz Neuprobe-Altprobe: Humus									
Kollektiv	sauer			gekalkt			sensibel		
Lage	L+F	H	Ges.	L+F	H	Ges.	L+F	H	Ges.
N	4	5	10	5	4	9	7	4	14
pHH <sub>2</sub> O		++	+	++++	++	+++	++++	++++	++++
pHKCl	-	+		+++	+	++	++	++	++
Corg									
N					+			+	
P							-		
S				-			-		
Na	BG				+		-	+	-
K	++							++++	
Ca	++++	++	++++		--		-		
Mg	++++	++++	++++	++	+	++	--		-
Al	++	+	+	--	--	--	--	+	-
Fe				--	-	-	--		-
Mn	++		+		-				+
Cu				---	-	--	---		-
Pb				---		--	--		
Cd		--	-	---	---	---	--		
Zn		-		-	-	-			
Cr				--	+		---	++	-
Ni				--		-	-	+	-
Co	+			--	-	--	-		-

Die pH-Werte im Humus waren in allen 3 Kollektiven, besonders jedoch bei den Kollektiven **gekalkt** und **sensibel** im Vergleich zu den Altproben höher. Im Gesamtergebnis war dies für das Kollektiv **sauer** beim  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ , bei den Kollektiven **gekalkt** und **sensibel** für beide pH signifikant. Bei den Kohlen- und Stickstoffgehalten gab es keine signifikanten Abweichungen, sie lagen zumeist unter 10 %.

Bei den Parametern im Königswasseraufschluß ergaben sich im **Kollektiv sauer** im Gesamtergebnis signifikant höhere Aluminiumgehalte im Humus der Neuprobe und sehr viel höhere, allerdings nicht signifikante Calcium- und Magnesiumgehalte in den Neuproben im Vergleich zu den Altproben. Die signifikant höheren Natriumgehalte in den Neuproben der L+F-Lage lagen im Rahmen der doppelten Bestimmungsgrenzen und sind daher nicht bedeutend. In der L+F-Lage des Kollektivs **sauer** waren auch die Kalium-, Aluminium-, Mangan- und Cobaltgehalte in den Neuproben höher als in den Altproben, allerdings nicht signifikant.

Im **Kollektiv gekalkt** ergaben sich signifikant geringere Gehalte in den Neuproben gegenüber den Altproben im Gesamtergebnis bei den Elementen Aluminium, Cadmium und Zink. Mit Ausnahme von Chrom waren alle Schwermetallgehalte in den Neuproben geringer als in den Altproben. Dies traf zumeist sowohl für die L+F-, als auch die H-Lage zu. In den Neuproben wurden höhere Magnesiumgehalte festgestellt, allerdings waren diese Differenzen nicht signifikant.

Im **Kollektiv sensibel** ergaben sich in der L+F-Lage im Aufschluß nur negative Abweichungen, die Gehalte der Neuproben waren geringer als die der Altproben. Lediglich die Gehalte für Kalium, Mangan und Zink veränderten sich gegenüber den Altproben nicht über 10 %. Signifikant waren die geringeren Gehalte in den Neuproben der L+F-Lage für Phosphor, Schwefel, Kupfer, Blei und Chrom. In der H-Lage veränderten sich deutlich weniger Parameter gegenüber den Altproben als in der L+F-Lage. Positive, nicht signifikante Abweichungen gegenüber den Altproben wurden für Kalium, Chrom, Natrium, Aluminium und Nickel festgestellt. Diese Unterschiede waren jedoch nicht signifikant. Im Gesamtergebnis ergaben sich keine signifikanten Abweichungen, alle Abweichungen lagen unterhalb von 20 %.

**Im Vergleich der Neu- gegenüber den Alt-Humusproben ergaben sich vor allem höhere  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{pH}(\text{KCl})$ -Werte in den Neuproben. Besonders deutlich war dies in den Kollektiven gekalkt und sensibel. Bei Kohlenstoff und Stickstoff gab es kaum Unterschiede. Im Königswasseraufschluß waren die Magnesium- und Calciumgehalte der Neuproben im Kollektiv sauer deutlich höher. Im Kollektiv gekalkt wurden vor allem geringere Schwermetallgehalte in beiden Humuslagen der Neuproben festgestellt. Im Kollektiv sensibel waren die Gehalte der meisten Parameter der L+F-Lage in den Neuproben geringer als in den Altproben.**

## **1.4.2 Mineralboden**

### **1.4.2.1 Auswertung auf Basis der Neuanalyse der Altproben und Analyse der Neuproben jeweils vom Zentrallabor**

Die folgende Auswertung basiert auf der Annahme, dass eine erneute Probennahme gemäß der BZE-Anleitung auf den BZE-Standorten vergleichbares Probenmaterial ergibt. Um diesen Vergleich ohne Streuungen durch unterschiedliche Labore durchführen zu können, wurden die Analyseergebnisse der Alt- und Neuproben nur vom Zentrallabor verwendet. Die bestehenden Laborstreuungen hätten möglicherweise die Streuungen weiter erhöht und die Abbildung von zeitlichen Trends überdeckt. Probenveränderungen während der 10-jährigen Lagerung mußten in Kauf genommen werden.



1.4.2.1.1 pH (H<sub>2</sub>O)

Die pH (H<sub>2</sub>O)-Werte im Zeitvergleich sind in folgender Tabelle und Grafik dargestellt:

pH(H <sub>2</sub> O) Mineralboden										
Tiefe	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)	
0-5	sauer	5	0.194	0.754 n.s.	3.62	3.48	0.14	0.17	0.120	n.s.
5-10	sauer	5	0.706	0.182 n.s.	3.75	3.65	0.09	0.24	0.421	n.s.
10-30	sauer	5	0.855	0.065 n.s.	4.04	4.01	0.02	0.16	0.774	n.s.
30-60	sauer	5	0.853	0.066 n.s.	4.23	4.18	0.05	0.13	0.422	n.s.
ges.	sauer	20	0.899	0.000 ***	3.91	3.83	0.08	0.17	0.051 (*)	
0-5	gekalkt	5	0.841	0.074 n.s.	4.09	4.22	-0.12	0.38	0.511	n.s.
5-10	gekalkt	5	0.898	0.039 *	4.14	4.21	-0.07	0.28	0.612	n.s.
10-30	gekalkt	5	0.975	0.005 **	4.29	4.27	0.02	0.13	0.698	n.s.
30-60	gekalkt	5	0.822	0.088 n.s.	4.54	4.59	-0.04	0.34	0.795	n.s.
ges.	gekalkt	20	0.864	0.000 ***	4.27	4.32	-0.05	0.28	0.411	n.s.
0-5	sensibel	11	0.876	0.000 ***	4.22	4.14	0.08	0.24	0.306	n.s.
5-10	sensibel	12	0.598	0.040 *	4.29	4.28	0.01	0.30	0.902	n.s.
10-30	sensibel	10	0.722	0.018 *	4.47	4.44	0.03	0.28	0.778	n.s.
30-60	sensibel	11	-0.102	0.765 n.s.	5.02	4.77	0.25	0.73	0.290	n.s.
ges.	sensibel	44	0.638	0.000 ***	4.52	4.42	0.10	0.43	0.123	n.s.
<b>Gesamt</b>		<b>84</b>	<b>0.777</b>	<b>0.000 ***</b>	<b>4.32</b>	<b>4.26</b>	<b>0.06</b>	<b>0.36</b>	<b>0.123</b>	<b>n.s.</b>

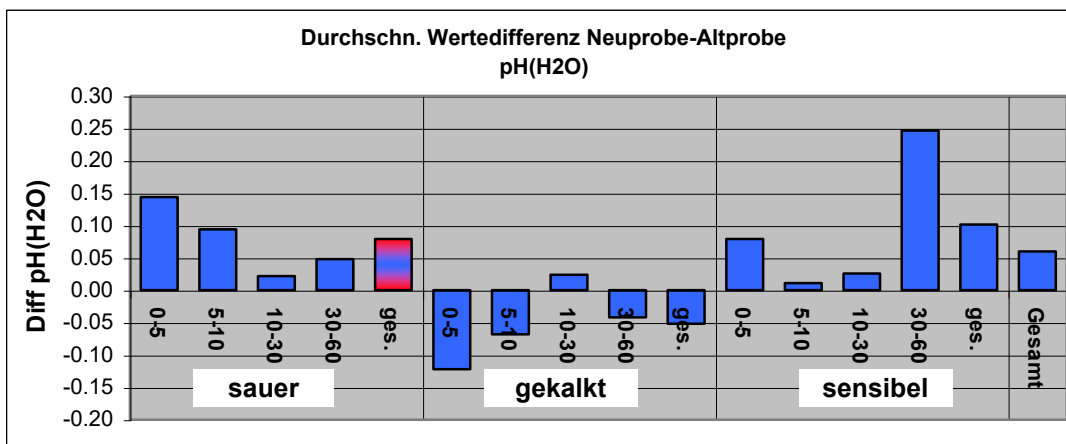


Tabelle 83 und Abbildung 137: pH (H<sub>2</sub>O) im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben, Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Im Kollektiv **sauer** lagen die pH (H<sub>2</sub>O)-Werte der Neuproben leicht über den Altproben, vor allem in der Tiefenstufe 0-5 cm. Im Kollektiv **gekalkt** war dies umgekehrt, die pH (H<sub>2</sub>O)-Werte gingen leicht zurück (Ausnahme Tiefenstufe 10-30 cm). Im Kollektiv **sensibel** dagegen nahmen die pH (H<sub>2</sub>O)-Werte zu, vor allem in der Tiefenstufe 30-60 cm. Signifikant waren die Ergebnisse in keinem Fall.

## 1.4.2.1.2 pH (KCl)

pH(KCl) Mineralboden											
Tiefe	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)		
0-5	sauer	5	0.876	0.052	n.s.	2.83	2.75	0.08	0.13	0.234	n.s.
5-10	sauer	5	0.208	0.737	n.s.	3.01	2.95	0.06	0.28	0.670	n.s.
10-30	sauer	5	0.875	0.052	n.s.	3.44	3.49	-0.05	0.17	0.541	n.s.
30-60	sauer	5	0.899	0.038	*	3.77	3.73	0.04	0.19	0.698	n.s.
ges.	sauer	20	0.926	0.000	***	3.26	3.23	0.03	0.19	0.483	n.s.
0-5	gekalkt	5	0.926	0.024	*	3.16	3.38	-0.22	0.24	0.102	n.s.
5-10	gekalkt	5	0.965	0.008	**	3.21	3.38	-0.17	0.17	0.087	n.s.
10-30	gekalkt	5	0.964	0.008	**	3.58	3.59	-0.01	0.19	0.897	n.s.
30-60	gekalkt	5	0.895	0.040	*	3.84	3.94	-0.10	0.30	0.509	n.s.
ges.	gekalkt	20	0.936	0.000	***	3.45	3.57	-0.13	0.23	0.022	*
0-5	sensibel	11	0.893	0.000	***	3.43	3.41	0.02	0.15	0.649	n.s.
5-10	sensibel	12	0.879	0.000	***	3.55	3.60	-0.05	0.13	0.208	n.s.
10-30	sensibel	10	0.450	0.192	n.s.	3.73	3.77	-0.04	0.11	0.318	n.s.
30-60	sensibel	11	0.562	0.072	n.s.	3.88	3.88	0.00	0.00	0.984	n.s.
ges.	sensibel	44	0.828	0.000	***	3.65	3.67	-0.02	0.18	0.475	n.s.
<b>Gesamt</b>		<b>84</b>	<b>0.899</b>	<b>0.000</b>	<b>***</b>	<b>3.51</b>	<b>3.54</b>	<b>-0.03</b>	<b>0.20</b>	<b>0.135</b>	<b>n.s.</b>

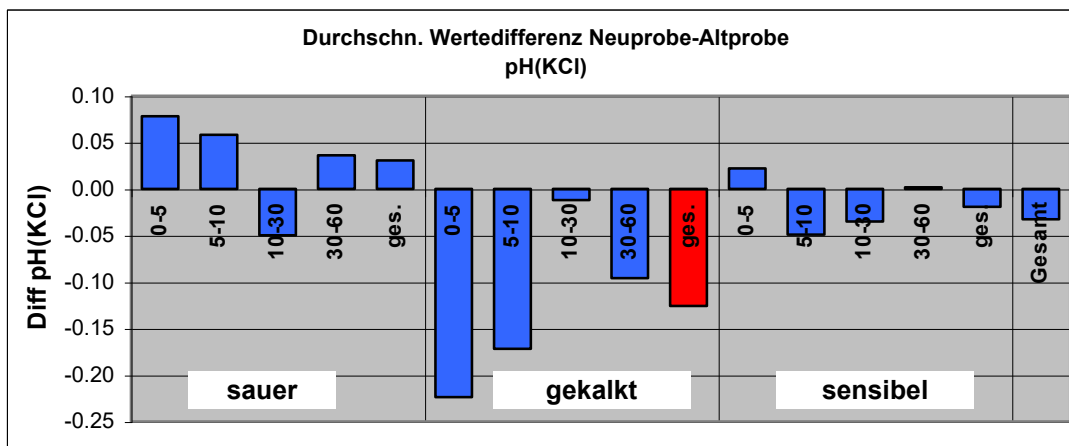


Tabelle 84 und Abbildung 138: pH (KCl) im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben, Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Mit Ausnahme der Tiefenstufe 10-30 cm konnte im Kollektiv **sauer** eine leichte Zunahme der PH (KCl)-Werte festgestellt werden. Im Kollektiv **gekalkt** ergab sich eine deutlichere Abnahme, die im Gesamtergebnis für alle Tiefenstufen signifikant war. Im Kollektiv **sensibel** nahmen die pH (KCL)-Werte tendenziell leicht ab. Mit Ausnahme des Gesamtergebnisses im Kollektiv **gekalkt** waren alle Unterschiede nicht signifikant.

## 1.4.2.1.3 Organischer Kohlenstoff

Organischer Kohlenstoff, Mineralboden											
Tiefe	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)		
		Werte in mg/g									
0-5	sauer	5	0.514	0.375	n.s.	41.90	56.00	-14.10	23.67	0.254	n.s.
5-10	sauer	5	0.792	0.110	n.s.	27.54	28.40	-0.86	8.09	0.823	n.s.
10-30	sauer	5	0.798	0.106	n.s.	15.49	14.46	1.03	4.92	0.664	n.s.
30-60	sauer	5	0.85	0.068	n.s.	9.34	8.89	0.45	3.37	0.780	n.s.
ges.	sauer	20	0.842	0.000	***	23.57	26.94	-3.37	13.42	0.275	n.s.
0-5	gekalkt	5	0.793	0.109	n.s.	91.52	63.26	28.26	38.08	0.172	n.s.
5-10	gekalkt	5	0.220	0.722	n.s.	43.53	26.71	16.82	28.48	0.257	n.s.
10-30	gekalkt	5	0.986	0.002	**	20.31	15.42	4.89	4.00	0.052	(*)
30-60	gekalkt	5	0.154	0.804	n.s.	10.99	8.37	2.62	9.60	0.575	n.s.
ges.	gekalkt	20	0.867	0.000	***	41.59	28.44	13.15	24.69	0.028	*
0-5	sensibel	11	0.826	0.002	**	46.36	40.61	5.75	10.51	0.099	n.s.
5-10	sensibel	12	0.987	0.000	***	28.76	24.45	4.32	5.57	0.021	*
10-30	sensibel	10	0.878	0.001	***	12.47	10.48	1.98	3.83	0.136	n.s.
30-60	sensibel	13	0.717	0.006	**	4.72	4.16	0.56	2.60	0.454	n.s.
ges.	sensibel	46	0.958	0.000	***	22.28	19.39	2.89	6.49	0.004	**
Gesamt		86	0.848	0.000	***	27.01	23.21	3.81	15.16	0.021	*

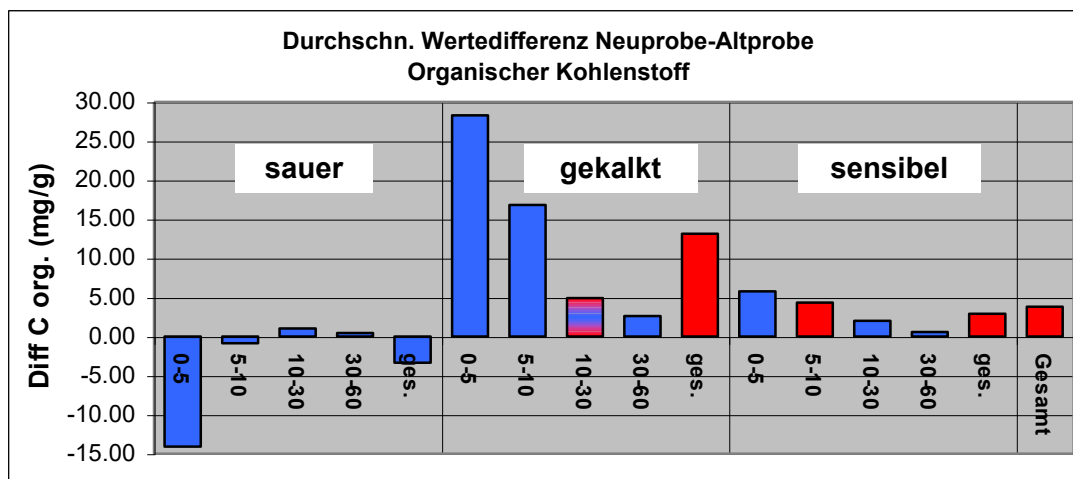


Tabelle 85 und Abbildung 139: Organischer Kohlenstoff im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben, Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Im Kollektiv **sauer** gab es keine signifikanten Veränderungen zwischen den mittleren Wertedifferenzen Alt- gegen Neuprobe bezüglich organischem Kohlenstoff. Die Gehalte nahmen in der Tiefenstufe 0-5 cm um 25 % bezogen auf den Altwert ab, in den anderen Tiefenstufen kam es nur zu sehr geringen Unterschieden.

Im Kollektiv **gekalkt** nahmen die Gehalte an organischem Kohlenstoff auffallend zu. Mit zunehmender Tiefenstufe wurde die Zunahme geringer. Signifikant waren die mittleren Differenzen beim Datensatz aller Tiefenstufen ( $p=0.028$ ) und für die Tiefenstufe 10-30 cm (0.052 Signifikanzniveau).

Im Kollektiv **sensibel** nahmen die Gehalte an organischem Kohlenstoff ebenfalls zu, allerdings weniger stark verglichen mit dem Kollektiv **gekalkt**. Auch hier gab es einen gleichgerichteten Gradienten. Signifikant waren die Unterschiede für die Tiefenstufe 5-10 cm und im Gesamtergebnis.

#### 1.4.2.1.4 Stickstoff

Stickstoff, Mineralboden												
Tiefe	Kollektiv	N	r	p(K)		NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)		
Werte in mg/g												
0-5	sauer	5	0.573	0.313	n.s.		1.88	2.52	-0.64	1.04	0.238	n.s.
5-10	sauer	5	0.876	0.051	(*)		1.30	1.37	-0.07	0.31	0.627	n.s.
10-30	sauer	5	0.947	0.014	*		0.85	0.83	0.01	0.16	0.853	n.s.
30-60	sauer	5	0.967	0.007	**		0.60	0.61	-0.01	0.13	0.820	n.s.
ges.	sauer	20	0.829	0.000	***		1.16	1.33	-0.18	0.58	0.181	n.s.
0-5	gekalkt	5	0.728	0.163	n.s.		3.70	2.77	0.93	1.50	0.236	n.s.
5-10	gekalkt	5	0.510	0.380	n.s.		1.70	1.08	0.61	1.03	0.253	n.s.
10-30	gekalkt	5	0.990	0.001	***		0.77	0.59	0.18	0.12	0.031	*
30-60	gekalkt	5	0.406	0.498	n.s.		0.45	0.36	0.10	0.35	0.569	n.s.
ges.	gekalkt	20	0.853	0.000	***		1.66	1.20	0.46	0.92	0.039	*
0-5	sensibel	11	0.945	0.000	***		2.66	2.36	0.29	0.41	0.038	*
5-10	sensibel	12	0.983	0.000	***		1.86	1.59	0.27	0.42	0.048	*
10-30	sensibel	10	0.939	0.000	***		1.01	0.87	0.13	0.27	0.150	n.s.
30-60	sensibel	13	0.902	0.000	***		0.53	0.43	0.10	0.16	0.051	(*)
ges.	sensibel	46	0.971	0.000	***		1.47	1.28	0.18	0.34	0.001	***
<b>Gesamt</b>		<b>86</b>	<b>0.889</b>	<b>0.000</b>	<b>***</b>		<b>1.44</b>	<b>1.28</b>	<b>0.16</b>	<b>0.61</b>	<b>0.014</b>	<b>*</b>

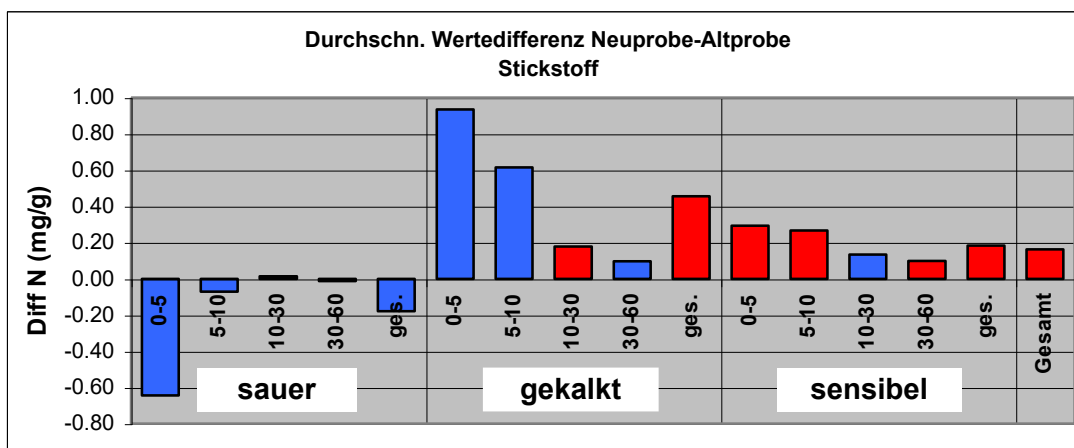


Tabelle 86 und Abbildung 140: Stickstoff im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben, Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Die Veränderungen der Stickstoffgehalte nach Tiefenstufen und Kollektiven im Mineralboden ähneln den Veränderungen beim organischen Kohlenstoff. Im Kollektiv **sauer** nahmen sie besonders in der Tiefenstufe 0-5 cm ab, in den anderen Tiefenstufen gab es kaum Veränderungen. Signifikante Veränderungen gab es in diesem Kollektiv nicht.

Im Kollektiv **gekalkt** nahmen die Stickstoffgehalte in der Tiefenstufe 0-5 cm am stärksten zu. In allen Tiefenstufen dieses Kollektives stiegen die Stickstoffgehalte an, in der Tiefenstufe 10-30 cm war dieser Anstieg signifikant. Mit zunehmender Bodentiefe war der Anstieg der Stickstoffgehalte geringer.

Im Kollektiv **sensibel** nahmen die Stickstoffgehalte ebenfalls zu. Mit Ausnahme der Tiefenstufe 10-30 cm waren diese Unterschiede signifikant.

#### 1.4.2.1.5 Ake

In den folgenden Tabellen sind die austauschbaren Kationen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  der Ake, die Ake-Gesamt und die Basensättigung nach Tiefenstufen und Kollektiven angegeben. In den Tabellen werden die Anzahl Wertepaare, deren Korrelation, der Korrelationskoeffizient, das Signifikanzniveau der Korrelation, der Gehalt der Neu- und Altprobe, die mittlere Wertedifferenz mit deren Standardabweichung und das Testergebnis für den T-Test abhängiger Stichproben aufgeführt. Die mittleren Differenzen sind jeweils hinter der Tabelle für jedes Kollektiv nach Tiefenstufen untereinander grafisch dargestellt.

Legende der folgenden Tabellen und Grafiken:

Austauschbare Kationen der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben, Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Dargestellt sind die Kollektive **sauer**, **gekalkt** und **sensibel** nach Tiefenstufen.

Saure Standorte, Mineralboden										
Tiefe	Element, Ake, BS%				NP	AP	dWD z.A.	SD		
		N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{mol/g}$				p(D)	
0-5	Na	5	0.580	0.306 n.s.	0.55	0.95	-0.40	0.51	0.150 n.s.	
0-5	K	5	0.069	0.912 n.s.	1.36	1.43	-0.07	0.55	0.613 n.s.	
0-5	Ca	5	-0.068	0.914 n.s.	4.45	4.85	-0.39	3.73	0.825 n.s.	
0-5	Mg	5	-0.420	0.481 n.s.	3.18	1.77	1.42	3.75	0.446 n.s.	
0-5	Al	5	0.938	0.018 *	67.93	64.58	3.35	9.09	0.456 n.s.	
0-5	Fe	5	0.820	0.089 n.s.	7.11	9.63	-2.52	2.37	0.076 n.s.	
0-5	Mn	5	0.968	0.007 **	0.21	0.22	-0.01	0.05	0.823 n.s.	
0-5	H	5	0.967	0.007 **	29.70	37.91	-8.22	11.28	0.178 n.s.	
0-5	Ake	5	0.898	0.039 *	114.49	121.40	-6.91	17.54	0.428 n.s.	
0-5	BS %	5	-0.454	0.442 n.s.	8.24	7.66	0.58	5.32	0.821 n.s.	
5-10	Na	5	0.564	0.322 n.s.	0.48	0.83	-0.35	0.51	0.197 n.s.	
5-10	K	5	0.238	0.700 n.s.	1.10	1.06	0.04	0.27	0.751 n.s.	
5-10	Ca	5	0.805	0.100 n.s.	2.58	2.53	0.04	1.22	0.940 n.s.	
5-10	Mg	5	-0.080	0.898 n.s.	1.51	1.04	0.47	1.37	0.485 n.s.	
5-10	Al	5	0.947	0.015 *	78.31	66.21	12.10	11.55	0.079 n.s.	
5-10	Fe	5	0.495	0.397 n.s.	5.33	8.10	-2.77	5.04	0.286 n.s.	
5-10	Mn	5	0.258	0.675 n.s.	0.42	0.60	-0.18	0.79	0.632 n.s.	
5-10	H	5	0.794	0.109 n.s.	16.84	20.89	-4.05	9.14	0.378 n.s.	
5-10	Ake	5	0.957	0.011 *	106.56	101.26	5.30	11.31	0.354 n.s.	
5-10	BS %	5	0.407	0.497 n.s.	5.44	5.74	-0.30	2.71	0.817 n.s.	
10-30	Na	5	0.626	0.259 n.s.	0.37	0.70	-0.32	0.40	0.148 n.s.	
10-30	K	5	0.726	0.165 n.s.	0.93	0.90	0.03	0.17	0.699 n.s.	
10-30	Ca	5	0.742	0.151 n.s.	1.57	1.68	-0.11	0.95	0.809 n.s.	
10-30	Mg	5	0.037	0.953 n.s.	0.87	0.66	0.22	1.00	0.651 n.s.	
10-30	Al	5	0.935	0.020 *	72.49	69.31	3.18	12.28	0.594 n.s.	
10-30	Fe	5	0.719	0.171 n.s.	1.68	2.53	-0.85	1.595	0.299 n.s.	
10-30	Mn	5	0.75	0.144 n.s.	0.27	0.94	-0.67	0.71	0.101 n.s.	
10-30	H	5	0.928	0.023 *	4.60	5.57	-0.96	3.443	0.566 n.s.	
10-30	Ake	5	0.907	0.034 *	82.78	82.27	0.51	15.04	0.943 n.s.	
10-30	BS %	5	0.737	0.156 n.s.	4.59	5.49	-0.90	2.294	0.432 n.s.	
30-60	Na	5	0.714	0.175 n.s.	0.38	0.68	-0.31	0.45	0.202 n.s.	
30-60	K	5	0.826	0.085 n.s.	0.99	1.01	-0.02	0.13	0.702 n.s.	
30-60	Ca	5	0.950	0.013 *	1.13	1.07	0.06	0.35	0.704 n.s.	
30-60	Mg	5	0.490	0.402 n.s.	0.54	0.46	0.08	0.36	0.662 n.s.	
30-60	Al	5	0.987	0.002 **	68.42	63.84	4.58	6.68	0.200 n.s.	
30-60	Fe	5	0.547	0.340 n.s.	1.96	2.81	-0.85	3.44	0.608 n.s.	
30-60	Mn	5	0.633	0.252 n.s.	0.28	0.72	-0.44	0.81	0.292 n.s.	
30-60	H	5	0.979	0.004 **	1.47	3.09	-1.62	2.95	0.287 n.s.	
30-60	Ake	5	0.996	0.000 ***	75.16	73.69	1.47	4.76	0.528 n.s.	
30-60	BS %	5	0.938	0.018 *	4.61	5.63	-1.02	1.62	0.233 n.s.	
gesamt	Na	20	0.627	0.003 **	0.44	0.79	-0.35	0.43	0.002 **	
gesamt	K	20	0.561	0.010 *	1.09	1.11	-0.02	0.31	0.754 n.s.	
gesamt	Ca	20	0.608	0.004 **	2.43	2.53	-0.10	1.87	0.815 n.s.	
gesamt	Mg	20	0.315	0.176 n.s.	1.53	0.98	0.55	1.97	0.230 n.s.	
gesamt	Al	20	0.936	0.000 ***	71.79	65.99	5.80	10.04	0.018 *	
gesamt	Fe	20	0.778	0.000 ***	4.02	5.77	-1.75	3.23	0.025 *	
gesamt	Mn	20	0.448	0.047 *	0.29	0.62	-0.33	0.67	0.042 *	
gesamt	H	20	0.950	0.000 ***	13.15	16.86	-3.71	7.56	0.041 *	
gesamt	Ake	20	0.948	0.000 ***	94.75	94.66	0.09	12.83	0.974 n.s.	
gesamt	BS %	20	0.385	0.094 n.s.	5.72	6.13	-0.41	3.09	0.561 n.s.	

Tabelle 87

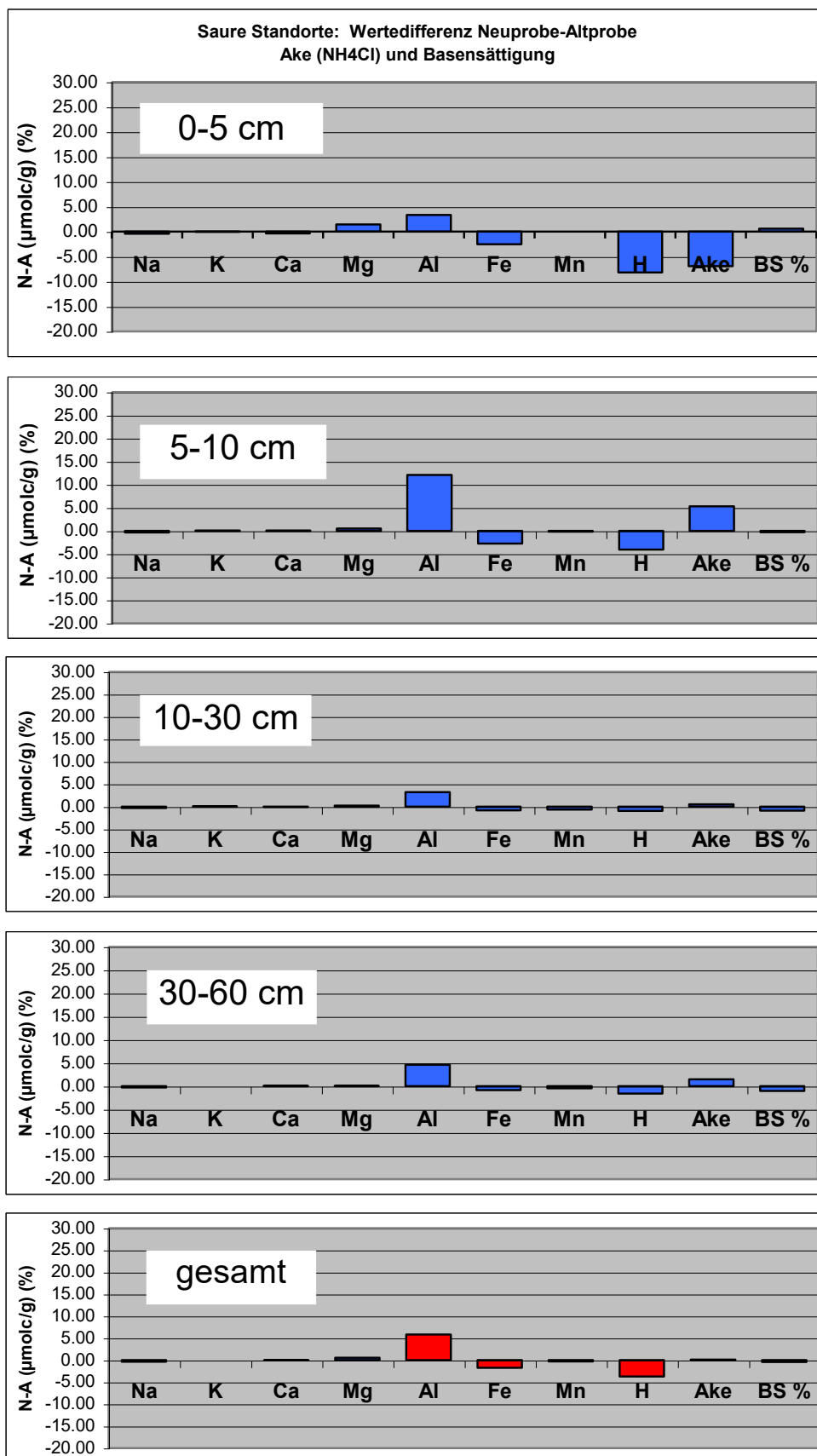


Abbildung 141

Gekalkte Standorte, Mineralboden											
Tiefe	Element, Ake, BS%				NP	AP	dWD z.A.	SD			
	N	r	p(K)		Gehalte in µmolc/g				p(D)		
0-5	Na	5	0.871	0.055	n.s.	1.11	0.71	<b>0.39</b>	0.48	0.143	n.s.
0-5	K	5	0.896	0.040	*	1.49	1.13	<b>0.36</b>	0.42	0.128	n.s.
0-5	Ca	5	-0.304	0.619	n.s.	29.10	47.36	<b>-18.26</b>	49.54	0.456	n.s.
0-5	Mg	5	0.116	0.853	n.s.	7.98	5.87	<b>2.11</b>	8.23	0.597	n.s.
0-5	Al	5	0.027	0.965	n.s.	47.10	19.75	<b>27.35</b>	36.72	0.171	n.s.
0-5	Fe	5	0.776	0.123	n.s.	2.63	4.81	<b>-2.18</b>	6.82	0.514	n.s.
0-5	Mn	5	0.999	0.000	***	1.27	3.55	<b>-2.28</b>	5.00	0.365	n.s.
0-5	H	5	0.998	0.000	***	41.29	23.44	<b>17.85</b>	18.32	0.095	n.s.
0-5	Ake	5	0.827	0.084	n.s.	131.95	106.62	<b>25.33</b>	39.30	0.223	n.s.
0-5	BS %	5	-0.179	0.774	n.s.	34.43	50.88	<b>-16.45</b>	28.41	0.265	n.s.
5-10	Na	5	0.621	0.263	n.s.	0.66	0.50	<b>0.16</b>	0.31	0.307	n.s.
5-10	K	5	0.976	0.004	**	0.69	0.63	<b>0.06</b>	0.14	0.432	n.s.
5-10	Ca	5	0.142	0.819	n.s.	11.88	21.98	<b>-10.10</b>	23.71	0.395	n.s.
5-10	Mg	5	0.292	0.633	n.s.	3.04	2.52	<b>0.53</b>	2.73	0.687	n.s.
5-10	Al	5	0.400	0.505	n.s.	32.53	21.27	<b>11.26</b>	28.21	0.422	n.s.
5-10	Fe	5	0.973	0.005	**	1.17	2.08	<b>-0.91</b>	1.43	0.230	n.s.
5-10	Mn	5	0.999	0.000	***	0.94	0.95	<b>-0.02</b>	0.08	0.697	n.s.
5-10	H	5	0.869	0.055	n.s.	24.35	12.33	<b>12.01</b>	19.26	0.236	n.s.
5-10	Ake	5	0.583	0.303	n.s.	75.25	62.26	<b>13.00</b>	35.09	0.454	n.s.
5-10	BS %	5	0.100	0.873	n.s.	26.07	37.26	<b>-11.19</b>	22.47	0.328	n.s.
10-30	Na	5	0.851	0.067	n.s.	0.47	0.42	<b>0.05</b>	0.15	0.535	n.s.
10-30	K	5	0.951	0.013	*	0.49	0.53	<b>-0.04</b>	0.10	0.473	n.s.
10-30	Ca	5	0.814	0.093	n.s.	5.80	6.08	<b>-0.27</b>	2.81	0.840	n.s.
10-30	Mg	5	0.684	0.203	n.s.	1.14	1.06	<b>0.07</b>	0.63	0.803	n.s.
10-30	Al	5	0.978	0.004	**	31.28	30.04	<b>1.24</b>	5.678	0.652	n.s.
10-30	Fe	5	0.963	0.009	**	0.86	1.77	<b>-0.91</b>	1.295	0.191	n.s.
10-30	Mn	5	0.988	0.002	**	0.24	0.34	<b>-0.10</b>	0.149	0.205	n.s.
10-30	H	5	0.962	0.009	**	7.93	4.89	<b>3.04</b>	5.015	0.246	n.s.
10-30	Ake	5	0.976	0.004	**	48.21	45.13	<b>3.08</b>	6.739	0.365	n.s.
10-30	BS %	5	0.857	0.063	n.s.	17.60	20.43	<b>-2.83</b>	4.476	0.230	n.s.
30-60	Na	5	0.971	0.006	**	0.55	0.46	<b>0.09</b>	0.17	0.283	n.s.
30-60	K	5	0.939	0.018	*	0.54	0.70	<b>-0.16</b>	0.17	0.111	n.s.
30-60	Ca	5	0.793	0.110	n.s.	5.68	6.96	<b>-1.28</b>	4.73	0.579	n.s.
30-60	Mg	5	0.905	0.035	*	0.87	1.05	<b>-0.18</b>	0.34	0.292	n.s.
30-60	Al	5	0.436	0.464	n.s.	28.44	26.68	<b>1.75</b>	21.03	0.861	n.s.
30-60	Fe	5	0.689	0.198	n.s.	0.28	1.75	<b>-1.48</b>	2.36	0.234	n.s.
30-60	Mn	5	0.982	0.003	**	0.14	0.20	<b>-0.06</b>	0.05	0.058	n.s.
30-60	H	5	0.965	0.008	**	3.36	2.73	<b>0.62</b>	1.50	0.408	n.s.
30-60	Ake	5	0.241	0.696	n.s.	39.85	40.53	<b>-0.68</b>	28.33	0.960	n.s.
30-60	BS %	5	0.964	0.008	**	20.44	23.09	<b>-2.65</b>	6.27	0.398	n.s.
gesamt	Na	20	0.869	0.000	***	0.70	0.52	<b>0.17</b>	0.31	0.023	*
gesamt	K	20	0.910	0.000	***	0.80	0.75	<b>0.05</b>	0.29	0.416	n.s.
gesamt	Ca	20	0.342	0.140	n.s.	13.12	20.59	<b>-7.48</b>	26.41	0.221	n.s.
gesamt	Mg	20	0.499	0.025	*	3.26	2.62	<b>0.63</b>	4.10	0.498	n.s.
gesamt	Al	20	0.404	0.077	n.s.	34.83	24.44	<b>10.40</b>	25.86	0.088	n.s.
gesamt	Fe	20	0.702	0.001	***	1.24	2.60	<b>-1.37</b>	3.47	0.094	n.s.
gesamt	Mn	20	0.907	0.000	***	0.64	1.26	<b>-0.61</b>	2.50	0.285	n.s.
gesamt	H	20	0.964	0.000	***	19.23	10.85	<b>8.38</b>	14.32	0.017	*
gesamt	Ake	20	0.847	0.000	***	73.82	63.64	<b>10.18</b>	29.49	0.139	n.s.
gesamt	BS %	20	0.484	0.031	*	24.63	32.91	<b>-8.28</b>	18.02	0.054	(*)

Tabelle 88



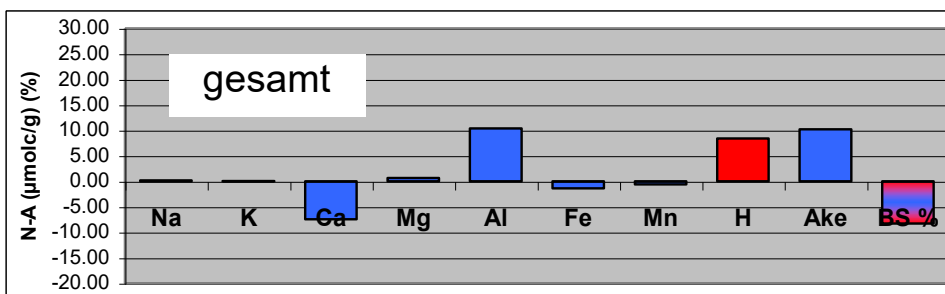
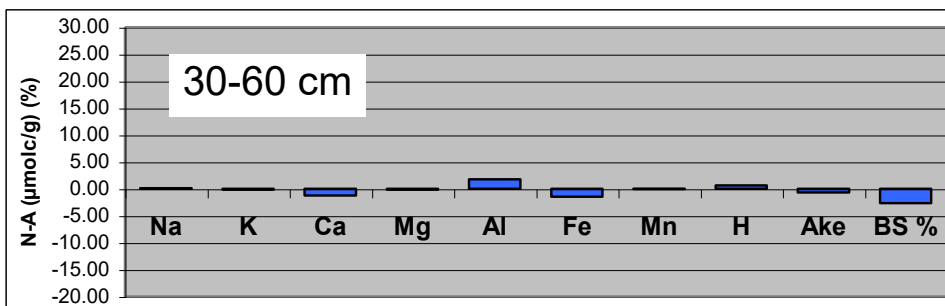
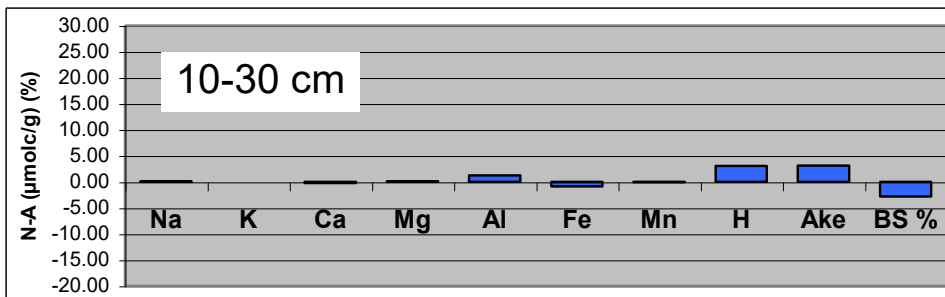
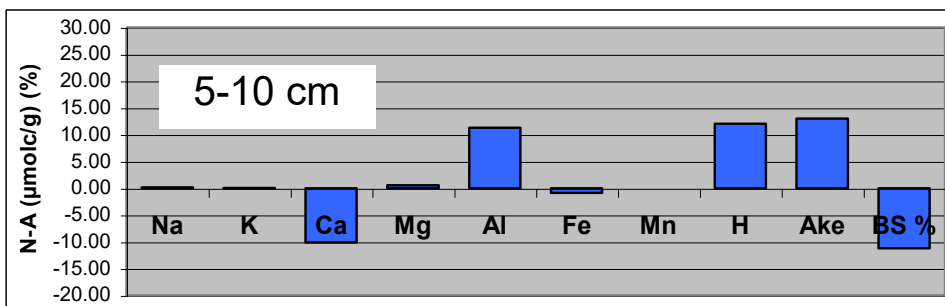
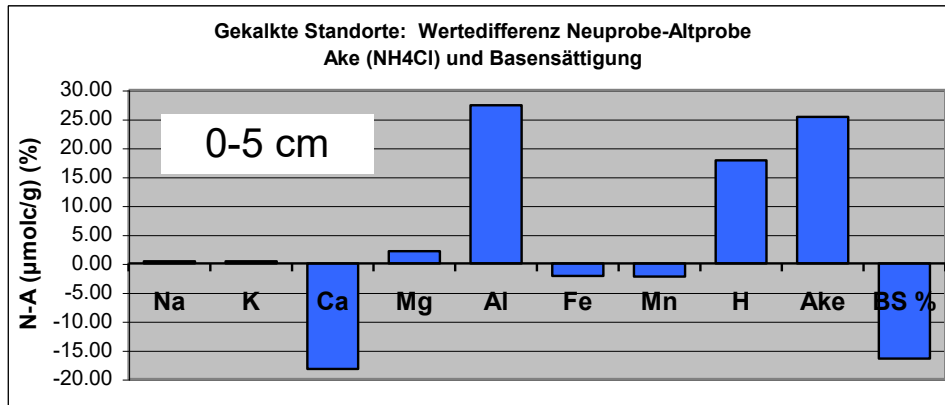
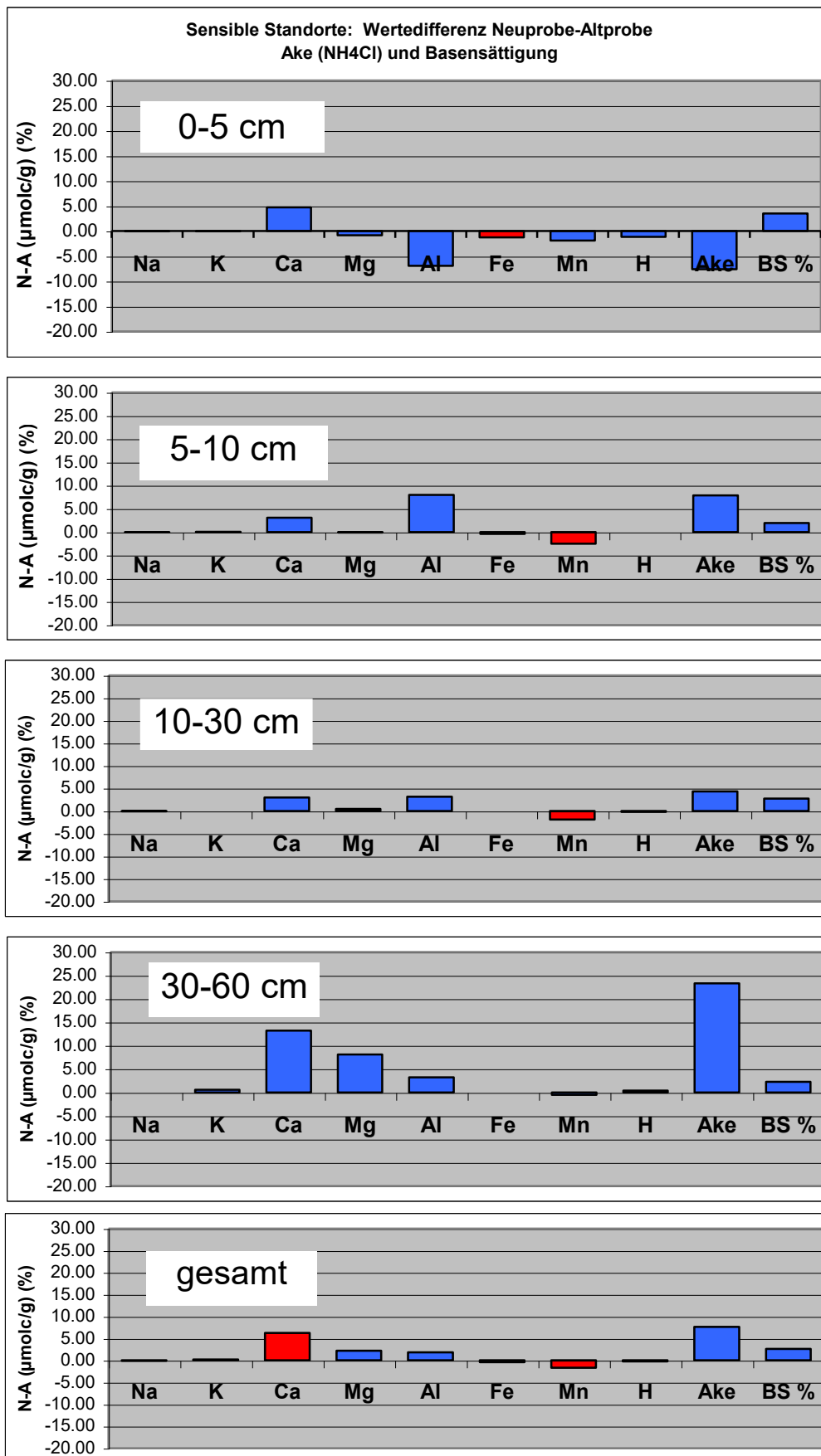


Abbildung 142

Sensible Standorte, Mineralboden										
Tiefe	Element, Ake, BS%				NP	AP	dWD z.A.	SD		
		N	r	p(K)	Gehalte in µmolc/g				p(D)	
0-5	Na	11	0.107	0.754 n.s.	0.55	0.61	-0.06	0.24	0.433	n.s.
0-5	K	11	0.734	0.010 *	1.71	1.77	-0.05	0.72	0.810	n.s.
0-5	Ca	11	0.734	0.010 *	21.66	16.98	4.68	11.50	0.207	n.s.
0-5	Mg	11	0.505	0.113 n.s.	3.68	4.53	-0.85	3.15	0.391	n.s.
0-5	Al	11	0.611	0.046 *	45.41	52.34	-6.93	34.87	0.524	n.s.
0-5	Fe	11	0.806	0.003 **	1.08	2.37	-1.30	1.54	0.019	*
0-5	Mn	11	0.900	0.000 ***	5.54	7.46	-1.93	4.58	0.193	n.s.
0-5	H	11	0.895	0.000 ***	8.43	9.60	-1.17	3.64	0.310	n.s.
0-5	Ake	11	0.279	0.405 n.s.	88.05	95.66	-7.61	42.49	0.566	n.s.
0-5	BS %	11	0.759	0.007 **	29.88	26.41	3.47	13.14	0.401	n.s.
5-10	Na	12	0.489	0.106 n.s.	0.49	0.57	-0.08	0.25	0.284	n.s.
5-10	K	12	0.844	0.001 ***	1.33	1.31	0.02	0.40	0.833	n.s.
5-10	Ca	12	0.655	0.021 *	11.16	8.09	3.07	9.58	0.290	n.s.
5-10	Mg	12	0.839	0.001 ***	2.32	2.47	-0.16	1.15	0.649	n.s.
5-10	Al	12	0.971	0.000 ***	60.88	52.93	7.95	13.50	0.066	n.s.
5-10	Fe	12	0.323	0.305 n.s.	0.35	0.77	-0.42	0.83	0.108	n.s.
5-10	Mn	12	0.96	0.000 ***	3.61	6.13	-2.52	2.57	0.006	**
5-10	H	12	0.913	0.000 ***	3.98	3.98	0.00	1.48	0.997	n.s.
5-10	Ake	12	0.994	0.000 ***	84.12	76.25	7.87	13.73	0.073	n.s.
5-10	BS %	12	0.372	0.234 n.s.	18.02	16.09	1.93	10.74	0.546	n.s.
10-30	Na	10	0.519	0.124 n.s.	0.47	0.57	-0.10	0.29	0.292	n.s.
10-30	K	10	0.696	0.025 *	1.16	1.18	-0.02	0.47	0.900	n.s.
10-30	Ca	10	0.965	0.000 ***	12.54	9.59	2.96	8.24	0.286	n.s.
10-30	Mg	10	0.966	0.000 ***	3.00	2.57	0.44	2.00	0.508	n.s.
10-30	Al	10	0.968	0.000 ***	41.91	38.74	3.18	7.882	0.234	n.s.
10-30	Fe	10	0.923	0.000 ***	0.11	0.13	-0.02	0.113	0.655	n.s.
10-30	Mn	10	0.736	0.015 *	1.64	3.53	-1.90	1.737	0.007	**
10-30	H	10	0.709	0.022 *	1.14	1.35	-0.21	0.624	0.314	n.s.
10-30	Ake	10	0.985	0.000 ***	61.98	57.66	4.32	7.095	0.086	n.s.
10-30	BS %	10	0.855	0.002 **	22.70	19.98	2.72	11.63	0.478	n.s.
30-60	Na	13	0.167	0.585 n.s.	0.78	0.82	-0.04	0.52	0.790	n.s.
30-60	K	13	0.642	0.018 *	2.21	1.66	0.55	1.04	0.082	n.s.
30-60	Ca	13	0.503	0.080 n.s.	40.47	27.24	13.23	34.98	0.198	n.s.
30-60	Mg	13	0.599	0.031 *	21.94	13.87	8.07	25.32	0.273	n.s.
30-60	Al	12	0.477	0.117 n.s.	28.76	25.53	3.23	16.59	0.515	n.s.
30-60	Fe	12	0.784	0.003 **	0.01	0.04	-0.02	0.06	0.194	n.s.
30-60	Mn	12	0.701	0.011 *	2.03	2.58	-0.56	2.10	0.377	n.s.
30-60	H	12	0.844	0.001 ***	1.28	0.92	0.36	0.59	0.056	(*)
30-60	Ake	13	0.680	0.011 *	96.39	73.11	23.28	51.51	0.129	n.s.
30-60	BS %	13	0.033	0.914 n.s.	56.48	54.22	2.26	29.43	0.786	n.s.
gesamt	Na	46	0.253	0.086 n.s.	0.58	0.69	-0.11	0.46	0.095	n.s.
gesamt	K	46	0.688	0.000 ***	1.66	1.48	0.17	0.77	0.125	n.s.
gesamt	Ca	46	0.714	0.000 ***	23.28	17.06	6.22	20.07	0.039	*
gesamt	Mg	46	0.693	0.000 ***	8.59	6.40	2.19	13.59	0.275	n.s.
gesamt	Al	46	0.797	0.000 ***	43.75	41.90	1.85	20.62	0.546	n.s.
gesamt	Fe	46	0.846	0.000 ***	0.38	0.81	-0.43	0.98	0.005	**
gesamt	Mn	46	0.884	0.000 ***	3.15	4.85	-1.69	2.92	0.000	***
gesamt	H	46	0.934	0.000 ***	3.67	3.90	-0.23	1.99	0.441	n.s.
gesamt	Ake	46	0.735	0.000 ***	84.35	76.74	7.61	35.60	0.149	n.s.
gesamt	BS %	46	0.729	0.000 ***	33.81	31.19	2.62	17.83	0.319	n.s.

Tabelle 89



## Abbildung 143

Im Kollektiv **sauer** (Tabelle 87 und Abbildung 141) ergaben sich in den einzelnen Tiefenstufen keine signifikanten Veränderungen zwischen den Konzentrationen austauschbarer Kationen in der Ake der Alt- gegenüber den Neuproben. Im Gesamtergebnis über alle Tiefenstufen nahm Aluminium signifikant zu; Natrium, Eisen, Mangan und Protonen nahmen signifikant ab. Absolut nahm Aluminium am stärksten zu, besonders in der Tiefenstufe 5-10 cm. Besonders in den oberen Tiefenstufen waren die Protonenkonzentrationen geringer. Relativ zum Ergebnis der Altproben waren besonders die prozentual geringeren Konzentrationen von Natrium, Eisen, Mangan und Protonen sowie die Zunahme von Magnesium auffällig. Absolut waren diese Änderungen jedoch gering.

Im Kollektiv **gekalkt** (Tabelle 88 und Abbildung 142) kam es ebenfalls in den einzelnen Tiefenstufen zu keinen signifikanten Differenzen zwischen den Alt- und Neuproben. Über alle Tiefenstufen hinweg waren die höheren Protonen- und Natriumkonzentrationen sowie die geringere Basensättigung der Neuproben gegenüber den Altproben signifikant, letztere allerdings nur mit einem Signifikanzniveau von 0.054. Die höchsten absoluten Änderungen traten in den Tiefenstufen 0-5 und 5-10 cm auf, in den folgenden Tiefenstufen veränderte sich absolut relativ wenig. In den oberen beiden Tiefenstufen nahmen Calcium und die Basensättigung ab, Aluminium, Protonen und die Ake nahmen zu. Relativ zu den Altproben nahmen auch Kalium, Magnesium und Natrium in diesen Tiefenstufen zu. Auffällig war die starke relative Abnahme von Eisen und Mangan in fast allen Tiefenstufen.

Im Kollektiv **sensibel** (Tabelle 89 und Abbildung 143) waren die absoluten Veränderungen in den oberen 3 Tiefenstufen gering, auffällig war die Zunahme von Calcium, Magnesium und der Ake in der Tiefenstufe 30-60 cm. Die Basensättigung in 30-60 cm Bodentiefe erhöhte sich von durchschnittlich 31 % im Mittel der Altproben auf 34 % im Mittel der Neuproben, der Unterschied war nicht signifikant. Die mittlere Differenz von 3 %-Punkten wies eine Standardabweichung von 17.8 auf, was die hohen Streuungen innerhalb dieses Kollektives verdeutlicht. In den einzelnen Tiefenstufen gab es bei Eisen, Mangan und Protonen vereinzelt signifikante Differenzen zwischen Neu- und Altproben, im Gesamtergebnis über alle Tiefenstufen war die Zunahme von Calcium und die Abnahmen von Eisen und Mangan signifikant.

## 1.4.2.1.6 Zusammenfassende Darstellung

Tabelle 90: Differenzen der Analyseergebnisse der Neubeprobung gegenüber den Ergebnissen der Neuanalysen der Altproben, Mineralboden, Analysen nur des Zentrallabors, Legende siehe Tabelle 2 auf Seite 13.

Differenz Neuprobe-Altprobe: Mineralboden															
	sauer					gekalkt					sensibel				
Tiefe	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.
Proben	5	5	5	5	20	5	5	5	5	20	11	12	10	11	44
pHH <sub>2</sub> O	+					-								++	+
pHKCl	+					--	-		-	-					
Corg	--				-	+++	++++	+++	+++	+++	+	+	+	+	+
N	--				-	+++	++++	+++	++	+++	+	+	+	++	+
Na (Ake)	---	---	---	---	---	++++	+++	+	++	+++	-	-	-		-
K (Ake)						+++	+		--					+++	+
Ca (Ake)						---	---		-	---	++	+++	+++	+++	+++
Mg (Ake)	++++	+++	+++	+	++++	+++	++		-	++	-		+	++++	+++
Al (Ake)		+				++++	++++			+++	-	+		+	
Fe (Ake)	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	-	---	---
Mn (Ake)		---	---	---	---	---		---	---	---	--	---	---	--	---
H (Ake)	--	-	-	---	--	++++	++++	++++	++	++++	-		-	+++	
Ake						++	++			+		+		+++	+
BS %			-	-		---	---	-	-	--	+	+	+		

Bei den **pH-Werten** ergaben sich relativ geringe Abweichungen zwischen den Analysen der Neuproben im Vergleich zu den jeweiligen Altproben. Eine signifikante Abweichung trat beim pH(KCl) im Kollektiv **gekalkt** im Gesamtergebnis auf, hier nahmen die pH-Werte von durchschnittlich 3.57 der Altproben um 0.13 pH ab. Höhere Abweichungen zwischen 0.1-0.2 pH gab es in der Tiefenstufe 30-60 cm im Kollektiv **sensibel** beim pH(H<sub>2</sub>O), hier stiegen die pH-Werte an, beziehungsweise bei der Tiefenstufe 0-5 cm im Kollektiv **gekalkt** beim pH(KCl), hier nahmen die pH-Werte ab.

Bei den **Kohlen- und Stickstoffgehalten** wurden besonders im Kollektiv **gekalkt** deutlich höhere Gehalte in den Neuproben gegenüber den Altproben festgestellt. Die Gehalte waren zumeist zwischen 30-50 % höher als in den Altproben. Signifikant waren diese Unterschiede im Gesamtergebnis über alle Tiefenstufen und für die Tiefenstufe 10-30 cm. Im Kollektiv **sauer** waren die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte in der Tiefenstufe 0-5 cm in den Neuproben um 25 % geringer als in den Altproben, in den anderen Tiefenstufen ergaben sich keine Änderungen über 10 %. Im Kollektiv **sensibel** lagen die aktuellen Kohlen- und Stickstoffgehalte zwischen 12-23 % über den Gehalten der Altproben, in einigen Fällen waren diese Unterschiede signifikant. Signifikant war dieser Unterschied sowohl für Kohlenstoff als auch für Stickstoff im Gesamtergebnis aller Tiefenstufen des Kollektives **sensibel**.

Bei den **austauschbaren Kationen der Ake mit NH<sub>4</sub>Cl** ergaben sich im Kollektiv **sauer** im Gesamtergebnis um 20-50 % signifikant geringere Natrium-, Eisen-, Mangan- und Protonengehalte der Neuproben gegenüber den Altproben. Dieses zeigte sich mit wenigen Ausnahmen in allen Tiefenstufen. Die Anteile von Aluminium nahmen insgesamt um 9 % zu (nicht in der Tabelle abgebildet). Die absolut relativ geringen Magnesiumgehalte lagen in den Neuproben der Tiefenstufe 0-5 cm um 80 %, in 5-10 cm um 45 %, in 10-30 cm um 33 % und in 30-60 cm um 17 % über den Gehalten der Altproben. Diese Unterschiede waren allerdings

nicht signifikant. Bei der Ake lagen die Unterschiede zwischen Neu- und Altproben unter 10 %, die Basensättigung der Tiefenstufen 10-30 und 30-60 cm nahm leicht ab.

Im **Kollektiv gekalkt** ergab sich im Mittel aller Tiefenstufen für Protonen eine signifikante Zunahme von 77 % und bei Natrium von 33 % der Gehalte der Neu- gegenüber den Altproben. Bei Natrium lagen die Werte jedoch im unteren Messbereich knapp oberhalb der doppelten unteren Bestimmungsgrenzen, entsprechend leicht sind daher hohe prozentuale Änderungen. Im Mittel über alle Tiefenstufen nahm die Basensättigung von 33 % bei den Altproben auf 25 % bei den Neuproben signifikant ab. Alle weiteren Veränderungen der Gehalte an austauschbaren Kationen, der Ake und Basensättigung waren nicht signifikant. Über fast alle Tiefenstufen zog sich eine deutliche Abnahme der Eisen- und Mangangehalte, auch die Calciumgehalte nahmen deutlich ab. Kalium, Magnesium, Aluminium und die Ake nahmen in den oberen beiden Tiefenstufen zu. In der Tiefenstufe 30-60 cm lagen die Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte der Neuproben unterhalb der Altwerte.

Im **Kollektiv sensibel** ergaben sich signifikante Änderungen im Gesamtergebnis über alle Tiefenstufen hinweg bei den Magnesium-, Eisen- und Mangangehalten. Die Magnesiumgehalte der Neuproben lagen mit 23  $\mu\text{mol/g}$  Magnesium um 36 % über den Gehalten der Altproben. Umgekehrt war es bei Eisen und Mangan, Eisen lag in den Neuproben um 53 %, Mangan um 35 % unter den Gehalten der Altproben. In den Tiefenstufen ergaben sich signifikante Veränderungen nur vereinzelt. Signifikant geringer waren die Eisengehalte nur in der Tiefenstufe 0-5 cm, die Mangangehalte in den Tiefenstufen 5-10 und 10-30 cm im Vergleich zu den Altproben. Die Protonengehalte in der Tiefenstufe 30-60 cm lagen in den Neuproben zwar signifikant um 40 % über den Altwerten, hatten aber nur sehr geringe Anteile (0.4 %) an der Ake. Alle anderen Unterschiede der Neuproben gegenüber den Altproben waren nicht signifikant. Deutlich höhere, nicht signifikante Gehalte in den Neuproben wurden für Kalium, Magnesium und auch der Ake gefunden. Die Basensättigung lag bis zur Bodentiefe 30 cm zwischen 12-14 % über den Altwerten, in der Tiefenstufe 30-60 % gab es eine Zunahme um 2 %-Punkte, im Gesamtergebnis über alle Tiefenstufen eine Zunahme um 3 %-Punkte.

**Im Mineralboden ergaben sich bei der Analyse der Neubeprobung gegenüber den Neuanalysen der Altproben kaum Veränderungen bei den pH-Werten. Besonders im Kollektiv gekalkt, aber auch im Kollektiv sensibel wurde eine Zunahme von den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalten festgestellt. Bei den austauschbaren Kationen der Ake im Mineralboden zeigte sich in allen Kollektiven eine Abnahme von Eisen und Mangan und eine Zunahme von Magnesium. Im Kollektiv sensibel nahm Calcium zu, im Kollektiv gekalkt nahm Calcium ab. Im Kollektiv sauer blieb Calcium unverändert. Die Basensättigung nahm signifikant im gekalkten Kollektiv ab.**

#### 1.4.2.2 Auswertung nur mit vergleichbaren Alt- und Neuproben

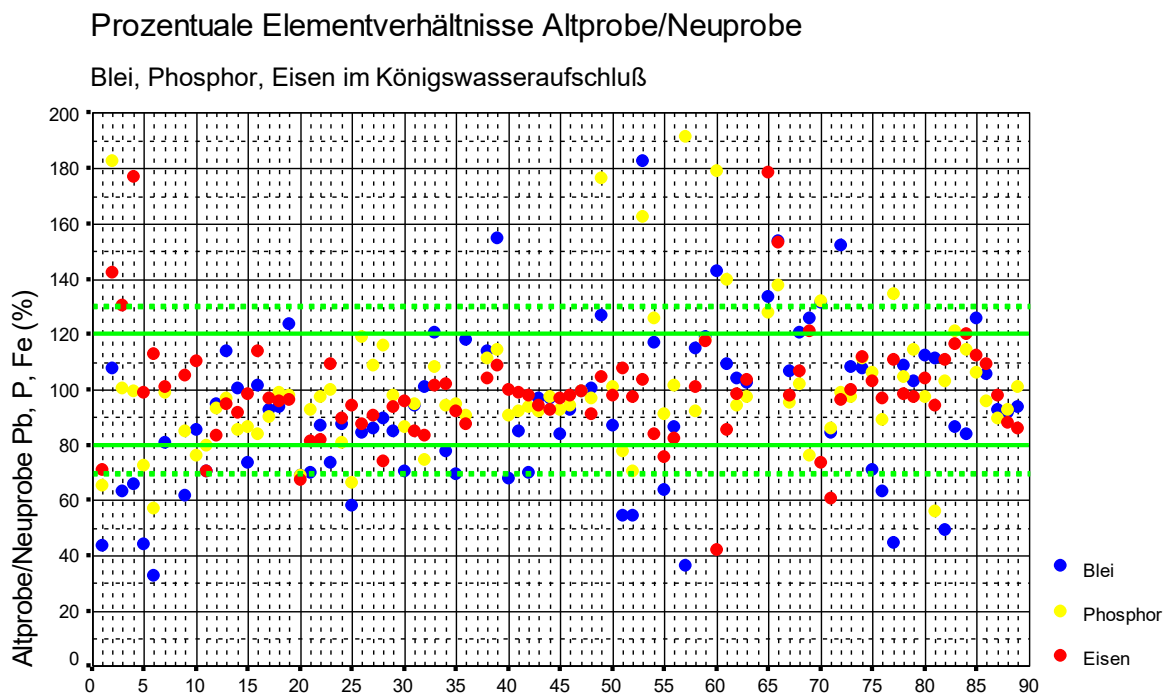
Eine Voraussetzung für den Nachweis zeitlicher Veränderungen an bodenchemischen Parametern der BZE-Punkte ist eine weitgehende vergleichbare Mineralbodenprobe durch die Neubeprobung gegenüber der Altprobe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (z.B. Mineralbestand, Feinbodenanteil). Entweder sind die Standorte homogen oder es muß durch die Probennahme sichergestellt sein, dass die Mischproben vergleichbares Material enthalten. In beiden Fällen müßte ein Gesamtaufschluß neugezogener Proben nach gleichen Verfahren

und Tiefenstufen nach 10 Jahren nahezu identische Gehalte der meisten mineralischen Parameter liefern wie bei der Erstbeprobung.

In dieser Studie wurde an allen Mineralbodenproben ein Königswasseraufschluß durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der deutschen und europäischen Methoden zu überprüfen. Zumindest auf dieser Basis kann ein Vergleich der Elementgehalte der Alt- und Neuproben vorgenommen werden. In einer Untersuchung an der Nieders. Forstlichen Versuchsanstalt (KÖNIG 2001, unveröffentlicht) wurden an 60 unterschiedlichen Mineralbodenproben die Analyseergebnisse aus dem Gesamt- dem Druck- und dem Königswasseraufschluß verglichen. Es ergab sich bei einigen Elementen eine sehr enge Beziehung zwischen den Gehalten im Gesamtaufschluß und denen im Königswasseraufschluß. Dies gilt u.a. für die Elemente Eisen, Phosphor und Blei, für die zudem auch keine Veränderung des Gesamtgehaltes in 10 Jahren zu erwarten ist. Deshalb wurde anhand der Gehalte dieser 3 Elemente im Königswasseraufschluß die Vergleichbarkeit von Alt- und Neuproben untersucht. Sollten die Elementgehalte von Eisen, Phosphor und Blei in den entsprechenden Alt- und Neuproben deutlich voneinander abweichen, muß von einer eingeschränkten Vergleichbarkeit des Probenmaterials ausgegangen werden.

In folgender Grafik sind die prozentualen Elementgehalte aller Altproben bezogen auf die entsprechenden Neuproben für Blei, Phosphor und Eisen im Königswasseraufschluß dargestellt:

Abbildung 144: Prozentuale Elementgehalte der einzelnen Altproben bezogen auf die



entsprechenden Neuproben für Blei, Phosphor und Eisen im Königswasseraufschluß.  
grüne durchgezogene Linien: +/- 20 % Abweichung, grüne gestrichelte Linien: +/- 30 % Abweichung

Mit Ausnahme von 2 Ausreißern (Nr. 8 und 57 mit über 500 % Abweichung, wegen der Skalierung nicht in der Grafik dargestellt) streuten die Unterschiede zwischen den Elementgehalten der Altproben und Neuproben für Blei, Phosphor und Eisen um +/- 100 %. Eisen streut dabei noch am geringsten, gefolgt von Phosphor und Blei. Insgesamt lagen 80 % aller Probenpaare für Eisen im Rahmen von +/- 20 % Abweichung, bei Phosphor lagen 71 % und bei Blei 56 % der Proben in diesem Rahmen.

Von einem vergleichbaren Probenpaar wurde in dieser Studie dann ausgegangen, wenn die Abweichungen von 2 Elementen nicht mehr als +/- 20 % betragen und das dritte Element nicht mehr als +/- 30 % Abweichung aufwies. Alle Abweichungen außerhalb dieser Grenzen wurden als nicht vergleichbar eingestuft und in die weitere Auswertung nicht einbezogen. Der Datensatz reduzierte sich dadurch von 89 auf 52 vergleichbare Probenpaare, damit entfielen rund 40 % aller Probenpaare. Im Kollektiv **sauer** und **sensibel** entfielen 30-35 % aller Probenpaare, im Kollektiv **gekalkt** waren dies 70 %. In der Tiefenstufe 0-5 cm des Kollektives **gekalkt** entfielen alle Proben, keine der 5 Probenpaare war nach den aufgestellten Kriterien vergleichbar.

In folgender Tabelle sind die Ausgangs-Probenpaare und durch den Königswasservergleich reduzierten Probenpaare angegeben.

Tabelle 91: Ausgangsprobenzahl und reduzierter Probensatz nach dem Vergleich der Elementgehalte Eisen, Blei und Phosphor im Königswasseraufschluß

<b>Ausgang</b>							
	<b>Tiefe</b>						
	<b>0-5 cm</b>	<b>5-10 cm</b>	<b>10-30 cm</b>	<b>30-60 cm</b>	<b>&gt;60 cm</b>	<b>gesamt</b>	
sauer	5	5	5	5		20	100%
gekalkt	5	5	5	5		20	100%
sensibel	11	12	12	13	1	49	100%
gesamt	21	22	22	23	1	89	100%

**Filter Königswasser +/- 20 % und 1 Element zwischen +/- 20-30 %  
Eisen, Blei und Phosphor**

	<b>Tiefe</b>						
	<b>0-5 cm</b>	<b>5-10 cm</b>	<b>10-30 cm</b>	<b>30-60 cm</b>	<b>&gt;60 cm</b>	<b>gesamt</b>	
sauer	3	4	2	4		13	65%
gekalkt	0	3	2	1		6	30%
sensibel	8	10	8	6	1	33	67%
gesamt	11	17	12	11	1	52	58%

Der Datensatz im Kollektiv **sauer** reduzierte sich auf 65 %, im Kollektiv **gekalkt** auf 30 % und der im Kollektiv **sensibel** auf 67 %. Insgesamt verringerten sich die vergleichbaren Probenpaare von 89 auf 52. Damit konnten insgesamt 58 % der Ausgangsprobenaare als vergleichbar angesehen werden. Die Phosphor-, Eisen- und Bleigehalte im Königswasseraufschluß der Probenpaare in der Tiefenstufe 0-5 cm im Kollektiv **gekalkt** lagen alle außerhalb der gesetzten Grenzen, weshalb es für diese Tiefenstufen keine weiteren Angaben gibt.

Mit den verbleibenden Probenpaaren wurden die Differenzen der Analyseergebnisse der Neubeprobung gegenüber den Ergebnissen der Neuanalysen der Altproben erneut berechnet.



1.4.2.2.1 pH (H<sub>2</sub>O)

pH(H <sub>2</sub> O) Mineralboden											
Tiefe	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)		
0-5	sauer	3	-0.99	0.070	n.s.	3.65	3.52	0.13	0.22	0.407	n.s.
5-10	sauer	4	0.718	0.282	n.s.	3.75	3.67	0.08	0.27	0.613	n.s.
10-30	sauer	2	1.000	0.000	***	4.11	4.21	-0.09	0.21	0.631	n.s.
30-60	sauer	4	0.861	0.139	n.s.	4.21	4.17	0.04	0.15	0.606	n.s.
ges.	sauer	13	0.87	0.000	***	3.92	3.87	0.05	0.20	0.361	n.s.
0-5	gekalkt	0									
5-10	gekalkt	3	0.849	0.355	n.s.	4.36	4.51	-0.15	0.35	0.532	n.s.
10-30	gekalkt	2	1.000	0.000	***	4.32	4.31	0.01	0.23	0.960	n.s.
30-60	gekalkt	1				5.09	4.94	0.15			
ges.	gekalkt	6	0.885	0.019	*	4.47	4.51	-0.04	0.27	0.691	n.s.
0-5	sensibel	8	0.939	0.001	***	4.31	4.21	0.10	0.17	0.120	n.s.
5-10	sensibel	10	0.662	0.037	*	4.29	4.30	-0.01	0.30	0.918	n.s.
10-30	sensibel	8	0.726	0.041	*	4.46	4.42	0.05	0.32	0.692	n.s.
30-60	sensibel	5	0.199	0.748	n.s.	4.92	4.87	0.05	0.26	0.701	n.s.
ges.	sensibel	32	0.810	0.000	***	4.48	4.42	0.06	0.27	0.220	n.s.
Gesamt		51	0.865	0.000	***	4.34	4.29	0.05	0.26	0.204	n.s.

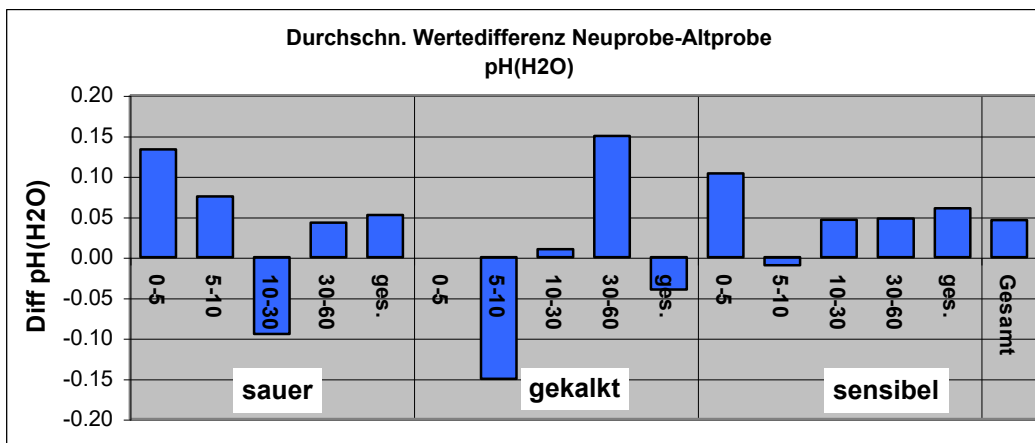


Tabelle 92 und Abbildung 145: pH (H<sub>2</sub>O) im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben, über Königswasser vergleichbares Kollektiv; Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Auch bei dem reduzierten Datensatz ergaben sich keine signifikanten Differenzen zwischen den pH (H<sub>2</sub>O) der Alt- und Neuproben. Im Kollektiv **sauer** nahmen die pH (H<sub>2</sub>O)-Werte der Tiefenstufe 10-30 cm ab, im Kollektiv **gekalkt** derselben Tiefenstufe zu. Im Gesamtdatensatz war dies jeweils umgekehrt. Auffallend im Kollektiv **sensibel** war der deutlich geringere Anstieg der pH (H<sub>2</sub>O)-Werte der Tiefenstufe 30-60 cm im Vergleich zum Gesamtdatensatz.

## 1.4.2.2.2 pH (KCl)

pH(KCl) Mineralboden											
Tiefe	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)		
0-5	sauer	3	0.967	0.164	n.s.	2.85	2.80	0.05	0.16	0.623	n.s.
5-10	sauer	4	0.419	0.581	n.s.	2.99	2.99	0.00	0.29	1.000	n.s.
10-30	sauer	2	1.000	0.000	***	3.56	3.69	-0.14	0.08	0.246	n.s.
30-60	sauer	4	0.990	0.010	**	3.77	3.66	0.11	0.12	0.183	n.s.
ges.	sauer	13	0.922	0.000	***	3.28	3.26	0.02	0.19	0.651	n.s.
0-5	gekalkt	0									
5-10	gekalkt	3	0.934	0.232	n.s.	3.49	3.64	-0.15	0.23	0.374	n.s.
10-30	gekalkt	2	1.000	0.000	***	3.67	3.73	-0.06	0.21	0.769	n.s.
30-60	gekalkt	1				4.14	4.03	0.11			
ges.	gekalkt	6	0.973	0.001	***	3.66	3.73	-0.07	0.20	0.399	n.s.
0-5	sensibel	8	0.934	0.001	***	3.52	3.50	0.02	0.11	0.653	n.s.
5-10	sensibel	10	0.876	0.001	***	3.57	3.62	-0.05	0.14	0.313	n.s.
10-30	sensibel	8	0.363	0.377	n.s.	3.72	3.75	-0.03	0.12	0.512	n.s.
30-60	sensibel	5	0.654	0.231	n.s.	3.77	3.87	-0.10	0.13	0.161	n.s.
ges.	sensibel	32	0.875	0.000	***	3.63	3.67	-0.04	0.13	0.094	n.s.
<b>Gesamt</b>		<b>51</b>	<b>0.924</b>	<b>0.000</b>	<b>***</b>	<b>3.55</b>	<b>3.57</b>	<b>-0.03</b>	<b>0.15</b>	<b>0.221</b>	<b>n.s.</b>

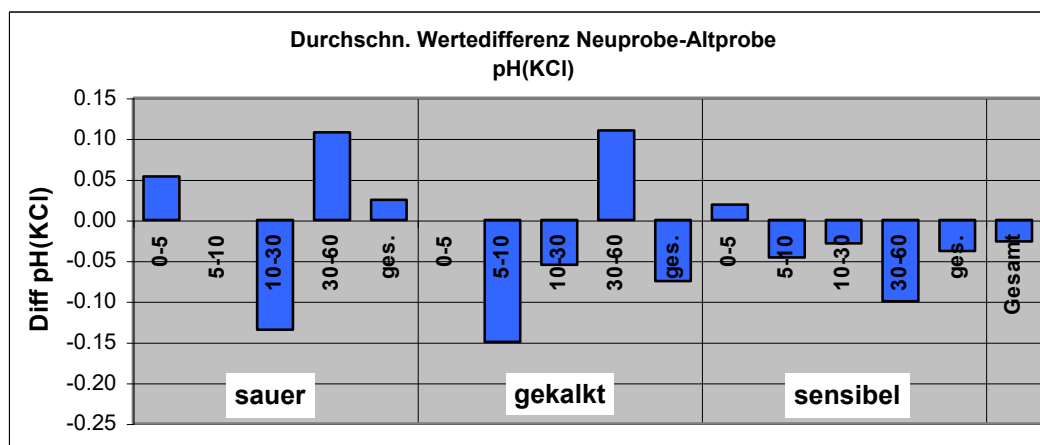


Tabelle 93 und Abbildung 146: pH (H<sub>2</sub>O) im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben, über Königswasser vergleichbares Kollektiv; Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Wie bereits bei den pH (H<sub>2</sub>O)-Differenzen ergaben sich auch bei den pH (KCl) keine signifikanten Unterschiede. Im Kollektiv **gekalkt** gab es bei dem reduzierten Datensatz in der Tiefenstufe 30-60 cm eine Zunahme der pH (KCl)-Werte, im Gesamtdatensatz nahmen die pH (KCl)-Werte ab. Sonst gab es zwischen den Differenzen des Gesamtdatensatzes und des reduzierten Datensatzes nur geringfügige Unterschiede bezüglich der pH (KCl)-Differenzen.

## 1.4.2.2.3 Organischer Kohlenstoff

Organischer Kohlenstoff, Mineralboden											
Tiefe	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)		
		Werte in mg/g									
0-5	sauer	3	0.753	0.457	n.s.	40.23	40.50	-0.27	16.62	0.980	n.s.
5-10	sauer	4	0.787	0.213	n.s.	25.65	26.86	-1.21	9.30	0.812	n.s.
10-30	sauer	2	1.000	0.000	***	10.87	6.10	4.78	4.45	0.371	n.s.
30-60	sauer	4	0.916	0.084	n.s.	8.16	8.52	-0.36	3.27	0.839	n.s.
ges.	sauer	13	0.883	0.000	***	21.36	21.17	0.19	8.73	0.939	n.s.
0-5	gekalkt	0									
5-10	gekalkt	3	0.948	0.205	n.s.	32.85	24.46	8.39	11.60	0.337	n.s.
10-30	gekalkt	2	1.000	0.000	***	7.72	5.81	1.92	2.86	0.518	n.s.
30-60	gekalkt	1				7.45	4.84	2.61			
ges.	gekalkt	6	0.965	0.002	**	20.24	14.97	5.27	8.20	0.176	n.s.
0-5	sensibel	8	0.944	0.000	***	47.45	43.08	4.38	6.79	0.111	n.s.
5-10	sensibel	10	0.964	0.000	***	23.69	20.23	3.46	5.08	0.060	n.s.
10-30	sensibel	8	0.933	0.001	***	9.80	8.80	0.99	1.57	0.117	n.s.
30-60	sensibel	6	0.944	0.005	**	5.22	5.87	-0.65	1.16	0.228	n.s.
ges.	sensibel	33	0.971	0.000	***	22.19	20.15	2.04	4.89	0.022	*
Gesamt		52	0.941	0.000	***	21.75	19.80	1.95	6.45	0.034	*

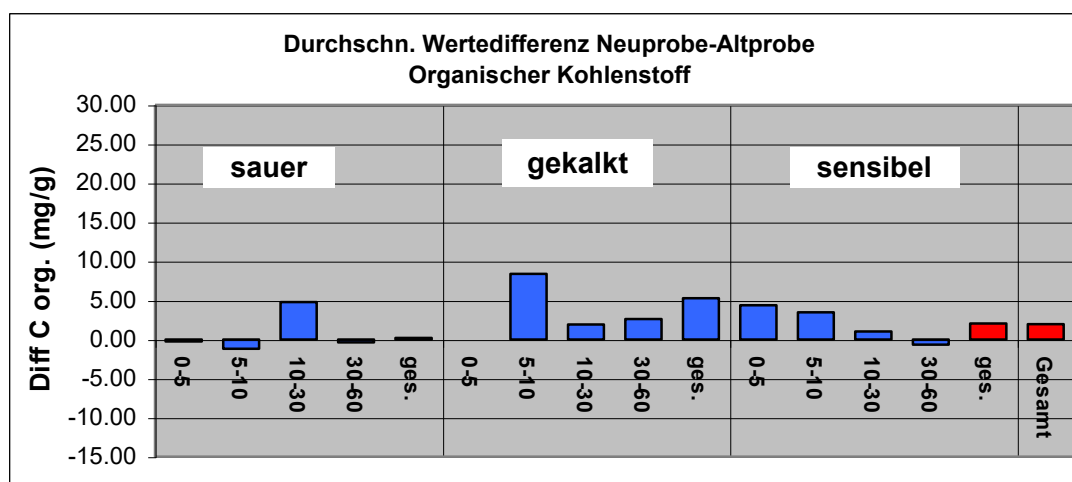


Tabelle 94 und Abbildung 147: Organischer Kohlenstoff im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben, über Königswasser vergleichbares Kollektiv; Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Durch die Datensatzreduktion über den Königswasseraufschluß kam es zu folgenden Veränderungen: Im Kollektiv **sauer** nahmen die Kohlenstoffgehalte in der Tiefenstufe 30-60 cm relativ stark zu, in den anderen Tiefenstufen veränderte sich wenig. Die relativ deutliche Abnahme der Kohlenstoffgehalte der Tiefenstufe 0-5 cm beim nicht reduzierten Datensatz trat im reduzierten Datensatz nicht mehr auf. Signifikante Unterschiede gab es nicht in diesem Kollektiv. Im Kollektiv **gekalkt** trat die starke absolute Zunahme der Kohlenstoffgehalte nicht mehr auf, die Unterschiede waren auch nicht mehr signifikant. Dennoch nahmen die Kohlenstoffgehalte relativ weiterhin über 30 % bezogen auf den Altwert zu. Im Kollektiv **sensibel** kam es durch die Reduktion des Datensatzes hinsichtlich der mittleren Differenzen zwischen Alt- und Neuproben zu relativ geringen Unterschieden. Signifikant waren die Differenzen jedoch nur noch im Gesamtergebnis für alle Tiefenstufen.

## 1.4.2.2.4 Stickstoff

Stickstoff, Mineralboden											
Tiefe	Kollektiv	N	r	p(K)	NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)		
		Werte in mg/g									
0-5	sauer	3	0.816	0.393	n.s.	1.87	1.90	-0.03	0.83	0.951	n.s.
5-10	sauer	4	0.873	0.127	n.s.	1.26	1.32	-0.07	0.35	0.737	n.s.
10-30	sauer	2	1.000	0.000	***	0.92	0.81	0.12	0.13	0.440	n.s.
30-60	sauer	4	0.990	0.010	*	0.57	0.63	-0.06	0.08	0.220	n.s.
ges.	sauer	13	0.907	0.000	***	1.13	1.16	-0.03	0.39	0.793	n.s.
0-5	gekalkt	0									
5-10	gekalkt	3	0.942	0.219	n.s.	1.46	1.13	0.33	0.55	0.402	n.s.
10-30	gekalkt	2	1.000	0.000	***	0.19	0.13	0.07	0.09	0.500	n.s.
30-60	gekalkt	1				0.31	0.28	0.03			
ges.	gekalkt	6	0.965	0.002	**	0.85	0.65	0.19	0.38	0.269	n.s.
0-5	sensibel	8	0.968	0.000	***	2.89	2.61	0.28	0.32	0.045	*
5-10	sensibel	10	0.987	0.000	***	1.58	1.41	0.17	0.23	0.046	*
10-30	sensibel	8	0.951	0.000	***	0.69	0.63	0.07	0.11	0.150	n.s.
30-60	sensibel	6	0.985	0.000	***	0.60	0.60	0.00	0.07	0.956	n.s.
ges.	sensibel	33	0.983	0.000	***	1.47	1.35	0.12	0.25	0.009	**
<b>Gesamt</b>		<b>52</b>	<b>0.967</b>	<b>0.000</b>	<b>***</b>	<b>1.31</b>	<b>1.22</b>	<b>0.09</b>	<b>0.31</b>	<b>0.036</b>	<b>*</b>

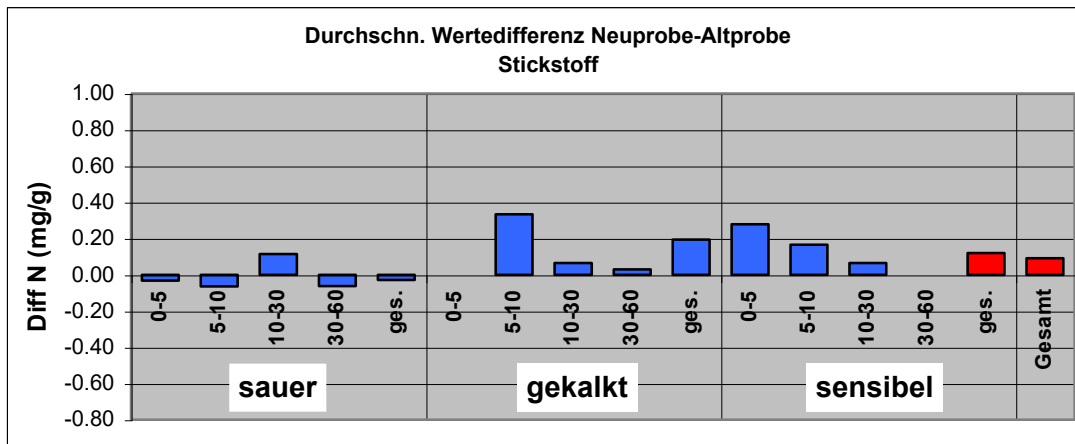


Tabelle 95 und Abbildung 148: Organischer Kohlenstoff im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben, über Königswasser vergleichbares Kollektiv; Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Die Veränderungen durch die Datensatzreduktion waren beim Stickstoff ähnlich denen von organischem Kohlenstoff. Die Stickstoffgehalte im Kollektiv **sauer** in der Tiefenstufe 0-5 cm veränderten sich kaum noch, die Zunahmen im Kollektiv **gekalkt** waren absolut geringer, relativ jedoch ähnlich hoch wie beim Gesamtkollektiv. Im Kollektiv **sensibel** waren die Unterschiede ähnlich, doch nur im Gesamtergebnis signifikant.

#### 1.4.2.2.5 Ake

In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die Ergebnisse der Ake mit Basensättigung für die Auswertung mit dem reduzierten Datensatz nach Kollektiven dargestellt.

Legende der folgenden Tabellen und Grafiken:

Austauschbare Kationen der Ake mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben unter Ausschluß nicht vergleichbarer Probenpaare anhand Blei, Phosphor und Eisen (Königswasseraufschluß), Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte, grafische Darstellung der mittleren Differenzen.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

Tabelle 96

Saure Standorte, Mineralboden, reduzierter Datensatz											
Tiefe	Element, Ake, BS%				NP	AP	dWD z.A.	SD			
	N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{mol}/\text{g}$			p(D)				
0-5	Na	3	0.594	0.595	n.s.	0.56	0.97	-0.41	0.71	0.428	n.s.
0-5	K	3	0.891	0.300	n.s.	1.45	1.20	0.26	0.18	0.126	n.s.
0-5	Ca	3	-0.102	0.935	n.s.	5.08	4.39	0.68	4.70	0.825	n.s.
0-5	Mg	3	-0.378	0.753	n.s.	3.83	1.56	2.27	4.95	0.510	n.s.
0-5	Al	3	0.958	0.186	n.s.	65.81	60.14	5.68	11.52	0.483	n.s.
0-5	Fe	3	0.932	0.237	n.s.	7.22	11.09	-3.87	2.06	0.083	n.s.
0-5	Mn	3	0.997	0.049	*	0.29	0.26	0.03	0.02	0.141	n.s.
0-5	H	3	0.998	0.044	*	25.97	27.97	-2.01	6.04	0.624	n.s.
0-5	Ake	3	0.999	0.028	*	110.21	107.58	2.63	7.55	0.607	n.s.
0-5	BS %	3	-0.999	0.033	*	9.64	7.82	1.83	7.02	0.696	n.s.
5-10	Na	4	0.584	0.416	n.s.	0.48	0.92	-0.44	0.55	0.210	n.s.
5-10	K	4	0.286	0.714	n.s.	1.14	1.05	0.09	0.29	0.575	n.s.
5-10	Ca	4	0.795	0.205	n.s.	2.43	2.35	0.08	1.41	0.916	n.s.
5-10	Mg	4	-0.079	0.921	n.s.	1.51	1.05	0.45	1.58	0.607	n.s.
5-10	Al	4	0.977	0.023	*	72.46	64.39	8.07	8.32	0.148	n.s.
5-10	Fe	4	0.880	0.120	n.s.	4.39	7.70	-3.31	5.66	0.327	n.s.
5-10	Mn	4	0.262	0.738	n.s.	0.42	0.67	-0.25	0.89	0.610	n.s.
5-10	H	4	0.834	0.166	n.s.	17.14	19.96	-2.82	10.07	0.615	n.s.
5-10	Ake	4	0.980	0.020	*	99.97	98.10	1.87	9.61	0.722	n.s.
5-10	BS %	4	0.391	0.609	n.s.	5.65	5.90	-0.24	3.13	0.886	n.s.
10-30	Na	2	1			0.35	0.47	-0.12	0.05	0.176	n.s.
10-30	K	2	1			1.03	0.96	0.07	0.13	0.577	n.s.
10-30	Ca	2	1			1.51	0.87	0.64	0.99	0.527	n.s.
10-30	Mg	2	1			1.46	0.45	1.01	1.35	0.482	n.s.
10-30	Al	2	1			72.40	65.09	7.31	2.476	0.150	n.s.
10-30	Fe	2	1			0.74	0.58	0.15	0.016	0.048	*
10-30	Mn	2	1			0.27	1.00	-0.74	1.089	0.514	n.s.
10-30	H	2	1			2.09	2.18	-0.08	2.00	0.963	n.s.
10-30	Ake	2	1			79.85	71.60	8.25	1.247	0.068	n.s.
10-30	BS %	2	1			5.64	5.39	0.24	2.944	0.926	n.s.
30-60	Na	4	0.909	0.091	n.s.	0.35	0.47	-0.11	0.15	0.218	n.s.
30-60	K	4	0.795	0.205	n.s.	0.96	0.98	-0.01	0.15	0.877	n.s.
30-60	Ca	4	0.663	0.337	n.s.	0.78	0.83	-0.04	0.29	0.787	n.s.
30-60	Mg	4	0.814	0.186	n.s.	0.53	0.40	0.13	0.39	0.548	n.s.
30-60	Al	4	0.995	0.005	**	70.64	68.39	2.25	4.85	0.421	n.s.
30-60	Fe	4	0.999	0.001	***	1.83	1.23	0.60	1.30	0.427	n.s.
30-60	Mn	4	0.971	0.029	*	0.19	0.73	-0.54	0.90	0.312	n.s.
30-60	H	4	0.991	0.009	**	1.66	3.86	-2.20	3.06	0.246	n.s.
30-60	Ake	4	0.998	0.002	**	76.94	76.88	0.06	4.13	0.977	n.s.
30-60	BS %	4	0.909	0.091	n.s.	4.05	4.79	-0.74	1.73	0.455	n.s.
gesamt	Na	13	0.688	0.009	**	0.44	0.72	-0.28	0.43	0.039	*
gesamt	K	13	0.718	0.006	**	1.14	1.05	0.09	0.21	0.129	n.s.
gesamt	Ca	13	0.579	0.039	*	2.39	2.13	0.27	2.10	0.653	n.s.
gesamt	Mg	13	0.308	0.307	n.s.	1.74	0.88	0.86	2.37	0.216	n.s.
gesamt	Al	13	0.978	0.000	***	70.36	64.75	5.61	7.21	0.016	*
gesamt	Fe	13	0.831	0.000	***	3.69	5.40	-1.70	3.68	0.121	n.s.
gesamt	Mn	13	0.443	0.129	n.s.	0.29	0.64	-0.35	0.76	0.121	n.s.
gesamt	H	13	0.930	0.000	***	12.10	14.12	-2.02	5.91	0.241	n.s.
gesamt	Ake	13	0.989	0.000	***	92.15	89.68	2.47	6.68	0.206	n.s.
gesamt	BS %	13	0.276	0.361	n.s.	6.08	5.92	0.16	3.63	0.879	n.s.

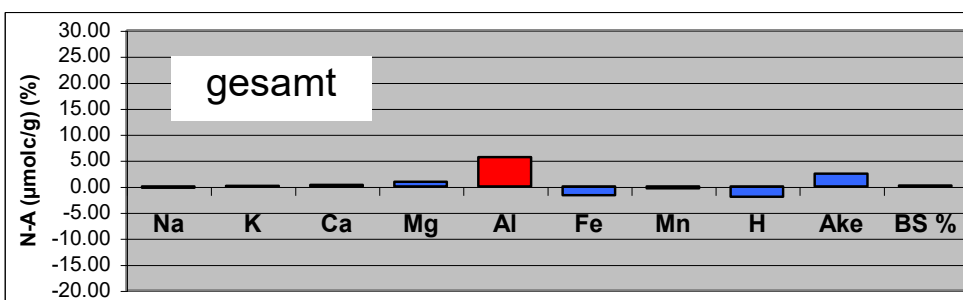
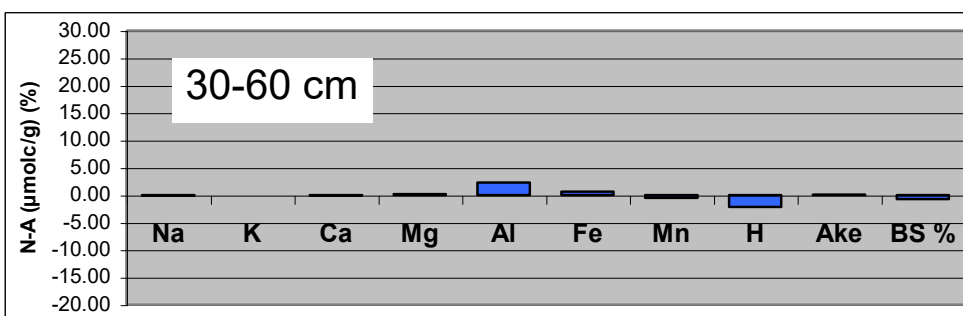
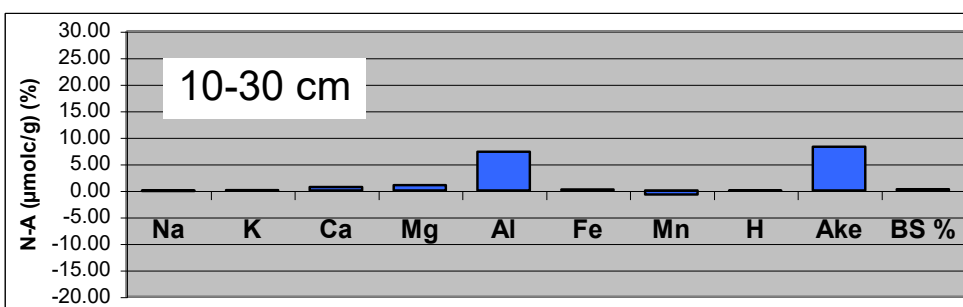
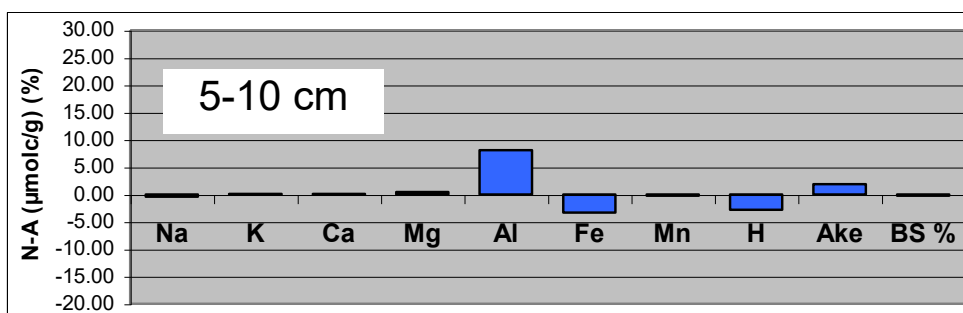
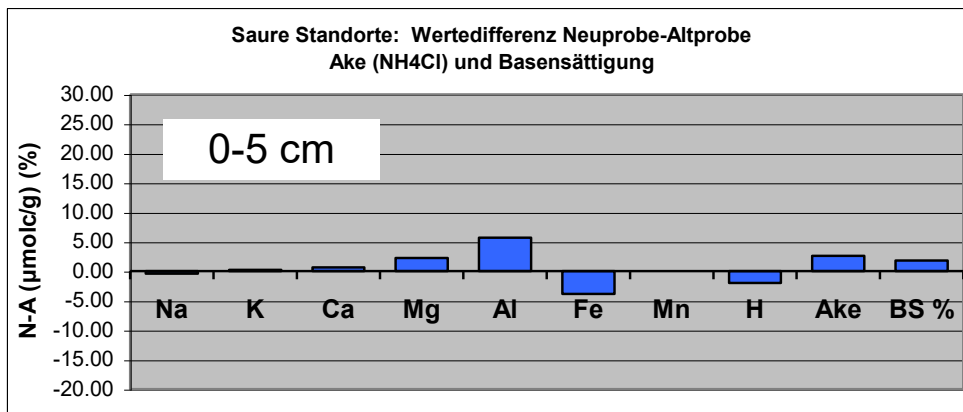


Abbildung 149

Tabelle 97



Gekalkte Standorte, Mineralboden, reduzierter Datensatz										
Tiefe	Element, Ake, BS%				NP	AP	dWD z.A.	SD		
		N	r	p(K)	Gehalte in $\mu\text{molc/g}$				p(D)	
0-5	Na	0								
0-5	K	0								
0-5	Ca	0								
0-5	Mg	0								
0-5	Al	0								
0-5	Fe	0								
0-5	Mn	0								
0-5	H	0								
0-5	Ake	0								
0-5	BS %	0								
5-10	Na	3	0.781	0.429 n.s.	0.65	0.55	0.10	0.33	0.657	n.s.
5-10	K	3	0.978	0.135 n.s.	0.87	0.81	0.06	0.19	0.651	n.s.
5-10	Ca	3	0.200	0.872 n.s.	12.03	30.81	-18.78	28.21	0.368	n.s.
5-10	Mg	3	0.252	0.838 n.s.	3.41	3.17	0.25	3.62	0.917	n.s.
5-10	Al	3	0.764	0.447 n.s.	40.95	21.15	19.79	32.32	0.400	n.s.
5-10	Fe	3	1	0.006 **	1.43	2.49	-1.06	2.00	0.455	n.s.
5-10	Mn	3	1	0.005 **	1.54	1.52	0.02	0.07	0.713	n.s.
5-10	H	3	0.998	0.039 *	11.29	7.03	4.26	6.56	0.377	n.s.
5-10	Ake	3	0.994	0.067 n.s.	72.17	67.54	4.63	6.92	0.367	n.s.
5-10	BS %	3	-0.546	0.632 n.s.	29.74	49.22	-19.48	27.44	0.344	n.s.
10-30	Na	2	1		0.25	0.24	0.02			
10-30	K	2	1		0.22	0.32	-0.10	0.03	0.123	n.s.
10-30	Ca	2	1		1.78	2.18	-0.40	0.08	0.085	n.s.
10-30	Mg	2	1		0.45	0.46	-0.02	0.08	0.833	n.s.
10-30	Al	2	1		6.88	5.51	1.37	1.669	0.452	n.s.
10-30	Fe	2	1		0.35	0.98	-0.64	0.822	0.470	n.s.
10-30	Mn	2	1		0.00	0.10	-0.10	0.142	0.500	n.s.
10-30	H	2	1		7.24	3.94	3.30	4.673	0.500	n.s.
10-30	Ake	2	1		17.18	13.74	3.44	5.56	0.543	n.s.
10-30	BS %	2	1		18.06	24.02	-5.96	2.383	0.175	n.s.
30-60	Na	1			1.32	0.96	0.37			
30-60	K	1			1.15	1.20	-0.05			
30-60	Ca	1			19.42	16.11	3.31			
30-60	Mg	1			2.16	1.98	0.17			
30-60	Al	1			22.54	24.43	-1.90			
30-60	Fe	1			0.14	1.59	-1.44			
30-60	Mn	1			0.10	0.15	-0.05			
30-60	H	1			0.00	0.00	0.00			
30-60	Ake	1			46.82	46.41	0.40			
30-60	BS %	1			51.35	43.62	7.73			
gesamt	Na	6	0.912	0.011 *	0.63	0.51	0.12	0.25	0.300	n.s.
gesamt	K	6	0.979	0.001 ***	0.70	0.71	-0.01	0.15	0.829	n.s.
gesamt	Ca	6	0.434	0.390 n.s.	9.85	18.82	-8.97	20.87	0.341	n.s.
gesamt	Mg	6	0.517	0.294 n.s.	2.22	2.07	0.15	2.29	0.882	n.s.
gesamt	Al	6	0.758	0.080 n.s.	26.52	16.49	10.04	23.11	0.336	n.s.
gesamt	Fe	6	0.887	0.019 *	0.86	1.84	-0.98	1.35	0.135	n.s.
gesamt	Mn	6	0.999	0.000 ***	0.78	0.82	-0.03	0.10	0.444	n.s.
gesamt	H	6	0.997	0.000 ***	8.06	4.83	3.23	4.93	0.169	n.s.
gesamt	Ake	6	0.994	0.000 ***	49.61	46.09	3.53	5.29	0.164	n.s.
gesamt	BS %	6	0.195	0.712 n.s.	29.45	39.89	-10.44	20.62	0.270	n.s.

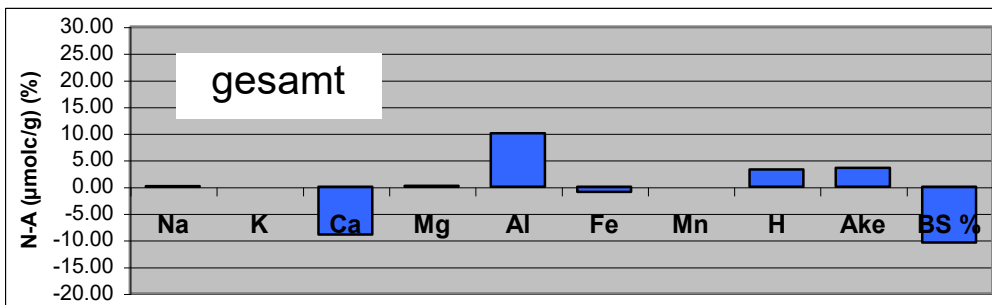
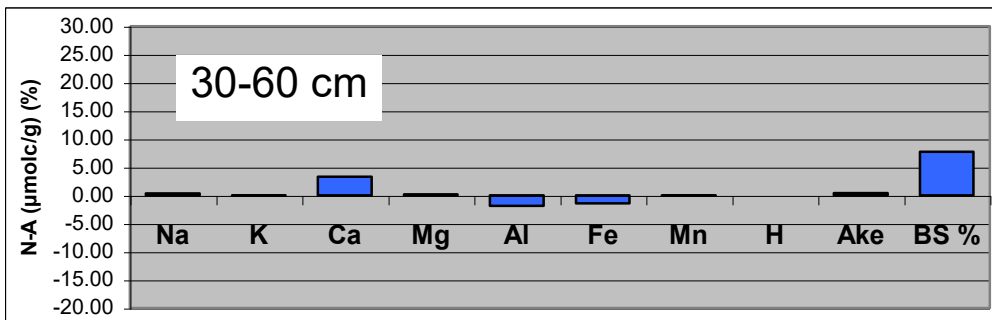
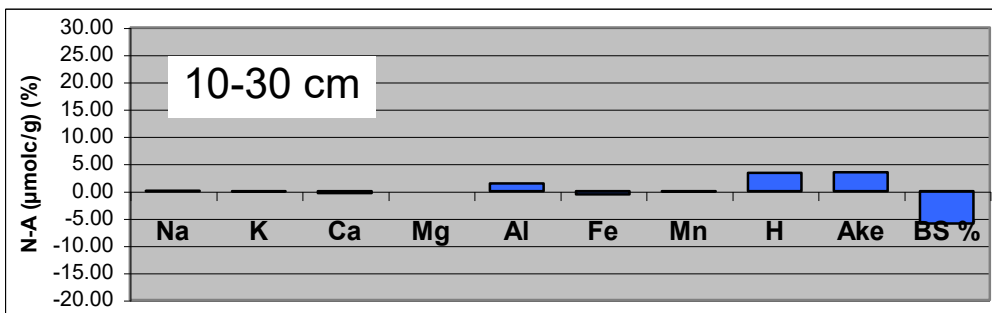
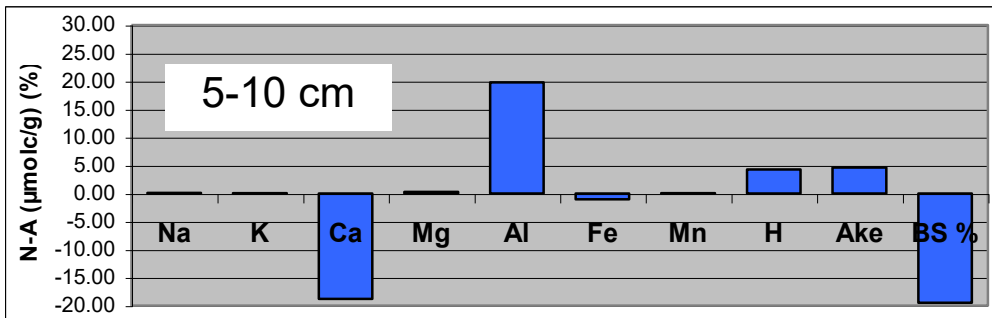
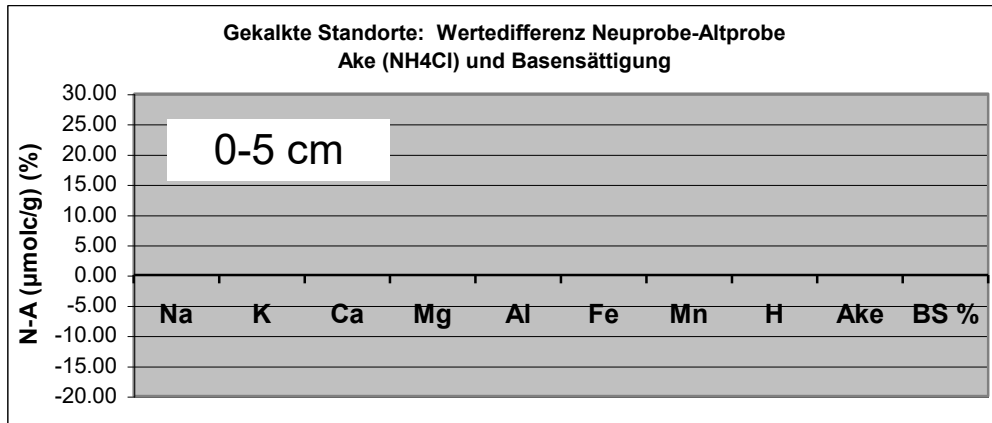


Abbildung 150

Sensible Standorte, Mineralboden, reduzierter Datensatz											
Tiefe	Element, Ake, BS%				NP	AP	dWD z.A.	SD			
	N	r	p(K)		Gehalte in µmolc/g			p(D)			
0-5	Na	8	0.288	0.489	n.s.	0.54	0.58	-0.04	0.23	0.600	n.s.
0-5	K	8	0.495	0.213	n.s.	1.85	1.84	0.02	0.84	0.961	n.s.
0-5	Ca	8	0.729	0.040	*	24.62	17.82	6.79	12.76	0.176	n.s.
0-5	Mg	8	0.518	0.188	n.s.	3.84	4.95	-1.11	3.59	0.412	n.s.
0-5	Al	8	0.767	0.026	*	44.38	57.38	-13.01	38.12	0.367	n.s.
0-5	Fe	8	0.741	0.035	*	0.90	2.12	-1.22	1.59	0.066	n.s.
0-5	Mn	8	0.823	0.012	*	5.25	6.08	-0.84	2.45	0.366	n.s.
0-5	H	8	0.874	0.005	**	6.08	6.95	-0.87	2.33	0.328	n.s.
0-5	Ake	8	0.216	0.607	n.s.	87.45	97.72	-10.27	49.48	0.576	n.s.
0-5	BS %	8	0.768	0.026	*	33.59	28.39	5.20	14.44	0.342	n.s.
5-10	Na	10	0.342	0.333	n.s.	0.47	0.48	-0.01	0.15	0.825	n.s.
5-10	K	10	0.872	0.001	***	1.23	1.28	-0.05	0.39	0.721	n.s.
5-10	Ca	10	0.5	0.141	n.s.	8.19	7.40	0.78	7.22	0.739	n.s.
5-10	Mg	10	0.622	0.055	(*)	1.89	2.11	-0.23	1.26	0.586	n.s.
5-10	Al	10	0.946	0.000	***	52.94	45.79	7.15	13.72	0.134	n.s.
5-10	Fe	10	0.486	0.154	n.s.	0.36	0.63	-0.27	0.61	0.202	n.s.
5-10	Mn	10	0.964	0.000	***	3.18	5.73	-2.55	2.83	0.019	*
5-10	H	10	0.924	0.000	***	3.68	3.69	-0.01	1.40	0.991	n.s.
5-10	Ake	10	0.986	0.000	***	71.94	67.11	4.83	9.79	0.153	n.s.
5-10	BS %	10	0.384	0.274	n.s.	17.49	16.64	0.85	11.54	0.821	n.s.
10-30	Na	8	0.593	0.122	n.s.	0.44	0.57	-0.13	0.31	0.252	n.s.
10-30	K	8	0.735	0.038	*	1.13	1.02	0.11	0.43	0.490	n.s.
10-30	Ca	8	0.969	0.000	***	14.30	10.13	4.17	8.87	0.225	n.s.
10-30	Mg	8	0.987	0.000	***	3.15	2.34	0.81	2.08	0.305	n.s.
10-30	Al	8	0.764	0.027	*	33.28	31.14	2.14	7.573	0.450	n.s.
10-30	Fe	8	0.926	0.001	***	0.13	0.16	-0.03	0.124	0.542	n.s.
10-30	Mn	8	0.746	0.033	*	1.64	3.50	-1.86	1.936	0.030	*
10-30	H	8	0.609	0.109	n.s.	1.24	1.49	-0.25	0.701	0.346	n.s.
10-30	Ake	8	0.985	0.000	***	55.31	50.34	4.97	6.835	0.079	n.s.
10-30	BS %	8	0.86	0.006	**	24.83	20.44	4.39	12.56	0.355	n.s.
30-60	Na	6	-0.144	0.785	n.s.	0.76	0.96	-0.20	0.62	0.474	n.s.
30-60	K	6	0.285	0.583	n.s.	1.86	1.62	0.24	1.01	0.582	n.s.
30-60	Ca	6	0.871	0.024	*	34.97	34.56	0.40	11.41	0.934	n.s.
30-60	Mg	6	0.731	0.099	n.s.	13.39	12.98	0.41	7.96	0.905	n.s.
30-60	Al	6	0.747	0.088	n.s.	31.40	26.41	5.00	15.22	0.458	n.s.
30-60	Fe	6	0.761	0.079	n.s.	0.03	0.08	-0.05	0.08	0.206	n.s.
30-60	Mn	6	0.222	0.672	n.s.	0.78	1.86	-1.09	1.18	0.074	n.s.
30-60	H	6	0.797	0.058	n.s.	1.15	0.80	0.35	0.48	0.135	n.s.
30-60	Ake	6	0.857	0.029	*	84.33	79.27	5.06	17.65	0.513	n.s.
30-60	BS %	6	0.647	0.165	n.s.	59.58	61.49	-1.92	14.83	0.764	n.s.
gesamt	Na	33	0.277	0.118	n.s.	0.53	0.68	-0.15	0.48	0.089	n.s.
gesamt	K	33	0.617	0.000	***	1.52	1.41	0.11	0.69	0.375	n.s.
gesamt	Ca	33	0.897	0.000	***	20.41	17.37	3.04	9.73	0.082	n.s.
gesamt	Mg	33	0.849	0.000	***	5.31	5.24	0.08	3.92	0.908	n.s.
gesamt	Al	33	0.727	0.000	***	41.12	40.82	0.31	22.00	0.937	n.s.
gesamt	Fe	33	0.797	0.000	***	0.37	0.76	-0.40	0.95	0.022	*
gesamt	Mn	33	0.886	0.000	***	2.78	4.43	-1.65	2.26	0.000	***
gesamt	H	33	0.923	0.000	***	3.15	3.35	-0.20	1.44	0.421	n.s.
gesamt	Ake	33	0.765	0.000	***	75.18	74.05	1.13	25.78	0.803	n.s.
gesamt	BS %	33	0.866	0.000	***	32.80	30.41	2.39	12.62	0.286	n.s.

Tabelle 98

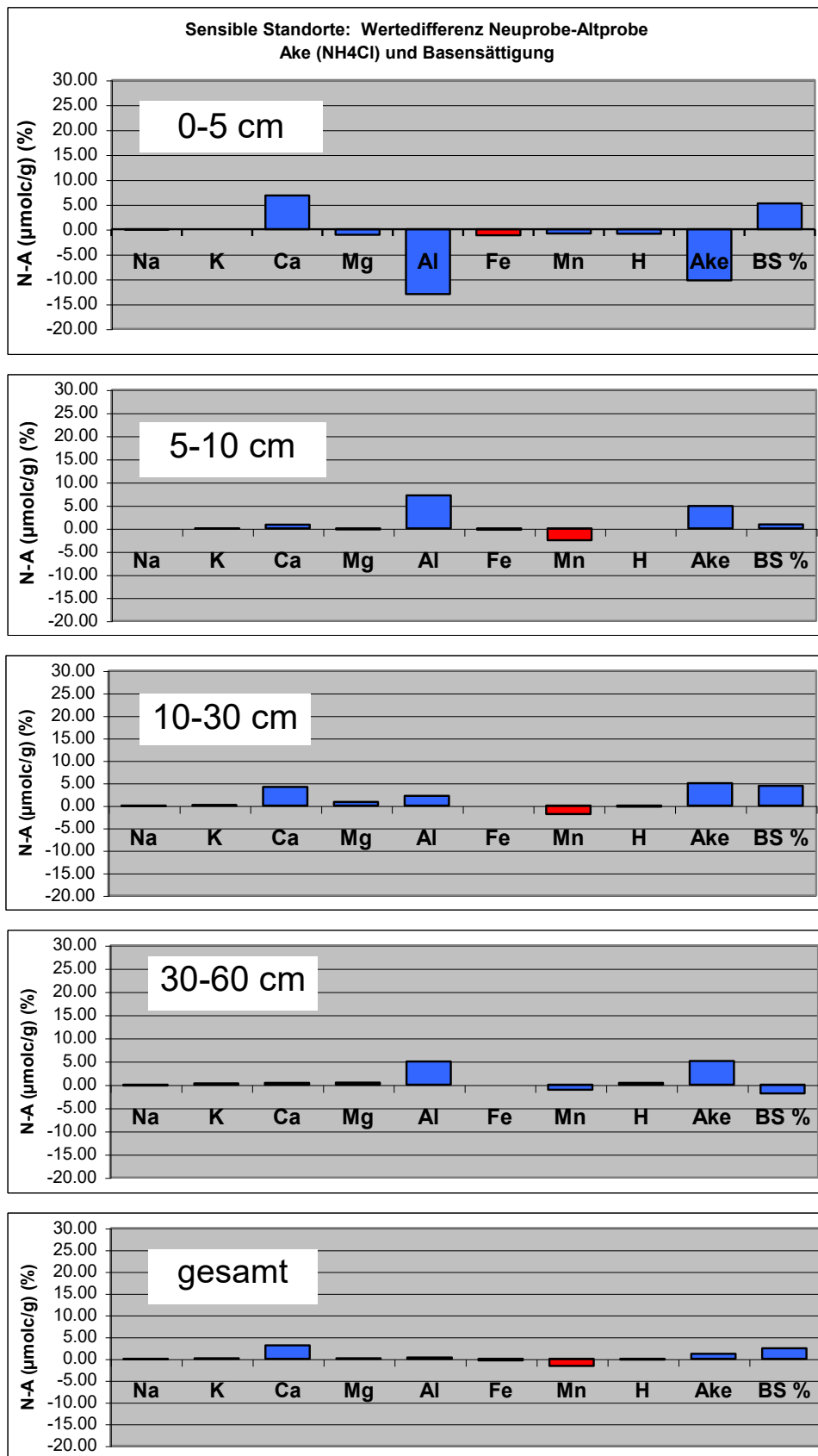


Abbildung 151

Im Kollektiv **sauer** (Tabelle 96 und Abbildung 149) des reduzierten Datensatzes ergaben sich in den einzelnen Tiefenstufen ebenfalls keine signifikanten Veränderungen zwischen den Konzentrationen austauschbarer Kationen in der Ake der Alt- gegenüber den Neuproben. Im Gesamtergebnis über alle Tiefenstufen nahmen Natrium und Aluminium ebenfalls signifikant zu; bei Eisen, Mangan und Protonen gab es keine signifikanten Änderungen mehr. Absolut nahm Aluminium am stärksten zu. Relativ zum Ergebnis der Altproben waren besonders die prozentual geringeren Konzentrationen von Natrium, Eisen und Protonen sowie die Zunahme von Magnesium auffällig. Absolut waren diese Änderungen jedoch gering.

Im Kollektiv **gekalkt** (Tabelle 97 und Abbildung 150) kam es in keinem Fall zu signifikanten Differenzen zwischen den Alt- und Neuproben, auch nicht im Gesamtergebnis. Die Differenzen waren grundsätzlich im reduzierten Datensatz gleichgerichtet im Vergleich zum Gesamtdatensatz. Die höchsten absoluten Änderungen traten in der Tiefenstufen 5-10 cm auf, in den folgenden Tiefenstufen veränderte sich absolut relativ wenig. Im Vergleich zum vollständigen Datensatz traten im reduzierten Datensatz bei fast jedem Element unterschiedliche relative Differenzen auf.

Im Kollektiv **sensibel** (Tabelle 98 und Abbildung 151) traten besonders in der Tiefenstufe 30-60 cm deutliche Unterschiede im reduzierten Datensatz gegenüber dem vollständigen Datensatz auf. Im reduzierten Datensatz gab es die absolut hohen Zunahmen von Calcium, Magnesium und der Ake nicht mehr. Die Basensättigung nahm um 2 %-Punkte ab statt um denselben Betrag im Gesamtkollektiv zu. Die absoluten Veränderungen waren in allen Tiefenstufen relativ gering, am deutlichsten war die Abnahme von Aluminium und Zunahme von Calcium und der Ake in der Tiefenstufe 0-5 cm. In den einzelnen Tiefenstufen gab es bei Eisen und Mangan vereinzelt signifikante Differenzen zwischen Neu- und Altproben, im Gesamtergebnis über alle Tiefenstufen war die Abnahmen von Eisen und Mangan signifikant.

## 1.4.2.1.6 Zusammenfassende Darstellung

Tabelle 99: Differenzen der Analyseergebnisse der Neubeprobung gegenüber den Ergebnissen der Neuanalysen der Altproben, Mineralboden, über den Königswasseraufschluß vergleichbare Probenpaare, Analysen nur des Zentrallabors, Legende siehe Tabelle 2 auf Seite 13.

Differenz Neuprobe-Altprobe: Mineralboden, Kollektiv Filter Königswasser															
	sauer					gekalkt					sensibel				
Tiefe	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.
Proben	3	4	2	4	13	0	3	2	1	6	8	10	8	5	31
pHH <sub>2</sub> O	+						-		-		+				
pHKCl			-	+			-		+					-	
Corg			++++				+++	+++	++++	+++	+	+	+	-	+
N			+	-			+++	++++	+	+++	+	+	+		
Na (Ake)	---	----	--	--	---		+		+++	++			--	--	--
K (Ake)	++							---					+	+	
Ca (Ake)	+		++++		+		----	-	++	---	+++	+	+++		+
Mg (Ake)	++++	++++	++++	+++	++++						--	-	+++		
Al (Ake)		+	+				++++	++		++++	--	+		+	
Fe (Ake)	---	----	--	+++	---		---	----	----	----	----	---	-	----	----
Mn (Ake)	BG	---	----	----	----			----	--		-	---	----	----	----
H (Ake)		-		----	-		++++	++++		++++	-		-	+++	
Ake			+					++			-		+		
BS %	++			-			---	--	-	--	+		++		

Sowohl im Kollektiv **sauer** als auch im Kollektiv **gekalkt** nahm die ohnehin schon geringe Probenpaaranzahl stark ab. Die Trends blieben in diesen Kollektiven allgemein gegenüber der BZE-Standardauswertung dieselben. Signifikant war im Kollektiv **sauer** die Abnahme von Natrium, alle anderen Trends waren nicht mehr signifikant. Bei der BZE-Standardauswertung ergaben sich dagegen signifikante Trends für Eisen, Mangan und Protonen im Kollektiv **sauer** sowie im Kollektiv **gekalkt** für Kohlenstoff, Stickstoff, Natrium, Protonen und die Basensättigung. Im Kollektiv **sensibel** entfielen ohne die als nicht vergleichbar eingestuften Probenpaare gegenüber der BZE-Standardauswertung die pH(H<sub>2</sub>O)-Erhöhung der Tiefenstufe 30-60 cm, die signifikante Zunahme der Stickstoffgehalte dieser Tiefenstufe und im Gesamtergebnis sowie vor allem die deutlich höheren Anteile von Calcium und Magnesium an der Ake. Die Ake der Tiefenstufe 30-60 cm ergab keine Unterschiede mehr zu der Ake bei der BZE 1. Die negativen Trends für Eisen und Magnesium blieben jedoch bestehen.

**Durch den Ausschluß nicht vergleichbarer Probenpaare anhand des Königswasseraufschlusses ergab sich ein deutlich verringertes Probenkollektiv. Infolgedessen nahmen die Signifikanzniveaus ab. Bestimmte Trends der BZE-Standardabweichung entfielen beim Vergleich der Altproben gegenüber der Neubeprobung mit dem reduzierten Datensatz. Dies traf besonders auf die Zunahme von Calcium und Magnesium am Austauscher und die Zunahme von Stickstoff im Kollektiv sensibel zu.**

### 1.4.2.3 Auswertung mit vergleichbaren Alt- und Neuproben sowie Altdaten der Länderlabore statt Analysedaten des Zentrallabors bei den Altproben für austauschbares Mangan und Eisen

Bei dieser Auswertung wurden für austauschbares Eisen und Mangan die Altdaten der BZE 1 der verschiedenen Länderlabore statt der Ergebnisse der Neuanalyse der Altproben vom Zentrallabor verwendet. Damit sollte der zumindest für Mangan eindeutig belegte Trend der Zunahme von Mangan während der 10-jährigen Lagerung ausgeschlossen werden. Im Gegenzug entsprechend eingeschlossen war bei dieser Analyse die Laborstreuung der Labore untereinander, die jedoch besonders bei Mangan nur sehr gering war.

Tabelle 100: Austauschbares Eisen und Mangan, Ake und Basensättigung im Mineralboden sowohl der Alt- als auch der Neuproben unter Ausschluß nicht vergleichbarer Probenpaare anhand Blei, Phosphor und Eisen (Königswasseraufschluß) und Einbeziehung der Länderlabor Altdaten; Mittelwerte, mittlere Differenzen und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD z.A.=durchschnittliche Differenz zum Altwert, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

<b>Saure Standorte, Mineralboden, KW Fe/Mn</b>											
Tiefe	Element, Ake, BS%				NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)		
	N	r	p(K)		Gehalte in µmolc/g						
0-5	Fe	3	0.936	0.229	n.s.	7.22	7.24	-0.02	5.03	0.995	n.s.
0-5	Mn	3	0.906	0.279	n.s.	0.29	0.23	0.06	0.11	0.429	n.s.
0-5	Ake	3	0.995	0.065	n.s.	110.21	103.70	6.52	7.51	0.272	n.s.
0-5	BS %	3	-0.999	0.033	*	9.64	8.17	1.47	6.91	0.748	n.s.
5-10	Fe	4	0.773	0.227	n.s.	4.39	7.43	-3.03	5.54	0.353	n.s.
5-10	Mn	4	0.995	0.005	**	0.42	0.25	0.17	0.26	0.292	n.s.
5-10	Ake	4	0.984	0.016	*	99.97	97.41	2.57	7.54	0.545	n.s.
5-10	BS %	4	0.356	0.644	n.s.	5.65	5.84	-0.19	3.14	0.913	n.s.
10-30	Fe	2	1			0.74	0.83	-0.09	1.125	0.930	n.s.
10-30	Mn	2	1			0.27	0.72	-0.45	0.683	0.523	n.s.
10-30	Ake	2	1			79.85	71.56	8.30	0.511	0.028	*
10-30	BS %	2	1			5.64	5.33	0.31	2.833	0.903	n.s.
30-60	Fe	4	1.000	0.000	***	1.83	0.55	1.28	2.40	0.364	n.s.
30-60	Mn	4	0.978	0.022	*	0.19	0.30	-0.12	0.24	0.393	n.s.
30-60	Ake	4	0.998	0.003	**	76.94	75.77	1.17	4.59	0.645	n.s.
30-60	BS %	4	0.898	0.102	n.s.	4.05	4.96	-0.91	2.00	0.431	n.s.
gesamt	Fe	13	0.703	0.007	**	3.69	4.25	-0.56	4.09	0.632	n.s.
gesamt	Mn	13	0.666	0.013	*	0.29	0.33	-0.04	0.35	0.686	n.s.
gesamt	Ake	13	0.990	0.000	***	92.15	88.22	3.93	6.06	0.038	*
gesamt	BS %	13	0.303	0.314	n.s.	6.08	6.03	0.05	3.60	0.961	n.s.

Gekalkte Standorte, Mineralboden, KW, Fe/Mn									
Tiefe	Element, Ake, BS%			NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)	
	N	r	p(K)						
0-5	Fe	0							
0-5	Mn	0							
0-5	Ake	0							
0-5	BS %	0							
5-10	Fe	3	1	0.004 **	1.43	2.43	-1.00	2.30	0.531 n.s.
5-10	Mn	3	1	0.013 *	1.54	0.99	0.55	0.94	0.415 n.s.
5-10	Ake	3	0.996	0.055 n.s.	72.17	66.94	5.23	6.77	0.313 n.s.
5-10	BS %	3	-0.538	0.638 n.s.	29.74	49.79	-20.05	27.90	0.339 n.s.
10-30	Fe	2	1		0.35	0.96	-0.61	0.526	0.348 n.s.
10-30	Mn	2	1		0.00	0.11	-0.11	0.156	0.500 n.s.
10-30	Ake	2	1		17.18	13.72	3.46	5.842	0.556 n.s.
10-30	BS %	2	1		18.06	23.94	-5.88	2.883	0.213 n.s.
30-60	Fe	1			0.14	2.09	-1.95		
30-60	Mn	1			0.10	0.15	-0.05		
30-60	Ake	1			46.82	46.92	-0.10		
30-60	BS %	1			51.35	43.15	8.20		
gesamt	Fe	6	0.847	0.033 *	0.86	1.88	-1.03	1.55	0.166 n.s.
gesamt	Mn	6	0.997	0.000 ***	0.78	0.56	0.23	0.69	0.453 n.s.
gesamt	Ake	6	0.994	0.000 ***	49.61	45.87	3.75	5.43	0.152 n.s.
gesamt	BS %	6	0.177	0.738 n.s.	29.45	40.07	-10.62	21.13	0.273 n.s.

Sensible Standorte, Mineralboden, Filter KW, Fe/Mn Korrektur									
Tiefe	Element, Ake, BS%			NP	AP	dWD z.A.	SD	p(D)	
	N	r	p(K)						
0-5	Fe	8	0.957	0.000 ***	0.90	2.28	-1.38	3.29	0.273 n.s.
0-5	Mn	8	0.672	0.068 n.s.	5.25	3.68	1.57	3.28	0.219 n.s.
0-5	Ake	8	0.168	0.691 n.s.	87.45	95.48	-8.03	53.70	0.685 n.s.
0-5	BS %	8	0.783	0.022 *	33.59	29.99	3.60	14.60	0.508 n.s.
5-10	Fe	10	0.245	0.494 n.s.	0.36	0.33	0.04	0.45	0.807 n.s.
5-10	Mn	10	0.936	0.000 ***	3.18	3.05	0.12	1.82	0.834 n.s.
5-10	Ake	10	0.976	0.000 ***	71.94	64.12	7.82	11.49	0.060 n.s.
5-10	BS %	10	0.373	0.288 n.s.	17.49	17.75	-0.26	12.31	0.947 n.s.
10-30	Fe	8	1	0.000 ***	0.13	0.05	0.08	0.199	0.283 n.s.
10-30	Mn	8	0.79	0.020 *	1.64	1.68	-0.04	1.121	0.921 n.s.
10-30	Ake	8	0.983	0.000 ***	55.31	48.41	6.90	7.054	0.028 *
10-30	BS %	8	0.857	0.007 **	24.83	21.15	3.69	12.659	0.437 n.s.
30-60	Fe	6	0.954	0.003 **	0.03	0.03	0.00	0.03	1.000 n.s.
30-60	Mn	6	0.284	0.586 n.s.	0.78	0.97	-0.20	0.80	0.574 n.s.
30-60	Ake	6	0.855	0.030 *	84.33	78.33	6.01	17.70	0.444 n.s.
30-60	BS %	6	0.667	0.148 n.s.	59.58	62.22	-2.65	14.60	0.675 n.s.
gesamt	Fe	32	0.877	0.000 ***	0.38	0.69	-0.31	1.70	0.306 n.s.
gesamt	Mn	32	0.848	0.000 ***	2.86	2.47	0.38	2.07	0.302 n.s.
gesamt	Ake	32	0.726	0.000 ***	73.98	70.70	3.28	28.21	0.515 n.s.
gesamt	BS %	32	0.843	0.000 ***	31.24	30.00	1.24	13.01	0.593 n.s.

Durch die Verwendung der Altdaten der Länderlabore für Mangan und Eisen wurde die Abnahme dieser Elemente bei den bisherigen Vergleichen der Alt- und Neudaten abgeschwächt. In einigen Fällen gab es sogar statt deutlicher Abnahmen nun Zunahmen. Keine Differenzen waren mehr signifikant, vorher waren im Kollektiv **sensibel** die Abnahme von Eisen im Gesamtergebnis über alle Tiefenstufen und die Abnahme von Mangan der Tiefenstufen 5-10 und 10-30 cm sowie im Gesamtergebnis signifikant.



Die Mittelwerte für Ake und Basensättigung änderten sich nur geringfügig, in einigen Fällen war die Ake der Alt- und Neudaten durch die Verwendung der Altdaten der Länderlabore für Eisen und Mangan signifikant verschieden. Dies war vorher nicht der Fall. Bedeutend waren diese Unterschiede jedoch nicht.

In folgender Tabelle sind die Differenzen erneut dargestellt:

Tabelle 101: Differenzen der Analyseergebnisse der Neubeprobung gegenüber den Ergebnissen der Altproben, Mineralboden, über den Königswasseraufschluß vergleichbare Probenpaare, Analysen nur des Zentrallabors bis auf Mangan und Eisen, bei letzteren Analysen der Länderlabore der BZE 1 (Altdaten);  
Legende siehe Tabelle 2 auf Seite 13.

Differenz Neuprobe-Altprobe: Mineralboden, Kollektiv Filter Königswasser, Fe+Mn Altwerte															
	sauer					gekalkt					sensibel				
Tiefe	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.
Proben	3	4	2	4	13	0	3	2	1	6	8	10	8	5	31
pHH <sub>2</sub> O	+						-		-		+				
pHKCl			-	+			-		+					-	
Corg			++++				+++	+++	++++	+++	+	+	+	-	+
N			+	-			+++	++++	+	+++	+	+	+		
Na (Ake)	---	----	--	--	---		+		+++	++			--	--	--
K (Ake)	++							---					+	+	
Ca (Ake)	+		++++		+		----	-	++	----	+++	+	+++		+
Mg (Ake)	++++	++++	++++	+++	++++						--	-	+++		
Al (Ake)		+	+				++++	++		++++	--	+		+	
Fe (Ake)		---	-	++++	-		---	----	----	----	----	-	BG	++++	----
Mn (Ake)	BG	++++	----	---	BG		+++	----	BG	+++	+++		--		+
H (Ake)		-		----	-		++++	++++		++++	-		-	+++	
Ake			+					+				+	+		
BS %	+			-			---	--	-	--	+		+		

Die Neuanalyse der Altproben ergab für Mangan über alle Länderlabore hinweg höhere Gehalte als die Erstanalyse bei der BZE 1, bei Mangan ergibt sich daher ein negativer Trend. Werden jedoch Altdaten der BZE 1 wie in obiger Tabelle für die Differenzen verwendet, ergab sich teilweise sogar ein positiver Trend: Mangan nahm während der letzten 10 Jahre zu. Dies traf auf die Tiefenstufen 5-10 cm im Kollektiv **sauer**, 5-10 cm im Kollektiv **gekalkt** und 0-5 cm im Kollektiv **sensibel** zu. Im Gesamtmittel im Kollektiv **sauer** fiel die Veränderung der Mangangehalte unter die Grenze der doppelten Bestimmungsgrenze. Im Kollektiv **gekalkt** zeigte sich ein positiver Trend, im Kollektiv **sensibel** ebenfalls. Besonders im Kollektiv **sensibel** hätte sich ohne diese Korrektur vorher ein signifikant negativer Trend ergeben, der nun als nicht signifikanter, leicht positiver Trend ausgewiesen wurde.

Bei Eisen blieben die Trends auch bei der Verwendung der Altdaten weitgehend dieselben. Nur in der Tiefenstufe 30-60 cm im Kollektiv **sensibel** ergab sich bei der Verwendung der Altdaten eine Zunahme, vorher mit den Ergebnissen der Neuanalyse der Altdaten eine Abnahme. Im Gesamtergebnis des Kollektivs **sensibel** war die Differenz bei der Verwendung der Altdaten jedoch nicht mehr signifikant.

Die Differenzen in der Tabelle 101 können daher noch am ehesten als zeitliche Veränderung gewertet werden, da mögliche Veränderungen durch räumliche Heterogenität und Lagerung teilweise quantifiziert und gefiltert wurden.

**Die Altdaten aus der BZE 1 für austauschbares Mangan und Eisen hatten i.d.R. geringere Gehalte als die der Neuanalyse der Altproben. Dies hatte zumeist eine Abschwächung negativer Trends, deren Neutralisierung oder auch Umkehrung zur Folge. Positive Trends wurden verstärkt.**

#### 1.4.2.4 Folgerungen für den Zeitvergleich beim Mineralboden

Über den Vergleich der Analysedaten des Königswasseraufschlusses der Alt- und Neuproben ergaben sich hohe Unterschiede zwischen Probenpaaren. Eine zeitliche Veränderung kann dafür nicht Ursache sein. Der Schluß liegt nahe, dass in diesen Fällen die BZE-Methodik nicht zu vergleichbaren Proben führt. So könnten heterogene Standorte auch über das Mischprobensystem nicht richtig erfaßt, BZE-Punkte nicht korrekt wieder aufgefunden oder Einflüsse nicht dokumentiert sein, wie z.B. eine Kalkung. Je höher der Anteil nicht vergleichbarer Probenpaare in einem Datenpool ist, desto unsicherer und zufälliger sind daraus abgeleitete zeitliche Trends. Entsprechend schwieriger fällt deren Bewertung im Hinblick auf die Beurteilung des Bodenzustandes und seiner Dynamik. Dies gilt ebenso für einzelne Parameter eingelagerter Altproben, die für einen aktuellen Vergleich mit Neuproben gleichzeitig analysiert werden. An austauschbarem Mangan konnte gezeigt werden, dass sich Altproben während der Lagerung verändern. Aktuelle Analyseergebnisse spiegeln daher nicht den ursprünglichen Zustand wider.

In folgender Tabelle sind die Trends ohne Berücksichtigung der Vergleichbarkeit und der Lagerungsveränderung bei austauschbarem Mangan und Eisen den Trends mit einer entsprechenden Berücksichtigung gegenübergestellt. In den einzelnen Feldern steht oben der Trend ohne Berücksichtigung, unten der Trend mit Berücksichtigung dieser Punkte. Unveränderte Trends stehen in der Mitte. Überall dort, wo sich durch die beiden Auswertungen Änderungen in den Trends ergaben, ist das jeweilige Feld orange hinterlegt.

Tabelle 102: Vergleich von Trends aus unterschiedlichen Datenbeständen. Legende siehe Tabelle 2 auf Seite 13.

Differenz Neuprobe-Altprobe: Mineralboden, Vergleich der Trends aus unterschiedlichen Datenbeständen															
	sauer					gekalkt					sensibel				
Tiefe	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.	0-5	5-10	10-30	30-60	ges.
Proben 1	5	5	5	5	20	5	5	5	5	20	11	12	10	11	44
Proben 2	3	4	2	4	13	0	3	2	1	6	8	10	8	5	31
pHH <sub>2</sub> O alt	+					-								++	+
pHH <sub>2</sub> O neu							-		-		+				
pHKCl	+					--			-	-					
Corg	--				-	+++	++++	+++	+++	+++	+	+	+	+	+
N	--				-	+++	++++	+++	++	+++	+	+	+	++	+
Na (Ake)	---	---	---	---	---	++++	+++	+	++	+++					
K (Ake)	++					+++	+		--					+++	+
Ca (Ake)	+				+	---	---		-	---	++	+++	+++	+++	+++
Mg (Ake)	++++	+++	+++	+	++++	+++	++		-	++	-		+	++++	+++
Al (Ake)		+				++++	++++	++		+++	-	+		+	
Fe (Ake)	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	-	---	---
Mn (Ake)		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
H (Ake)	--	-	-	---	---	++++	++++	++++	++	+++				+++	
Ake						++	++			+		+		+++	+
BS %	+					---	---	-	-	---	+	+	+		

Bei 58 % aller Fälle kam es zu Änderungen, wenn statt der nicht auf Vergleichbarkeit und Lagerungsveränderung geprüften Probenpaare der entsprechend geprüfte und gefilterte Datensatz verwendet wird. Von den 25 signifikanten Trends waren es nach der Korrektur noch 7. Dies ist vor allem auf die reduzierte Stichprobenzahl zurückzuführen. In 42 % aller Fälle gab es bei beiden Auswertungen keinen Trend (22 %), der Trend blieb unverändert (16 %) oder war gleich, aber nicht mehr signifikant (5 %). Von den Trends<sup>3</sup> entfielen 29 % komplett, 16 % kamen neu hinzu, 10 % wurden verstärkt und 13 % abgeschwächt. 6 % der Trends kehrten sich um. 26 % der Trends blieben unverändert.

Die sich aus dem vollständigen Datensatz ergebenden schwer erklärbaren Trends traten in der Auswertung des korrigierten Datensatzes nicht mehr auf. So entfiel z.B. die hohe Abweichung in der Ake der Tiefenstufe 30-60 cm, der signifikante starke Trend für Calcium und der nicht signifikante, aber starke Trend für Magnesium im Gesamtergebnis über alle Tiefenstufen im Kollektiv **sensibel**.

Bei Fragestellungen zur zeitlichen Dynamik von bodenchemischen Parametern bei der BZE 2 sollte die Vergleichbarkeit des Probenmaterials überprüft werden. Es besteht sonst bei stratifizierten Datensätzen die Gefahr, dass nicht vergleichbares Probenmaterial zu Fehlinterpretationen führt. Bei Neuanalysen von Altproben können für einzelne Parameter Lagerungsveränderungen der Proben ebenfalls Fehlinterpretationen nach sich ziehen.

---

<sup>3</sup> alle Felder mit Trend, entspricht 78 % aller Felder, jetzt auf 100 % gesetzt

## 2. Vergleich der deutschen mit den europäischen Methoden

### 2.1 pH-Werte

In Deutschland wird neben dem  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  der  $\text{pH}(\text{KCl})$  als Maß für die Säureakkumulation im Boden gemessen, auf europäischer Ebene wird hierfür der  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  verwendet. Dieses gilt sowohl für Humus als auch für den Mineralboden. In dieser Studie sollen die Unterschiede zwischen dem  $\text{pH}(\text{KCl})$  und  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  aufgezeigt werden. Dafür wurden alle Proben herangezogen, an denen beide pH-Werte gemessen wurden. Dabei sollten weder das analysierende Labor noch der Probennahmezeitpunkt eine Rolle spielen.

#### 2.1.1 Humus

In folgender Grafik sind alle im Rahmen dieser Studie gemessenen  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  und  $\text{pH}(\text{KCl})$  Werte übereinander aufgetragen, sofern sie sich auf dieselbe Humusprobe bezogen. Die dargestellte Aufteilung nach Länderlabor erfolgte nur aus informativen Gründen und wurde nicht weiter statistisch ausgewertet.

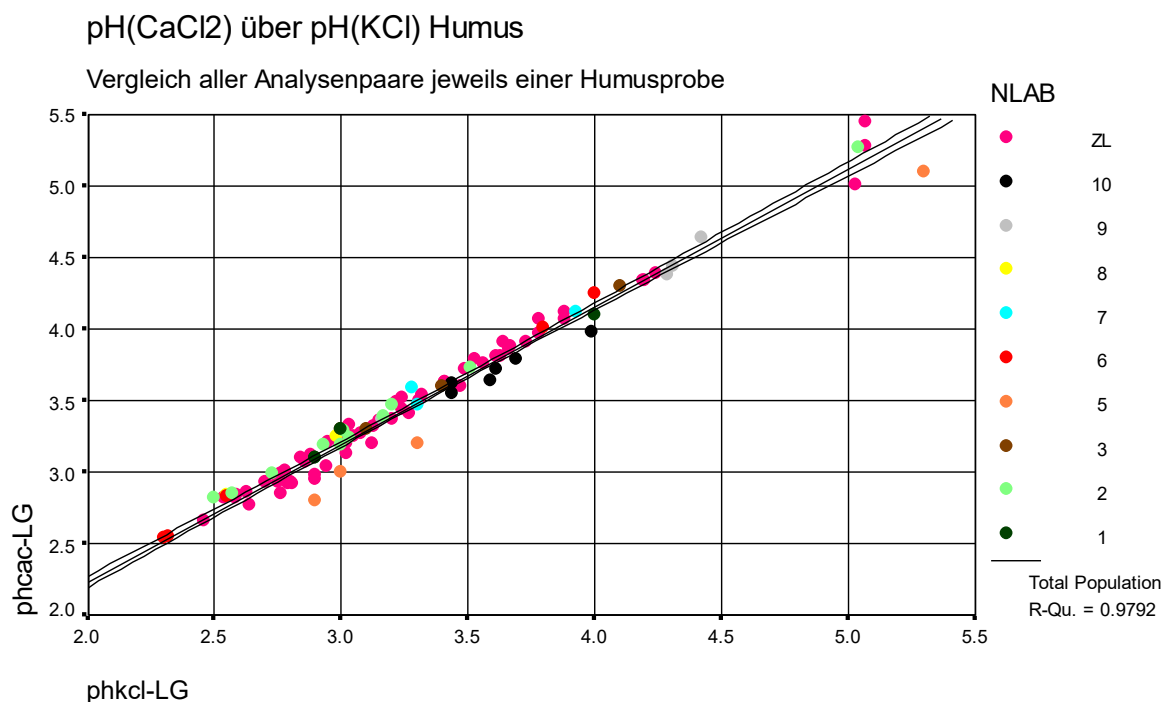


Abbildung 152:  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  über  $\text{pH}(\text{KCl})$  im Humus, alle verfügbaren Analysenpaare jeweils einer Probe; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).

ZL=Zentrallabor

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.98 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 0.96, das Interzept 0.31. Der lineare Ausgleich liegt um 0.2 pH oberhalb der Winkelhalbierenden. Im unteren Wertebereich ist dieser Abstand etwas höher, im oberen Wertebereich etwas geringer.

Die höchstsignifikante mittlere Wertedifferenz zwischen den beiden pH-Werten beträgt 0.19 pH, der pH(KCl) liegt um diesen Betrag niedriger als der pH(CaCl<sub>2</sub>). Dieser Betrag ist in der folgenden Tabelle mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Tabelle 103: Korrelation der pH(CaCl<sub>2</sub>) und pH(KCl), Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD=durchschnittliche Differenz der beiden pH-Werte, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

pH-Werte Humus							
N	r	p(K)	pH(CaCl <sub>2</sub> )	pH(KCl)	dWD	SD	p(D)
104	0.990	0.000 ***	3.50	3.31	0.19	0.09	0.000 ***

### 2.1.2 Mineralboden

Alle in dieser Studie verfügbaren Wertepaare für pH(CaCl<sub>2</sub>) und pH(KCl) jeweils derselben Probe sind in folgender Grafik gegeneinander aufgetragen:

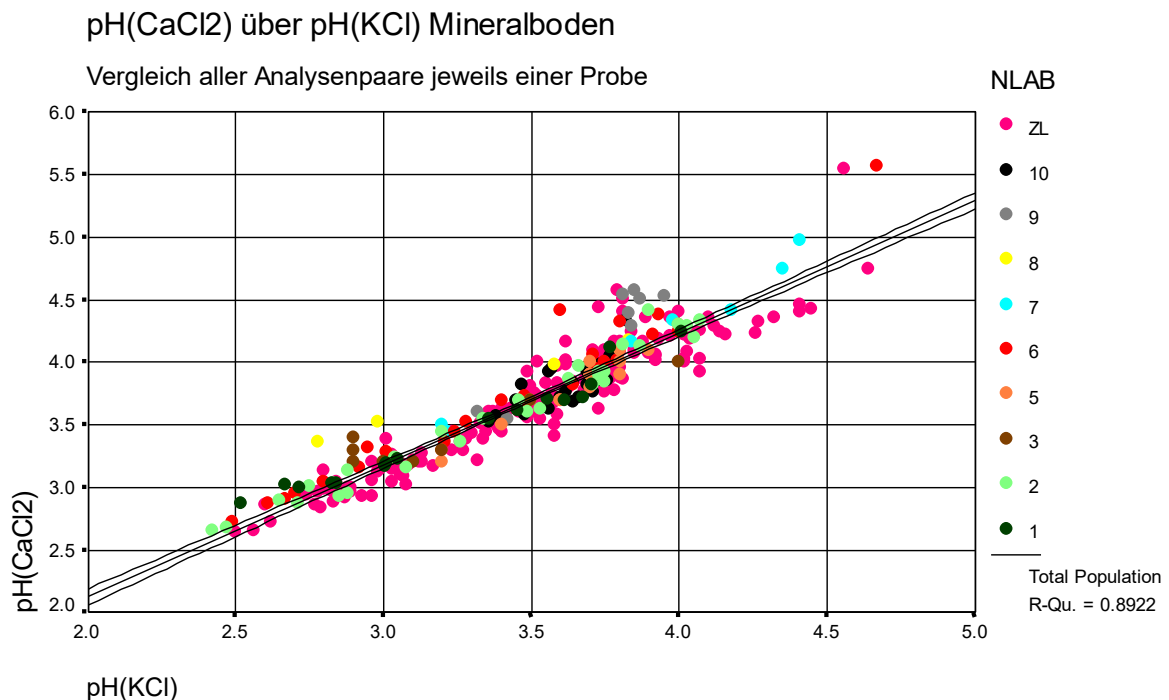


Abbildung 153: pH(CaCl<sub>2</sub>) über pH(KCl) im Mineralboden, alle verfügbaren Analysenpaare jeweils einer Probe; eingetragen ist der lineare Ausgleich mit Konfidenzintervall (95 %).  
ZL=Zentrallabor

Der lineare Ausgleich der Wertepaare erreicht ein Bestimmtheitsmaß von 0.89 und ist höchstsignifikant ( $p=0.000$ ). Die Steigung beträgt 1.05, das Interzept 0.02. Der lineare Ausgleich liegt wie bereits beim Humus um ungefähr 0.2 pH oberhalb der Winkelhalbierenden, er verläuft nahezu parallel.

Die höchstsignifikante mittlere Wertedifferenz zwischen den beiden pH-Werten beträgt 0.21 pH, der pH(KCl) liegt um diesen Betrag niedriger als der pH(CaCl<sub>2</sub>). Dieser Betrag ist in der folgenden Tabelle mit statistischen Kennwerten dargestellt:

Tabelle 104: Korrelation der pH(CaCl<sub>2</sub>) und pH(KCl), Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

N=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient, p(K)=Signifikanz der Korrelation, dWD=durchschnittliche Differenz der beiden pH-Werte, SD=Standardabweichung, p(D)=Signifikanz der Differenzen.

pH-Werte Mineralboden								
N	r	p(K)	pH(CaCl <sub>2</sub> )	pH(KCl)	dWD z.A.	SD	p(D)	
300	0.945	0.000 ***	3.70	3.49	<b>0.21</b>	0.17	0.000 ***	

Sowohl für die Humus- als auch Mineralbodenproben liegt der pH(KCl) um ungefähr 0.2 pH tiefer als der pH(CaCl<sub>2</sub>).

## 2.2. Ake über Perkolation mit NH<sub>4</sub>Cl gegen Extrakt mit BaCl<sub>2</sub> im Mineralboden

Die effektiv austauschbaren Kationen und die Austauschkapazität in Mineralbodenproben wurden in der BZE 1 in Deutschland über die Perkolation mit 1 N NH<sub>4</sub>Cl bestimmt, um die kurz- bis mittelfristig mobilisierbaren Nährstoffe des Mineralbodens bei aktuellem pH abschätzen zu können (BMELF 1994)<sup>4</sup>. Im Überangebot von Ammonium werden die Kationen am Austauscher gegen Ammonium ausgetauscht, deren Konzentrationen können dann im Perkolat gemessen werden. Für das internationale Kooperationsprogramm zur Erfassung der Wirkung von Luftverschmutzung auf Wälder (ICP-Forest) und für Vergleich auf europäischer Ebene ist zur Bestimmung der effektiv austauschbaren Kationen nicht die Perkolation mit NH<sub>4</sub>Cl, sondern eine Extraktion mit 0.1 M BaCl<sub>2</sub> vorgesehen (ICP Forest 1994)<sup>5</sup>. An den Analysen dieser Studie sollen die Unterschiede zwischen den beiden Verfahren quantifiziert werden.

In folgender Tabelle und Grafik sind die beiden Mittelwerte der austauschbaren Kationen ausgehend von gleichen Ausgangsproben der durchgeführten Methoden NH<sub>4</sub>Cl und BaCl<sub>2</sub> mit statistischen Kennwerten angegeben:

<sup>4</sup> **BMELF (1994)**: Bundesweite Bodenzustanderhebung im Walde, Arbeitsanleitung, 2. Auflage, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bonn

<sup>5</sup> **ICP Forest (1994)**: Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests, 3. edition, Programm Coordinating Center West and East

Mineralboden, alle Tiefenstufen									
Element, Ake, BS%	AKNH4Cl			AKBaCl2	dWD	SD	p(D)		
	N	B	p(K)	Gehalte in $\mu\text{mol}/\text{g}$					
Na	308	0.663	0.000 ***	0.59	0.51	-0.08	0.22	0.000 ***	
K	308	0.651	0.000 ***	1.30	1.03	-0.27	0.27	0.000 ***	
Ca	308	0.960	0.000 ***	15.95	13.91	-2.04	5.18	0.000 ***	
Mg	308	0.992	0.000 ***	5.28	4.82	-0.45	1.19	0.000 ***	
Al	307	0.901	0.000 ***	44.87	28.23	-16.65	13.62	0.000 ***	
Fe	307	0.880	0.000 ***	1.58	1.07	-0.51	1.12	0.000 ***	
Mn	307	0.931	0.000 ***	2.72	1.91	-0.82	1.71	0.000 ***	
H	307	0.445	0.000 ***	9.02	5.68	-3.34	11.33	0.000 ***	
Ake	304	0.835	0.000 ***	80.57	56.35	-24.21	20.06	0.000 ***	
BS %	301	0.897	0.000 ***	34.37	38.55	4.18	7.58	0.000 ***	

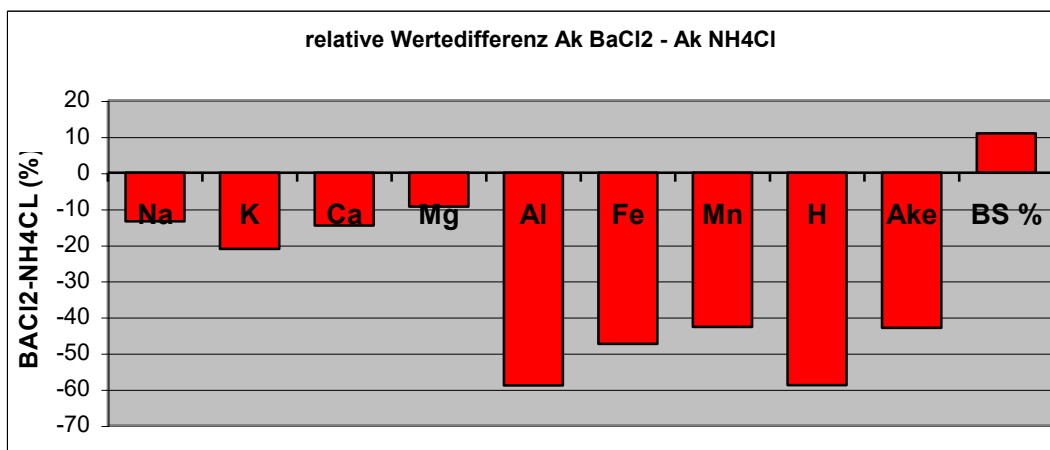
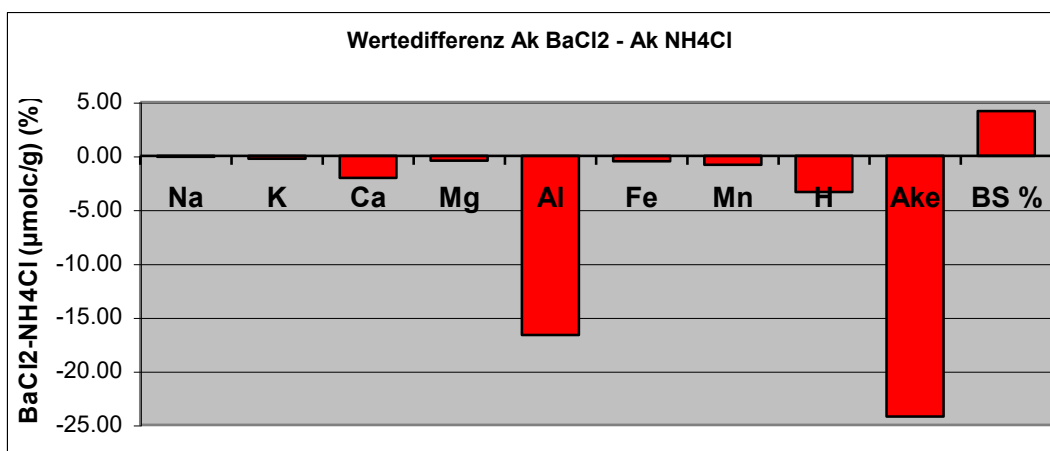




Tabelle 105 und Abbildung 154: Korrelation der Konzentrationen austauschbarer Kationen, der Ake und Basensättigung auf Basis der Perkolation mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Extraktion  $\text{BaCl}_2$ , Vergleich der Mittelwerte und statistische Kennwerte.

$N$ =Anzahl,  $r$ =Korrelationskoeffizient,  $p(K)$ =Signifikanz der Korrelation,  $dWD$ =durchschnittliche Differenz der beiden Ergebnisse,  $SD$ =Standardabweichung,  $p(D)$ =Signifikanz der Differenzen.

Bei der Extraktion mit  $\text{BaCl}_2$  wurden bei allen Kationen und damit der Ake geringere Konzentrationen festgestellt als im Perkolat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die Unterschiede waren alle höchstsignifikant. Die höchsten absoluten Differenzen ergaben sich bei der Ake und Aluminium, die höchsten relativen Unterschiede bei den Ma-Kationen und der Ake. Hier lagen die Werte beim Extrakt mit  $\text{BaCl}_2$  zwischen 40-60 % unterhalb der Ergebnisse beim Perkolat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bei den Mb-Kationen waren die Konzentrationen über den Extrakt mit  $\text{BaCl}_2$  zwischen 10-20 % geringer als beim Perkolat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Da mit  $\text{BaCl}_2$  relativ weniger Ma-Kationen als Mb-Kationen im Vergleich zum Perkolat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gelöst wurden, lag die Basensättigung beim Extrakt mit  $\text{BaCl}_2$  um 4 %-Punkte höher als die Basensättigung im Perkolat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Ein Vergleich dieser beiden Methoden wurde auch von KÖNIG und BARTENS (1995)<sup>6</sup> durchgeführt. Dabei ergaben sich tendenziell ähnliche Ergebnisse. Die Regressionskoeffizienten und Interzepte (Umrechnungsfaktoren) für die einzelnen Elemente aus den Vergleich der Studie KÖNIG und BARTENS (1995)<sup>6</sup> sind denen dieser Studie gegenübergestellt:

Tabelle 106: Umrechnungsfaktoren zwischen der Perkolation mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und dem Extrakt mit  $\text{BaCl}_2$ , Vergleich Studie KÖNIG und BARTENS (1995)<sup>6</sup> und dieser Studie.

RK=Regressionskoeffizient, b=Interzept

**Umrechnungsfaktoren  $Y_{\text{BaCl}_2} = \text{RK} * X_{\text{NH}_4\text{Cl}} + b$**

	RK (1)	RK (2)	b (1)	b (2)
Na	0.947	0.771	-0.003	0.054
K	0.782	0.725	0.040	0.083
Ca	0.975	0.849	-0.078	0.364
Mg	0.926	0.957	0.042	0.224
Al	0.605	0.635	0.649	-0.255
Fe	0.613	0.716	0.179	-0.059
Mn	0.736	0.661	0.020	0.106
H	0.518	0.457	0.564	1.557

(1) KÖNIG u.BARTENS 1995

(2) BZE-Vorstudie

Relative ähnliche Umrechnungsfaktoren ergaben sich bei Protonen, Aluminium, Mangan, Kalium und Magnesium; bei Calcium wurden in der Studie KÖNIG und BARTENS (1995)<sup>6</sup> deutlich geringere Differenzen zwischen den beiden Methoden festgestellt als in dieser Studie, bei Eisen war dies umgekehrt. Bei Natrium waren die Unterschiede zwischen den beiden Studien am höchsten, die Perkolation mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ergab in dieser Vorstudie deutlich höhere Natriumgehalte im Vergleich zum  $\text{BaCl}_2$ -Extrakt als in der Studie von KÖNIG und

<sup>6</sup> König, N; Bartens, H. (1995): Untersuchung zur Vergleichbarkeit der AKe-Bestimmungen mittels  $\text{BaCl}_2$ -Extraktion (EG-Methode) und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Perkolation (deutsche Methode). Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bonn

BARTENS (1995)<sup>6</sup>. Mit Ausnahme von Calcium, Eisen und Natrium bestätigten sich die Umrechnungsfaktoren, die sich aus der Studie von KÖNIG und BARTENS (1995)<sup>6</sup> ergaben.

Damit kann festgehalten werden, dass die Perkolation mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gegenüber dem  $\text{BaCl}_2$ -Extrakt höhere Gehalte an austauschbaren Kationen ergibt. Aufgrund der höchstsignifikanten Korrelationen und zumeist guten Übereinstimmung der Umrechnungsfaktoren aus der Studie von KÖNIG und BARTENS (1995)<sup>6</sup> können für die meisten Kationen Umrechnungsfaktoren verwendet werden, um ungefähr vergleichbare Werte zu erzielen. Die Umrechnungen sollten jedoch nur als Anhalt angesehen werden, da die Streuungen um den Ausgleich relativ hoch sind (Variationskoeffizienten über 100 %). Je umfangreicher das Datenkollektiv ist, desto sicherer sind die Umrechnungen.

### 3. Verwertung von Methodeninformationen für die Datenbewertung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits an verschiedenen Stellen ausgeführt wurde, führen unterschiedliche Aufschluß- oder Extraktionsmethoden für eine Reihe von Elementen zu unterschiedlichen Ergebnissen bei den mit diesen Verfahren ermittelten Elementgehalten. Neben der Aufschluß- oder Extraktionsmethode kann aber auch die jeweilige von den Laboren angewandte Elementbestimmungsmethode Einfluß auf das Ergebnis haben. Um diesen Einfluß bewerten zu können, wurden alle Proben sowohl von den Länderlaboren als auch von einem Zentrallabor aufgeschlossen bzw. extrahiert und die Lösungen analysiert. Unter der Voraussetzung, dass gleiche Aufschluß- bzw. Extraktionsmethoden verwendet und richtig angewandt wurden, sollten Unterschiede in den Elementgehaltsergebnissen mit unterschiedlichen Elementbestimmungsmethoden erklärbar sein. Um dies prüfen zu können, waren alle Labore im Rahmen dieser Studie aufgefordert, Kurzbeschreibungen der von ihnen angewandten Elementbestimmungsmethoden in vorgegebene Tabellen einzutragen.

Eine Auswertung des Einflusses der Elementbestimmungsmethoden wäre prinzipiell möglich für die pH-Wert-Bestimmung, die CN-Analyse sowie die Elementbestimmungen in Königswasseraufschlüssen und AKe-Perkolaten, da für diese Methoden Ergebnisse von Probenuntersuchungen sowohl des Zentrallabors als auch der Länderlabore vorlagen. Da für die pH-Wert-Bestimmungen keine ausreichenden Informationen über Methoden-Unterschiede vorliegen, ist hier eine Bewertung der stark abweichenden Ergebnisse nicht möglich. Für die übrigen Untersuchungsmethoden wurde zunächst geprüft, bei welchen Elementen signifikante Abweichungen von mehr als 20 % bei Hauptelementen und 30 % bei Spurenelementen zwischen dem Zentrallabor und einzelnen Länderlaboren vorkommen. Dies war für das Element N bei der CN-Bestimmung, die Elemente N, K, P, Co, Cd und Pb beim Königswasseraufschluß von Humusproben und die Elemente Al und Fe beim AKe-Perkolat der Fall. Für diese Elemente wurde anhand der vorliegenden Methoden-Informationen der Labore geprüft, ob sich die starken Abweichungen der Ergebnisse einzelner Länderlabore mit unterschiedlichen Elementbestimmungsmethoden oder mit Methodenfehlern erklären lassen. Bezüglich der Bewertung der Methoden und von Methodenfehlern wurde dabei im Wesentlichen auf die in den Protokollen der AG Forstliche Analytik veröffentlichten Bewertungen, Erklärungen und Hinweise zurückgegriffen.

In den folgenden Abschnitten sind die Methodeninformationen der Länderlabore den mittleren Gehalten sowie den prozentualen und absoluten (rot: signifikant, blau: nicht signifikant) Abweichungen zwischen Länderlabor und Zentrallabor für das jeweilige Element und die jeweilige Untersuchungsmethode in Tabellenform gegenübergestellt, bewertet und

kommentiert. Die gelb unterlegten Felder der Tabellen weisen auf die im Text näher erläuterten Auffälligkeiten und Besonderheiten hin.

Die Ergebnisse und Angaben zum Länderlabor 4 bei den Elementbestimmungsmethoden im Königswasseraufschluß sind jeweils kursiv gesetzt, da dieses Labor entgegen der Vorgaben nicht den Königswasser-, sondern den HNO<sub>3</sub>-Druckaufschluß verwendet hat und somit die Ergebnisse für mehrere Elemente nicht vergleichbar sind.

### 3.1 N-Bestimmung in Humusproben

Wie Tabelle 107 zu entnehmen ist, weichen nur die Ergebnisse von Labor 9 mit –20 % stark von denen des Zentrallabors ab. Aus den Methodeninformationen ist zu entnehmen, dass nur dieses Labor den Kjeldahl-Aufschluß verwendet, während alle anderen Labore – soweit Informationen vorliegen – verschiedene Elementaranalysatoren verwenden. Dies könnte eine Erklärung für die deutlich niedrigeren Ergebnisse des Labors 9 sein, da beim Kjeldahl-Verfahren die Gefahr eines unvollständigen Aufschlusses und von Undichtigkeiten besteht. Daraus können Minderbefunde entstehen (siehe auch Hinweise Protokoll der AG Forstliche Analytik vom 5.-6.6.2000).

Lab	mittl. Gehalt LL	dWD z. ZL	Abw.	Meth.	Elem.Analys.(Typ)	andere Methode
Nr.	mg/kg	mg/kg	%			
1	14,46	-0,59	-4	Elementaranal.	Vario L	
2	17,37	0,15	1	Elementaranal.		
3	13,05	-0,59	-5	Dumas		Verbr. nach Dumas
4	15,99	0,84	5	Elementaranal.	Vario L	
5	17,18	-1	-6	Elementaranal.	LECO	
6	14,64	-1,71	-12	Elementaranal.	LECO	
7	18,06	2,05	11	k.A.		
8	13,5	-1,11	-8	k.A.		
9	15,99	-3,18	-20	Kjeldahl		Kjeldahl
10	12,29	-0,54	-4	Elementaranal.	VARIO EL	

Tabelle 107: N-Bestimmung im Humus.

### 3.2 K-Bestimmung im Königswasseraufschluß von Humusproben

Aus Tabelle 108 ist ersichtlich, dass die Ergebnisse der Länderlabore 3 und 8 um mehr als 40 % von denen des Zentrallabors abweichen. Hierfür gibt es keine eindeutigen Erklärungen. Bei Labor 3 muß darauf verwiesen werden, dass ein ICP-Gerät mit axialem Plasma verwendet wurde, das laut Angaben der AG Forstliche Analytik (Protokoll vom 5.2.01) bei dieser schwierigen Matrix nicht für K-Messungen geeignet ist. Ob dies jedoch als Erklärung für eine 40 %ige Abweichung ausreicht, muß bezweifelt werden. Generell fällt bei Labor 3 auf, dass für fast alle Elemente im Königswasseraufschluß Minderbefunde zwischen 20 und 50 % zu verzeichnen sind. Dies läßt eher auf Aufschluß-Probleme denn auf Messprobleme schließen. Für Labor 8 liegen leider keine Informationen zum Plasma-Typ vor. Die übrigen Methodeninformationen lassen keine Schlüsse auf abweichende oder falsche Methodik zu.

Lab Nr.	mittl. Gehalt LL mg/kg	dWD z. ZL mg/kg	Abw. %	Meth.	Wellenlänge nm	ICP-OES (Typ)	Wellenlänge nm	Interner Std.	Interelem.-Korr.
1	0,48	-0,07	15	ICP	769	IRIS-AP	769,896	-	-
2	0,93	0,04	4	ICP	766	TJA ICAP 61 E	766	Y	nein
3	0,46	-0,2	-43	ICP	769	TraceScan	769,896	Y	
4	<b>1,52</b>	<b>0,4</b>	<b>26</b>	<b>ICP</b>	<b>769</b>		<b>769,90</b>	<b>Sc 361.38</b>	
5	0,97	0,04	4	ICP	766		766,491		
6	1,58	0,18	11	ICP	766	Varian Vista axial	766,491		
7	0,85	-0,01	1	ICP	766		766,491	ohne	ohne
8	0,55	-0,23	42	ICP	766		766,513	nein	
9	1,56	-0,22	14	ICP	766		766,490	nein	nein
10	2,44	0,1	4	ICP	766		766,49	x	

Tabelle 108: K-Bestimmung im Königswasseraufschluß (Humusproben).

### 3.3 P-Bestimmung im Königswasseraufschluß von Humusproben

Wie aus Tabelle 109 zu entnehmen ist, fällt bei der P-Bestimmung nur das Labor 3 mit Abweichungen von -57 % auf. Zwar verwendet dieses Labor bei der ICP-Messung eine Wellenlänge, die wegen Untergrundstörungen zumindest bei den matrixgestörten Gesamtaufschlußlösungen problematisch ist (siehe Protokoll der AG Forstliche Analytik vom 5.2.2001), aber da auch drei weitere, ansonsten unauffällige Labore den gleichen Wellenlängen-Bereich verwenden, kann dies nicht die Erklärung sein. Eher muß auch hier auf die schon unter 3.2 gemachten Anmerkungen zum Aufschluß verwiesen werden.

Lab Nr.	mittl. Gehalt LL mg/kg	dWD z. ZL mg/kg	Abw. %	Meth.	Wellenlänge nm	ICP-OES (Typ)	Wellenlänge nm	Interner Std.	Interelem.-Korr.
1	0,58	0	0	ICP	185	IRIS-AP	185,943	-	-
2	0,72	0,02	3	ICP	178	TJA ICAP 61 E	178	Y	nein
3	0,44	-0,25	-57	ICP	214	TraceScan	214,914	Y	
4	<b>0,79</b>	<b>-0,18</b>	<b>-23</b>	<b>ICP</b>	<b>178</b>		<b>178,28</b>	<b>Sc 361.38</b>	
5	1,01	0,05	5	ICP	214		214,914		
6	0,94	0,07	7	ICP	178	Varian Vista axial	178,222		
7	0,92	0,09	10	ICP	178		178,287	ohne	ohne
8	0,64	-0,08	-13	ICP	213		213,622	nein	
9	1,35	-0,01	-1	ICP	214		214,914	nein	nein
10	0,86	-0,07	-8	ICP	178		178,287	x	

Tabelle 109: P-Bestimmung im Königswasseraufschluß (Humusproben)

### 3.4 Cd-Bestimmung im Königswasseraufschluß von Humusproben

Bei der Cd-Bestimmung fallen die 3 Labore 3, 7 und 10 mit starken Abweichungen auf (siehe Tabelle 110). Die Labore 3 und 10 haben dabei Minder-, das Labor 7 Mehrbefunde im Vergleich zum Zentrallabor. Bei Labor 7 mit 63 % Mehrbefund fällt auf, das es als einziges Labor Cd am ICP auf der Wellenlänge 226 misst. Möglicherweise liegt hier eine Störung vor. Die 50 % Minderbefunde von Labor 10 sind allein mit der Verwendung des Graphitrohrs noch nicht zu erklären. Fraglich ist jedoch, ob in Königswasser-Matrix 0,5 % Ammoniumhydrogenphosphat der geeignete Modifier ist. Außerdem fällt auf, dass das Labor 10 bei fast allen mit dem Graphitrohr gemessenen Elementen starke Minderbefunde hat. Hier müßte eine Überprüfung der Methodik erfolgen. Bei Labor 3 gibt es für die Minderbefunde aus den Methodeninformationen keine Erklärungen. Es muß allerdings erwähnt werden, dass die Abweichungen (-0,21) in der Größenordnung der vom Labor angegebenen Bestimmungsgrenze (0,3) liegen und somit nur begrenzt zu bewerten sind.

### **3.5 Co-Bestimmung im Königswasseraufschluß von Humus- und Bodenproben**

Bei der Co-Bestimmung fällt Labor 10 mit 62 % Minderbefunden (siehe Tabelle 112) auf. Eine Erklärung dafür könnte die Verwendung eines normalen Graphitrohrgerätes ohne Zeeman-Untergrundkompensation sein, die nach den Angaben der AG Forstliche Analytik (Protokoll vom 5.2.01) für Co und Ni in schwieriger Matrix unbedingt nötig ist. Allerdings sei auch auf die unter 3.4 schon erwähnten Minderbefunde des Labors 10 bei fast allen Graphitrohr-Elementen hingewiesen.

Da bei der Zusammenstellung der Methodeninformationen aufgefallen war, dass einige Labore Co am ICP ohne Titan-Korrektur messen, wie sie von der AG Forstliche Analytik als nötig erachtet wird (siehe Protokoll vom 5.2.01), wurden für diese Frage zusätzlich die Co-Messungen in den Königswasseraufschlüssen der Bodenproben ausgewertet (siehe Tabelle 113). Die leichten Mehrbefunde von Labor 7 könnten so erklärt werden, zumal einige der Bodenproben dieses Bundeslandes störende Mengen an Titan enthalten. Für Labor 10 bestätigen sich auch bei den Bodenproben die deutlichen Minderbefunde.

Lab Nr.	mittl. Gehalt LL mg/kg	dWD z. ZL mg/kg	Abw. %	Meth.	Wellenlänge nm	AAS (Typ)	Graphitrohrart	Wellenlänge nm	Modifizier	ICP-OES (Typ)	Wellenlänge nm	Interner Std.
1	0,85	-0,01	-1	AAS-G-ZE	228	PE 5100 Zeeman	Pyro,Plattform	228,8	Mg(NO3)2,NH4NO3			
2	0,81	0,08	10	ICP	228					TJA Trace Anal.	228	Y
3	0,64	-0,21	-33	ICP	228					TJA TraceScan	228,802	Y
<b>4</b>	<b>0,56</b>	<b>0,14</b>	<b>25</b>	<b>ICP</b>	<b>228</b>						<b>228,80</b>	<b>Sc 361.38</b>
5	0,58	0,09	16	ICP-MS	x							
6	0,5	0,12	24	ICP	228					Varian Vista axial	228,802	
7	1,05	0,66	63	ICP	226						226,502	ohne
8	0,32	0,05	16	AAS-G	228		THGA-Rohr	228,8	Pd/Mg			
9	1,21	-0,17	-14	ICP	228						228,802	ohne
10	0,66	-0,33	-50	AAS-G	228		Pyro,Plattform	228,8	0,5%ig(NH4)H2PO4 +3 ml HNO3 65%ig			

Tabelle 110: Cd-Bestimmung im Königwasseraufschluß (Humusproben)

Lab Nr.	mittl. Gehalt LL mg/kg	dWD z. ZL mg/kg	Abw. %	Meth.	Wellenlänge nm	AAS (Typ)	Graphitrohrart	Wellenlänge nm	Modifizier	ICP-OES (Typ)	Wellenlänge nm	Interner Std.
1	266,7	-11,9	-4	ICP	220					IRIS-AP	220,353	-
2	180,2	6,7	4	ICP	220						220	Y
3	114,5	-14,0	-12	ICP	220					TraceScan	220,353	Y
<b>4</b>	<b>128,2</b>	<b>-20,1</b>	<b>-16</b>	<b>ICP</b>	<b>220</b>						<b>220,35</b>	<b>Sc 361.38</b>
5	270,5	23,3	9	ICP-MS								
6	62,8	-4,7	-7	ICP	220					Varian Vista axial	220,353	
7	54,8	2,8	5	ICP	220						220,351	ohne
8	79,8	-11,4	-14	AAS-FI	283		Luft/Acetylen	283,3				
9	233,3	5,9	3	ICP	214 (?)						214,914 (?)	nein
10	97,1	-27,1	-28	AAS-G	283		Pyro,Plattform	283,3	0,5%ig(NH4)H2PO4 +3 ml HNO3 65%ig			

Tabelle 111: Pb-Bestimmung im Königwasseraufschluß (Humusproben)

Lab Nr.	mittl. Gehalt LL mg/kg	dWD z. ZL mg/kg	Abw. %	Meth.	Wellenlänge nm	AAS-G.(Typ)	Graphitrohrart	Wellenlänge nm	Modifier	ICP-OES (Typ)	Wellenlänge nm	Interner Std.	Interelem.-Korr.
1	1,45	-0,1	-7	ICP	230					IRIS-AP	230,786	-	Ti
2	1,9	0,09	5	ICP	228					TJA Trace Anal.	228	Y	Ti, Ba, Fe
3	0,86	-0,18	-20	ICP	228					TJA TraceScan	228,616	Y	Ti,Ni
<b>4</b>	<b>3,44</b>	<b>0,25</b>	<b>7</b>	<b>ICP</b>	<b>228</b>						<b>228,62</b>	<b>Sc</b>	
5	3,8	0,09	2	ICP-MS	x								
6	k.A.												
7	1,52	0,32	21	ICP	228						228,616	ohne	ohne
8	0,9	-0,23	-26	ICP-MS	x								
9	k.A.												
10	5,25	-3,24	-62	AAS-G	240		Pyro-Innenring	240,7					

Tabelle 112: Co-Bestimmung im Königswasseraufschluß (Humusproben)

Lab Nr.	mittl. Gehalt LL mg/kg	dWD z. ZL mg/kg	Abw. %	Meth.	Wellenlänge nm	AAS-G.(Typ)	Graphitrohrart	Wellenlänge nm	Modifizier	ICP-OES (Typ)	Wellenlänge nm	Interner Std.	Interelem.-Korr.
1	3,48	0,19	5	k.A.									
2	2,8	0,23	10	ICP	228					TJA Trace Anal.	228	Y	Ti, Ba, Fe
3	0,19	-0,03	-16	ICP	228					TJA TraceScan	228,616	Y	Ti,Ni
4	k.A.												
5	27,91	1,25	4	ICP-MS	x								
6	6,4	-0,12	-2	ICP	228						228		
7	2,3	0,37	16	ICP	228						228,616	ohne	ohne
8	2,32	-0,15	-6	k.A.									
9	k.A.												
10	10,6	-6,6	-62	AAS-G	240		Pyro-Innenring	240,7					

Tabelle 113: Co-Bestimmung im Königswasseraufschluß (Bodenproben)

Lab Nr.	mittl. Gehalt LL mg/kg	dWD z. ZL mg/kg	Abw. %	Methode	Wellenlänge nm	AAS (Typ)	Flammenart	Wellenlänge nm	Zusätze	ICP-OES	Wellenlänge nm	Interner Std.	Interelem.-Korr.
1	59,81	-2,15	-4	ICP	396					Spectro-Flame	396,1		
2	28,03	0,09	0	ICP	308					Trace Analyzer	308	Y	nein
3	27,48	-7,01	-25	ICP	396					TraceScan	396,152		
4	44,14	-5,25	-12	ICP	396						396,15	Sc	
5	69,58	-1,01	-1	ICP	396						396,153		
6	58,8	1,5	3										
7	12,77	-0,47	-4	ICP	308						308,215	ohne	ohne
8	29,04	0,27	1	ICP	167/308					Spectro Modula	167,080/308,215		
9	44,83	-11,4	-25	ICP	396						396,152	nein	nein
10	37,01	-1,93	-5	AAS FI	309		Acet / Lachg.	309,3	CsCl				



Tabelle 114: Al-Bestimmung im Ake-Perkolat (Boden)

Lab Nr.	mittl. Gehalt LL mg/kg	dWD z. ZL mg/kg	Abw. %	Methode	Wellenlänge nm	AAS (Typ)	Flammenart	Wellenlänge nm	Zusätze	ICP-OES	Wellenlänge nm	Interner Std.	Interelem.-Korr.
1	1,82	-1,12	-62	ICP	259					Spectro-Flame	259,4		
2	2,23	0,14	6	ICP	259					Trace Analyzer	259	Y	nein
3	0,95	-0,01	-1	ICP	260					TraceScan	259,94		
4	4,17	0,42	10	ICP	259						259,94	Sc	
5	0,6	-0,03	-5	ICP	260						259,939		
6	1,32	-0,61	-46										
7	0,31	0,09	29	ICP	271						271,441	ohne	ohne
8	2,43	0,4	17	ICP	260					Spectro Modula	259,94		
9	0,36	-0,09	-25	ICP	234						234,349	nein	nein
10	0,25	-0,01	-4	AAS FI	248		Acet / Luft	248,3					

Tabelle 115: Fe-Bestimmung im Ake-Perkolat (Boden)

### **3.6 Pb-Bestimmung im Königswasseraufschluß von Humusproben**

Auch bei Pb fällt das Labor 10 mit Minderbefunden von fast 30 % auf (siehe Tabelle 111). Hier kann nur auf die Hinweise unter 3.4 zum verwendeten Modifier und zum Graphitrohr generell verwiesen werden.

Dass die fehlende Al-Intererelement-Korrektur bei der ICP-Pb-Messung (siehe Protokoll der AG Forstliche Analytik vom 5.2.01) bei 5 Laboren nicht zu Mehrbefunden bei diesen Laboren führt, kann nur mit den relativ geringen Al-Gehalten der Humusproben im Vergleich zu Bodenproben (Gesamtaufschluß) erklärt werden.

### **3.7 Al- und Fe-Bestimmung im AKe-Perkolat von Bodenproben**

Wie der Tabelle 114 (Al) und Tabelle 115 (Fe) zu entnehmen ist, weichen für Al in einem und für Fe in 2 Fällen die Ergebnisse von Länderlaboren um mehr als 20 % signifikant von den Ergebnissen des Zentrallabors ab. In beiden Fällen gibt es jedoch aufgrund der Methodeninformationen keine Hinweise auf abweichende Messmethodik oder gar fehlerhafte Methodenwahl.

Aus früheren Ringanalysen der AG Forstliche Analytik (siehe Protokoll der AG Forstliche Analytik vom 14.06.1995) ist bekannt, dass Unterschiede bei der technischen Durchführung der Perkolation (Geschwindigkeit, Einweichzeit der Probe, Steuerung der Perkolation etc.) erheblichen Einfluß insbesondere auf die Al-Gehalte der Perkolutionslösung haben. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die negativen Abweichungen der Labore 1 und 6 bei Al sein.

### **3.8 Zusammenfassende Bewertung**

In 3 von 12 Einzelfällen lieferten die leider nur unvollständig vorliegenden Methodeninformationen Erklärungen für die starken Abweichungen der Laborergebnisse. Für 3 weitere Fälle liegt die Ursache der stark abweichenden Ergebnisse wohl eher bei Fehlern der Untersuchungsmethode (Aufschluß, Extraktion).

In der Hälfte aller Fälle (6 von 12) können die vorhandenen Methodeninformationen die Abweichungen nicht erklären. Die Erfahrungen aus Ringanalysen der AG Forstliche Analytik zeigen aber, dass bei Vorliegen von umfangreichen Methodeninformation ein Großteil abweichender Analyseergebnisse erklärbar sind. Daher sollten in Zukunft Analyseergebnisse der BZE grundsätzlich mit Methodeninformation verknüpft sein, die möglichst durch einen festgelegten Methodencode vereinheitlicht sind.

## 4. Stickstoffstudie

### 4.1 Einführung

Vor dem Hintergrund weiterhin problematischer Stickstoffeinträge in Waldökosysteme sollen in dieser Studie Methoden zur Bestimmung von Stickstoffsättigung und Nitrataustrag im Rahmen des Forstlichen Umweltmonitorings (BZE, Level II) geprüft werden. Angesichts der angestrebten integrierenden Auswertung von Level I- und Level II –Daten sind hier die Beziehungen zwischen Parametern des Stickstoffstatus in der Bodenlösung und im Boden von Interesse, die zum einen mit relativ einfachen Methoden erhoben, zum anderen mit den auf Level II-Flächen praktizierten Methoden verglichen werden können. Nitrat im Sickerwasser unterhalb des Wurzelraumes steht dabei im Vordergrund. Denn das Waldökosystem verliert dann Nitrat mit dem Sickerwasser, wenn mehr Nitrat in der Bodenlösung vorhanden ist, als es dem Bedarf von Pflanzen und Mikroorganismen entspricht: es wird als gesättigt bezeichnet (ABER et al. 1989<sup>7</sup>). Ein stickstoffgesättigtes Waldökosystem läßt sich dann relativ einfach über die Bestimmung von Nitrat im Sickerwasser unterhalb des Wurzelraumes erkennen.

Bei der ersten bundesweiten BZE wurden zur Beschreibung des Stickstoffhaushalts der Stickstoffgehalt der Festphase bestimmt, fakultativ die Gleichgewichtsbodenlösung (GBL) sowie der 1:2-Extrakt. In der bundesweiten Datenbank sind nur die Stickstoffvorräte abgelegt.

In dieser Studie wurden aktuelle Verfahren zur Beschreibung des Stickstoffstatus miteinander verglichen, die für Monitoringzwecke geeignet sind. Dies sind die bereits genannten Verfahren GBL und 1:2-Extrakt sowie zusätzlich der KCl-Extrakt, ein Verfahren zur Bestimmung des mineralischen Stickstoffs (N<sub>min</sub>). Die Ergebnisse dieser Methoden v.a. für Nitrat werden den Analyseergebnissen von Bodenlösungen aus Lysimetern gegenübergestellt. Weiterhin sind die Gleichgewichtsbodenporenlösung (GBPL) nach HILDEBRAND (1991)<sup>8</sup> sowie die Desorptionslösung (BPL<sub>pF 3.2</sub>) nach BLATTNER et al. (2000)<sup>9</sup> einbezogen. Die Auswertung dieser Parameter erfolgt über die Forstliche Versuchsanstalt Baden-Württemberg und die Universität Freiburg.

Ziel dieser Studie ist es, die genannten Verfahren hinsichtlich der Nitratkonzentration in dem jeweiligen Extrakt zu vergleichen und zu prüfen, welches Verfahren zur Charakterisierung potentieller Nitratausträge mit dem Sickerwasser an den BZE-Punkten geeignet ist.

Das Probennahmeverfahren und die Auswahl der Probennahmestandorte sind bei WOLFF et al. (2000)<sup>10</sup> beschrieben. Es wurden überwiegend Level II Flächen ausgewählt, in denen die Lysimeterlösung ab 30 cm Bodentiefe relativ hohe Nitrat-N-Konzentrationen aufwiesen (über 2 mg/l). Gleichzeitig sollte auch die Festphase über 2 mg Stickstoff /g Boden enthalten.

<sup>7</sup> ABER, J.D.; NADELHOFFER, K.J.; STEUDLER, P.; MELILLO, J.M.: Nitrogen Saturation in Northern forest Ecosystems. *BioScience*, 39, S.378-386

<sup>8</sup> HILDEBRAND, E.E. (1991): Die chemische Untersuchung ungestört gelagerter Bodenproben-Methoden und Informationsgewinn. *KfK-PEF* 85, 201 S.

<sup>9</sup> BLATTNER, M.; AUGUSTIN, S.; SCHACK-KIRCHNER, H.; HILDEBRAND, E.E. (2000): The desorption solution – a new approach to monitor water soluble ions in soils. *Z.Pflanenern. u. Bodenkunde* 163 S. 1-5.

<sup>10</sup> WOLFF, B.; LUX, W.; MEIWES, K.-J.; EVERS, J.; v. WILPERT, K. (2000): Auswahl von Probennahmestandorten für die Prüfung von Methoden zur Bestimmung von Stickstoffsättigung und Nitrataustrag im Rahmen des Forstlichen Umweltmonitorings (BZE, Level II). *Arbeitsbericht des Instituts für Forstökologie und Walderfassung 2000/1, Eberswalde*, 19 S.

## 4.2 Probeflächen, Probennahme, Probenvorbereitung und Analyse

Auf Basis der Studie von WOLFF et al. (2000)<sup>siehe 10</sup> und der Bereitschaft der Länder an der Stickstoffstudie mitzuwirken, ergaben sich folgende Probenflächen überwiegend auf Level II-Standorten:

Tabelle 116: An der Stickstoffstudie beteiligte Bundesländer und beprobte Flächen.

Bundesland	Fläche	Level II
BW	Conventwald	806
BW	Ochsenhausen	808
RP	Merzalben	705
RP	Höhn	--
Sachsen	Plausitz	--
NDS	Harste	--
NDS	Augustendorf (Ki)	307
NDS	Augustendorf (Fi)	--
NRW	Tannenbusch	502
NRW	Haard	503

Diese insgesamt 10 Standorte wurden in den ersten beiden Dezemberwochen 2000 von H. BUBERL, Firma GEOPLAN (Freiburg-Waltershofen) einheitlich beprobt. Je Standort sollten bereits im Sommer 2000 insgesamt 4 Lysimeter zwecks ausreichender Konditionierung installiert werden oder bereits installierte Lysimeter verwendet werden. Die nicht konditionierten Lysimeter wurden bis zur eigentlichen Probennahme mehrmals beprobt, um so eine Konditionierung an den Standort sicherzustellen. Wo dieses nicht möglich war, wurde Bodenmaterial aus der entsprechenden Tiefe des Probennahmestandortes im Labor mit Wasser übersättigt. In diesen Ansatz wurden dann die Lysimeter gesetzt um für die Konditionierung Bodenlösung (ca. 3-5 l) durch die Kerzen zu saugen. Die Lysimeter (P80) sollten dann in einem Winkel von 40° in den Boden auf eine Entnahmetiefe zwischen 30-60 cm gebracht werden. Die Kerzen steckten letztendlich zumeist zwischen 40-50 cm Bodentiefe. Der Abstand zwischen den Lysimetern sollte mindestens 1 m betragen. Die Lysimeter sollten nicht im Stammfußbereich, sondern eher im äußeren Drittel der Kronenprojektionsfläche lokalisiert sein.

Das Probenschema ist in folgender Abbildung dargestellt:

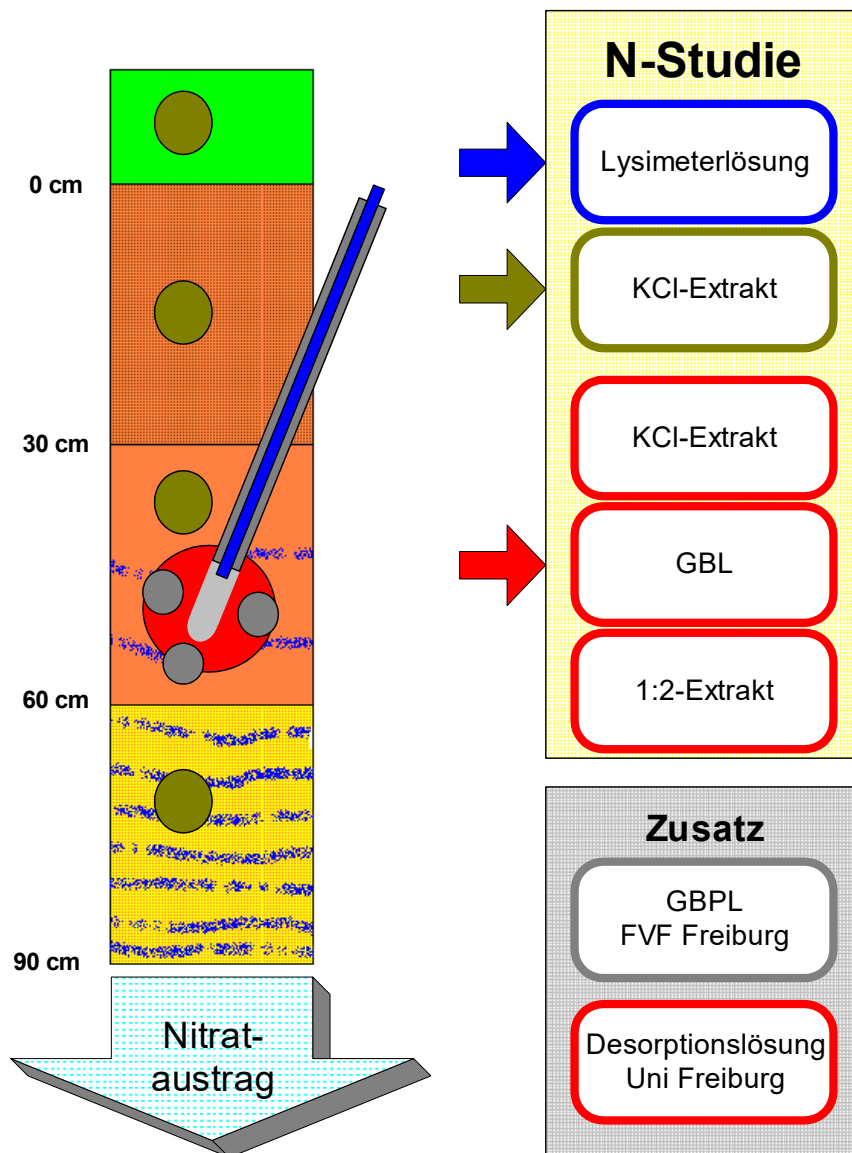


Abbildung 155: Probennahmeschema der Stickstoffstudie auf Ebene des Einzellysimeters: je Fläche gab es 4 Lysimeter

Zum Zeitpunkt der Probennahme im Dezember 2000 wurde

- von den konditionierten Lysimetern Bodenlösung abgesaugt (mind. 50 ml, blaue Farbe in Abbildung),
- Mineralboden aus dem Bereich der Lysimeterkerze (+/- 10 cm um die Lage der Saugkerze) für die Bestimmung der GBL, des 1:2- und KCl-Extraktes, BPL<sub>PF 3.2</sub> (alle rote Farbe in Abbildung) und GBPL (graue Farbe) sowie
- Mineralboden aus den Tiefenstufen 0-30 cm, 30-60 cm und 60-90 cm in der vertikalen Ebene um die Lysimeterkerze für den KCl-Extrakt beprobt (olivgrüne Farbe in Abbildung) und
- eine Humusprobe (O-L-F-Lage zusammen) über jedem Lysimeter für den KCl-Extrakt gewonnen (ebenfalls olivgrüne Farbe in Abbildung).

Von jeder Mineralboden- und Humusprobe wurde eine Teilprobe zur Wassergehaltsbestimmung abgetrennt. Die Lysimeter- und Mineralbodenproben aus dem Bereich der Lysimeterkerze für die GBL und den 1:2-Extrakt wurden direkt nach der Probennahme bis zur Anlieferung beim Labor unter 10°C gekühlt. Von den Mineralbodenproben für den KCl-Extrakt wurden am jeweiligen Probennahmestandort 100 g in einer PE-Flasche abgewogen und sofort mit 100 ml KCl-Lösung versetzt und geschüttelt. Bei den Humusproben wurden beim KCl-Extrakt 50 g Humus feldfrisch mit 100 ml KCl versetzt. Mit Ausnahme der Proben für die GBPL und BPL<sub>PF 3.2</sub> wurden alle Proben vom Umweltlabor der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt vorbereitet und analysiert. Die dort verwendeten Methoden sind ausführlich beschrieben in KÖNIG und FORTMANN (1996/1999): Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungsmethoden des Umweltanalytiklabors der Nieders. Forstlichen Versuchsanstalt (Berichte des Forschungszentrum Waldökosysteme 46-49 (1996) und 58-60 (1999), Reihe B). Hier folgt lediglich eine Kurzbeschreibung:

**KCl-Extrakt** (Methode Nmin1.1): 100 g feldfrischer Mineralboden wird mit 100 ml stark konzentrierter KCl-Lösung (1 M) versetzt, wodurch am Austausch gebundenes Ammonium und andere Kationen in Lösung gehen. Weiterhin wird das im Boden sorbierte Nitrat extrahiert. In der Extraktionslösung wird Nitrat und Ammonium photometrisch gemessen. Für die Humusproben wurden 50 g Humus mit 100 ml KCl-Lösung versetzt.

**GBL Gleichgewichtsbodenlösung (wässriger Sättigungsextrakt)** (Methode GBL1.1): Die GBL wird durch Verrühren des feldfrischen Bodens (mind. 500 g, ohne Steine und Wurzeln, homogenisiert) mit Wasser zu einem Bodenbrei (knetbar), 24 h Stehenlassen (bei 4°C) und anschließendem Abfiltrieren der Gleichgewichtsbodenlösung gewonnen. In dem Filtrat wird Nitrat und Ammonium photometrisch gemessen.

**1:2-Extrakt** (Methode EXT1:2H<sub>2</sub>O1.1): Wie GBL, nur wird der Boden vorher bei 40 °C getrocknet und mit der doppelten Menge Wasser versetzt (auf 100 g getrockneten Boden 200 ml Wasser), 24 h Stehenlassen (Zimmertemperatur), Abfiltrieren und Messung.

**GBPL Gleichgewichtsbodenporenlösung:** An natürlich gelagerten Bodenproben in 100 ml Stechzylindern wird über einen Membranfilter und geringer Saugspannung ein Wasserkreislauf mit 100 mg Aqua bidest in einem Vorratsgefäß aufgebaut. Nach 48 h besteht zwischen der Lösung im Vorratsgefäß und den Wasserfilmen in der Bodenprobe ein Quasi-Gleichgewicht. Die Lösung im Vorratsgefäß wird dann analysiert.

**BPL<sub>pF 3.2</sub> Desorptionslösung:** An gestörten, feldfrischen und gekühlten Bodenproben wird Bodenwasser bei einem Druck von pF 3.2 verdrängt. Dabei reichen 120 µl aus, um alle bilanzrelevanten Kat- und Anionen mit Kapillarelektrophorese zu analysieren.

## 4.3 Ergebnisse

### 4.3.1 Bodenlösung aus dem Bereich der Lysimeterkerze

Je nach Untersuchungsmethode wurde ein von den natürlichen Verhältnissen abweichendes Boden-Wasser-Verhältnis eingestellt. Dieses Verhältnis beeinflusste die Konzentration von Nitrat und Ammonium in der jeweiligen Messlösung: die Messlösung setzte sich aus natürlichem Bodenwasser und methodisch bedingtem Wasserzusatz zusammen, zudem wurden unterschiedliche Bodenmengen eingewogen. Um die Analyseergebnisse der Methoden GBL, 1:2-Extrakt und KCl-Extrakt mit der Lysimeterlösung vergleichen zu können, wurden alle gemessenen Konzentrationen auf das jeweilige Boden-Wasser-Verhältnis des feldfrischen Mineralbodens standardisiert. Dies wird beispielhaft für eine Mineralbodenprobe in der folgenden Tabelle aufgeführt, in der die methodenabhängigen Faktoren zur Multiplikation mit der gemessenen Nitrat-N-Konzentration berechnet sind. Diese Berechnung erfolgte für jede einzelne Probe.

Tabelle 117: Ableitung der Korrekturfaktoren zur Multiplikation mit der nach unterschiedlichen Methoden gemessenen Nitrat-N-Konzentration zur Standardisierung auf den Wassergehalt des Mineralbodens um das Lysimeter.

F=feldfrisch, T=trocken (bei 40°C)

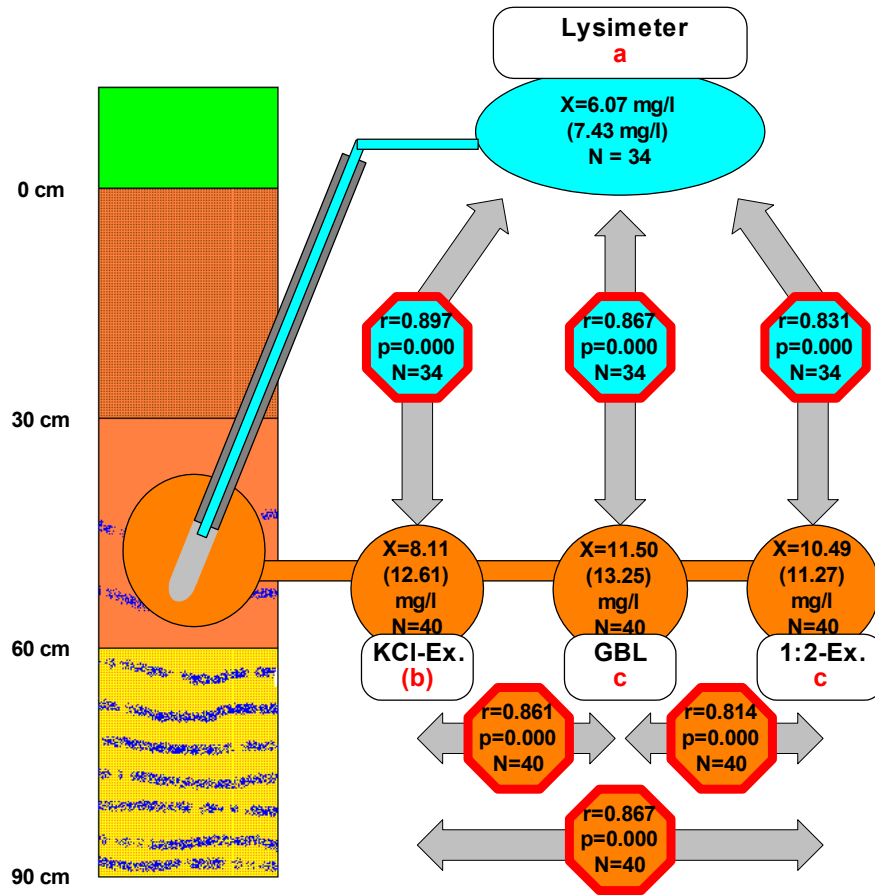
	<b>Lysimeter</b>	<b>GBL</b>	<b>KCl Extrakt</b>	<b>1:2 Extrakt</b>
<b>Einwaage</b>	<b>100 g Boden (F)</b>	<b>771 g Boden (F)</b>	<b>100 g Boden (F)</b>	<b>100 g Boden (T)</b>
1 Wasserzugabe (ml)	0.0	192.0	100.0	200.0
2 Wassergehalt (ml)	23.1	178.0	23.1	0.0
3 Trockengewicht (g)	76.9	593.0	76.9	100.0
<b>4 Meßlösung/Boden (T) [(1+2)/3]</b>	0.3	0.6	1.6	2.0
<b>Korrekturfaktor [4/0.3]<sup>*</sup></b>	<b>1.00</b>	<b>2.08</b>	<b>5.33</b>	<b>6.66</b>

<sup>\*</sup> Meßlösung/Boden (Lysimeter, GBL, Nmin, 1:2) / Meßlösung/Boden (trocken) Lysimeter

Nach dieser Umrechnung wurden die Nitrat-N-Konzentrationen der Bodenlösung aus den Lysimetern unverändert übernommen, die gemessenen GBL-, KCl- und 1:2-Extrakt-Konzentrationen mit den jeweiligen sich ergebenden Faktoren multipliziert. Die Wassergehalte und Trockengewichte ergaben sich aus der Trocknung der für diesen Zweck zurückgelegten Teilproben.

Die Nitrat-N-Konzentrationen aus der Bodenlösung der Lysimeterkerze, der GBL, des 1:2- und KCl-Extraktes wurden nach entsprechender Standardisierung korreliert. Die Ergebnisse sind in folgender Abbildung dargestellt:





X=Mittelwert, Zahlen in Klammern=Standardabweichung, r=Korrelationskoeffizient, p=Signifikanzniveau, N=Anzahl, Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede auf dem 5 % Signifikanzniveau, Buchstaben in Klammern: signifikante Unterschiede auf den 10 % Signifikanzniveau (jeweils paarweiser Wilcoxon-Test).

Abbildung 156: Nitrat-N-Konzentrationen in der Bodenlösung, im KCl-Extrakt, in der GBL und im 1:2-Extrakt standardisiert auf den Wassergehalt des unbehandelten Mineralbodens um das Lysimeter mit Korrelationen zur Nitrat-N-Konzentration der Lysimeterlösung und Korrelationen zwischen diesen Methoden.

Standardisiert auf den Wassergehalt des unbehandelten Mineralbodens um das Lysimeter ergab die GBL mit 11.5 mg/l die durchschnittlich höchsten, der 1:2-Extrakt mit 11.27 mg/l Nitrat-N etwas geringere Nitrat-N-Konzentrationen. Die Nitrat-N-Konzentration des KCl-Extraktes lag mit 8.11 mg/l Nitrat-N zwischen der Nitrat-N-Konzentration der Lysimeterlösung mit 6.07 mg/l Nitrat-N und den Nitrat-N-Konzentrationen der GBL und des 1:2-Extraktes.

Im paarweisen, nicht parametrischen Wilcoxon Test für abhängige Stichproben waren die mittleren Differenzen zwischen den Nitrat-N-Konzentrationen der Lysimeterlösung und dem KCl-Extrakt auf dem 10 % Niveau signifikant ( $p=0.0796$ ), die mittleren Differenzen zwischen der Lysimeterlösung und der GBL bzw. dem 1:2-Extrakt waren höchstsignifikant ( $p=0.0000$ ), die Unterschiede zwischen GBL und 1:2-Extrakt waren nicht signifikant ( $p=0.1158$ ) verschieden.

Die Korrelationen zwischen den Nitrat-N-Konzentrationen der unterschiedlichen Methoden waren alle hoch, mit Korrelationskoeffizienten zwischen 0.81 und 0.9. Die höchste Korrelation ergab sich zwischen den Nitrat-N-Konzentrationen der Bodenlösung und dem KCl-Extrakt ( $r=0.897$ ). Mit  $r=0.867$  korrelierten die Nitrat-N-Konzentrationen der Lysimeterlösung und der GBL sowie dem KCl-Extrakt und 1:2-Extrakt etwas weniger, mit  $r=0.861$  der KCl-Extrakt und die GBL noch weniger. Die geringsten Korrelationen ergaben sich zwischen Lysimeterlösung und 1:2-Extrakt mit  $r=0.831$  und GBL mit 1:2-Extrakt mit  $r=0.814$ . Alle Korrelationen waren jedoch höchstsignifikant ( $p=0.000$ , SPEARMAN).

In folgender Abbildung sind die Einzelwerte der Nitrat-N-Konzentrationen (standardisiert) der GBL, des KCl- und des 1:2-Extraktes den Nitrat-N-Konzentrationen der Lysimeterlösung mit dem jeweiligen linearen Ausgleich gegenübergestellt:

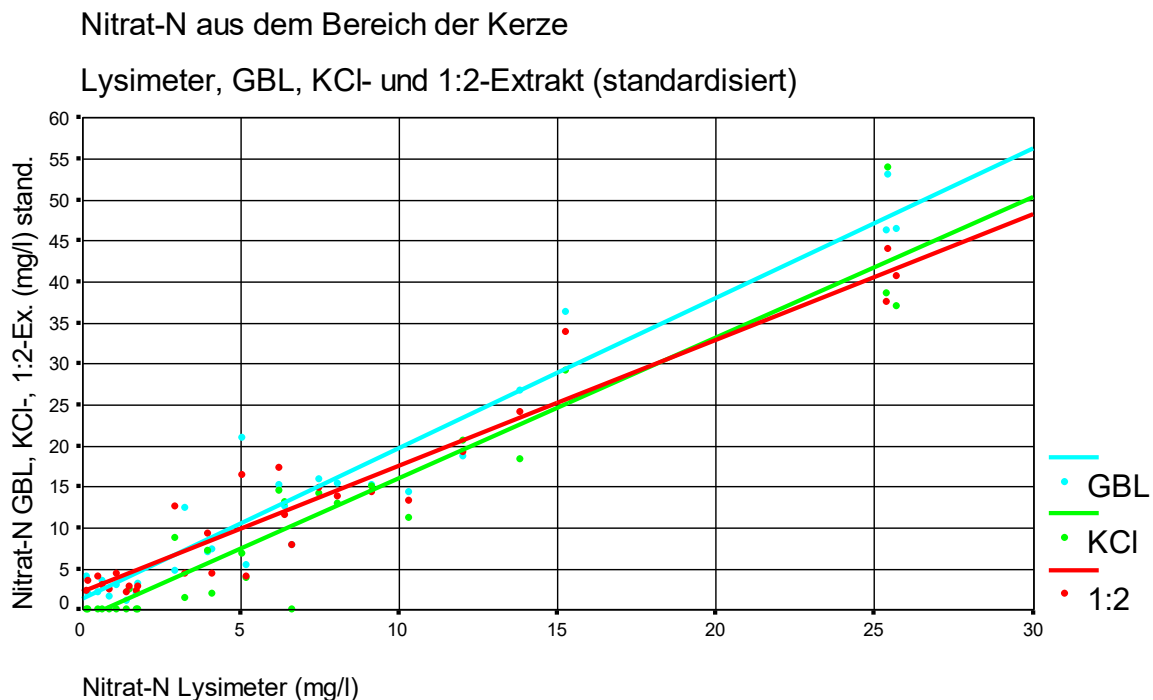


Abbildung 157: Nitrat-N-Konzentrationen der GBL, des KCl- und des 1:2-Extraktes (standardisiert) über den Nitrat-N-Konzentrationen der Lysimeterlösung mit dem jeweiligen linearen Ausgleich.

Es ergaben sich folgende Regressionen:

KCl-Ex.=	1.72 Lysi N	- 1.25	Bestimmtheitsmaß:	0.92	p=0.0000
GBL =	1.83 Lysi N	+ 1.29	Bestimmtheitsmaß:	0.94	p=0.0000
1:2-Ex.=	1.53 Lysi N	+ 2.17	Bestimmtheitsmaß:	0.93	p=0.0000

Diese Ergebnisse zeigen, dass zwischen den Nitrat-N-Konzentrationen der Extrakte aus gleichem Mineralboden enge Beziehungen bestehen. Hohe Nitrat-N-Konzentrationen in der Lysimeterlösung korrelierten mit entsprechend hohen Nitrat-N-Konzentrationen aus dem KCl-Extrakt, der GBL und dem 1:2-Extrakt des Mineralbodens um die Lysimeterkerze. KCl-Extrakt, GBL und 1:2-Extrakt ergaben auf das gleiche Boden-Wasser-Verhältnis standardisiert jedoch mehr Nitrat-N als die Lysimeterlösung, wobei der KCl-Extrakt absolut der Lysimeterlösung am nächsten war. GBL und 1:2-Extrakt lagen mit ihren Werten höher. Im Rahmen dieser Studie erfolgte die Probennahme im Winter, die Ansätze wurden jedoch erst im Labor bei 4 °C gekühlt. Zwischen KCl-Ansatz und Filterung lagen 2-10 Tage in Abhängigkeit der Probennahme. Entsprechende Nitratverluste können daher nicht ausgeschlossen werden, die Nitrat-N-Konzentrationen des KCl-Extraktes wären damit unterschätzt.

Besonderer Bedeutung kommt dem Wertebereich unter 11 mg Nitrat-N zu, da hier der Trinkwassergrenzwert noch nicht überschritten ist. Als Richtwert für das Trinkwasser gelten 6 mg Nitrat-N/l.

Die obigen Beziehungen zwischen der Lysimeterlösung, dem KCl-Extrakt, der GBL und dem 1:2-Extrakt bestehen grundsätzlich auch für diesen Wertebereich. Die geringsten mittleren Nitrat-N-Konzentrationen hat die Lysimeterlösung, etwas höhere Werte hat der KCl-Extrakt und noch höhere Werte die GBL und der 1:2-Extrakt. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen der Nitrat-N-Konzentration der Lysimeterlösung und dem KCl-

Extrakt innerhalb dieses Wertebereiches festgestellt werden. Die Nitrat-N-Konzentrationen der GBL und des 1:2-Extraktes unterscheiden sich nicht signifikant, sie sind jedoch beide höchstsignifikant von der Nitrat-N-Konzentration der Lysimeterlösung und des KCl-Extraktes verschieden (paarweiser Wilcoxon Test). Die SPEARMAN-Korrelationen zwischen den Nitrat-N-Konzentrationen der unterschiedlichen Verfahren für den Wertebereich unter 11 mg Nitrat-N/l sind um ungefähr 0.1 schlechter als für den gesamten Wertebereich.

Für den Wertebereich unter 11 mg Nitrat-N ergaben sich folgende Regressionen:

KCl-Ex.=	1.49 Lysi N	- 0.66	Bestimmtheitsmaß:	0.71	p=0.0000
GBL =	1.53 Lysi N	+ 2.10	Bestimmtheitsmaß:	0.70	p=0.0000
1:2-Ex.=	1.32 Lysi N	+ 2.62	Bestimmtheitsmaß:	0.67	p=0.0000

Hier ergaben sich im Vergleich zum Gesamtkollektiv deutlich schlechtere Bestimmtheitsmaße.

Auf Mineralisationsprozesse nach der Probennahme deuten die Ammonium-N-Konzentrationen des 1:2-Extraktes, der GBL und des KCl-Extraktes im Vergleich zur Ammonium-N-Konzentration der Lysimeterlösung hin:

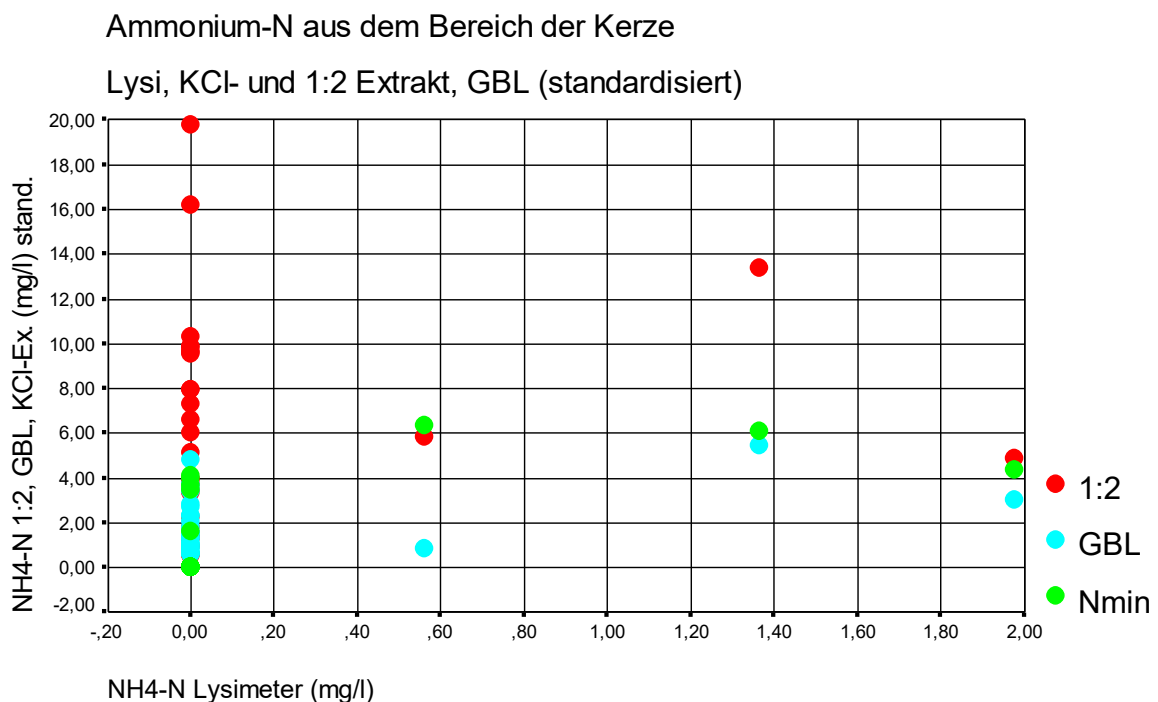


Abbildung 158: Ammonium-N-Konzentrationen 1:2-Extrakt, KCl-Extrakt und GBL über Lysimeterlösung, standardisiert auf den Wassergehalt des unbehandelten Bodens um die Lysimeterkerze.

Von 34 analysierten Lysimeterlösungen konnte an 3 Lösungen Ammonium nachgewiesen werden. Die Ammonium-N-Konzentrationen in diesen 3 Fällen des 1:2-Extraktes, der GBL und KCl-Extrakt lagen deutlich über den Lysimeterwerten. Bei den 31 Fällen, in denen kein Ammonium in der Lysimeterlösung nachgewiesen wurde, erreichte der 1:2-Extrakt durchschnittlich standardisiert 5.44 mg/l (SD 4.78), die GBL 1.64 mg/l (SD 1.11) und der KCl-Extrakt 0.54 mg/l (SD 1.3). Obwohl im KCl-Extrakt auch austauschbar gebundenes Ammonium gelöst wird, ist die Ammoniumkonzentration im KCl-Extrakt geringer als in der

GBL und dem 1:2-Extrakt. Dies läßt auf Ammonifikation nach der Probennahme besonders bei der GBL und dem 1:2-Extrakt schließen.

Im Gegensatz zu Nitrat waren die Korrelationen zwischen den Ammonium-N-Konzentrationen der verschiedenen Bodenlösungen nur gering:

Tabelle 118: SPEARMAN-Korrelationen GBL, KCl-Extrakt, Lysimeter und 1:2-Extrakt der Ammonium-N Konzentrationen.

<b>GBL</b>	<b>0.3356</b> N=40 Sig .034		
<b>KCl-Ex.</b>	<b>0.3745</b> N=40 Sig .017	<b>0.2084</b> N=40 Sig .197	
<b>Lysi</b>	<b>0.1835</b> N=34 Sig .299	<b>0.2183</b> N=34 Sig .215	<b>0.4896</b> N=34 Sig .003
	<b>1:2-Ex.</b>	<b>GBL</b>	<b>KCl-Ex.</b>

Alle Korrelationen waren gering, die zwischen Lysimeterlösung und 1:2-Extrakt sogar sehr gering. Das relativ höchste Signifikanzniveau erreichte die Korrelation zwischen Lysimeterlösung und dem KCl-Extrakt. Signifikant waren auch die Korrelationen zwischen GBL und dem KCl-Extrakt gegenüber dem 1:2-Extrakt. Alle anderen Korrelationen waren nicht signifikant.

In dieser Studie waren die Austräge von Ammonium mit dem Sickerwasser nicht relevant. Da nur an 3 von insgesamt 34 Lysimeterproben in dieser Studie Ammonium nachgewiesen werden konnte, die Ammoniumgehalte der Bodenlösungen aus dem 1:2-Extrakt, der GBL und KCl-Extrakt sich vermutlich überwiegend auf Probennahme, Mineralisation oder Austauschprozesse zurückführen lassen und es nur geringe Korrelationen zwischen den Methoden gab, wird Ammonium in dieser Studie nicht weiter verfolgt.

Bei der Lysimeterlösung, der GBL und dem 1:2-Extrakt wurde neben Nitrat-N und Ammonium-N auch Gesamt-N bestimmt.

Daraus läßt sich Norg berechnen (Gesamt-N - (Nitrat-N + Ammonium-N)).

Die unterschiedlichen Norg-Konzentrationen der GBL und des 1:2-Extraktes sind über der Norg-Konzentration der Lysimeterlösung aufgetragen:

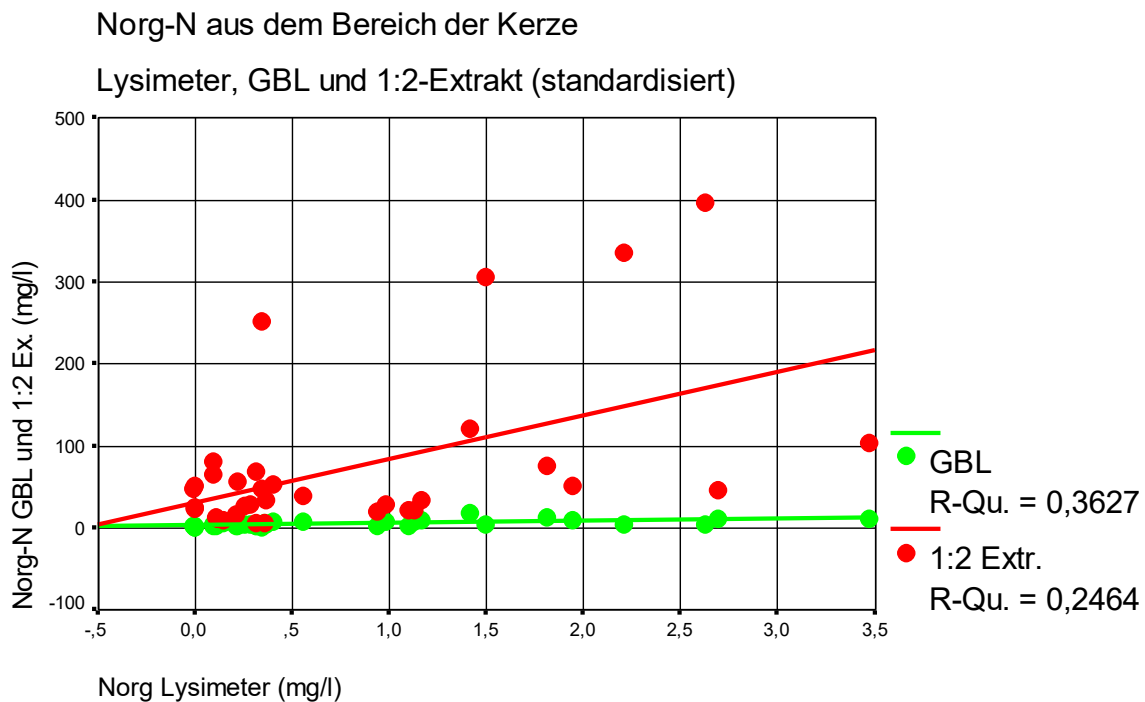


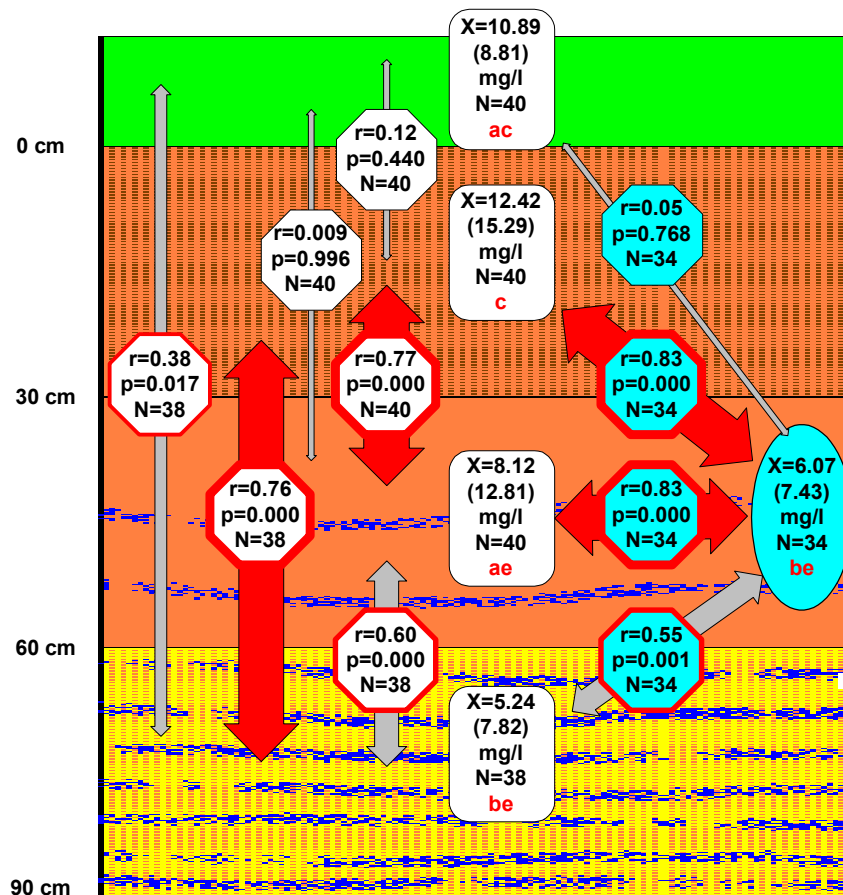
Abbildung 159: Norg-N-Konzentrationen standardisiert auf den Wassergehalt des unbehandelten Bodens um die Lysimeterkerze über den Norg-Konzentrationen der Lysimeterlösung für den 1:2-Extrakt und die GBL.

Die Abbildung verdeutlicht die unterschiedlich hohen Konzentrationen von Norg des 1:2-Extraktes und der GBL gegenüber der Lysimeterlösung. Im 1:2-Extrakt ist die Norg-Konzentration um ein Vielfaches höher als bei der GBL und Lysimeterlösung. Diese Unterschiede beruhen auf einer stärkeren Lösung von organischem Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen nach der Trocknung beim 1:2-Extrakt. Der wesentlich höhere Pool gelösten organischen Stickstoffs im 1:2-Extrakt bildet ein Mineralisationspotential, welches je nach Bedingungen die Nitrat-N und Ammonium-N-Konzentrationen erheblich verändern könnte. In dieser Studie wurde beim 24-stündigen Ansetzen der GBL-Bodenlösung dieselbe gekühlt, der 1:2-Extrakt stand dagegen 24 Stunden bei Zimmertemperatur; zusätzlich wurde der Boden beim 1:2-Extrakt gesiebt, bei der GBL nur grob gemischt. Während des 1:2-Extrakt-Ansatzes kann es zu Umsetzungen von organischem Stickstoff über Ammonifikation zu Ammonium gekommen sein. Die höheren Ammoniumkonzentrationen des 1:2-Extraktes lassen dieses vermuten (siehe Abbildung 158). Trotz hoher Korrelationen zwischen dem 1:2-Extrakt, der GBL und Lysimeterlösung müssen die Nitrat-N und Ammonium-N-Konzentrationen im 1:2-Extrakt daher als relativ unsicher angesehen werden.

Die räumliche Streuung ist jedoch bei den Nitrat-N-Konzentrationen beim 1:2-Extrakt am geringsten. Der mittlere Variationskoeffizient (gemittelte Variationskoeffizienten der 10 Standorte) betrug beim 1:2-Extrakt 39 %, bei der GBL 53 %, der Lysimeterlösung 76 % und beim KCl-Extrakt 84 %. Der 1:2-Extrakt homogenisiert die Proben am stärksten (gesiebt und getrocknet), dies könnte als Ursache für die geringsten Streuungen angesehen werden. Die methodische Streuung lag in derselben Größenordnung wie die räumliche Streuung.

### 4.3.2 Vergleich KCl-Extrakt Profil und Lysimeterlösung

Neben dem Mineralboden um die Lysimeterkerze wurde der Humus und Mineralboden über und unter der Lysimeterkerze in 30 cm Schichten beprobt und Nitrat-N im KCl-Extrakt bestimmt. Die Analyseergebnisse wurden auf die Wassergehalte des unbehandelten Bodens standardisiert, um einen Vergleich mit der Lysimeterlösung zu ermöglichen und methodisch bedingte Abweichungen von dem natürlichen Wasser-Boden-Verhältnis zu korrigieren. Die Ergebnisse sind in folgender Grafik dargestellt:



X=Mittelwert, Zahlen in Klammern=Standardabweichung, r=Korrelationskoeffizient, p=Signifikanzniveau, N=Anzahl, Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede (paarweiser Wilcoxon Test, 5 % Sig.niveau).

Abbildung 160: Nitrat-N-Konzentrationen, Korrelationen und Signifikanzniveaus der KCl-Extrakt-Bodenlösung im Humus und den Tiefenstufen 0-30, 30-60 und 60-90 cm standardisiert auf den Wassergehalt der unbehandelten Probe im Vergleich zur Lysimeterlösung in 45 cm Bodentiefe.

Die durchschnittliche berechnete Nitrat-N-Konzentration des KCL-Extraktes im Humus betrug 10.89 mg/l, im Mineralboden zwischen 0-30 cm Tiefe 12.42 mg/l, zwischen 30-60 cm 8.12 mg/l und 60-90 cm 5.24 mg/l Nitrat-N. Damit war die Nitrat-N-Konzentration in 0-30 cm am höchsten und nahm mit zunehmender Bodentiefe ab. Die mittleren Differenzen waren zwischen den Nitrat-N-Konzentrationen in 0-30 cm und 30-60, 60-90 cm sowie der Lysimeterlösung signifikant, nicht jedoch gegenüber denen im Humus. Die mittleren Differenzen der Nitrat-N-Konzentrationen im Humus gegenüber denen im Mineralboden der Tiefenstufe 60-90 cm und der Lysimeterlösung unterschieden sich signifikant.

Hohe und höchstsignifikante Korrelationen ergaben sich zwischen den Nitrat-N-Konzentrationen des KCl-Extraktes zwischen den Tiefenstufen 0-30 und 30-60 cm sowie 0-30 und 60-90 cm. Ebenfalls hoch und höchstsignifikant waren die Korrelationen zwischen der Nitrat-N-Konzentration der Lysimeterlösung und den Nitrat-N-Konzentrationen des Mineralbodens im KCl-Extrakt der Tiefenstufen 0-30 und 30-60 cm. Mittlere höchstsignifikante Korrelationen ergaben sich zwischen den Nitrat-N-Konzentrationen der Tiefenstufen 30-60 und 60-90 cm sowie zwischen der Lysimeterlösung und der Tiefenstufe 60-90 cm. Die Korrelationen der Nitrat-N-Konzentration des Humus im KCl-Extrakt gegenüber den Nitrat-N-Konzentrationen der Mineralboden Tiefenstufen sowie der Lysimeterlösung waren gering und mit einer Ausnahme (Tiefenstufe 60-90 cm) nicht signifikant.

Die nicht signifikanten Unterschiede der Nitrat-N-Konzentrationen im KCl-Extrakt des Mineralbodens zwischen 30-60 cm zu den Nitrat-N-Konzentrationen der Lysimeterlösung in ca. 45 cm Bodentiefe sowie die höchstsignifikanten, hohen Korrelationen zwischen diesen beiden Konzentrationen zeigen die relativ gute Aussagekraft des KCl-Extraktes zur Charakterisierung der Nitrat-N Verhältnisse in der Lysimeterlösung. Folgerichtig waren die Korrelationen enger, wenn das Bodenmaterial direkt um die Lysimeterkerze nach KCl-Extrakt analysiert wurde, die durchschnittliche Nitrat-N-Konzentration und Standardabweichung dieser Probe war jedoch nahezu identisch mit der Probe aus der Tiefenstufe 30-60 cm. Die Nitrat-N-Konzentrationen des KCl-Extraktes lagen allerdings um 33 % über den Konzentrationen der Lysimeterlösung. Die über KCl-Extrakt ermittelten Werte geben daher lediglich Information über Größenordnung der Nitrat-N-Konzentrationen in der Bodenlösung. Die grundsätzlich höheren absoluten Werte im KCl-Extrakt und die zwar hohen, aber mit Korrelationskoeffizienten um 0.8 relativ unscharfen Korrelationen lassen genauere Aussagen nicht zu. Die hohen Korrelationen der Nitrat-N-Konzentration der Lysimeterlösung und dem KCl-Extrakt der Tiefenstufe 0-30 cm und zwischen 0-30 und 30-60 cm sowie 0-30 und 60-90 cm lassen jedoch auf enge Zusammenhänge der Nitrat-N-Konzentrationen der Bodenlösung innerhalb des Profils zu diesem Zeitpunkt schließen.

Die mittleren Korrelationen zwischen den Nitrat-N-Konzentrationen der KCL-Extrakte aus den Tiefen 30-60 und 60-90 cm sowie der Lysimeterlösung und des KCL-Extraktes aus 60-90 cm zeigen jedoch, dass die für den Austrag relevante Nitrat-N-Konzentration in der Tiefe 60-90 cm nur zu einem ungenügenden Teil durch diese Parameter geklärt wird. Als Konsequenz ist daher die Beprobung des Mineralbodens unter dem Wurzelraum notwendig, um zu Aussagen zum Nitrat-N Austrag gelangen zu können. Die Nitrat-N-Konzentrationen in den darüberliegenden Bodenschichten lassen jedenfalls keinen Rückschluss auf die Nitrat-N-Konzentrationen der Tiefe 60-90 cm zu.

#### **4.3.3. Zusammenfassende Darstellung und Wertung**

Die hier verwendeten Verfahren zur Abschätzung der Nitrat-N-Konzentrationen ergaben methodenbedingt unterschiedliche Konzentrationen, die jedoch relativ gut mit der Nitrat-N-Konzentration der Lysimeter korrelierten und damit vergleichbare Hinweise auf den Stickstoffstatus bezüglich Nitrat-N liefern.

Die hier verwendeten Verfahren sind jedoch mehr oder weniger anfällig gegenüber schwer kalkulierbaren Stickstoffumsetzungen nach der Probennahme.



Denn die Probennahme zerstört natürliche Aggregate, weiterhin ändern sich CO<sub>2</sub>-Partialdruck, Temperatur und Feuchte im Vergleich zum natürlich gelagerten Boden. Je nach Ausgangsbedingungen, Faktorenkombination und -einwirkung werden die Prozesse im Stickstoffkreislauf beeinflusst. Die letztendlich gemessene Nitrat- oder auch Ammonium-N-Konzentration ist Resultat dieser nach der Probennahme abgelaufenen Prozesse und damit von der Lysimeterlösung verschieden. Entsprechend vorsichtig müssen die Analysenwerte bewertet werden, entsprechend schwierig wird ein Rückschluß auf den Stickstoffstatus des Waldökosystems. Die höheren Nitrat-N-Konzentrationen beim KCl-Extrakt, der GBL und dem 1:2-Extrakt könnten mit einer Lösung von Nitrat aus Aggregaten und/oder Feinporen begründet werden. Dieses Nitrat wäre über die Bodenlösung mit dem Lysimeter nicht erfaßt worden. Mineralisationsprozesse nach der Probennahme hätten jedoch denselben Effekt. Da der Anteil von Nitrat-N in der gemessenen Bodenlösung beim KCl-Extrakt, der GBL und dem 1:2-Extrakt aus Feinporen bzw. Aggregaten oder auch Nitrifikation nach Probennahme entstammen kann und nicht zwangsläufig auch in der für Wurzeln verfügbaren Bodenlösung vorhanden sein muß, ist die Bewertung des Nitrataustrages auf Basis von Nitrat über den KCl-Extrakt, der GBL oder dem 1:2-Extrakt erschwert.

BLATTNER et al. (2000)<sup>siehe<sup>9</sup></sup> fanden in der Desorptionslösung im Mineralboden ebenfalls mehr Nitrat als in der Lysimeterlösung des beprobten Standortes. Sie führen Nitrifikation zwischen Probennahme und Desorptionsansatz als mögliche Ursache an, halten jedoch die Desorption von Porenwasser aus Feinporen und Aggregaten für wahrscheinlicher. Dieses Bodenwasser hätte über die Lysimetertechnik nicht vollständig gewonnen werden können. Nitrifikation und Desorption können auch für die höheren Nitrat-N-Konzentrationen beim KCl-Extrakt, der GBL und des 1:2-Extraktes gegenüber der Lysimeterlösung verantwortlich sein.

Die Nitrat-N-Konzentration über Lysimeterlösung im Vergleich zum KCl-Extrakt wurde von ALBERTS et al. (1977)<sup>11</sup> und DJURHUUS und JACOBSEN (1995)<sup>12</sup> verglichen. ALBERTS et al. (1977) fanden in der Variante ohne Nitrat-Applikation im KCl-Extrakt ebenfalls höhere Nitrat-N-Konzentrationen als in der Lysimeterlösung, die über das gesamte Profil berechnet hochsignifikant waren ( $p < 0.01$ ). Wurde Nitrat als Dünger ausgebracht (168 bzw. 448 kg N/ha), wurde in der Lysimeterlösung mehr Nitrat-N nachgewiesen, die Unterschiede zum KCL-Extrakt waren jedoch über das ganze Profil berechnet nicht signifikant. Bei DJURHUUS und JACOBSEN (1995) ergaben sich teils nicht signifikante Unterschiede zwischen den Methoden, teils jedoch auch signifikante Unterschiede in beide Richtungen. Das Ergebnis ist nach Ansicht der Autoren stark vom Nitratgehalt des Sickerwassers abhängig, da dessen Konzentration stärker schwankt als die im eher immobilen Porenwasser. In beiden Untersuchungen werden Lysimeter zur Bestimmung des Nitrataustrages mit dem Sickerwasser favorisiert.

In folgender Tabelle sind die Unterschiede der einzelnen Verfahren dieser Studie zusammengestellt:

---

<sup>11</sup> ALBERS, E.E.; BURWELL, R.E.;SCHUMAN, G.E. (1977): Soil Nitrate-nitrogen Determined by coring and Solution Extraction Techniques. Soil Sci.Soc.Am.J. 41, 90-92

<sup>12</sup> DJURHUUS, I.; JACOBSEN, O.H. (1995): Comparison of ceramic suction cups and KCl extraction for the determination of nitrate in soil. EUROPEAN JOURNAL OF SOIL SIENCE, 46, 387-395

<b>Nitrat über:</b>	<b>GBL</b>	<b>1:2-Extrakt</b>	<b>KCl</b>	<b>Profil KCl</b>
Vergleich Lysimeter	gut	gut	gut	
Korrelation zu Lysimeter	0.87	0.83	0.9	
Laborkosten	3,75	1	1	4
Aufwand Probennahme	hoch	geringer	hoch	sehr hoch
Kühlung Proben transport	erforderlich	erforderlich	erforderlich	erforderlich
Risiko für N-Veränderung	hoch	sehr hoch	geringer	geringer
Labordurchsatz hoher Probenzahlen und Lagerung	schlecht	gut	gut	gut
Information über austauschbares Ammonium	nein	nein	ja	ja

Tabelle 119: Vergleich der unterschiedlichen Verfahren zur Bestimmung von Nitrat.

Die Vergleichbarkeit mit den Nitrat-N-Konzentrationen der Lysimeterlösung ist bei allen Verfahren gut gegeben. Im Vergleich liefert der 1:2-Extrakt die geringste Korrelation zum Lysimeter, der KCl-Extrakt die beste. Diese Unterschiede allein würden jedoch nicht ausreichen, einem Verfahren den Vorzug zu geben. Die Laborkosten sind bei der GBL für die Einzelprobe am höchsten, gleichzeitig ist die GBL am wenigsten für einen hohen Probenzahlendurchsatz geeignet. Auch die Lagerung der großen benötigten Bodenmenge je Einzelprobe ist mit Schwierigkeiten verbunden. Beim 1:2-Extrakt sind die Kosten gering, der Aufwand der Probennahme am geringsten, das Verfahren ist auch für hohe Durchsätze geeignet. Allerdings ist das Risiko für eine Veränderung der ursprünglichen Nitrat-N-Konzentration am höchsten von allen hier verglichenen Verfahren. Information über austauschbares Ammonium liefert nur der KCl-Extrakt. Nachteilig ist der hohe Aufwand im Gelände, jedoch sind die Laborkosten gering, das Risiko für Veränderungen während des Transportes ist gering und das Verfahren ist für hohe Durchsätze im Labor geeignet.

**Im Rahmen dieser Studie wäre damit der KCl-Extrakt das favorisierte Verfahren als Alternative zum Einsatz von Lysimetern.**

Über eine Beprobung des Mineralbodens unterhalb des Wurzelraumes und einem KCl-Extrakt könnten auf BZE-Standorten Hinweise zum Stickstoffstatus gewonnen werden. Es wird dabei postuliert, dass sich auch zwischen der Lysimeterlösung in diesen Tiefenstufen enge Korrelationen zu KCl-Extrakt ergeben. Dieses könnte auf Level II-Standorten weiter abgesichert werden. Eine Probennahme unterhalb des Wurzelraumes würde das Resultat der in unterschiedlicher Richtung laufenden Prozesse im Stickstoffkreislauf von v.a. Mineralisation, Stickstoffaufnahme und Denitrifikation bezüglich Nitrat am ehesten abbilden können. Grundsätzlich kann der KCl-Extrakt auch zur Abschätzung des Austragspotentials von Nitrat im gesamten Profil verwendet werden. Der Aufwand ist entsprechend hoch. Im Ergebnis könnten Risiken für Nitratausträge abgeschätzt werden. Trotz teilweise hoher Korrelationen zwischen verschiedenen Tiefenstufen sind Schlüsse von Nitrat-N-Konzentrationen der einen auf die andere Tiefenstufe jedoch schwierig. Ob ein bestimmtes Verlagerungsrisiko realisiert wird, kann nur in Folgeuntersuchungen festgestellt werden. Dafür ist jedoch der KCl-Extrakt geeignet.

Zur Standardisierung der Konzentration der Meßlösung auf das Wasser-Boden-Verhältnis des unbehandelten Bodens ist zu jeder Mineralbodenprobe eine Wassergehaltsbestimmung notwendig.

Der KCl-Extrakt wurde bereits in Dänemark als Monitoringsystem zur Bestimmung von Nitrat in Bodenlösungen in Waldökosystemen verwendet (CALLESEN et al. 1999)<sup>13</sup>. Im Unterschied zu dem KCl-Extrakt in dieser Studie wurde dort der Mineralboden sofort nach Probennahme eingefroren, um unkontrollierte Mineralisation nach der Probennahme zu verhindern.

Denn es kommt auch im KCl-Extrakt-Ansatz zu Veränderungen der Nitrat- und Ammonium-N-Konzentrationen in Abhängigkeit des Substrats, der Lagerungsdauer und Temperatur. Der Mineralboden sollte daher möglichst bereits im Gelände mit KCl-Lösung versetzt werden, die Probe gekühlt und sobald wie möglich analysiert werden. Denn auch im gekühlten Boden laufen Stickstoffumsetzungen im Boden je nach Ausgangsbedingungen ab.

<sup>13</sup> CALLESEN, I.; RAULUND-RASMÜBEN, K.; GUNDERSEN, P.; STRYHN, H. (1999): Nitrate concentrations in soil solutions below Danish forests. *Forest Ecology and Management* 114, 71-82

So nahmen bei einem Laborversuch von FORTMANN (2001)<sup>14</sup> z.B. bei einer 6-tägigen Lagerung von Mineralboden bei 4 °C die Ammoniumkonzentrationen zwischen 33-44 % ab, bei Lagerung in Zimmertemperatur sogar zwischen 66-70 % bezogen auf die Anfangskonzentration. Die Nitratkonzentrationen dagegen verdoppelten sich bei 4 °C und 6 Tagen Lagerung, bei Zimmertemperatur verdreifachten sich die Konzentrationen.

Die Ergebnisse des Laborversuches von FORTMANN (2001)<sup>14</sup> ergaben bei der Ansatzlagerung von KCl-Extrakten eine deutliche Abnahme der Nitratkonzentrationen mit zunehmender Lagerungszeit und Temperatur. Wurde der Ansatz bei 4°C gelagert, so betrug die Nitrat-N-Konzentrationsabnahme nach 6 Tagen knapp 30 % (von 3 auf 2.17 mg/l Nitrat-N). Wurde der Ansatz dagegen 6 Tage bei Zimmertemperatur gelagert, betrug die Abnahme über 80 % (von 3 mg/l auf 0.5 mg/l Nitrat-N). Dies kann auf Denitrifikationsverlusten oder auch mikrobieller Immobilisation beruhen. Diese Veränderungen im KCl-Extrakt-Ansatz bezogen sich auf Oberböden (0-30 cm Bodentiefe) mit pH(H<sub>2</sub>O)-Werten über 5. Bei Oberböden mit pH (H<sub>2</sub>O) unter 5 gab es jedoch nur sehr geringe Veränderungen der Nitrat-N-Konzentrationen im KCl-Ansatz. Diese Verhältnisse sind in deutschen Waldböden zumeist die Regel, daher wird sich das Problem in den wenigsten Proben stellen. In Unterböden (30-60 cm Bodentiefe) mit pH (H<sub>2</sub>O) Werten über 5 waren die Nitrat-N-Konzentrationen insgesamt deutlich geringer als in den entsprechenden Oberböden (unter 1 mg/l Nitrat-N); eine Lagerung von 6 Tagen bei 4 °C halbierte die Nitrat-N-Konzentrationen jedoch. Die Lagerung bei Zimmertemperatur erbrachte ein ähnliches Ergebnis. In Unterböden mit pH (H<sub>2</sub>O) unter 5 betrug die Abnahme der Nitrat-N-Konzentration im Ansatz ca. 20-30 %. Bei den geringen Werten ist diese Größenordnung wenig relevant.

---

<sup>14</sup> FORTMANN, H. (2001): Veränderung von Nitrat, Ammonium , Norg und Cges im der GBL und im Nmin-Extrakten in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Nied. Forstliche Versuchsanstalt, unveröffentlicht

## 5. Zeitliche Variabilität bodenchemischer Parameter

### 5.1 Einleitung

Die Funktionen des Waldbodens hinsichtlich der forstlichen Produktion, der Regelung des Stoffhaushaltes, des Lebensraumes der Organismen sowie der Erholung des Menschen sind schützenswert. Deswegen sollte der Zustand der Waldböden in geeigneten Zeiträumen überprüft werden.

Vor 20 Jahren hatte sich auf der Basis von Untersuchungen an einzelnen Standorten die Erkenntnis durchgesetzt, dass die Waldböden stark durch atmosphärischen Säureeintrag belastet sind. Dies war Mitte der 80er Jahre der Anlaß, mit den Planungen der Bodenzustandserhebung zu beginnen und sie dann von 1987 bis 1993 durchzuführen. Sie hatte zum Ziel, in einem systematischen Raster den chemischen Zustand der Böden nach einer einheitlichen Methodik zu beschreiben und auf dieser Grundlage Hypothesen zur Destabilisierung der Waldökosysteme durch Luftverunreinigungen zu prüfen (BMELF 1994, WOLFF und RIEK 1997). Im Vordergrund stand die Beschreibung des Versauerungszustandes der Böden und die damit gekoppelten Eigenschaften wie Nährstoffverfügbarkeit oder Risiko von Stress durch freigesetztes Aluminium. Daneben wurden weitere umweltrelevante Fragen, wie z.B. Schwermetallbelastung oder Kohlenstoffspeicherung im Boden sowie Fragen zur Stabilität der Wälder wie die Beziehungen zwischen Bodenzustand und Kronenzustand oder Ernährungszustand der Bäume untersucht.

Seit dieser Bodenzustandserhebung haben sich die Umweltbedingungen und Bewirtschaftungsmaßnahmen, denen die Waldböden ausgesetzt bzw. unterworfen sind, zum Teil stark verändert. Die Schwefeleinträge aus der Atmosphäre liegen heute wesentlich niedriger als vor 15 Jahren. Parallel dazu hat sich die Belastung der Wälder mit freier Säure deutlich verringert. So wurden in den siebziger Jahren im Solling zur Zeit der höchsten Schwefelbelastung unter Fichte  $4,0 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  freier Säure in der atmosphärischen Deposition ermittelt, während es in den neunziger Jahren  $1,2 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  waren (ULRICH et al. 1979, MEESENBERG und MEIWES 2001). Dem gegenüber sind die Stickstoffeinträge in die Wälder fast auf gleicher Höhe geblieben: gerade in Regionen mit hohen Ammoniumeinträgen ist weiterhin mit einer hohen depositionsbedingten Bodenversauerung zu rechnen (BMVEL 2001). Bei den Schwermetalleinträgen hat sich vor allem beim Blei eine Abnahme eingestellt (RADEMACHER et al. 2001). Die Beispiele des Rückgangs der basischen Staubeinträge beschränken sich nicht nur auf die neuen Bundesländer, wo zu Zeiten der DDR teilweise sehr viel Flugaschen emittiert wurden (SCHAAF 2000, BMVEL 2001).

Diese Veränderungen des atmosphärischen Säure- und Baseneintrages spiegeln sich in den Critical Loads für Säure wider. Die Überschreitungen der Critical Loads haben insgesamt abgenommen und die regionalen Schwerpunkte der Überschreitungen haben sich verschoben. Dennoch ergeben die jüngsten Berechnungen, dass an 99 % der Punkte der Bodenzustandserhebung die Critical Loads für Säure überschritten sind (BOLTE und WOLFF 2001). Auf dieser Waldfläche unterliegen die Waldböden heute immer noch einer weiteren Versauerung durch den Stoffeintrag aus der Atmosphäre. Auf 25 % der Waldfläche sind bisher Kalkungsmaßnahmen durchgeführt worden, um der Überschreitung der kritischen Säurebelastung forstlicherseits zu begegnen (BMELF 2000).

Zu den Problemen des Säurehaushaltes der Waldböden sind heute weitere umweltrelevante Fragen hinzugekommen, die vor 20 Jahren begannen, sich als Umweltproblem abzuzeichnen.

Die etwa gleich hoch gebliebenen atmosphärischen Stickstoffeinträge haben heute die Eutrophierung der Waldökosysteme mit Stickstoff und deren Folgen stärker in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Ferner kommt gegenwärtig der Speicherfunktion des Bodens für Kohlenstoff eine erweiterte Bedeutung zu: heute ist im Gegensatz zu den 70er und 80er Jahren geklärt, dass die Atmosphäre sich erwärmt und dass die steigenden Kohlendioxid-Konzentrationen in der Atmosphäre dabei eine zentrale Rolle spielen.

Bei einer Wiederholung der Bodenzustandserhebung sollten deswegen folgende Themenbereiche im Vordergrund stehen:

- (1) der Säure-/Basezustand der Waldböden,
- (2) der Kohlenstoffhaushalt,
- (3) die Stickstoffeutrophierung bzw. Stickstoffsättigung und
- (4) die Schwermetallbelastung.

Im Folgenden werden diese Punkte erläutert und in ihrer Relevanz für die Bodenzustandserhebung diskutiert.

## 5.2 Säure-/Basezustand

### 5.2.1. Festphase

In der Vergangenheit wurden bodenchemische Veränderungen vor allem an Festphasenparametern dargestellt, weil aus älteren Untersuchungen solche Daten vorlagen, mit denen neu erhobene Daten verglichen wurden. Dies bezieht sich unter anderem auf pH-Werte, austauschbares Calcium, Basensättigung und Austauschkapazität.

1995 ist von NILSSON und TYLER (1995) ein Übersichtsartikel zur Entwicklung des Versauerungszustandes der Waldböden publiziert worden, in dem die Literatur bis dato zusammengefaßt ist. Daran wird im Folgenden angeknüpft und es werden Aspekte, die hinsichtlich der Wiederholung der Bodenzustandserhebung von Bedeutung sind, diskutiert.

Ein in alten Untersuchungen häufig benutzter Parameter zur Charakterisierung des Versauerungsgrades ist der pH-Wert, weil er ein leicht zu messender Parameter ist. Die Untersuchung von alten Bodenproben aus der Geescroft Wilderness in Rothamsted, England, zeigte im Laufe von 100 Jahren eine Abnahme der pH(H<sub>2</sub>O)-Werte von 7,1 (1883) auf 4,2 (1983) (JOHNSTON et al. 1986). Die meisten Untersuchungen zu zeitlichen Veränderungen der pH-Werte beziehen sich auf kürzere Zeiträume (15 – 50 Jahre) (NILSSON und TYLER 1995; BEYER 1990). Selbst im Auflagehumus, der relativ gut gegen Säure gepuffert ist, können bereits relativ geringe Säuremengen zu einer Absenkung des pH-Wertes führen. Das geht aus einem zwei Jahre dauernden Bewässerungsexperiment mit Säure hervor (SOKOLOVA et al. 1999); im Auflagehumus eines Podsolts reichten 12 kmol<sub>c</sub> ha<sup>-1</sup> Säure aus, um den pH-Wert signifikant abzusenken (OL: von 5,5 auf 4,5; OF: von 5,2 auf 4,8 und OH: von 4,8 auf 4,6).

BINKLEY und HÖGBERG (1997) kritisieren, dass pH-Wertveränderungen häufig in einer zu vereinfachten Weise mit der Wirkung von saurer Deposition aus der Atmosphäre in Verbindung gebracht werden. Die pH-Werte in H<sub>2</sub>O sind abhängig von der Ionenstärke der Bodenlösung, vom „Dissoziationsgrad des Austauschers“ (sprich der Basensättigung des Austauschers) und bei organischen Austauscherplätzen von deren apparenter Säurestärke (BINKLEY et al. 1989). BINKLEY und HÖGBERG (1997) weisen darauf hin, dass verringerte Gehalte an austauschbaren „basischen“ Kationen ein zuverlässiger Indikator für fortschreitende Versauerung sind. Unter den basischen Kationen (Natrium, Kalium,

Magnesium und Calcium) wird die Bodenversauerung vor allem durch den Rückgang des Calciums am Austauscher angezeigt.

Die Entkalkung der Böden seit der Eiszeit ist ein natürlicher Prozess. Durch die anthropogenen Einträge wurde die Entkalkung der Böden beschleunigt, Versauerung trat ein. Der beschleunigte Rückgang der Gehalte an austauschbarem Calcium ist für eine ganze Reihe von Standorten in Deutschland, unter anderem von v. ZESCHWITZ (1985) und MEYER-WENKE (1996) belegt. Die Erstbeprobung fand bei v. ZESCHWITZ (1985) in der ersten Hälfte der 60er Jahre und die Zweitbeprobung 1982 statt. MEYER WENKE (1996) führte die Untersuchung der in den 50er Jahren beprobten Profile in den 90er Jahren ein zweites Mal durch. In Skandinavien gibt es ebenfalls eine ganze Reihe von Untersuchungen, in denen Veränderungen der Austauscherbelegung bzw. eine Verringerung der Gehalte an austauschbarem Calcium festgestellt wurden. Die dabei betrachteten Zeiträume waren unterschiedlich lang, sie reichten von 10 Jahren (FALKENGREN-GRERUP und TYLER (1991): 1979 – 1989) bis zu etwa 50 Jahren (ERIKSSON et al. (1992): 1947/63 – 1988/90, FALKENGREN-GRERUP und ERIKSSON (1990): 1947 – 1988, FALKENGREN-GRERUP und TYLER (1992): 1947/52 – 1988 und FALKENGREN-GRERUP et al. (1987): 1949/54 – 1986; BILLET et al. (1990): 1949/1959 – 1987 (Schottland)). In ihrer 10 Jahre übergreifenden Untersuchung in Südschweden beziffern FALKENGREN-GRERUP und TYLER (1991) die atmosphärische Deposition von Schwefel und von Stickstoff auf je  $15 - 20 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ . Das entspricht etwa den Verhältnissen, wie sie gegenwärtig in Deutschland vorherrschen. Die Zusammensetzung der Gesamtdosition in Schweden und Deutschland ist jedoch unterschiedlich. In Schweden hat die nasse Deposition höhere Anteile und vor allem in Ostdeutschland die trockene Deposition. Höhere Anteile an trockener Deposition stellen ein höheres Versauerungsrisiko dar (Ammonium). In der Untersuchung von FALKENGREN-GRERUP und TYLER (1991) betrug die mittlere Basensättigung 20 %. Im Saarland fanden GERBER et al (2001) an dem Untersuchungsstandort von der Heydt von 1987 bis 1997 in der Tiefenstufe 5 – 30 cm eine Abnahme der Basensättigung von 35 % auf 10 %. In dieser Laborstudie zur Bodenzustandserhebung wurde an acht Untersuchungspunkten, die als sensibel eingestuft wurden (Basensättigung 50 – 70 %), keine Veränderung der Basensättigung gefunden. Die hier zitierten Untersuchungsergebnisse zur zeitlichen Veränderung der Basensättigung bzw. der Belegung des Austauschers mit Calcium sind unter sich nicht einheitlich; das bedeutet, dass diese Frage im Rahmen der Wiederholung der Bodenzustandserhebung geklärt werden muß.

Die Calcium- und Magnesiumvorräte im Waldboden sind in den letzten 15 – 20 Jahren durch die Waldkalkung verändert worden. Dies betrifft etwa 25 % der Waldfläche in Deutschland (BMELF 2000 a). Dadurch ist im Oberboden eine Entsauerung und eine Erhöhung der Gehalte an austauschbarem Calcium und Magnesium eingetreten. In tieferen Bodenschichten machen diese Veränderungen sich erst um Jahre verzögert bemerkbar.

In relativ kurzem Zeitabstand nach einer Kalkungsmaßnahme läßt sich die Wirkung der Kalkung auf den chemischen Zustand des Oberbodens relativ zuverlässig abschätzen. Bei länger zurückliegenden Kalkungsmaßnahmen können im Oberboden wieder Versauerungsprozesse dominieren; es wird mit der Zeit zunehmend schwieriger, den chemischen Bodenzustand einzuschätzen, weil die Raten, in denen die Bodenveränderungen vor sich gehen, geringer sind als kurz nach Kalkungsmaßnahmen.

Ein Maß für die Wiederversauerung nach Kalkung ist der Verlust an Magnesium und Calcium, die mit dem Kalk ausgebracht werden. Die Einflußgrößen der Wiederversauerung nach Kalkung sind unter anderem die Sickerwasserraten und deren Befruchtung mit mobilen

Anionen und, damit gekoppelt, mit Calcium und Magnesium. Im Einzelnen sind diese Größen jedoch nicht so genau bekannt, dass sich einzelne Standorte zutreffend modellieren lassen.

Generell läßt sich sagen, dass nach der Applikation von Dolomit (35 %  $\text{MgCO}_3$ ) der Verlust an Magnesium größer ist als nach der Ausbringung von Kalken mit niedrigeren Magnesiumgehalten (15 %  $\text{MgCO}_3$ ).

Die Untersuchungen aus Kalkungsversuchen zeigen unterschiedliche Intensitäten der Wiederversauerung, deren Bedingungen im Detail nicht erfasst werden konnten. So fanden KENK et al. (1984) im Schwarzwald im Laufe von 15 Jahren eine Abnahme der Calciumsättigung am Austausch von 20 – 40 % auf 10 % der effektiven Austauschkapazität. IMMER et al. (1993) konnten 40 Jahre nach der Ausbringung von  $7 \text{ t ha}^{-1}$  Kalk keine erhöhten Gehalte an austauschbarem Calcium feststellen. Dagegen fanden SPELLMANN und MEIWES (1995) im Pfälzer Wald knapp 60 Jahre nach der Ausbringung von  $6 \text{ t ha}^{-1}$  Branntkalk im Unterboden gegenüber der nicht gekalkten Kontrolle noch deutlich erhöhte Gehalte an austauschbarem Calcium.

**Da, wie ausgeführt, die Einflußgrößen der Wiederversauerung nach Kalkung nicht quantifiziert sind, erscheint es sinnvoll, auch unter dem Gesichtspunkt der Kalkung und deren Folgen für den bodenchemischen Zustand, die Böden in einem systematischen Raster wie dem der BZE zu untersuchen, um flächenrepräsentative Informationen über den Versauerungszustand der Böden zu bekommen.**

### 5.2.2. Lösungsphase

Eine Verringerung der atmosphärischen Deposition von Schwefel und Stickstoff schlägt sich in der chemischen Zusammensetzung der Bodenlösung nieder. Die Nitratkonzentrationen in der Bodenlösung gehen sehr schnell zurück, wenn der atmosphärische Stickstoffeintrag stark herabgesetzt wird. Das zeigt eine Untersuchung im sogenannten „Dachprojekt“ im Solling: danach werden dem Niederschlagswasser, bevor es auf den Waldboden gelangt, Stickstoffkomponenten weitgehend entzogen (LAMERSDORF et al. 1999). Ähnliche Ergebnisse liegen aus anderen Dachexperimenten in Europa vor (GUNDERSEN et al. 1998).

Bei rückläufiger Schwefeldeposition nehmen dagegen die Sulfatkonzentrationen im Bodenwasser nicht so schnell ab, wie es beim Nitrat der Fall ist. Sulfat wird im Boden in größeren Mengen gespeichert; diese werden bei abnehmendem Sulfateintrag nur langsam gelöst und mit dem Sickerwasser in tiefere Schichten verlagert (ALEWELL et al. 2000a; ALEWELL 2000b).

Mit der Anionenbefruchtung der Bodenlösung sind die Konzentrationen der Kationen verknüpft. Von besonderem Interesse bezüglich der Stabilität der Wälder sind die Aluminiumkonzentrationen und das Ca:Al bzw. BC:Al-Verhältnis (BC = basische Kationen, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium) BLOCK et al. (2000b). Da die Wurzeln ihre Nährstoffe fast ausschließlich aus der Bodenlösung aufnehmen, ist die Verringerung des BC:Al bzw. des Ca:Al-Verhältnisses von besonderer Bedeutung. Im Solling (MEESENBURG et al. 1997) und an verschiedenen Standorten in Rheinland-Pfalz (BLOCK et al. 2000a) hat sich das Ca:Al-Verhältnis trotz rückläufiger Säureeinträge nicht erweitert. Es gibt darüber hinaus Standorte, an denen sich das Ca:Al-Verhältnis weiter verengt hat und damit das Risiko von Stress durch Aluminium erhöht hat; dies ist der Fall an den Untersuchungsstandorten „Hermeskeil“ in Rheinland-Pfalz (BLOCK et al. 2000a), „Coulissenhieb“ im Fichtelgebirge (ALEWELL et al. 2000) und „von der Heydt“ im Saarland (GERBER et al. 2001) Calcium weiter



verengt. Aus dem Conventwald-Experiment (Baden-Württemberg, Schwarzwald) berichten v. WILPERT et al. (2000) von einer Abnahme des BC:Al-Verhältnisses. Diese Beispiele zeigen, dass die chemische Zusammensetzung der Bodenlösung nicht dem einfachen Muster „verringerte Schwefeleinträge  $\Pi$  Entlastung“ der Bodenlösung folgt und dass es sinnvoll ist, den Zustand der Bodenlösung auf Level I- und II-Flächen nach vergleichbaren Verfahren zu beschreiben. Bei der ersten Bodenzustandserhebung war die Untersuchung der Bodenlösung ein optionaler Parameter, der von einigen Bundesländern mit ins Arbeitsprogramm genommen wurde; es wird empfohlen, dass diese Untersuchungen in der zweiten Bodenzustandserhebung fortgesetzt werden.

### 5.3 Kohlenstoff

Der Kohlenstoffvorrat im Waldboden und seine Änderungen sind vor dem Hintergrund steigender CO<sub>2</sub>-Gehalte in der Luft von besonderem Interesse (SCHULZE 2000). Die Kohlenstoffvorräte im Boden (bis in 90 cm Tiefe) wurden bereits in der ersten Bodenzustandserhebung in den meisten Bundesländern erfaßt und bundesweit ausgewertet (BARITZ 1998). Die zweite Bodenzustandserhebung kann dazu dienen, den vorhandenen Datensatz zu komplettieren und darüber hinaus die Veränderungen des Kohlenstoffvorrates gegenüber dem Zeitpunkt der ersten Bodenzustandserhebung zu erfassen.

Es ist möglich, dass die Kohlenstoffvorräte in den Waldböden gegenwärtig zunehmen. In einem Transekt von Schweden bis nach Italien zeigen SCHULZE et al. (2000) eine jährliche Kohlenstoffakkumulation von 1,4 t C ha<sup>-1</sup>a<sup>-1</sup>. Man kann davon ausgehen, dass mit Ausnahme der Standorte mit Mull als Humusform die von SCHULZE et al. (2000) ermittelte Kohlenstoff-Akkumulation vor allem im Auflagehumus stattfindet, da hier die oberirdische Streu und ein Teil der Wurzelstreu anfallen.

Bezüglich der Dynamik der Kohlenstoffvorräte im Auflagehumus wird plausiblerweise angenommen, dass im Altersklassenwald mit zunehmendem Bestandesalter der Vorrat an organischer Substanz zunimmt. In der Kultur- und Dickungsphase baut sich das Kronendach auf; bis etwa zum Alter 20 Jahre nehmen die jährlichen Streufallmengen zu und bleiben dann konstant (DE VRIES et al. 1990). Allerdings nimmt der Anteil holziger Bestandteile im Streufall mit der Zeit zu, was insgesamt zu einer Verlangsamung der Zersetzung und damit zu einer Akkumulation organischer Substanz führen kann. Es gibt wenige Arbeiten, die dieses Bild mit Daten belegen (COVINGTON 1981; BÖTTCHER und SPRINGOB 2001); andere Arbeiten bestätigen diese Hypothese nicht (BILLET et al. 1990; SOGN et al. 1999).

MEIWES et al. (2002) vermuten aufgrund der Entwicklung der Akkumulation des Auflagehumus in einem Fichten- und Buchenbestand im Solling, dass sowohl die Versauerung, hohe Schwermetallgehalte sowie ein hohes Stickstoffangebot Gründe für eine gehemmte Mineralisierung sein können. Von den genannten möglichen Gründen kommt auf großer Fläche wahrscheinlich vor allem der Stickstoff als Ursache in Frage. Hohe Stickstoff-Gehalte in der Streu beeinflussen die Zersetzungsraten in der Streuauflage und damit die Kohlenstoffvorräte. So fördern nach BERG und MATZNER (1997) hohe Stickstoffgehalte den anfänglichen Gewichtsverlust bei der Zersetzung der Blatt-/Nadelstreu; bei der Zersetzung wird zunächst die leicht mineralisierbare Zellulose abgebaut. Das schwerer abbaubare Lignin reichert sich an; es kann bei hohen Gehalten an Stickstoff mit diesem stabile Verbindungen eingehen. Das bedeutet, dass in späteren Phasen der Streuzersetzung hohe Stickstoffgehalte die weitere Mineralisierung hemmen. Mit zunehmenden initialen Stickstoffgehalten in der Streu nimmt der Anteil nicht (oder nur sehr langsam) zersetzbarer organischer Substanz zu.

BERG (2000) fand diese Abhängigkeit der Zersetzungshemmung von den Stickstoffgehalten in der frisch gefallenen Streu. Die Untersuchung von PERSSON et al. (2000a) in einem Transekt von Schweden bis Italien zeigt ebenfalls, dass der Stickstoff für die Dynamik des Auflagehumus eine zentrale Rolle spielt; bei zunehmenden N-Gehalten bzw. sich verengenden C:N-Verhältnissen in der Humusaufgabe fanden sie abnehmende Raten der Kohlenstoffmineralisierung.

Störungen der Humusaufgabe, beispielsweise durch forstliche Maßnahmen im Rahmen der Holzernte, können die Akkumulation der Humusaufgabe beeinflussen; so konnten YANAI et al. (2000) bei der Untersuchung derselben Bestände, die COVINGTON (1981) beprobt hatte, die von COVINGTON (1981) aufgestellte Beziehung zwischen Bestandesalter und Auflagehumusmenge nicht mehr bestätigt finden; es ergab sich jedoch eine Beziehung zur Zeit zwischen der Untersuchung und der letzten Störung. Für die Bodenzustandserhebung bedeutet dies, dass man nicht zu lange (10-15 Jahre) mit der zweiten Bodenzustandserhebung warten sollte, wenn man Aussagen zu den Gesetzmäßigkeiten der Dynamik des Auflagehumus im wenig gestörten Zustand machen will.

## 5.4 Stickstoff

Die hohen Stickstoffemissionen, bedingt durch Hochtemperaturprozesse im Bereich von Verkehr und Industrie sowie durch hohen Dünger- und Gülleeinsatz in der Landwirtschaft, haben in Mitteleuropa zu hohen atmosphärischen Stickstoffeinträgen in die Wälder geführt. Da Stickstoff immer ein Mangelnährstoff war, ist zu erwarten, dass durch das hohe Stickstoffangebot Veränderungen im Waldökosystem auftreten können, die die Stabilität des Systems beeinträchtigen; dies kann sich in Nährstoffungleichgewichten der Bäume, verringerter Frosthärte, Veränderungen der Konkurrenzverhältnisse in der Vegetation und natürlich in Veränderungen der Stickstoffumsätze im Boden äußern. Deshalb ist eine detaillierte Beobachtung des Stickstoffhaushaltes der Böden erforderlich.

Man spricht heute von Eutrophierung und Sättigung der Wälder mit Stickstoff, wenn die Stickstoffaufnahme geringer als die Summe aus Stickstoffmineralisation und -deposition ist. Damit sind Charakteristika des Stickstoffhaushaltes gemeint, die sich an verschiedenen Kenngrößen zeigen lassen. Wichtige Indikatoren sind das Auftreten von Nitrifikation und von Nitrataustrag mit dem Sickerwasser (ABER et al. 1989, 1998; GUNDERSEN et al. 1998). Ferner kann es zu einer Verengung des C:N-Verhältnisses im Humus kommen. Es können sich auch die Raten der Stickstoff- und Kohlenstoffmineralisation ändern.

In Nordrhein-Westfalen, wo die gleichen Profile 1958-1970 und 1982 untersucht wurden, hat man eine Verengung der C:N-Verhältnisse festgestellt (v. ZEJSCHWITZ 1985). In Baden-Württemberg haben BUBERL et al. (1994) eine Verschiebung der Häufigkeitsverteilung der C:N-Verhältnisse festgestellt, aus der eine Verengung der C:N-Verhältnisse im Zeitraum 1968 – 1992 folgt. Bei der ersten Bodenzustandserhebung zeigte sich, dass die Zuordnung von C:N-Verhältnissen zu Humusformen nicht mehr der entsprach, wie sie in Nordrhein-Westfalen von v. ZEJSCHWITZ (1980) aufgestellt worden war (WOLFF und RIECK 1997).

Bei hohem Stickstoffangebot aus der Atmosphäre kommt es zur Netto-Stickstoffmineralisierung und zur Nitrifikation (ABER et al. 1989). In Europa konnten PERSSON et al. (2000b) dies in einem Transekt zeigen, der von Skandinavien bis Italien reichte.

In Mitteleuropa erfolgte die Nitrifikation noch bei niedrigeren pH-Werten als an den skandinavischen Untersuchungsstellen, wo die Stickstoffeinträge niedrig sind; möglicherweise sind die Nitrifikanten in Mitteleuropa infolge der hohen Ammoniumeinträge relativ besser an niedrige pH-Werte angepaßt als in Skandinavien.

Übersteigt das Ammonium- und Nitratangebot den Bedarf der Mikroorganismen und Pflanzen, kann das überschüssige Nitrat mit dem Sickerwasser ausgewaschen werden. Nach Untersuchungen auf den deutschen Level II Monitoring-Flächen (BMVEL 2001) muß man ab einem atmosphärischen Stickstoffeintrag von  $25 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  mit einem nennenswerten Nitrataustrag ( $> 5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ) mit dem Sickerwasser rechnen (siehe auch DISE et al. 1998). Die Untersuchungen von SPANGENBERG (1999) und ROTHE et al. (1999) zeigen, dass der Nitrataustrag mit dem Sickerwasser weit verbreitet ist und dass in Abhängigkeit vom atmosphärischen Eintrag der Nitrataustrag hoch ist. In Dänemark wurden in einem systematischen Raster von  $7 \times 7 \text{ km}$   $2,3 \text{ mg Nitrat-N/l}$  als Median gefunden (CALLENSEN et al. 1999), in den Niederlanden lagen in einer überregionalen Erhebung die mittleren Konzentrationen bei  $6,7 \text{ mg Nitrat-N/l}$  (de VRIES et al. 1995).

Ein hoher Stickstoffeintrag aus der Atmosphäre führt nicht nur zum Nitrataustrag mit dem Sickerwasser. Stickstoff kann auch in zunehmendem Maße im Humus festgelegt werden. Das ergibt sich aus den Arbeiten von BERG (BERG 2000; BERG et al. 2000), die zeigen konnte, dass mit zunehmenden Gehalten an Stickstoff in der frisch gefallenen Streu die Zersetzung gehemmt wird. Möglicherweise ist die Stickstoffakkumulation im Auflagehumus, wie sie von MEIWES et al. (2002) aus dem Solling beschrieben wurde, auf die hohen Stickstoffgehalte in der Streu zurückzuführen. In dem dort untersuchten Buchen – und Fichtenbestand haben sich die Stickstoffvorräte des Auflagehumus im Laufe von 30 Jahren um etwa  $750$  bzw.  $1450 \text{ kg Stickstoff ha}^{-1}$  erhöht.

Die hohen Stickstoffeinträge werfen nicht nur Fragen nach der Stabilität der Wälder auf, sondern es werden, da auch Nachbarsysteme wie Gewässer oder Atmosphäre (Lachgasemissionen) betroffen sind, von Seiten der Wasserwirtschaft und des Klimaschutzes, Fragen an den Forstsektor herangetragen. Deshalb erscheint es sinnvoll, bei einer Wiederholung der Bodenzustandserhebung ausgewählte, einfach zu analysierende Kenngrößen des Stickstoffhaushaltes mit zu erheben. Dazu gehören zusammen mit den Stickstoffvorräten und den Stickstoffgehalten in den Blättern/Nadeln die Nitratgehalte im Bodenwasser, damit Aussagen zum Nitrataustrag und zu dessen Steuergrößen gemacht werden können.

## 5.5 Schwermetalle

In der ersten Bodenzustandserhebung wurden die Elementgehalte von Kupfer, Zink, Blei und Cadmium im Auflagehumus untersucht. Die Elemente Kupfer und Zink sind Spurennährstoffe, die für das Wachstum von Pflanzen und Tieren essentiell sind. In erhöhten Mengen wirken diese Elemente jedoch toxisch. Die Elemente Blei und Cadmium haben keine ernährungsphysiologische Funktion. Sie können bereits in geringen Konzentrationen toxisch sein.

Es gibt verschiedene Wege, die Belastung der Waldböden zu bewerten. Kritische Schwermetallgehalte bilden Grenzkonzentrationen (Critical Limits), ab denen Funktionen innerhalb des Waldökosystems wie z.B. die Zersetzung der Streu gehemmt sind (TYLER

1992). Ein weitere Art der Bewertung ist die Umsetzung der Critical Limits in kritische Belastungsgrenzen bezüglich des atmosphärischen Schwermetalleintrages (Critical Loads); bei diesem Ansatz werden Massenbilanzen aufgestellt, bei denen sich aus dem Überschreiten kritischer Gehalte die Critical Loads ergeben (de VRIES 1999). Um die anthropogene Belastung der Böden von geogenen und pedogenen Faktoren zu trennen, haben BLASER et al. (2000) ein Verfahren zur Ermittlung von An- und Abreicherungs-faktoren entwickelt, mit dem sie die Situation der Schweizer Waldböden beurteilen.

In der ersten Bodenzustandserhebung beschränkten sich die Untersuchungen zu den Schwermetallen auf den Auflagehumus; in der Auswertung wurden die Schwermetalle mit Critical Limits verglichen. Dabei lagen die Bleigehalte an 25 % der Punkte der Bodenzustandserhebung und die Kupfergehalte an 38 % der Punkte oberhalb der Gehalte, bei denen TYLER (1992) nachteilige Effekte auf die Zersetzung erwartet. Beim Cadmium und Zink lagen weniger als 2 % der Punkte der Bodenzustandserhebung in diesem kritischen Bereich. Ein Einfluß des Ausgangsgesteins auf die Schwermetalle im Auflagehumus konnte nicht gezeigt werden (WOLFF und RIECK 1997).

Angesichts der nach ökotoxikologischer Bewertung hohen Gehalte an Kupfer und Blei im Auflagehumus stellt deren potentielle Mobilisierung ein wesentliches Problem dar. Deswegen sollten bei der Wiederholung der Bodenzustandserhebung die Humusaufgaben erneut auf die Schwermetallgehalte untersucht werden. Dies erfordert relativ wenig Aufwand, da sich bei der heutigen Analysetechnik sich die Schwermetalle im selben Aufschluß und zum Teil im selben Analysengang wie die Makroelemente bestimmen lassen.

## 5.6 Schlußfolgerungen

Anhand der Untersuchungsergebnisse von einzelnen Standorten wurde gezeigt, dass die Eigenschaften der Waldböden zeitlich variabel sind und dass punktuell bzw. an einzelnen Standorten ökologische Risiken auftreten. Die primäre Aufgabe der Bodenzustandserhebung ist die Klärung der Frage, in welchem Maße solche Risiken flächendeckend bestehen.

Bezüglich der Säurebelastung der Waldböden wurde in der ersten Bodenzustandserhebung festgestellt, dass 2/3 der Böden ein erhöhtes Risiko durch Versauerung aufweisen. Ein Viertel der Waldböden ist mittlerweile gekalkt. Es stellt sich daher heute die Frage, welchen Einfluß Kalkung auf den chemischen Bodenzustand hat. Die Säurebelastung durch  $\text{SO}_4\text{-S}$  ist gegenüber den siebziger und achtziger Jahren zurückgegangen, sie liegt auf einem großen Teil der Waldfläche immer noch oberhalb der Critical Loads. Eine erneute Untersuchung des Säure-/Base-Zustandes würde Auskunft darüber geben, ob die in der Vergangenheit beobachtete beschleunigte Versauerung der Waldböden noch fort dauert oder nach den Indikatoren der Bodenzustandserhebung bereits zum Stillstand gekommen ist. Für den Forstsektor geht es bei der Bodenversauerung vor allem um die Frage, wie sich der Wert des Bodens als Produktionsfaktor entwickelt.

Bezüglich des Stickstoffs besteht besonders Informationsbedarf über das Risiko von Nitratausträgen und über das Potential, das sich aus der Stickstoffakkumulation im Boden ergibt. Anthropogene Belastungen des Grundwassers sollten so gering wie möglich gehalten werden. In diesem Sinne liegt es, wenn für die Waldböden flächendeckend das Risiko von Nitratausträgen mit dem Sickerwasser bekannt ist. Die Waldfläche umfaßt fast ein Drittel der Bundesfläche, viele Waldgebiete dienen dem Trinkwasserschutz. Für die Wasserwirtschaft ist

die Kontamination des Grundwassers mit Nitrat von unmittelbarer wirtschaftlicher Bedeutung.

Die Kohlenstoffspeicherung in den Waldböden ist ein wichtiger Punkt für den Kohlendioxidhaushalt der Atmosphäre. Im Zusammenhang mit den internationalen Verhandlungen zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen bedeutet die Senkenfunktion für Kohlenstoff der Wälder in der Bundesrepublik Deutschland ein erfassungswertes Potential. Auf dieses wird mittel- und langfristig nicht verzichtet werden können, wenn die Bundesrepublik Deutschland ihre anspruchsvollen Klimaziele erreichen will.

Die Schwermetalle stellen ein Risikopotential dar, welches im Falle einer Mobilisierung der Schwermetalle problematisch wird. Hier ist von Interesse, Indikatoren für eine Mobilisierung zu erfassen.

Bei der Bewertung des Zustandes der Waldböden gibt es Umwelt- und Produktionsrisiken. Produktionsrisiken sind einer ökonomischen Bewertung zugänglich; im Zusammenhang mit der Bodenzustandserhebung betreffen die Produktionsrisiken den Boden als forstlichen Produktionsfaktor und als Rohwasserlieferant für die Trinkwassergewinnung. Sie machen eine periodische Bestandsaufnahme der Bodenqualität erforderlich.

Die bei der BZE beobachteten chemischen Parameter verändern sich im Mittel eher in langfristigen Zeiträumen von ca. 10-15 Jahren. Die Umweltbedingungen verändern sich ebenfalls, die anthropogen bedingte Deposition hat sich in den letzten 10-15 Jahren verringert. Das machen die Entwicklungen der Staub- Schwefel- und Stickstoffemissionen sowie die Perspektiven, die sich aus den gegenwärtigen Emissionsminderungsprogrammen ergeben, deutlich. Die Beobachtung des Bodenzustandes sollte daher in ähnlichen Zeitintervallen erfolgen, damit Notwendigkeiten von Maßnahmen zum Schutz der Waldböden erkannt und deren Erfolg gemessen werden kann.

## 5.7 Literatur

- ABER, J.D.; NADELHOFFER, K.J.; STREUDLER, P.; MELILLO, L. (1989): Nitrogen saturation in northern forest ecosystems. *BioScience* 39, 378-386.
- ABER, J.D.; MCDOWELL, W.; NADELHOFFER, K.J.; MAGILL, A.; BERNTSON, G.; KAMAKEA, M.; MCNULTY, S.; CURRIE, W.; RUSTAD, L.; FERNANDEZ, I. (1998): Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems: Hypotheses revisited. *BioScience* 48, 921-934.
- ALEWELL, C., MANDERSCHIED, B.; BITTERSÖHL, J.; MEESENBURG, H. (2000a): Is acidification still an ecological threat? *Nature* 407, 856-857
- ALEWELL, C. B.; MANDERSCHIED, B.; GERSTENBERGER, P.; MATZNER, E. (2000b): Effects of reduced atmospheric deposition on soil solution chemistry and elemental contents of spruce needles in NE-Bavaria, Germany. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163, 509-516
- BARITZ, R. (1998): Kohlenstoffvorräte der Waldböden Deutschlands. Arbeitsbericht des Instituts für Forstökologie und Walderfassung der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Eberswalde
- BERG, B. (2000): Litter decomposition and organic matter turnover in northern forest soils. *Forest Ecol. Managem.* 133, 13-22.
- BERG, B., MCCLAUGHERTY, C.; DA SANTO, A.V.; JOHNSON, D.W. (2000): Humus buildup in boreal forests: effects of litter fall and its N concentration. *Can. J. For. Res.* 31: 988-998.
- BERG, B.; MATZNER, E. (1997): Effect of N deposition on decomposition of plant litter and soil organic matter in forest systems. *Environ. Rev.* 5, 1 – 25.
- BEYER, L. (1990): Die morphologische und chemische Veränderung des Humuskörpers einer Parabraunerde unter Wald in 25 Jahren. *Mittlgn. Dtsch. Bodenkundl. Ges.* 62, 169-174.
- BILLETT, M.F., FITZPATRICK, E.A.; CRESSER, M.S. (1990): Changes in the carbon and nitrogen status of forest soil organic horizons between 1949/50 and 1987. *Environm. Poll.* 66, 67-79.
- BILLET, M.F.; PARKER-JERVIS, F.; FITZPATRIK, E.A.; CESSER, M.S. (1990): Forest soil chemical changes between 1949/59 and 1987. *J. Soil Sci.* 41, 133-145.
- BINKLEY, D.; VALENTINE, D.; WELLS, C.; VALENTINE, U. (1989): An empirical analysis of the factors contributing to 20 year decrease in soil pH in an old-field plantation of loblolly pine. *Biogeochemistry* 8, 39-54.
- BINKLEY, D.; HÖGBERG, P. (1997): Does atmospheric deposition of nitrogen threaten Swedish forests? *Forest Ecol. Managem.* 92, 119-152.
- BLASER, P.; ZIMMERMANN, S.; LUSTER, J.; SHOTYK, W. (2000): Critical examination of trace element enrichment and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *Forest Ecol. Managem.* 249, 257-280.

- BLOCK, J.; MEIWES, K.J. (2000a): Verwendung von Indikatoren für Aluminiumstress im Rahmen des Level II Programms. *Forstarchiv* 71, 44-48
- BLOCK, J.; EICHHORN, J.; GEHRMANN, J.; KÖLLING, C.; MATZNER, E.; MEIWES, K.J.; v. WILPERT, K.; WOLFF, B. (2000 b): Kennwerte zur Charakterisierung des ökochemischen Bodenzustandes und des Gefährdungspotentials durch Bodenversauerung und Stickstoffsättigung an Level II Waldökosystem-Dauerbeobachtungsflächen. Arbeitskreis C der Bund Länder Arbeitsgruppe Level II, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bonn.
- BMELF (1994): Bundesweite Bodenzustandserhebung im Wald (BZE) – Arbeitsanleitung. 2.Auflage, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bonn.
- BMELF (2000): Bericht über den Zustand des Waldes 1999. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BMELF), Bonn.
- BMVEL (2001): Luftqualität und atmosphärische Stoffeinträge an Level II-Dauerbeobachtungsflächen in Deutschland. 1-94, Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, Bonn.
- BOLTE, A.; WOLFF, B. (2001): Validierung von Critical Load-Überschreitungen mit Indikatoren des aktuellen Wirkungsgeschehens. Teil I: Waldökosysteme. Arbeitsbericht Institut f. Forstökologie und Walderfassung 2001/1, 1-157
- BÖTTCHER, J.; SPRINGOB, G. (2001): A carbon balance model for organic layers of acid forest soils. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* 164, 399-405.
- BUBERL, H.G.; v. WILPERT, K.; TREFZ-MALCHER, G.; HILDEBRAND, E.E. (1994): Der chemische Zustand von Waldböden in Baden-Württemberg. Ergebnisse der Bodenzustandserhebung im Wald (BZE). Mittlgn. Forstl. Versuchs- u. Forschungsanstalt Baden-Württemberg. Heft 182, 1-99.
- CALLENSSEN, I., RAULUND-RASSMUSSEN, K.; GUNDERSEN, P.; STRYHN, H. (1999): Nitrate concentrations in soil solutions below Danish forests. *Forest Ecol. Management* 114, 71-82.
- COVINGTON, W.W. (1981): Changes in forest floor organic matter and nutrient content following clearcutting in northern hardwoods. *Ecology* 62, 41-48.
- DE VRIES, W.; HOL, A.; TIALMA, S.; VOOGD, J.C. (1990): Literatuurstudie naar voorraden en verblijftijden van elementen in boscösystemen. Wageningen, Staring Centrum. Rapport 94. 1-205
- DE VRIES, W.; VAN GRINSVEN, J.J.M.; VAN BREEMEN, N.; LEETERS, E.E.J.M.; JANSEN, P.C. (1995): Impacts of acid deposition concentrations and fluxes of solutes in acid sandy forest soils in the Netherlands. *Geoderma* 67, 178-43.
- DE VRIES, W. (1999): Approaches and criteria to calculate critical loads of heavy metals for soils and surface waters. Umweltbundesamt (ed.) Workshop on effects – based approaches for heavy metals. Schwerin, Germany, 33-41.

- DISE, N.B.; MATZNER, E.; FORSIUS, M. (1998): Evaluation of organic horizon C:N ratio as an indicator of nitrate leaching in conifer forests across Europe. *Forst Ecol. Managem.* 102, 453-456.
- ERIKSSON, E.; KARLTUN, E.; LUNDMARK, J.E. (1992): Acidification of forest soils in Sweden. *Abio* 21, 150-154.
- FALKENGREN-GRERUP, U.; ERIKSSON, E. (1990): Changes in soil, vegetation and forest yield between 1947 and 1988 in beech and oak sites of southern Sweden. *For. Ecol. Managem.* 38: 37-58.
- FALKENGREN-GRERUP, U.; LINNEMARK, N.; TYLER, G. (1987): Changes in acidity and cation pools of south Swedish soils between 1949 and 1985. *Chemosphere* 16: 2239-2248.
- FALKENGREN-GRERUP, U.; TYLER, G. (1991): Changes in cation pools of the topsoil in south Swedish beech forests between 1979-1989. *Scand. J. For. Res.* 6, 145-152.
- FALKENGREN-GRERUP, U.; TYLER, G. (1992): Changes since 1950 of mineral pools in the upper C-horizon of Swedish deciduous forests soils. *Water Air Soil Poll.* 64: 495-501.
- GERBER, C.; KUBIONIK, J.; LOHMANN, H.; SCHNEIDER, H. (2001) : Dynamik der Stoffhaushalte von Forstökosystemen. *Geoöko* 22, 1 - 22
- GUNDERSEN, P.; EMMETT, B.E.; KJØNASS, O.J.; KOOPMANS, C.J.; TIETEMA, A. (1998): Impact of nitrogen deposition on nitrogen cycling in forests: a synthesis on NITREX data. *Forest Ecol. Managem.* 101, 37-55 .
- IMMER, A.; SCHMIDT, W.; MEIWES, K.J.; BEESE, F. (1993): Langzeitwirkungen von Kalkung und Düngung auf den chemischen Zustand im Oberboden und die Bodenvegetation in einem Fichtenforst. *Forstwiss. Centralblatt* 112, 334 – 346.
- JOHNSTON, A.E.; GOULDING, K.W.T.; POULTON P.R. (1986): Soil acidification during more than 100 years under permanent grassland and woodland at Rothamsted. *Soil Use and Management* 2, 3-10.
- KENK G.; UNFRIED, P.; EVERS, FH.; HILDEBRAND, E.E. (1984): Düngung zur Minderung der neuartigen Waldschäden eines alten Düngungsversuchs zu Fichte im Buntsandsteinodenwald. *Forstw. Cbl.* 103:307-320.
- LAMERSDORF, N.; BREDEMEIER, M.; BORKEN, W.; XU, Y. (1999): Das Entsauerungs- und Austrocknungsexperiment im Solling. *AFZ* 54, 55-57
- MEESENBURG, H.; MEIWES, K.J.; SCHULZE, A.; RADEMACHER, P. (1997): Bodendauerbeobachtungsflächen auf forstlich genutzten Böden, *Arbeitshefte Boden*, Heft 2, 77 - 93
- MEESENBURG, H.; MEIWES, K.J. (2001): Säurehaushalt und Critical Loads. *Fachtagung 10 Jahre Boden-Dauerbeobachtung in Niedersachsen*, Nieders. Landesamt f. Bodenforschung 8-1 bis 8-3.



- MEIWES, K.J.; MEESENBURG, H.; BARTENS, H.; RADEMACHER, P.; KHANNA, P.K. (2002):  
 Akkumulation des Auflagehumus im Solling – mögliche Ursachen und Bedeutung für  
 den Nährstoffkreislauf. Forst u. Holz (im Druck)
- MEYER-WENKE, H. (1996): Bodenversauerung in naturnahen Waldökosystemen der  
 Mittelgebirge Westdeutschlands zwischen 1950/70 und 1990/91. Ber.  
 Forschungszentr. Waldökosysteme, Reihe A, Bd. 140.
- NILSSON, S.I.; TYLER, G. (1995): Acidification-induced chemical changes of forest soils  
 during recent decades – a review. *Ecol. Bull.* 44, 54-64.
- PERSSON, T.; KARLSSON, P.S.; SEYFERTH, U.; SJÖBERG, R.M.; RUDEBECK, A. (2000 a): Carbon  
 mineralisation in European forest soils, in: E.-D. Schulze (ed.) Carbon and nitrogen  
 cycling in European Forest Ecosystems. *Ecological Studies* 142, 257-275.
- PERSSON, T.; RUDEBECK, A.; JUSSY, J.H.; COLIN-BELGRAND, M.; PRIMÉ, A.; DAMBRINE, E.;  
 KARLSSON, P.S.; SJÖBERG, R.M. (2000 b): Soil nitrogen turnover – Mineralisation,  
 nitrification and denitrification in European forest soils, in: E.-D. Schulze (ed.) Carbon  
 and nitrogen cycling in European Forest Ecosystems. *Ecological Studies* 142, 297-  
 331.
- RADEMACHER, P.; MEESENBURG, H.; MEIWES, K.J. (2001): Schwermetallbelastung und –  
 bilanzierung in niedersächsischen Wäldern. Fachtagung 10 Jahre Boden-  
 Dauerbeobachtung in Niedersachsen, Nieders. Landesamt f. Bodenforschung 11-1 bis  
 11-4.
- ROTHE, A.; BRANDT, S.; HURLER, R. (1999): Waldbewirtschaftung und Nitratbelastung des  
 Grundwassers. *Allg. Forstzeitschrift*, Heft 10, 531-533.
- SCHAAF, W.; PUHLMANN, M.; WEISDORFER, M.; HÜTTL, R.F. (2000): Auswirkugnen  
 langjähriger Staub- und Schwefeleinträge in nordostdeutsche Kiefernökosysteme.  
*AFZ*, Heft 21, 1134-1136.
- SCHULZE, E.D. (2000): The Carbon and nitrogen cycle of forest ecosystems. In E.-D. Schulze  
 (ed.) Carbon and nitrogen cycling in European Forest Ecosystems. *Ecological Studies*  
 142, 3-13.
- SCHULZE, E.-D.; HÖGGER, P.; VAN OENE, H.; PERSSON, T.; HARRISON, A.F.; READ, D.;  
 KJØLLER, A.; MATTEUCCI, G. (2000): Interactions between the carbon and nitrogen  
 cycles and the role of biodiversity: A synopsis of a study along a north-south transect  
 through Europe. In E.-D. Schulze (ed.) Carbon and nitrogen cycling in European  
 Forest Ecosystems. *Ecological Studies* 142, 468-491.
- SPANGENBERG, A.; KÖLLING, C., HÖLZL, C.; HOFBAUER, J. (1999): Einfluß hoher N-  
 Emissionen auf das Mineralisationspotential und die Nitratkonzentrationen des  
 Sickerwassers in Waldböden. *Mittlgn. Dtsch. Bodenk. Ges.* 91, 506 – 509.
- SPELLMANN, H.; MEIWES, K.J. (1995): Kalksteigerungs- und Bodenbearbeitungsversuch  
 Dhronacken 148, *Allg. Forstzeitschrift*, 50, 71 – 73.

- SOGN, T.A.; STUANES, A.O.; ABRAHAMSEN, G. (1999): The capacity of forest soils to absorb anthropogenic N. *Ambio* 28, 346-349.
- SOKOLOVA, T.A.; IVANOVA, S.E.; LUK'YANOVA, O.N. (1999): Changes in the buffer capacity of forest podzolic soils to acids and alkalis under the influence of simulated acid precipitation. *Eurasian Soil Sci.* 33, 478-486.
- TYLER, G. (1992): Critical concentrations of heavy metals in the mor horizon of Swedish forests. Solna, Sweden, Swedish Environmental Protection Agency, Report 4078, 1-38.
- ULRICH, B.; MAYER, R.; KHANNA, P.K. (1979): Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling. *Schriften Forstl. Fak. Univ. Göttingen u. Nieders. Forstl. Versuchsanstalt.* Band 58.
- V. WILPERT, K.; ZIRLEWAGEN, D.; KOHLER, M. (2000): To what extent can silviculture enhance sustainability of forest sites under the immission regime in Central Europe. *Water Air Soil Poll.* 122: 105 – 120.
- WOLFF, B.; RIEK, W. (1997): Deutscher Waldbodenbericht 1996. Ergebnisse der bundesweiten Bodenzustandserhebung im Wald von 1987-1993 (BZE). Hrg.: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bonn. Band 1, 1-144.
- V. ZEZSCHWITZ, E. (1980): Analytische Kennwerte typischer Humusformen westfälischer Bergwälder. *Z. Pflanzenernähr. U. Bodenk.* 143, 692-700.
- V. ZEZSCHWITZ, E. (1985): Immissionsbedingte Änderungen analytischer Kennwerte nordwestdeutscher Mittelgebirgsböden. *Geol. Jahrb.* F20, 3-41.
- YANAI, R.D.; ARTHUR, M.A.; SICCAMA, T.C.; FEDERER, C.A. (2000): Challenges of measuring forest floor organic matter dynamics: Repeated measures from a chronosequence. *Forest Ecol. Managem.* 138, 272-283.