

**Quantitative Untersuchung und Bewertung der
Belastung von Bodenprofilen mittels multivariat-
statistischer Methoden und Hasse-Diagramm-Technik**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Geogr. Kerstin Sielaff
geboren am 24.01.1972 in Wernigerode/Sachsen-Anhalt

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Symbole Abkürzungsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Untersuchung von Schadstoffen im Boden	4
2.1.1	Schadstoffe im Boden	4
2.1.2	Beprobung von Bodenprofilen.....	7
2.1.3	Analyse der Schadstoffe und Bodeneigenschaften	9
2.2	Grundlagen der mathematischen und multivariat-statistischen Methoden.....	11
2.2.1	Datenvorbehandlung	11
2.2.2	Clusteranalyse.....	12
2.2.3	Lineare Diskriminanzanalyse	12
2.2.4	Hauptkomponentenanalyse	14
2.2.5	Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse	15
2.2.6	Hasse-Diagramm-Technik	19
3	Untersuchungsstandorte und Probennahmestrategie	23
3.1	Phosphatdüngemittelwerk Dorndorf-Steudnitz	23
3.1.1	Naturräumliche Ausstattung	23
3.1.2	Charakterisierung der Umweltverschmutzung	23
3.1.3	Lage der Probennahmepunkte und Profilbeschreibung.....	24
3.2	Eisenhüttenwerk Jesenice	26
3.2.1	Naturräumliche Ausstattung	26
3.2.2	Charakterisierung der Umweltverschmutzung	27
3.2.3	Lage der Probennahmepunkte und Profilbeschreibung.....	27
4	Experimentelles	30
4.1	Probennahme und Probenvorbereitung.....	30
4.2	Bestimmung ausgewählter Bodeneigenschaften.....	30
4.2.1	Kohlenstofffraktionen.....	30
4.2.2	pH-Wert	31
4.2.3	Korngrößenbestimmung.....	31
4.3	Fluorid – Bestimmung	31
4.4	Bestimmung der Elementgehalte.....	32
4.4.1	Auflösungs- und Extraktionsverfahren.....	32

4.4.2	Analysenprinzipien	34
4.5	Qualitätssicherung der Analysenergebnisse	37
4.5.1	Präzision.....	37
4.5.2	Richtigkeit.....	38
4.5.3	Nachweis- und Bestimmungsgrenze.....	39
5	 Vergleich der horizontbezogenen und der äquidistanten Probennahme	40
5.1	Ergebnisse und Diskussion der parallelen Beprobung.....	40
5.1.1	Univariate Auswertung der Tiefengradienten der Bodenprofile	40
5.1.2	Untersuchung der Erfassung von Grenzwertüberschreitungen	43
5.1.3	Untersuchung der Ähnlichkeit der Proben	47
5.1.4	Untersuchung der Interaktionen der Bodeneigenschaften und Elementgehalte in beiden Beprobungsformen.....	51
5.2	Schlussfolgerungen zur vertikalen Beprobung von Böden.....	53
6	 Untersuchung der Schadstoffeinträge und ihrer ökologischen Relevanz...54	54
6.1	Erläuterung der verwendeten Probenomenklatur	54
6.2	Die Bodenbelastung in der Umgebung des ehemaligen Phosphatdüngemittelwerkes Dorndorf-Steudnitz.....	55
6.2.1	Vergleich der Analysenergebnisse der Bodeneigenschaften und Elemente mit Hintergrund- und Grenzwerten.....	55
6.2.2	Untersuchung der Zusammenhänge zwischen den Bodenproben, den Bodeneigenschaften und den Elementen	57
6.2.3	Untersuchung der Bindungsformen und Mobilisierbarkeiten der Schwermetalle sowie des Ca und Na	65
6.2.4	Schlussfolgerungen zur ökologischen Relevanz der Einträge in die Böden der Umgebung des Phosphatdüngemittelwerkes Dorndorf-Steudnitz	78
6.3	Die Bodenbelastung in der Umgebung des ehemaligen Eisenhüttenwerkes Jesenice	79
6.3.1	Vergleich der Analysenergebnisse der Bodeneigenschaften und Elemente mit Hintergrund- und Grenzwerten.....	79
6.3.2	Untersuchung der Kontaminationsmuster in den Böden von Jesenice	82
6.3.3	Untersuchung der Bindungsformen und Mobilisierbarkeiten der Schwermetalle	91
6.3.4	Schlussfolgerungen zur ökologischen Relevanz der Schwermetalleinträge in die Böden der Umgebung des Eisenhüttenwerks von Jesenice	100
7	 Schlussfolgerungen zur Auswertung der Daten von Bodenprofilen mit multivariat-statistischen Methoden und der Hasse-Diagramm-Technik	102
8	 Zusammenfassung	103
9	 Literatur	106

Anhang

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Liste der Symbole

α	Irrtumswahrscheinlichkeit
A	Matrix der Hauptkomponenten
A	Matrix der Objekthauptkomponenten
a	Hauptkomponente (Vektor)
a	Wert der Hauptkomponente
a	Wert der Objekthauptkomponente
B	Matrix der Variablenhauptkomponenten
b	Wert der Variablenhauptkomponente
b	Steigung der Kalibrierfunktion
C	Matrix der Bedingungenhauptkomponenten
c	Wert der Bedingungenhauptkomponente
d	Diskriminanzfunktion (Vektor)
d	Wert der Diskriminanzfunktion
E	Residualmatrix
$F_{FG1, FG2, \alpha}$	Quantil der F -Verteilung
FG	Freiheitsgrade
F	Matrix der Ladungen der Hauptkomponenten
f	Ladung der Hauptkomponenten
G	Matrix der Core-Elemente
g	Core-Element
k	Anzahl der Gruppen
l	Anzahl der Diskriminanzfunktionen
Λ	Matrix der Eigenwerte
λ	Eigenwert
m	Anzahl der Objekte
\hat{m}	Anzahl der Wiederholungen
n	Anzahl der Variablen
\hat{n}	Anzahl der Kalibrierproben
P	Wahrscheinlichkeit
p	Anzahl der Bedingungen
Q_x	Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung
q	Anzahl der Hauptkomponenten
R	Korrelationsmatrix
r	Pearsons Produkt-Moment-Korrelationskoeffizient
\hat{r}	Streuradius der Objekte um den Gruppenmittelpunkt
RD	Raumdiagonalität
$\max RD$	maximale Raumdiagonalität
s	Standardabweichung
s_{rel}	relative Standardabweichung
s_{xo}	Verfahrensstandardabweichung
s^2	Varianz
T	Matrix der Zwischen-Gruppen-Varianzen
t	Anzahl der Objekthauptkomponenten
$t_{FG, \alpha}$	Quantil der t -Verteilung
U	Eigenvektormatrix

u	Eigenvektor
<i>u</i>	Eigenvektorwert
<i>v</i>	Anzahl der Variablenhauptkomponenten
W	Matrix der Inner-Gruppen-Varianzen
<i>w</i>	Anzahl der Bedingungenhauptkomponenten
X	Matrix der Analysendaten
x	Vektor der Datenmatrix
<i>x</i>	Analysenwert
<i>x_{NG}</i>	Nachweisgrenze
<i>x_{BG}</i>	Bestimmungsgrenze
\bar{x}	Mittelwert
Z	Matrix der standardisierten Analysendaten
z	Vektor der standardisierten Datenmatrix
<i>z</i>	standardisierter Analysenwert

Liste der tiefgestellten Indices

<i>mn</i>	Matrixtyp: zweidimensionale Matrix mit <i>m</i> Zeilen und <i>n</i> Spalten
<i>mnp</i>	Matrixtyp: dreidimensionale Matrix mit <i>m</i> Zeilen (Objekte), <i>n</i> Spalten (Variablen) und <i>p</i> Schichten (Bedingungen)
<i>m np</i>	Matrixtyp: zweidimensionale Matrix mit <i>m</i> Zeilen und <i>n · p</i> Spalten nach Entfaltung einer dreidimensionalen Matrix
<i>g</i>	Laufindex der Gruppen
<i>i</i>	Laufindex der Objekte
<i>j</i>	Laufindex der Variablen
<i>k</i>	Laufindex der Bedingungen
<i>p</i>	Laufindex der Eigenwerte → Laufindex der Diskriminanzfunktionen
<i>p</i>	Laufindex der Eigenwerte → Laufindex der Hauptkomponenten
<i>q</i>	Laufindex der Objekthauptkomponenten
<i>r</i>	Laufindex der Variablenhauptkomponenten
<i>s</i>	Laufindex der Bedingungenhauptkomponenten

Liste der hochgestellten Indices

<i>0</i>	Startmatrix
<i>it</i>	Iterationsschritt
A	Berechnung basiert auf Objekthauptkomponentenmatrix
B	Berechnung basiert auf Variablenhauptkomponentenmatrix
C	Berechnung basiert auf Bedingungenhauptkomponentenmatrix
<i>M</i>	unveränderter Weg der Objekte bei Matrixentfaltung
<i>N</i>	unveränderter Weg der Variablen bei Matrixentfaltung
<i>P</i>	unveränderter Weg der Bedingungen bei Matrixentfaltung
<i>T</i>	transponierte Matrix

Abkürzungsverzeichnis

3WHKA	Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse
ÄQU	äquidistant
BCR	Bureau Communautaire de Références (Community Bureau of References)
BG	Bestimmungsgrenze
C_{carb}	carbonatisch gebundener Kohlenstoff
C_{ges}	Gesamtkohlenstoff
C_{org}	organisch gebundener Kohlenstoff
Carb	carbonatisch
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial (Certified Reference Material)
EDTA	Ethylendiammintetraessigsäure
FAAS	Flammenatomabsorptionsspektrometrie
HD	Hasse-Diagramm
HDT	Hasse-Diagramm-Technik
HK	Hauptkomponente
HKA	Hauptkomponentenanalyse
HOR	horizontbezogen
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LDA	Lineare Diskriminanzanalyse
NG	Nachweisgrenze
OB	Oberboden
Org-Carb	organisch-carbonatisch
Org-Silic	organisch-silicatisch
S	Stadt
Silic	Silicatisch
SR	Stadtrand
U	Umland
UB	Unterboden

1 Einführung

Böden sind nicht nur Lebensgrundlage für Pflanzen, Tiere und Menschen, sondern darüber hinaus auch Filter-, Puffer- und Transportsysteme. In ihnen werden sowohl gelöste und suspendierte Nährstoffe als auch eingetragene Schmutz- und Schadstoffe natürlicher und anthropogener Quellen umgewandelt, fixiert oder weitertransportiert. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Böden in der Umgebung zweier punktförmiger Emittenten, von denen jahrzehntelang anorganische, schwermetallhaltige Verbindungen in die Umwelt abgegeben wurden. Bei den Emittenten handelt es sich um ein ehemaliges Phosphatdüngemittelwerk in Dorndorf-Steudnitz/Deutschland und um ein ehemaliges Eisenhüttenwerk, das sich inmitten der Stadt Jesenice/Slowenien befunden hatte.

Bei beiden Standorten stellte sich die Frage, ob mehr als zehn Jahre nach Einstellung der Produktion die eingetragenen Schwermetalle und andere Schadstoffe in den Böden vertikal verlagert wurden, ob die Böden nach wie vor kontaminiert sind und wie gegebenenfalls diese Kontaminationen im Hinblick auf ihre ökologische Relevanz zu bewerten sind. Zur Beantwortung dieser Fragen wurden in den Bodenproben neben Bodeneigenschaften und Elementgesamtgehalten die Bindungsverhältnisse ausgewählter Elemente durch die Anwendung sequenzieller Extraktionsverfahren untersucht, um so nicht nur die Elementanreicherungen und Grenzwertüberschreitungen zu erfassen, sondern auch eine Abschätzung der potenziellen Mobilisierbarkeiten vornehmen zu können.

Die Untersuchungen einer Schadstoffverteilung im Boden stehen in einem Spannungsfeld zwischen der möglichst genauen Erfassung des Ausmaßes der Kontamination und der wirtschaftlichen Notwendigkeit eines möglichst geringen Aufwandes an Material- und Arbeitskosten. Eine möglichst genaue Erfassung der Kontamination bedeutet, dass die Analysenergebnisse repräsentativ und zuverlässig die Schadstoffverteilung widerspiegeln [1]. Die Kosten werden durch die Anzahl der Bodenproben und der an ihnen zu analysierenden Schadstoffen und Bodeneigenschaften bestimmt. Die Anzahl der Proben hängt von der Beprobung des Bodens ab, wobei die Wahl der Probennahmestrategie entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis der Bodenuntersuchung haben kann [2]. In Deutschland wird in der Bundesbodenschutzverordnung [3] die horizontweise Beprobung von Bodenprofilen empfohlen, wobei die Horizontansprache nach der Bodenkartieranleitung [4] vorzunehmen ist. Bei dieser Beprobungsform werden die Horizonte und Schichten auf der Basis des Expertenwissens der Probennehmer definiert und beprobt. Die Repräsentativität der Untersuchungsergebnisse ist somit abhängig von der Erfahrung der Probennehmer. Ein mögliches Gegenmodell zur horizontweisen Beprobung ist die äquidistante Probennahme unabhängig vom vertikalen Aufbau des Bodens.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher der Vergleich der Ergebnisse der klassischen horizontweisen Beprobung mit den Ergebnissen der äquidistanten Probennahme. Dazu wurden die untersuchten Bodenprofile sowohl horizontweise und als auch äquidistant beprobt. Die Informationen über die vertikale Variabilität der Merkmale und über mögliche Zusammenhänge zwischen ihnen, die durch die jeweilige Probennahmestrategie gewonnenen werden konnten, werden miteinander verglichen.

Dabei werden der Arbeits- und Kostenaufwand für jede Beprobungsform berücksichtigt, um so die effizienteste Probennahmestrategie für die Erfassung und Beurteilung von vertikalen Schadstoffverteilungen im Boden zu ermitteln.

Auf Grund der Komplexität der Schadstoffmuster sowie der chemischen und physikalischen Heterogenität der Böden ist eine große Anzahl an Merkmalen zu analysieren, ehe die Beurteilung der ökologischen Relevanz eines Schadstoffeintrags möglich ist. Die Streuung der *einzelnen* Merkmale kann mit den Mitteln der univariaten Statistik erfasst und dargestellt werden. Die Interaktionen *zwischen* den Merkmalen werden auf diese Weise oft nur unzureichend erkannt. Die Kenntnis der multivariaten Zusammenhänge ist jedoch unabdingbar für eine umfassende Beschreibung eines Bodens und darüber hinaus unentbehrlich bei der Bewertung seiner Funktionalität als Filter, Puffer und Transportmedium für Schadstoffe in der Umwelt. Mit multivariat-statistischen Methoden sind die Aufdeckung und Visualisierung der Interaktionen zwischen mehreren Variablen möglich. Die in den Datenmatrizen enthaltene latente Information wird für den Nutzer auf einfache Weise erfassbar gemacht. Zur Aufdeckung von Beziehungen zwischen den Merkmalen und/oder zur Erfassung von Zusammenhängen zwischen den Objekten können eine Vielzahl an multivariat-statistischen Methoden angewendet werden, wie zum Beispiel die multivariate Varianz- und die Diskriminanzanalyse, die Clusteranalyse, die Regressions- und die Korrelationsanalyse sowie die Hauptkomponenten- und die Faktorenanalyse [5-7]. Zahlreiche Beispiele zur Auswertung von Umweltdaten mittels multivariat-statistischer Methoden sind in [2, 8-10] enthalten, die eine Übersicht über die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten verschiedener Methoden unter den unterschiedlichsten Fragestellungen geben. Häufig genutzt werden Methoden der hierarchisch-agglomerativen Clusteranalyse, der Faktoren- und Hauptkomponentenanalyse sowie die lineare Diskriminanzanalyse: Bei der flächenhaften Untersuchung von Böden wurden die Clusteranalyse, die Faktoren- und die Hauptkomponentenanalyse zur Erfassung von Merkmalsmustern genutzt, um Belastungsquellen von Böden aufzufinden [11-20]. So untersuchten *Soldt & Einax* [17] in der Umgebung des Phosphatdüngemittelwerkes die Oberböden in der Umgebung des Emittenten und konnten durch die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse den anthropogenen Eintrag durch den Emittenten vom geogenen Hintergrund und von anthropogenen Belastungen in Folge Düngemiteleinsatz auf landwirtschaftlichen Nutzflächen trennen. *Einax & Krieg* [21-23] wendeten diese Methode sowie die Clusteranalyse und die lineare Diskriminanzanalyse an, um Aussagen zur Verteilung und Mobilität von Schwermetallen innerhalb eines einzelnen Bodenprofils treffen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wird die Clusteranalyse für die Datenmatrizen der einzelnen Profile angewendet, um die Ergebnisse der beiden Beprobungsformen hinsichtlich der Ähnlichkeiten der erfassten Informationen zu untersuchen. Des Weiteren werden diese Methode, die lineare Diskriminanzanalyse und die Hauptkomponentenanalyse zur Auswertung der Daten mehrerer Bodenprofile in der Umgebung eines Emittenten angewendet. Ziel ist es, die Gemeinsamkeiten und Unterschiede hinsichtlich der Belastung und der pedogenen Eigenschaften zu erfassen und die Zusammenhänge

zwischen Schadstoffen und Bodeneigenschaften aufzudecken, um so eine Belastungscharakterisierung und Abschätzung der ökologischen Relevanz der Schadstoffeinträge vornehmen zu können.

Eine mathematische Methode, die zum mehrdimensionalen Vergleich von Umweltproben zunehmend angewendet wird, ist die Hasse-Diagramm-Technik. Die Hasse-Diagramm-Technik ist ein Verfahren, mit dem die vergleichende Bewertung einer Objektmenge bezüglich verschiedener Variablen oder Kriterien möglich ist [24]. Wie unterschiedlich die zu bewertenden Objekte sein können, zeigt die folgende Auswahl an Anwendungen der Hasse-Diagramm-Technik: *Hollert et. al* [25] nutzten die Hasse-Diagramm-Technik zur vergleichenden Bewertung von Flusssedimenten im Hinblick auf den ökologischen Zustand des Fließgewässers, *Pudenz et al.* [26] konnten nach Gebrauch der Hasse-Diagramm-Technik Regionen hinsichtlich ihrer Schwermetallbelastung bewerten, *Vogel & Raeder* [27] verglichen verschiedene Wasserqualitätsindices und *Voigt et al.* [28] evaluierten Datenbanken zu umweltrelevanten Chemikalien mittels Hasse-Diagramm-Technik.

In dieser Arbeit findet die Hasse-Diagramm-Technik für einen Vergleich der beiden Beprobungsformen hinsichtlich der Erfassung von Grenzwertüberschreitungen Anwendung. Des Weiteren wird gezeigt, wie die Hasse-Diagramm-Technik in Kombination mit multivariat-statistischen Methoden nutzbringend zur vergleichenden Bewertung der Schwermetallkontamination von Bodenproben eingesetzt werden kann.

Die bisher beschriebenen Methoden stellten Hilfsmittel zur Auswertung von Datenmatrizen des Typs mn dar. In der Umweltanalytik müssen häufig die n Variablen der m Objekte mehrfach unter wechselnden Bedingungen untersucht werden. Diese Bedingungen können beispielsweise unterschiedliche Zeitpunkte oder – wie in dieser Arbeit – verschiedene Stufen eines sequenziellen Extraktionsschemas sein. Damit erweitert sich die Datenmatrix um den zusätzlichen Weg der p Bedingungen, so dass eine dreidimensionale Matrix \mathbf{X} vom Typ mnp vorliegt. Wird die sequenzielle Extraktion an einer größeren Anzahl an Proben durchgeführt und sollen die Bindungsverhältnisse mehrerer Elemente untersucht werden, so ist wegen der sich ergebenden großen Datenanzahl eine umfassende und effiziente univariate Auswertung und Darstellung der Ergebnisse kaum möglich. Eine Möglichkeit, dreidimensionale Datenmatrizen multivariat-statistisch auszuwerten, ist die Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse [29, 30]. Diese Methode fand bereits Anwendung bei der Auswertung von Gewässermonitoringdaten, die zyklisch erhoben worden waren [30] oder zur Interpretation von Sedimentdaten, die mittels sequenzieller Extraktion gewonnen worden waren [31].

In der vorliegenden Arbeit wird die Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse für die Auswertung der umfangreichen dreidimensionalen Datenmatrizen der sequenziellen Extraktionen angewendet. Dabei wird der Frage nachgegangen, ob sich diese Methode zur Aufdeckung der Zusammenhänge zwischen den Proben von Bodenprofilen, Elementen und Stufen sowie zur Visualisierung der Zusammenhänge eignet.

2 Grundlagen

2.1 Untersuchung von Schadstoffen im Boden

2.1.1 Schadstoffe im Boden

Das Umweltmedium Boden ist die durch Verwitterung entstandene Grenzschicht zwischen Lithosphäre und Atmosphäre, wobei die festen Bodenbestandteile mit Bodenwasser und –luft sowie dem Edaphon durchsetzt ist [32]. Der Boden besteht aus einer biotischen und einer abiotischen Komponente. Die biotische Komponente besteht aus organischen Verbindungen, die sich im Verlauf der Pedogenese entwickelt und im Boden angereichert haben und unter dem Begriff organische Substanz zusammengefasst werden (**Abb. 2-1**). Der abiotische Teil umfasst anorganische mineralische Verbindungen, bestehend aus dem unverwitterten Material des Ausgangsubstrats des Bodens und sekundären Verbindungen, die sich während der Pedogenese bildeten [33, 34]. Die meisten organischen Schadstoffe sind xenobiotischer Natur. Anorganische Schadstoffe wie die in dieser Arbeit untersuchten sind dagegen geogen in der abiotischen Komponente des Bodens enthalten (**Abb. 2-1**). Zur Beantwortung der Frage, ob überhaupt eine Kontamination im Boden vorliegt, müssen daher zunächst die Elementgesamtgehalte bestimmt und mit Referenz- oder Hintergrundgehalten für das Ausgangssubstrat der Bodenbildung verglichen werden [35].

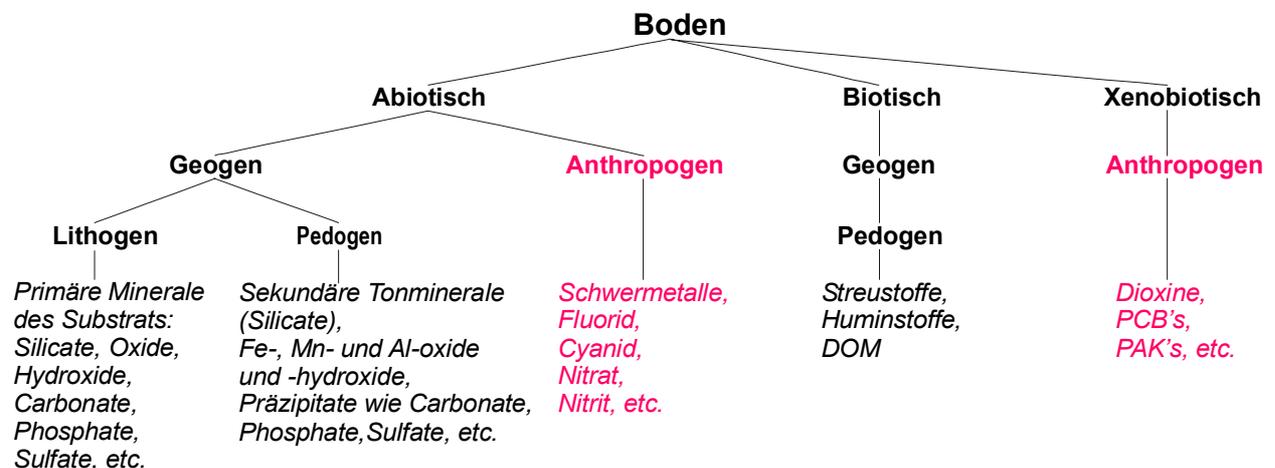


Abb. 2-1 Übersicht über geogene Bodenbestandteile und anthropogene Einträge (nach [36]).

Die Elemente im Boden werden nach ihrer Bedeutung für das Pflanzenwachstum in essentielle und nichtessentielle Elemente unterschieden, die in **Tab. 2-1** zusammengefasst sind. Die Makronährelemente sind in hohen Gehalten in der Pflanzensubstanz enthalten, während die Mikronährelemente zwar ebenfalls für das Pflanzenwachstum bedeutend sind, der Gehalt in der pflanzlichen Substanz jedoch gering ist. Daneben gibt es die nützlichen Elemente, die das Pflanzenwachstum und die Resistenz der Pflanze fördern [32].

Tab. 2-1 Elementtypen im Boden (nach [32]).

Elementtyp im Boden	Elemente
Makronährelemente	Ca, K, Mg, N, P, S
Mikroelemente	B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn
Nützliche Elemente	Co, Na, Si u. a.

In Folge der Industrialisierung und den damit verbundenen Emissionen sowie der intensiven Nutzung der Böden wird eine Vielzahl an Verbindungen in die Böden eingetragen. Die ökotoxikologische Wirkung der anthropogenen Einträge hängt von der Art des Stoffes, der Konzentration und der Einwirkzeit im Boden ab [32, 34], wie am Beispiel des Pflanzenwachstums in **Abb. 2-2** zu sehen ist. Als Schadstoffe werden Elemente oder Verbindungen definiert, die ab bestimmten Konzentrationen schädigend auf Menschen, Tiere und Pflanzen wirken. In geringen Konzentrationen haben sie keine bekannte positive Wirkung, aber auch keinen schädigenden Einfluss (Non-Effect-Level, **Abb. 2-2a**). Die Mikroelemente wirken nur bis zum Erreichen eines bestimmten Konzentrationsbereiches wachstumsfördernd (**Abb. 2-2b**). Nach Überschreiten der oberen Konzentrationsgrenze wirken die Mikroelemente ebenfalls toxisch und somit als Schadstoffe. Die Makronährelemente haben dagegen ab einer bestimmten Konzentration im Boden keinen ertragssteigernden Einfluss auf das Pflanzenwachstum (**Abb. 2-2c**).

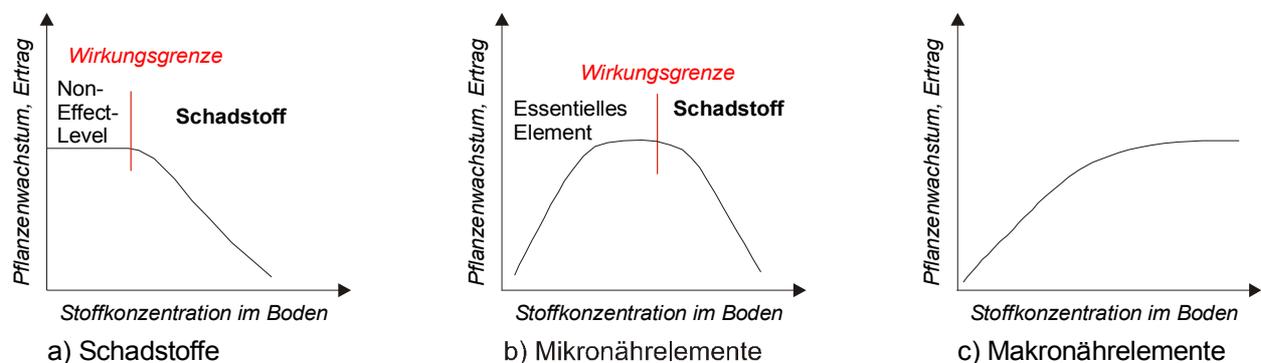


Abb. 2-2 Einfluss von Konzentration und Art des Stoffs im Boden auf die ökotoxikologische Wirkung am Beispiel Pflanze (nach [32])

Die in den Böden eingetragenen Schadstoffe werden durch Interaktionen mit organischen, organomineralischen, mineralischen sowie löslichen Substanzen umgewandelt, fixiert, mobilisiert bzw. weitertransportiert. Die heterogene Zusammensetzung der Böden bedingt die sehr variablen Bindungsformen von anorganischen Schadstoffen. Gelöste Ionen können beispielsweise durch spezifische und unspezifische Adsorption, Ionenaustausch, Oberflächenkomplexierung, Oberflächenfällung sowie chemische Ausfällung im Boden fixiert werden [37]. Wichtige Steuergrößen für das Verhalten der anorganischen Schadstoffe sind der pH-Wert, das Redoxpotential, die Ionenaustauschkapazität sowie die Art und die vorliegende Spezies des eingetragenen Elementes [32]. Mobilisierte Schadstoffe, die

in gelöster Form im Boden vorliegen, können von den Pflanzen aufgenommen werden und dadurch in die Nahrungskette gelangen. Ebenso sind der vertikale Transport des Schadstoffs im Boden und potenziell eine Grundwasserkontamination möglich. Die ökologische Relevanz einer Kontamination hängt somit nicht nur von den Schadstoffgesamtgehalten und den Bodeneigenschaften, sondern auch von den mobilisierbaren und leichter verfügbaren Anteilen der Schadstoffe im Boden ab.

Tab. 2-2 Gliederung und Bedeutung der Grenzwerte für Böden in Deutschland und Slowenien.

Grenzwertstaffelung für Böden in Deutschland (aus § 8 [38])	Grenzwertstaffelung für Böden in Slowenien (aus article 2 [39])
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vorsorgewerte: Bodenwerte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung von geogenen oder großflächig siedlungsbedingten Schadstoffgehalten in der Regel davon auszugehen ist, dass die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht. ▪ Prüfwerte: Werte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt. ▪ Maßnahmewerte: Werte für Einwirkungen oder Belastungen, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der jeweiligen Bodennutzung in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast auszugehen ist und Maßnahmen erforderlich sind. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Limit Value: The limit concentration value (hereinafter: limit value) is the concentration of specific dangerous substance in the soil which indicates a load on the soil which ensures living conditions for plants and animals, and which does not impair the quality of the groundwater or the fertility of the soil. At such concentration the effects or influences on human health or the environment are still acceptable. ▪ Warning Value: The warning concentration value (hereinafter: warning value) is the concentration of specific dangerous substance in the soil which indicates in certain types of soil use the probability of damaging effects or influences on human health or the environment. ▪ Critical Value: The critical concentration value (hereinafter: critical value) is the concentration of specific dangerous substance in the soil at which due to damaging effects or influences on human health or the environment the polluted soil is not suitable for the raising of plants intended for human or animal consumption or for the retaining or filtering of water.

Zum Schutz des Bodens und seiner Funktionalität wurden und werden Grenzwerte für Schadstoffgehalte im Boden festgelegt, um so Kontaminationen erkennen und bewerten zu können. In Deutschland und Slowenien, wo sich die beiden Untersuchungsstandorte dieser Arbeit befinden, existieren mit der Bundesbodenschutzverordnung [3] und dem Decree on the Limit, Warning and Critical Concentration Values of Dangerous Substances in Soil [39] rechtsverbindliche Grenzwerte für Schwermetalle, As und organische Verbindungen in den Böden. In beiden Ländern wird ein gestaffeltes Grenzwertsystem angewendet (**Tab. 2-2**). In Deutschland sind die Grenzwerte nach ihrer juristischen Konsequenz in Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmewerte gegliedert [38], während in Slowenien die Staffelung der Grenzwerte in Limit, Warning und Critical Values nach den Auswirkungen der Schadstoffe in der Umwelt erfolgte (**Tab. 2-2**) [39]. In Slowenien wurde für die Schwermetalle, As, und organischen Verbindungen je ein Limit, Warning und Critical Value festgelegt. In Deutschland können dagegen verschiedene Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmewerte für einen Schadstoff existieren, die sich je nach Nutzungsart des Bodens und seinen Bodeneigenschaften

die sich je nach Nutzungsart des Bodens und seinen Bodeneigenschaften unterscheiden. In beiden Ländern beziehen sich die Grenzwerte für die Schwermetalle und As auf die Pseudototalgehalte dieser Elemente.

2.1.2 Beprobung von Bodenprofilen

Bodenprofile können entweder horizont- und schichtbezogen oder nach definierten Tiefen beprobt werden. Welche Beprobungsform gewählt wird, hängt wie die Wahl der Probennahmestandorte in der Fläche von der verfügbaren Vorinformation und vom Untersuchungsziel ab. Nach DIN ISO 10381-1 [40] werden bei der Untersuchung chemischer Kennwerte im Boden zwei Fälle unterschieden:

1. Untersuchung einer Fläche, bei der die gewünschte Information oberflächennah im Oberboden oder Pflughorizont enthalten ist wie z. B. in landwirtschaftliche Nutzflächen, so dass ein relativ großes Areal mit geringer Tiefe beprobt werden muss.
2. Untersuchung von Standorten mit nachgewiesener oder vermuteter Schadstoffbelastung, von denen Informationen über tiefere Schichten benötigt werden; die Untersuchungsfläche ist eher klein.

Für den zweiten Fall wird in der deutschen Bundesbodenschutzverordnung [3] prinzipiell die horizontweise Beprobung empfohlen. Als Alternative wird die Probennahme mit definierten Entnahmetiefen vorgeschlagen, wobei die Wahl der Tiefen von der Nutzungsart des Bodens abhängig ist (Tab. 2-3).

Tab. 2-3 Nutzungsorientierte Beprobungstiefen (nach [3]).

Wirkungspfad	Nutzung	Beprobungstiefe
Boden-Mensch	Kinderspielfläche, Wohngebiet	0 – 10 cm ^{a)} 10 – 35 cm ^{b)}
	Park, Freizeitanlage	0 – 10 cm ^{a)}
	Industrie- und Gewerbegrundstücke	0 – 10 cm ^{b)}
Boden-Nutzpflanze	Ackerbau, Nutzgarten	0 – 30 cm ^{c)} 30 – 60 cm
	Grünland	0 – 10 cm ^{d)} 10 – 30 cm
Boden-Grundwasser	Keine besondere Nutzung	0 - Grundwasserspiegel

a Kontaktbereich für orale und dermale Schadstoffaufnahme, zusätzlich 0 – 2 cm bei Relevanz des inhalativen Aufnahmepfades.

b 0 – 35 cm: durchschnittliche Mächtigkeit aufgebrachtener Bodenschichten; zugleich max. von Kindern erreichbare Tiefe.

c Bearbeitungshorizont.

d Hauptwurzelbereich.

Der Vorteil der Probennahme mit genau definierten Tiefen liegt in der Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse unter der Voraussetzung, dass dieselben Tiefen und die gleiche Probennahmetechnik angewendet wurden. Bei den Bodenbeprobungen nach [3] werden die Horizonte und Schichten durch die Probennehmer auf der Basis ihres Fachwissens definiert und beprobt. Die Repräsentativität dieser Untersuchungsergebnisse, die bei korrekter Beprobung der relevanten Horizonte/Schichten gegeben ist, hängt somit von der Erfahrung der Probennehmer ab [40].

Wie unterschiedlich die vertikale Probennahme innerhalb Europas gehandhabt wird, zeigt **Tab. 2-4**. In allen aufgelisteten Ländern sind nutzungs- oder wirkungspfadorientierte Tiefen für die Untersuchung von belasteten Böden vorgegeben. In einigen Ländern wird ebenfalls eine horizontbezogene Probennahme vorgeschlagen. Neben länderspezifischen Klassifikationssystemen können die Bodenhorizonte aber auch nach den Systemen der World Reference Base for Soil Resources [41] oder der Soil Taxonomy der FAO [42] beschrieben werden. Des Weiteren wurde mit der DIN ISO 11259 [43] eine internationale Norm zur Bodenbeschreibung erarbeitet. Sowohl die definierten Tiefen als auch die Bodenklassifikationssysteme variieren somit zwischen den Staaten. Der internationale Vergleich von Untersuchungsergebnissen zu Bodenbelastungen ist dadurch schwierig bis unmöglich, da die angewendeten Strategien der vertikalen Probennahme von Land zu Land differieren.

Tab. 2-4 Länderspezifische vertikale Probennahmestrategien (nach [44]).

Land	Beprobungstiefen in cm	Horizontbezogene Probennahme	Eigenes Bodenklassifikationssystem
Belgien	0-20, 20-50, 50-100	Nein	
Dänemark	0-30	Nein	
Deutschland	0-10, 10-30 (Grünland) 0-30, 30-60 (Acker)	Ja	Ja
Frankreich	0-10, 0-50	Ja	Ja
Finnland	0-5, 5-10, 10-20, 20-30	Ja	
Griechenland	0-30, 30-60, 60-90	Ja	
Großbritannien	0-30	Ja	Ja (England und Wales)
Italien	0-20 oder 0-30	Ja	
Niederlande	0-50 bis zu 500	Ja	
Österreich	0-20 oder 0-30 (Acker) 0-10 (Grünland)	Nein	
Portugal	0-20 oder 1-10, 10-20 (Acker) 0-20, 20-40, 40-60 (Wald)	Ja	
Schweiz	0-5, 0-20	Nein	

2.1.3 Analyse der Schadstoffe und Bodeneigenschaften

2.1.3.1 Elementgesamtgehalte und Bodeneigenschaften

Da Böden seit Jahrzehnten Forschungsgegenstand sind, existieren zahlreiche Methoden zur Analyse der Bodeneigenschaften und Elementgesamtgehalte, die zum Teil als deutsche (DIN), europäische (EN) und internationale (ISO) Normen festgelegt sind [45]. Diese Normen werden festgelegt, um die Qualität und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu sichern. Ebenso wie bei der Probennahme ist auch der internationale Vergleich von Analyseergebnissen schwierig, da in den einzelnen Ländern unterschiedliche Analysenmethoden angewendet werden [46]. Die Unvergleichbarkeit von Analyseergebnissen verschiedener Staaten schränkt nicht nur die wissenschaftliche Interpretation ein, sondern auch die Entwicklung rechtsverbindlicher Entscheidungsvorgaben innerhalb der EU. Darum wird gegenwärtig eine mögliche Harmonisierung der Normen zu Bodenuntersuchungen in den Staaten der EU untersucht [46].

In Deutschland sind in der Bundesbodenschutzverordnung [3] die Normen vorgegeben, die für die Analysen der Schadstoffe und der notwendigen Bodeneigenschaften anzuwenden sind. Diese DIN-Normen orientieren sich im Wesentlichen an den europäischen und internationalen Standards.

2.1.3.2 Analyse der potenziellen Verfügbarkeit von Schwermetallen

Die potenzielle Mobilisierbarkeit von Elementen lässt sich durch sequenzielle Extraktion bestimmen. Dabei wird versucht, mit geeigneten Extraktionslösungen bestimmte bodenchemische Phasen und Bindungstypen der Elemente zu erfassen. In einem sequenziellen Extraktionsverfahren wird der Boden nacheinander mit Reagenzien versetzt. Nach jeder Extraktionsstufe werden Lösung und Bodenprobe getrennt. In der Lösung werden die Elementkonzentrationen bestimmt, während die Probe mit der nächsten Reagenz versetzt wird. Die Reaktivität der zugesetzten Lösungen nimmt mit jeder Stufe zu, so dass zunächst die leicht mobilisierbaren und zuletzt die fest gebundenen, immobilen Elementanteile gelöst werden [47-49]. Mittels sequenzieller Extraktion wird die chemische Spezies der Elemente nicht konkret bestimmt. Die erfassten Bindungen sind durch das gewählte Schema operationell definiert, das heißt, sowohl die erfasste Elementspezies als auch die gelösten Elementanteile hängen von der Art der Extraktionslösung und den Extraktionsbedingungen ab [47]. Vor allem für die Langzeitprognose des Verhaltens von Schwermetallen in Sedimenten und Böden wurde eine Vielzahl an Extraktionsschemata entwickelt und angewendet [50].

Zur Untersuchung der Bindungsformen der Schwermetalle kommen in der vorliegenden Arbeit zwei verschiedene Extraktionsschemata zur Anwendung (**Abb. 2-3**). Die Proben aus der Umgebung des Phosphatdüngemittelwerkes wurden dem siebenstufigen Extraktionsschema nach *Zeien & Brümmer* [51] unterzogen, das speziell für die differenzierte Erfassung der Schwermetallbindung in Böden entwickelt wurde. Unter Verwendung dieses Extraktionsverfahrens wurde beispielsweise die Bindung von Cu in Oberböden nach der Behandlung mit Cu-haltigen Fungiziden bestimmt [52], das

Verhalten von Schwermetallen in Schwarzerden nach dem Aufbringen von Klärschlämmen analysiert [53], wurden die Bindungsverhältnisse von Schwermetallen in landwirtschaftlich genutzten Böden untersucht [54] oder die Mobilisierbarkeiten von Schwermetallen in Bodenprofilen in der Umgebung einer Kupferhütte bestimmt [55]. Der Vorteil des Extraktionsschemas nach *Zeien & Brümmner* liegt nicht nur in der differenzierten Erfassung der Bindungsformen der Schwermetalle, sondern auch in der Verwendung von Lösungsmitteln, die eine relativ störungsarme Analyse der Schwermetalle ermöglichen [56]. Nachteilig ist jedoch der sehr hohe analytische Aufwand, der durch die sieben Extraktionsstufen bedingt ist. Des Weiteren ist von einer größeren Unsicherheit des Verfahrens auszugehen. *Eichfeld* [57] konnte nämlich zeigen, dass die zunehmende Anzahl an Extraktionsstufen die Erhöhung der Gesamtmessunsicherheit des Extraktionsverfahrens entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz bedingt.

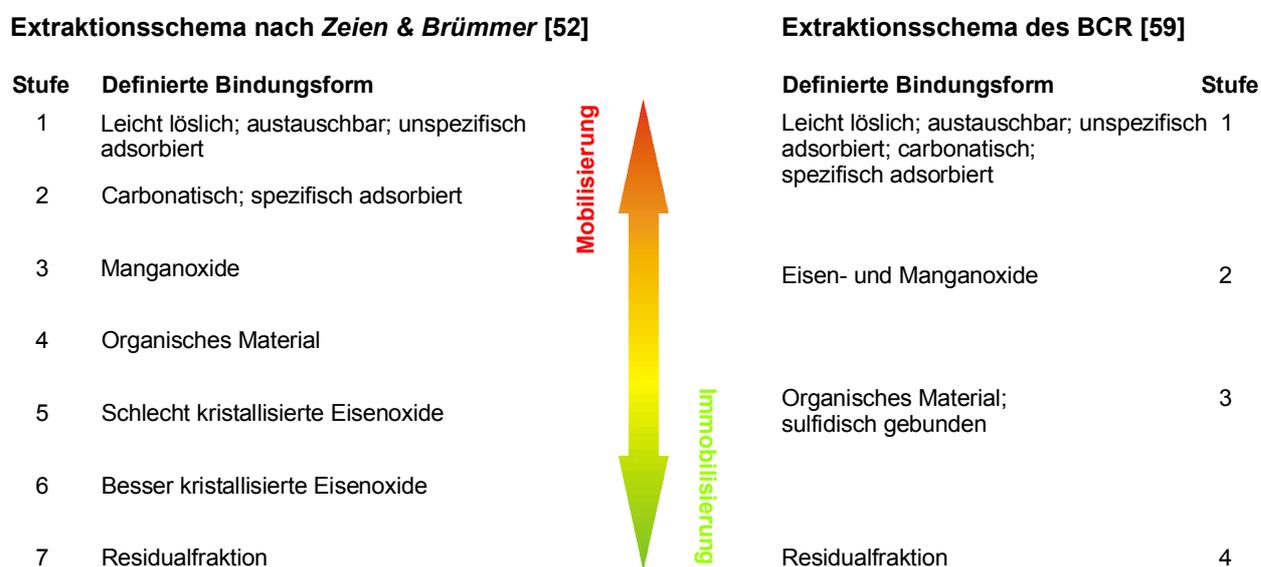


Abb. 2-3 Übersicht über die verwendeten Extraktionsschemata

Für die Proben aus der Umgebung des Eisenhüttenwerkes in Jesenice wurde deshalb in dieser Arbeit das so genannte BCR-Schema angewendet [58]. Dieses Verfahren wurde 1994 im Auftrag des Bureau Communautaire de Références (BCR) der Europäischen Union für die Abschätzung der Mobilitäten und Bindungsformen der Schwermetalle in Sedimenten entwickelt. Das Ziel war eine Harmonisierung der angewendeten Verfahren, um so die Vergleichbarkeit von Untersuchungsergebnissen zu ermöglichen [58]. Das dreistufige BCR-Schema wurde in dieser Arbeit um eine vierte Stufe erweitert (**Abb. 2-3**). Das BCR-Schema findet nicht nur wie in [36, 59-64] zur Abschätzung der Schwermetallmobilitäten in Sedimenten Anwendung, sondern auch für die Untersuchung des Verlagerungspotenzials in Böden. Unter Verwendung des BCR-Schemas wurden beispielsweise die Bindungsverhältnisse atmosphärisch eingetragener Schwermetalle in schottischen Böden analysiert [65], die Schwermetallmobilitäten im Boden eines englischen Industriegeländes bestimmt [66], die Zusammenhänge zwischen pflanzenverfügbaren Schwermetallgehalten im Boden und der Aufnahme von

Schwermetallen durch die Wurzeln von Maispflanzen untersucht [67] und wurde die Pflanzenverfügbarkeit sowie Phytotoxizität von Al in der Umgebung eines Pyritbergwerks abgeschätzt [68]. Der Vorteil des BCR-Schemas liegt nicht nur in der geringen Anzahl an Extraktionsstufen, sondern auch in der möglichen Kontrolle der Ergebnisse durch die Untersuchung des Referenzmaterials CRM 601, dessen lösliche Gehalte für die Extraktionsstufen dieses Schemas zertifiziert sind [69-71].

2.2 Grundlagen der mathematischen und multivariaten statistischen Methoden

2.2.1 Datenvorbehandlung

Die Analysenergebnisse einer Bodenuntersuchung lassen sich in einer Datenmatrix \mathbf{X}_{mn} zusammenfassen, die die m untersuchten Bodenproben als Objekte und die n analysierten Bodeneigenschaften und Elemente als Variablen enthält. In der Umweltanalytik werden häufig die n Variablen der m Objekte mehrfach unter wechselnden Bedingungen untersucht. Damit erweitert sich die Datenmatrix um den zusätzlichen Weg der p Bedingungen, so dass dann eine dreidimensionale Matrix \mathbf{X} vom Typ mnp vorliegt.

Der Einfluss unterschiedlicher Maßeinheiten und Streuungen der Variablen auf das Ergebnis der Cluster- und Hauptkomponentenanalyse wird durch Standardisierung der Datenmatrix eliminiert, wofür in dieser Arbeit das Modul *Elementare Statistik* des Programms *Statistica* [72] verwendet wurde. Für jeden Variablenvektor \mathbf{x}_j ($j = 1, \dots, n$) werden Mittelwert \bar{x}_j und Standardabweichung s_j berechnet. Die Standardisierung der einzelnen Werte x_{ij} ($i = 1, \dots, m$) erfolgt durch Subtraktion des Mittelwertes \bar{x}_j und anschließende Division durch die Standardabweichung s_j :

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Die standardisierten Werte z_{ij} werden in der Datenmatrix \mathbf{Z}_{mn} zusammengefasst.

Die Werte der dreidimensionalen Matrix \mathbf{X}_{mnp} können der so genannten j -Standardisierung unterzogen werden. Dazu wird die Datenmatrix \mathbf{X}_{mnp} zur Matrix $\mathbf{X}_{n \times pm}^N$ entfaltet (**Abb. 2-4**), so dass die Analysenergebnisse jeder Variable j jeweils als Vektor \mathbf{x}_j ($j = 1, \dots, n$) zusammengefasst werden. Die einzelnen Werte x_{jki} jedes Variablenvektors \mathbf{x}_j werden durch Subtraktion des Mittelwertes \bar{x}_j und anschließender Division durch die Standardabweichung s_j analog zu (**Gl. 2-1**) standardisiert. Dadurch werden Unterschiede der Variablen durch verschiedene Maßeinheiten und Streuungen eliminiert. Die Unterschiede sowohl der Werte als auch der Streuung zwischen den Objekten sowie

zwischen den Bedingungen bleiben jedoch erhalten. Die Matrix $\mathbf{Z}_{n \times pm}^N$ mit den standardisierten Werten z_{jki} wird durch Faltung (**Abb. 2-4**) in die dreidimensionale Matrix \mathbf{Z}_{mnp} umgewandelt.

2.2.2 Clusteranalyse

Die Clusteranalyse ist eine Methode des *unsupervised learning*, mit deren Hilfe man Datenmatrizen hinsichtlich enthaltener Strukturen untersuchen kann, ohne vorherige Kenntnisse über diese Strukturen zu besitzen. Bei der Clusteranalyse werden die Objekte auf Grund ihrer ähnlichen Ausprägung in den Variablen bzw. die Variablen auf Grund ähnlicher Werte in den Objekten zu Clustern zusammengefasst. In der vorliegenden Arbeit wurde ein hierarchisch-agglomeratives Clusterverfahren für den standardisierten Datensatz \mathbf{Z}_{mn} angewendet. Bei den agglomerativen Verfahren werden schrittweise die Einzelobjekte in Clustern vereinigt. Als erstes wird der Abstand aller Objekte zueinander berechnet. Nach der Vereinigung der zwei Objekte mit der geringsten Entfernung zueinander in einem Cluster erfolgt eine Abstandsaktualisierung, das heißt, es wird der Abstand aller übrigen Objekte zum gebildeten Cluster berechnet. Basierend auf den aktualisierten Abständen wird der nächste Cluster gebildet und die Abstandsaktualisierung wird wiederholt, bis alle Objekte in Clustern zusammengefasst sind. In dieser Arbeit fanden die quadrierte euklidische Distanz als Abstandsmaß und das Abstandsaktualisierungsverfahren nach WARD Anwendung [2, 29, 73]. Diese Berechnungen wurden mit dem Modul *Clusteranalyse* des Programms *Statistica* [72] durchgeführt.

2.2.3 Lineare Diskriminanzanalyse

Die lineare Diskriminanzanalyse (LDA) wird zur Untersuchung angewendet, ob sich die in vorangegangenen Analysen gefundenen k Gruppen signifikant unterscheiden und um fehl- oder unklassifizierte Objekte den Gruppen zuzuordnen. Bei der LDA wird auf der Grundlage der Datenmatrix \mathbf{X}_{mn} die Gesamtstreuung mehrerer Variablen in die Zwischen-Gruppen- und Inner-Gruppen-Streuung zerlegt. Die berechneten Varianzen/Covarianzen der Variablen zwischen den Gruppen werden in der Matrix \mathbf{T} zusammengefasst; die Matrix \mathbf{W} enthält die Inner-Gruppen-Varianzen/Covarianzen. Bei der LDA werden die Variablen \mathbf{x}_j ($j = 1, \dots, n$) durch Linearkombination so zu neuen künstlichen Variablen zusammengefasst, dass die Zwischen-Gruppen-Varianzen/Covarianzen maximiert und die Inner-Gruppen-Varianzen/Covarianzen minimiert sind und somit die k Objektgruppen maximal getrennt erscheinen. Die Berechnung dieser künstlichen Variablen, den so genannten Diskriminanzfunktionen, erfolgt mit Hilfe der Lösung des Eigenwertproblems des Quotienten $\mathbf{T} \cdot \mathbf{W}^{-1}$:

$$(\mathbf{T} \cdot \mathbf{W}^{-1}) \cdot \mathbf{U} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{\Lambda} \quad \text{Gl. 2-2}$$

In der Diagonalmatrix $\mathbf{\Lambda}$ sind die Eigenwerte λ_p ($p = 1, \dots, l$); in der Orthogonalmatrix \mathbf{U} die Eigenvektoren \mathbf{u}_p der Matrix $\mathbf{T} \cdot \mathbf{W}^{-1}$ zusammengefasst. Die maximale Anzahl l an Eigenwerten und Eigenvektoren beträgt $k - 1$. Die Eigenvektorwerte u_{jp} ($j = 1, \dots, n$; $p = 1, \dots, l$) sind die Diskriminanzfunktionskoeffizienten, aus denen durch Multiplikation mit den Originalvariablen \mathbf{x}_j die Werte der Diskriminanzfunktionen \mathbf{d}_p berechnet werden:

$$d_{ip} = u_{1p} \cdot x_{i1} + u_{2p} \cdot x_{i2} + \dots + u_{ip} \cdot x_{ij} + \dots + u_{np} \cdot x_{in} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Die Werte d_{ip} stellen die Koordinaten für die Objekte im Raum der Diskriminanzfunktionen dar. Entsprechend der Anzahl l an Koeffizientenvektoren lassen sich maximal $k - 1$ Diskriminanzfunktionen berechnen. Ein Kriterium zur Prüfung der Trennstärke der Diskriminanzfunktionen ist Wilks' Lambda:

$$A_{Wilks} = \frac{|\mathbf{W}|}{|\mathbf{T} + \mathbf{W}|} \quad \text{Gl. 2-4}$$

Die Werte von Wilks' Lambda liegen zwischen 0 und 1. Da es ein inverses Gütemaß ist, bedeuten kleine Werte eine hohe Diskriminanz, während Werte nahe 1 eine schlechte Trennung der Gruppen ausdrücken. Die Trennstärke der Diskriminanzfunktionen nimmt mit zunehmender Zahl ab. Daher werden nur die ersten, trennstärksten Funktionen betrachtet. Die Objekte einer Gruppe streuen im Raum der Diskriminanzfunktionen um den Gruppenmittelpunkt. Für jede Gruppe g ($g = 1, \dots, k$) lässt sich der Streuradius \hat{r}_g berechnen, in dem die Objekte einer Gruppe mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit – üblich sind 95 % – um den Gruppenmittelpunkt streuen:

$$\hat{r}_g = \sqrt{\frac{l(m-k)}{(m-k-l+1)} \cdot \frac{(m_g+1)}{m_g} \cdot F_{FG1, FG2, \alpha}} \quad \text{Gl. 2-5}$$

g	Index der Gruppe
l	Anzahl der verwendeten Diskriminanzfunktionen
m_g	Anzahl der Objekte in Gruppe g
$F_{FG1, FG2, \alpha}$	Quantil der F-Verteilung mit $FG1 = l$, $FG2 = m_g - k - l + 1$ und $\alpha = 0.05$

Die Diskriminanzfunktionen bilden ein Klassifikationsmodell, mit dem man unbekannte Objekte, wie zum Beispiel später untersuchte Bodenproben, mit geringem Aufwand identifizieren kann. Liegt ein zu klassifizierendes Objekt nach Berechnung der Diskriminanzwerte d_{ip} im Streubereich einer

der Gruppen, so wird das Objekt dieser Gruppe zugeordnet. Bei sich überlappenden Streubereichen, in dem ein Objekt liegt, kann das Objekt der Gruppe zugeordnet werden, zu deren Gruppenmittelpunkt es die geringste euklidische Distanz aufweist. Die mathematischen Grundlagen sind in [2, 6, 7, 29] ausführlich dargelegt. Diese Berechnungen wurden mit dem Modul *Diskriminanzanalyse* des Programms *Statistica* [72] durchgeführt.

2.2.4 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse (HKA) ist ein Methode zur Aufdeckung von Zusammenhängen zwischen den Variablen sowie den Objekten durch die Zerlegung der standardisierten Matrix \mathbf{Z}_{mn} in die Hauptkomponentenmatrix \mathbf{A} und die Ladungsmatrix \mathbf{F} :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}^T \quad \text{Gl. 2-6}$$

Die Zerlegung von \mathbf{Z} erfolgt so, dass in den Hauptkomponenten die maximale Varianz der Variablen z_j enthalten ist. Die Berechnung basiert auf der Korrelationsmatrix \mathbf{R} mit den Korrelationen zwischen den Variablen. Durch Lösung des Eigenwertproblems für die Matrix \mathbf{R}

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{\Lambda} \quad \text{Gl. 2-7}$$

erhält man die Eigenwertmatrix $\mathbf{\Lambda}$ und die Eigenvektormatrix \mathbf{U} . Die maximale Anzahl an Eigenvektoren \mathbf{u}_p ist gleich der Anzahl n der Originalvariablen. Je nach Anteil der erfassten Varianz (Kaiser-Kriterium ($\lambda_p \geq 1$)), aber auch nach Interpretierbarkeit der berechneten Hauptkomponenten, werden nur die ersten q Eigenvektoren berücksichtigt. Der maximale Wert der erfassten Varianz ist gleich der Anzahl n der Variablen, die in die HKA eingegangen sind. Der durch die Eigenvektoren \mathbf{u}_p erfasste Varianzanteil, gekennzeichnet durch die Eigenwerte λ_p , nimmt mit zunehmender Zahl p ab und lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$s_{rel\ p}^2 = (\lambda_p \cdot n^{-1}) \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2-8}$$

Die Eigenvektorwerte u_{jp} ($j = 1, \dots, n; p = 1, \dots, q$) sind die unnormierten Ladungen der Hauptkomponenten, die durch Division mit den Quadratwurzeln der entsprechenden Eigenwerte λ_p in die normierten Ladungen f_{jp} der Ladungsmatrix \mathbf{F}_{nq} umgewandelt werden. Die Variablen z_j der Datenmatrix \mathbf{Z}_{mn} werden nach Wichtung mit den Ladungen f_{jp} zu den standardisierten Hauptkomponenten \mathbf{a}_p linear kombiniert:

$$\mathbf{a}_p = f_{1p} \cdot \mathbf{z}_1 + f_{2p} \cdot \mathbf{z}_2 + \dots + f_{jp} \cdot \mathbf{z}_j + \dots + f_{np} \cdot \mathbf{z}_n$$

Gl. 2-9

Die Werte a_{ip} ($i = 1, \dots, m$; $p = 1, \dots, q$) der Hauptkomponentenmatrix \mathbf{A}_{mq} stellen die Koordinaten für die Objekte im Raum der Hauptkomponenten dar. Die Relation der Variablen zu den Hauptkomponenten lässt sich durch Wichtung der unnormierten Ladungen mit den Quadratwurzeln der entsprechenden Eigenwerte bestimmen. Ein hoher gewichteter Ladungsbetrag einer Variablen für eine Hauptkomponente bedeutet, dass ein großer Anteil der variablenspezifischen Streuung durch die Hauptkomponente erfasst wird. Zur Verbesserung der Interpretierbarkeit wird das durch die Hauptkomponenten gebildete Koordinatensystem so gedreht, dass jede der Variablen möglichst nur durch eine Hauptkomponente repräsentiert wird. In der vorliegenden Arbeit wurde die Rotation nach dem standardisierten Varimax-Kriterium durchgeführt. Mathematische Grundlagen und weitere Ausführungen sind in [2, 5, 74] zu finden. Die Hauptkomponentenanalyse wurde mit dem Modul *Faktorenanalyse* des Programms *Statistica* [72] vorgenommen.

2.2.5 Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse

Für eine dreidimensionale Matrix wie dem standardisierten Datensatz \mathbf{Z}_{mnp} gibt es drei Wege der Entfaltung zu einer zweidimensionalen Matrix, bei der jeweils ein Weg unverändert bleibt, während die anderen beiden Wege miteinander kombiniert werden (Abb. 2-4). Der hochgestellte Index für die entfalteten Matrizen \mathbf{Z}_{mnp}^M , \mathbf{Z}_{nmp}^N und \mathbf{Z}_{pmn}^P gibt an, welcher Weg bei der Entfaltung unverändert blieb: M für Objekte, N für Variablen und P für Bedingungen.

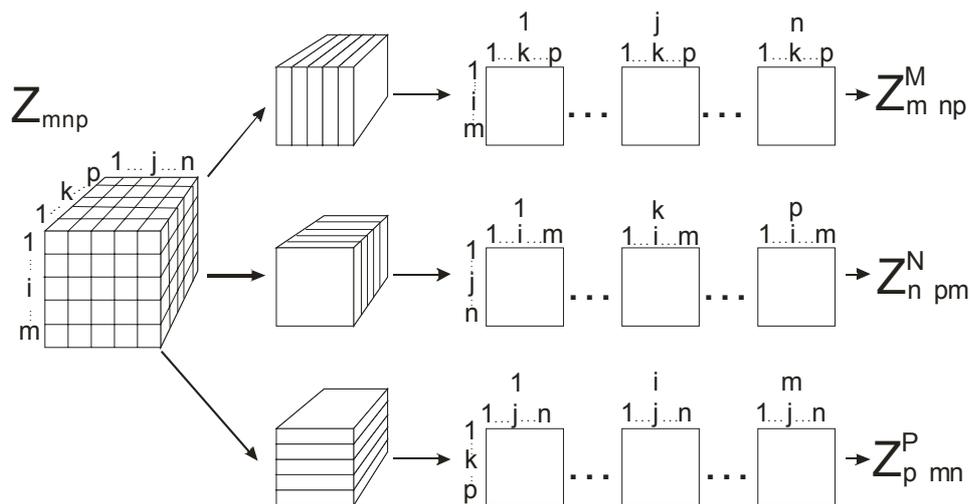


Abb. 2-4 Entfaltung einer dreidimensionalen Matrix.

Mit dem Tucker-3-Modell der Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse (3WHKA) [75] ist es möglich, den Zusammenhang zwischen Objekten, Variablen und Bedingungen über eine geringe Anzahl an Hauptkomponenten zu erfassen, wobei alle drei Wege der Matrix gleichberechtigt in das Modell ein-

gehen. Die Matrix \mathbf{Z}_{mnp} lässt sich nach Entfaltung in die drei Hauptkomponentenmatrizen \mathbf{A}_{mt} , \mathbf{B}_{nv} und \mathbf{C}_{pw} sowie die Core-Matrix \mathbf{G}_{twv} zerlegen (Gl. 2-10; Abb. 2-5), wobei $(\mathbf{B}^T \otimes \mathbf{C}^T)$ das Kroncker-Produkt der transponierten Matrizen ausdrückt:

$$\mathbf{Z}^M = \mathbf{A} \cdot \mathbf{G}^M \cdot (\mathbf{B}^T \otimes \mathbf{C}^T) + \mathbf{E}^M \quad \text{Gl. 2-10}$$

In den drei orthogonalen Hauptkomponentenmatrizen \mathbf{A}_{mt} , \mathbf{B}_{nv} und \mathbf{C}_{pw} wird jeweils die spezifische Varianz eines Weges erfasst: in \mathbf{A} die der Objekte, in \mathbf{B} die der Variablen und in \mathbf{C} die Varianz der Bedingungen.

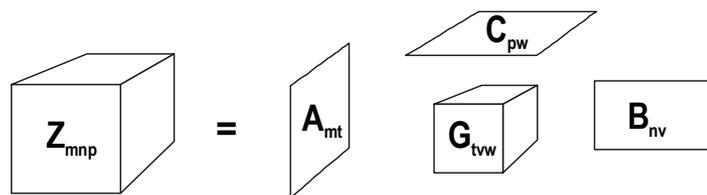


Abb. 2-5 Schematische Darstellung der Zerlegung einer dreidimensionalen Matrix mittels Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse.

Die maximale Anzahl an Hauptkomponenten in \mathbf{A}_{mt} , \mathbf{B}_{nv} und \mathbf{C}_{pw} ist gleich m , n bzw. p . Wie in der einfachen HKA (Kap. 2.2.4) beschränkt man sich auch bei der 3WHKA auf die ersten varianzstärksten Hauptkomponenten. Um die Interpretation und graphische Darstellung der Ergebnisse in einfacher Weise zu ermöglichen, wird – wie auch in dieser Arbeit – meist $t = v = w = 2$ gewählt [29]. Aus der Dimensionsreduzierung resultiert die dreidimensionale Residualmatrix \mathbf{E}_{mnp} , in der die Abweichungen zwischen der Datenmatrix \mathbf{Z} und ihrer Approximation enthalten sind. Die Zerlegung der Datenmatrix \mathbf{Z} erfolgt so, dass die Summe der quadrierten Abweichungen in \mathbf{E} minimal ist. Die Core-Matrix lässt sich aus \mathbf{Z} und den Hauptkomponentenmatrizen berechnen:

$$\mathbf{G}^M = \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{Z}^M \cdot (\mathbf{B} \otimes \mathbf{C}) \quad \text{Gl. 2-11}$$

Dadurch reduziert sich die Zerlegung der Datenmatrix \mathbf{Z} auf die Berechnung der optimalen Hauptkomponentenmatrizen \mathbf{A} , \mathbf{B} und \mathbf{C} . Jede der drei Matrizen kann als Eigenvektormatrix aus den anderen beiden und der entsprechend entfalteten Datenmatrix berechnet werden:

$$\mathbf{\Lambda}^A \cdot \mathbf{A} = \left[\mathbf{Z}^M \cdot (\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}^T \otimes \mathbf{C} \cdot \mathbf{C}^T) \cdot \mathbf{Z}^{MT} \right] \cdot \mathbf{A} \quad \text{Gl. 2-12}$$

$$\mathbf{\Lambda}^B \cdot \mathbf{B} = \left[\mathbf{Z}^N \cdot (\mathbf{C} \cdot \mathbf{C}^T \otimes \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T) \cdot \mathbf{Z}^{NT} \right] \cdot \mathbf{B} \quad \text{Gl. 2-13}$$

$$\mathbf{\Lambda}^C \cdot \mathbf{C} = \left[\mathbf{Z}^P \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T \otimes \mathbf{B} \cdot \mathbf{B}^T) \cdot \mathbf{Z}^{PT} \right] \cdot \mathbf{C} \quad \text{Gl. 2-14}$$

Da jedoch nur die Datenmatrix \mathbf{Z} bekannt ist, lassen sich die Hauptkomponentenmatrizen zunächst nicht ermitteln. Dieses Problem wird mittels *Alternating-Least-Squares-Algorithmus* gelöst [76]. Dieser Iterationsalgorithmus geht von beliebigen orthogonalen Startmatrizen \mathbf{A}_{mt}^0 , \mathbf{B}_{nv}^0 und \mathbf{C}_{pw}^0 aus, die durch schrittweise Lösung der Eigenwertprobleme in **Gl. 2-12** bis **2-14** optimiert werden. Der Iterationsalgorithmus ist in **Tab. 2-5** zusammengefasst dargelegt. Der Iterationszyklus wird solange wiederholt, bis Konvergenz vorliegt und die optimalen Hauptkomponentenmatrizen \mathbf{A}_{mt} , \mathbf{B}_{nv} und \mathbf{C}_{pw} ermittelt sind. Die Ladungen a_{iq} ($i = 1, \dots, m; q = 1, \dots, t$), b_{jr} ($j = 1, \dots, n; r = 1, \dots, v$) und c_{ks} ($k = 1, \dots, p; s = 1, \dots, w$) in den Matrizen \mathbf{A}_{mt} , \mathbf{B}_{nv} und \mathbf{C}_{pw} geben die Koordinaten der Objekte, Variablen und Bedingungen im Raum der jeweiligen Hauptkomponenten an.

Tab. 2-5 Übersicht über den Iterationsalgorithmus

Iterationsschritt	Ablauf des Algorithmus'
$it = 1$	1-a – Berechnung \mathbf{A}^1 aus \mathbf{B}^0 und \mathbf{C}^0 nach Gl. 2-12
	1-b – Berechnung \mathbf{B}^1 aus \mathbf{A}^1 und \mathbf{C}^0 nach Gl. 2-13
	1-c – Berechnung \mathbf{C}^1 aus \mathbf{A}^1 und \mathbf{B}^1 nach Gl. 2-14
	1-d - Test auf Konvergenz : Wenn Konvergenz, dann ENDE, sonst nächster Iterationsschritt $it + 1$
$it = 2$	2-a – Berechnung \mathbf{A}^2 aus \mathbf{B}^1 und \mathbf{C}^1 nach Gl. 2-12
	2-b – Berechnung \mathbf{B}^2 aus \mathbf{A}^2 und \mathbf{C}^1 nach Gl. 2-13
	2-c – Berechnung \mathbf{C}^2 aus \mathbf{A}^2 und \mathbf{B}^2 nach Gl. 2-14
	2-d - Test auf Konvergenz : Wenn Konvergenz, dann ENDE, sonst nächster Iterationsschritt $it + 1$
⋮	⋮
	⋮
it	it -a – Berechnung \mathbf{A}^{it} aus \mathbf{B}^{it-1} und \mathbf{C}^{it-1} nach Gl. 2-12
	it -b – Berechnung \mathbf{B}^{it} aus \mathbf{A}^{it} und \mathbf{C}^{it-1} nach Gl. 2-13
	it -c – Berechnung \mathbf{C}^{it} aus \mathbf{A}^{it} und \mathbf{B}^{it} nach Gl. 2-14
	it -d - Test auf Konvergenz : Wenn Konvergenz, dann ENDE, sonst nächster Iterationsschritt $it + 1$

Die Summe der Eigenwerte ist in allen drei Hauptkomponentenmatrizen gleich:

$$\sum_{q=1}^t \lambda_q^A = \sum_{r=1}^v \lambda_r^B = \sum_{s=1}^w \lambda_s^C \quad \text{Gl. 2-15}$$

Die Summe der maximal berechenbaren Eigenwerte jedes Weges ist gleich der Summe der quadrierten Werte z_{ijk} der Datenmatrix \mathbf{Z} . Diese Quadratsumme wird als Varianz der Datenmatrix bezeichnet [29]. Die t , v bzw. w Eigenwerte λ_q^A , λ_r^B und λ_s^C beschreiben somit den Varianzanteil der Datenmatrix \mathbf{Z} , der durch die berechneten Hauptkomponentenmatrizen \mathbf{A}_{mt} , \mathbf{B}_{nv} und \mathbf{C}_{pw} erfasst

wird. Da die Summe der Eigenwerte der drei Hauptkomponentenmatrizen gleich ist (Gl. 2-15), sind auch die relativen erfassten Varianzanteile in **A**, **B** und **C** gleich:

$$\frac{\sum_{q=1}^t \lambda_q^A}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p z_{ijk}^2} = \frac{\sum_{r=1}^v \lambda_r^B}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p z_{ijk}^2} = \frac{\sum_{s=1}^w \lambda_s^C}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p z_{ijk}^2} \quad \text{Gl. 2-16}$$

Nach Gl. 2-11 lässt sich die optimale Core-Matrix \mathbf{G}_{tw} berechnen. Sie beschreibt, wie die berechneten Hauptkomponenten zusammenhängen. Die Summe aller quadrierten Core-Elemente g_{qrs} ist gleich dem Anteil der erfassten Varianz der Datenmatrix:

$$\frac{\sum_{q=1}^t \sum_{r=1}^v \sum_{s=1}^w g_{qrs}^2}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p z_{ijk}^2} = \frac{\sum_{q=1}^t \lambda_q^A}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p z_{ijk}^2} \quad \text{Gl. 2-17}$$

Die einzelnen Core-Elemente geben somit an, wie hoch der Varianzanteil ist, der durch die Kombination der entsprechenden Hauptkomponenten erklärt wird. Hat zum Beispiel das Core-Element g_{121} einen hohen Betrag, so erfasst die Kombination der Objekthauptkomponente \mathbf{a}_1 mit der Variablenhauptkomponente \mathbf{b}_2 und der Bedingungenhauptkomponente \mathbf{c}_1 einen hohen Anteil der Streuung in der Datenmatrix. Für eine einfache Interpretation der Ergebnisse ist es wünschenswert, dass nur wenige Core-Elemente hohe Beträge aufweisen, das heißt, dass die gesamte erfasste Varianz sich durch wenige Kombinationen der Hauptkomponenten erklären lässt. Die Vereinfachung der Struktur kubischer Core-Matrizen des Typs $t = v = w$ ist mittels *Body Diagonalization* möglich [77]. Dabei werden die Hauptkomponentenmatrizen durch Orthogonalrotation so gedreht, dass die Raumdiagonalität RD der Core-Matrix maximal ist. In dieser Arbeit wurde entsprechend den Dimensionen der Hauptkomponentenmatrizen mit $t = v = w = 2$ eine kubische Core-Matrix des Typs \mathbf{G}_{222} berechnet, so dass die Orthogonalrotation nach folgendem Kriterium erfolgte:

$$\max RD = \max \frac{g_{111}^2 + g_{222}^2}{\sum_{q=1}^t \sum_{r=1}^v \sum_{s=1}^w g_{qrs}^2} \quad \text{Gl. 2-18}$$

Somit ist durch die Kombination der ersten Hauptkomponenten miteinander und der zweiten Hauptkomponenten der maximale Anteil der erfassten Varianz in einfacher Weise erklärbar und graphisch darzustellen. Durch die Multiplikation der Vorzeichen der Elemente der Core-Matrix und der Werte

in den Hauptkomponentenmatrizen lässt sich bestimmen, ob die jeweiligen Objekte, Variablen und Bedingungen positiv oder negativ miteinander im Zusammenhang stehen [29].

Tab. 2-6 Beispielhafte Darstellung der Vorzeichenmultiplikation zur Erfassung des Zusammenhangs zwischen Objekten, Variablen und Bedingungen.

	Core- Element	Objektladung <i>Bodenprobe</i>	Variablenladung <i>Element</i>	Bedingungenladungen <i>Extraktionsstufen</i>	Produkt Vorzeichen
Beispiel 1	- g_{qrs}	- a_{1q}	+ b_{1r}	- c_{1s}	-
Beispiel 2	- g_{qrs}	- a_{1q}	+ b_{1r}	+ c_{2s}	+

Im Beispiel in **Tab. 2-6** sind das Core-Element g_{qrs} , der Objektwert a_{1q} sowie der Bedingungenwert c_{1s} negativ, während der Variablenwert b_{1r} und der Bedingungenwert c_{2s} positiv sind. Nach den Regeln der Multiplikation ergibt sich für die Verknüpfung von a_{1q} , b_{1r} und c_{1s} ein negatives Vorzeichen, während a_{1q} , b_{1r} und c_{2s} positiv verknüpft sind. Für das Beispiel in **Tab. 2-6**, das an die Nutzung der 3WHKA in dieser Arbeit angelehnt ist, bedeuten die Vorzeichen, dass der Anteil des Elementes 1 in der Bodenprobe 1 in der Extraktionsstufe 1 unterdurchschnittlich (negatives Vorzeichenprodukt) und in der Extraktionsstufe 2 überdurchschnittlich (positives Vorzeichenprodukt) ist. Das Programm zur Durchführung der 3WHKA wurde im *Statistica Basic* des Programms *Statistica* [72] von der Autorin geschrieben.

2.2.6 Hasse-Diagramm-Technik

Die Hasse-Diagramm-Technik (HDT) ist ein mathematisches Verfahren der logischen Ordnung, mit dem die vergleichende Bewertung einer endlichen Objektmenge bezüglich verschiedener Variablen möglich ist. Dieses Verfahren basiert auf der Theorie der halbgeordneten Mengen, den so genannten Posets (*Partial Ordered Sets*). Im Gegensatz zu Mengen totaler Ordnung sind Posets Mengen, in denen nicht jedes Element mit jedem bezüglich einer bestimmten Relation vergleichbar sein muss.

In **Abb. 2-6** sind zur Erläuterung eine total und eine halbgeordnete Menge dargestellt. Die Relation, nach der die Elemente der Menge verglichen werden, ist *kleiner/gleich als*. Die Objekte und die Werte der fiktiven Variablen x_1 und x_2 sind in **Abb. 2-6a** zu sehen. Die Objekte sind die Elemente der jeweiligen Menge. In **Abb. 2-6b** wurden die Werte der Variablen der Größe nach sortiert und die jeweiligen Objekte zugeordnet. Die Verbindungslinien zwischen den Objektpositionen bei beiden Variablen verlaufen bei der Menge totaler Ordnung parallel, da jede Objektposition in Variable x_1 mit der Position in x_2 übereinstimmt. Anders bei der halbgeordneten Menge, bei der beispielsweise Objekt **A** für x_1 den zweithöchsten Wert aufweist und für x_2 den vierthöchsten. Objekt **D** dagegen

weist für x_1 und x_2 die dritthöchsten Werte der Menge auf. Die Objekte A und D sind nach der Relation *kleiner/gleich als* nicht vergleichbar, was auch an Hand der sich kreuzenden Verbindungslinien in **Abb. 2-6b** erkennbar ist. Sortiert man die Objekte vertikal nach ihrer Relation zu einander, so dass von unten nach oben die Variablenausprägungen zunehmen (**Abb. 2-6c**), so ergibt sich eine kettenförmige Anordnung der Objekte der totalen Ordnung (**Abb. 2-6d**), während die Objekte der halbgeordneten Menge ein verzweigtes Diagramm bilden.

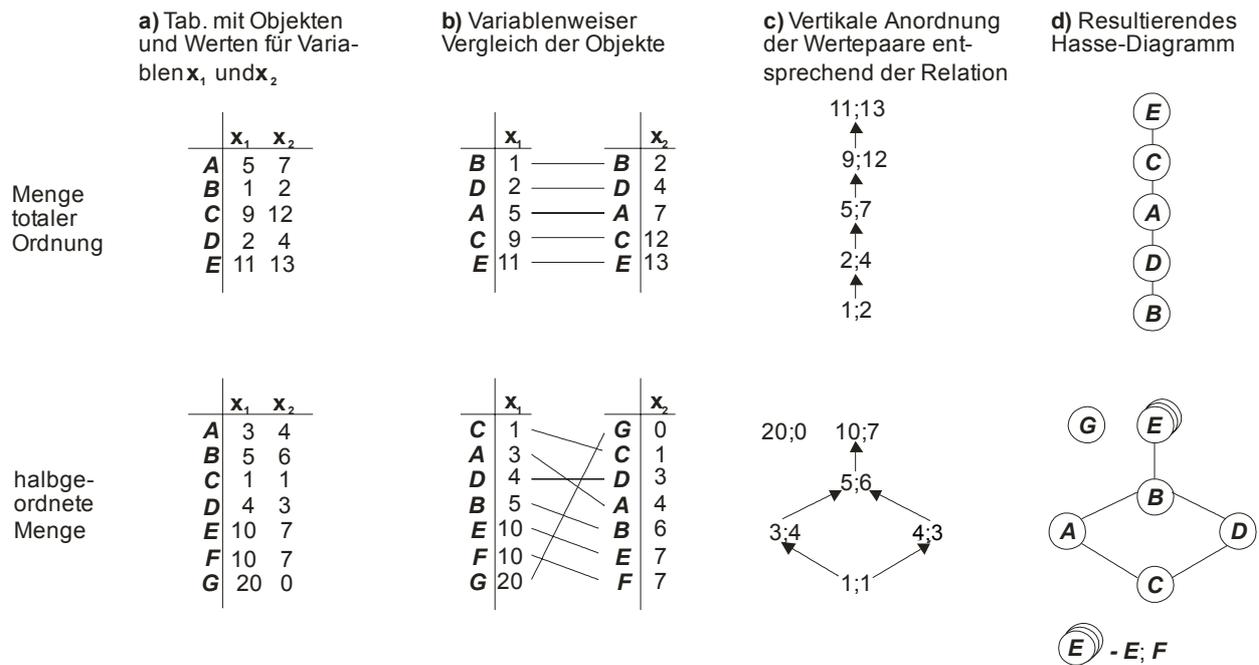


Abb. 2-6 Erarbeitung von Hasse-Diagrammen am Beispiel einer total und einer halbgeordneten Menge.

Diese Darstellungen in **Abb. 2-6d** werden als Hasse-Diagramme bezeichnet. In der halbgeordneten Beispielmenge ist entsprechend der Relation *kleiner/gleich als* Objekt C das minimale Objekt. Objekt C wird auf der zweiten Ebene gefolgt von den Objekten D und A . Beide Objekte sind mit C direkt vergleichbar, jedoch miteinander unvergleichbar (**Abb. 2-6b** und **2-6c**). Die Werte des Objektes B sind größer als die Ausprägungen für A und D , daher wird Objekt B über A und D auf Ebene 3 angeordnet. Die folgende Ebene 4 ist die letzte Ebene des Hasse-Diagramms und wird daher als maximale Ebene bezeichnet. Auf dieser Ebene wurden die Objekte E und F sowie G angeordnet. E und F sind die Objekt B nachfolgenden Objekte. Sie haben die gleichen Werte für x_1 und x_2 und werden deshalb in einer Äquivalenzklasse zusammengefasst. Äquivalenzklassen werden in dieser Arbeit wie in **Abb. 2-6d** als drei übereinander liegende Kreise dargestellt, deren oberster Kreis die Bezeichnung der Äquivalenzklasse enthält. Die Äquivalenzklasse wird nach einem enthaltenen Objekt bezeichnet. Welche weiteren Objekte in der jeweiligen Äquivalenzklasse erfasst sind, ist der Legende des betreffenden Hasse-Diagramms zu entnehmen. Auf der maximalen Ebene in **Abb. 2-6d** wurde Objekt G als isoliertes Objekt angeordnet, da es mit keinem anderen Objekt dieser Menge vergleichbar ist.

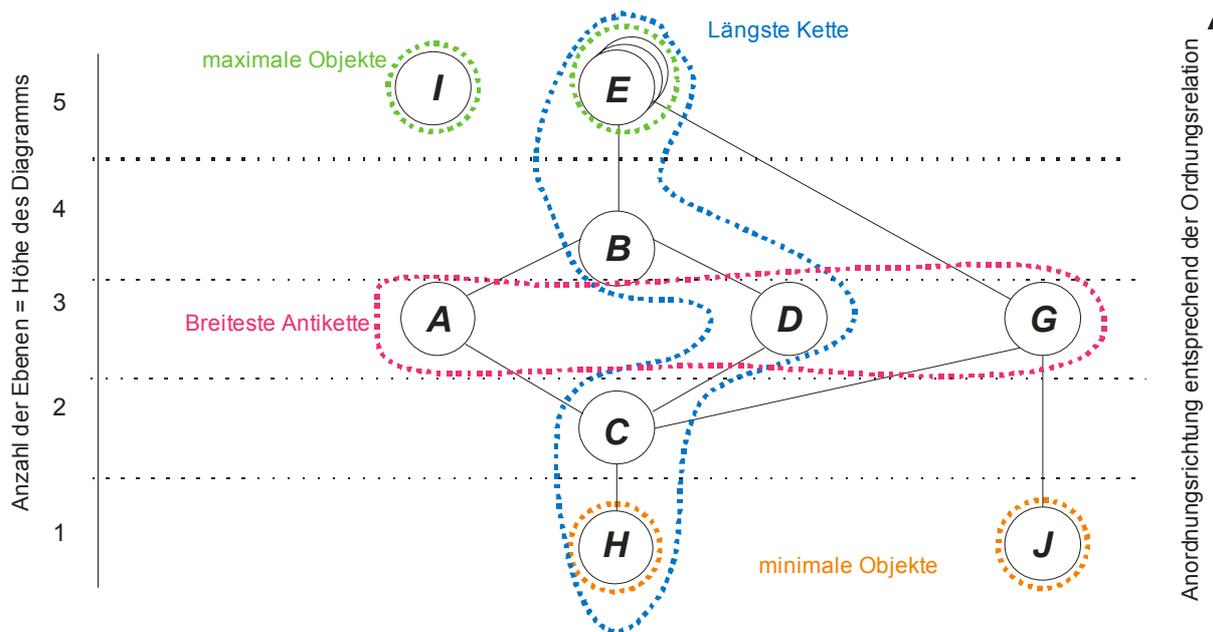


Abb. 2-7 Aufbau und Elemente eines Hasse-Diagramms.

In einem Hasse-Diagramm bilden also die Objekte als Elemente der Menge die Knoten, während die Kanten die Relation zwischen den Objekten darstellen [24]. Besteht ein Knoten aus einem einzelnen Objekt, so wird dieses in der vorliegenden Arbeit als beschrifteter Kreis dargestellt. Auf der untersten Ebene des Hasse-Diagramm sind die minimalen Objekte angeordnet. Minimale Objekte sind die Elemente der Menge, die keinen Vorgänger bezüglich der Relation haben, nach der verglichen wird. Isolierte Objekte könnten sowohl als maximale als auch als minimale Objekte dargestellt werden, da sie keine Nachfolgermenge wie die maximalen Objekte, aber auch keine Vorgängermenge wie die minimalen Objekte besitzen. Die Anordnung von isolierten Objekten auf der Maximalebene entspringt den Konventionen zur Darstellung von Hasse-Diagrammen [24]. Vertikal bilden die miteinander vergleichbaren Objekte eine Kette, während lateral unvergleichbare Objekte einer Ebene eine Antikette darstellen. Die Anzahl der Ebenen, über die sich die längste Kette erstreckt (blau, **Abb. 2-7**), bestimmt die Höhe eines Hasse-Diagramms. Die Breite des Diagramms wird durch Breite der größten Antikette definiert (rot, **Abb. 2-7**) und gibt Aufschluss über die Unvergleichbarkeiten der Objekte der Menge.

Ein Hasse-Diagramm kann somit nach folgenden Aspekten ausgewertet werden [28]:

- Anzahl der Ebenen, das heißt, die Höhe eines Hasse-Diagramms, die sich über die längste Kette bestimmen lässt (blau, **Abb. 2-7**)
- Anzahl der maximalen und minimalen Objekte (grün und orange; **Abb. 2-7**)
- Anzahl der Äquivalenzklassen
- Anzahl der isolierten Objekte, das heißt, Objekte, die mit keinem anderen Objekt vergleichbar sind
- Breite der größten Antikette (Breite des Diagramms) (rot, **Abb. 2-7**)

Prinzipiell kann die HDT für eine Ordnung der Bodenproben oder der Variablen unter Verwendung der gemessenen Analysenwerte angewendet werden. Die Analysenergebnisse einer Datenmatrix sind durch die verschiedenen Eigenschaften der Objekte sowie durch den Messfehler unterschiedlich. Auf Grund der Zufallsstreuung bei der Analyse werden selbst bei der wiederholten Messung eines Merkmals am selben Objekt selten identische Gehalte bestimmt. Die Ordnung der Objekte auf der Grundlage unbehandelter Analysenergebnisse führt daher zu unübersichtlichen Hasse-Diagrammen bis hin zur absoluten Unvergleichbarkeit der Objekte unter Bildung einer Antikette. Ebenso kann eine große Anzahl von Variablen und/oder Objekten zu einer erhöhten Anzahl an Unvergleichbarkeiten führen.

Daher ist für eine sinnvolle Anwendung der HDT zur Bewertung von Objekten, die durch die Analyseergebnisse vieler Variablen charakterisiert werden, eine Reduzierung der Variablen- und/oder Objektanzahl durch Klassifikation notwendig [24]. Das Programm WHasse [78], mit dem die Hasse-Diagramme dieser Arbeit erstellt wurden, bietet datenbezogene Methoden wie die Klassifikation nach den Lagemaßen Median und Mittelwert oder äquidistanten Klassenabstände der einzelnen Variablen. Für die Reduzierung der Objektanzahl wird häufig eine Clusteranalyse der Objekte vor der Anwendung der HDT durchgeführt. Beispielsweise fassten *Pudenz et al.* [26] 59 Regionen Baden-Württembergs mittels Fuzzy-Clusterung vor der Belastungsbewertung mittels HDT zusammen und bildeten *Thieken & Köhne* [79] Substanzgruppen mittels Clusteranalyse, die anschließend mittels HDT nach Verbreitung und Umweltverhalten verglichen und bewertet wurden.

3 Untersuchungsstandorte und Probennahmestrategie

3.1 Phosphatdüngemittelwerk Dorndorf-Steudnitz

3.1.1 Naturräumliche Ausstattung

Das ehemalige Phosphatdüngemittelwerk Dorndorf-Steudnitz befindet sich 10 km nördlich von Jena im Mittleren Saaletal in Ost-Thüringen (**Abb. 3-1, Karte A**). Die durchschnittlichen Niederschläge betragen 550 mm pro Jahr und die vorherrschende Windrichtung ist Südsüdwest [80, 81]. Die Saale fließt in nordnordöstliche Richtung in einer Höhe von 130 m ü NN. Das Saaletal hat sich in den Ost-rand der Muschelkalk- und Buntsandsteinplatte des Thüringer Beckens eingeschnitten. Die Talhänge steigen in östlicher und westlicher Richtung auf Höhen von rund 200 m an. Im Bereich Dorndorf-Steudnitz bestehen die Talhänge bis zur Talsohle aus den Schichten des Muschelkalks, die in Bereichen geringerer Hangneigung mit Lösssedimenten bedeckt sind. Die Talsohle ist mit quartären alluvialen Sedimenten gefüllt [82].

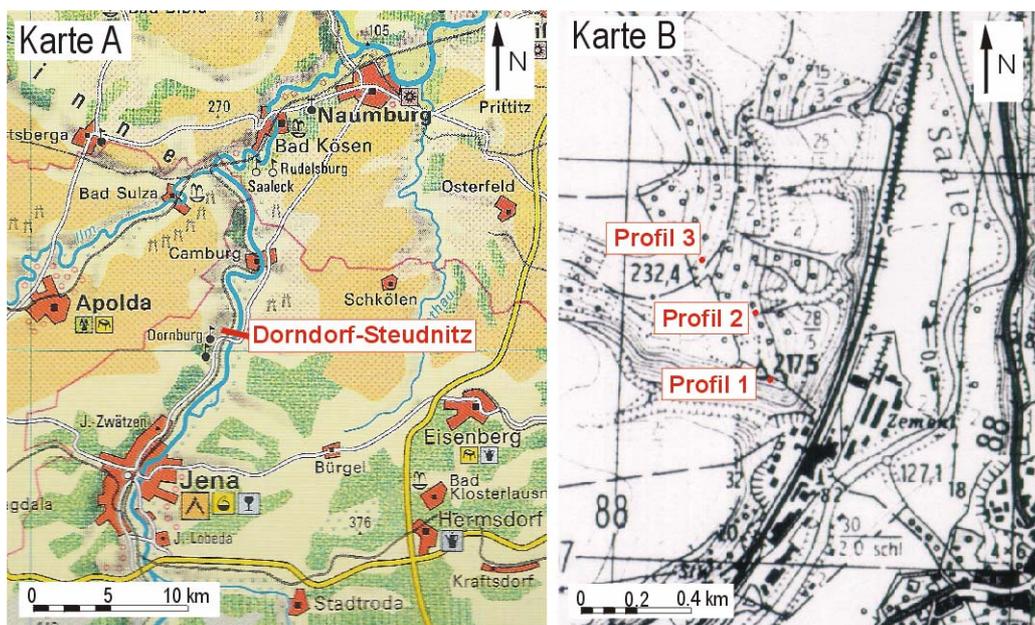


Abb. 3-1 Geographische Lage des Standortes Dorndorf-Steudnitz (A) und Überblick über die Verteilung der Probennahmepunkte (B). Kartengrundlagen: [83] und [84].

3.1.2 Charakterisierung der Umweltverschmutzung

Am Fuß des westlichen Talhanges ist das ehemalige Düngemittelwerk gelegen, in dem zunächst von 1897 bis 1942 Zement produziert wurde. Von 1957 bis 1990 erfolgte nach Produktionsumstellung die Herstellung von Düngemitteln, ab 1970 insbesondere von Alkalisinterphosphat [85]. Die techni-

sche Erzeugung des auch als Glühphosphat ($3 \text{ CaNaPO}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$) bezeichneten Düngemittels erfolgte durch Sintern eines Gemischs von Rohphosphat in Form von Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F,OH}$), Soda (Na_2CO_3), Kalk (CaO) und Alkalisilicaten bei 1100 bis 1200 °C im Drehrohrofen [86]. In der Umgebung des Werkes lagerten sich vor allem stark alkalische Stäube ab. Diese bestanden hauptsächlich aus Verbindungen der Elemente Ca, Cd, F, Na sowie P. Ursachen für die massiven Staubemissionen waren der Rohstoffumschlag (Kola- und Marokkoapatit, Sand, Soda, Kohle) und die Produktion [85].

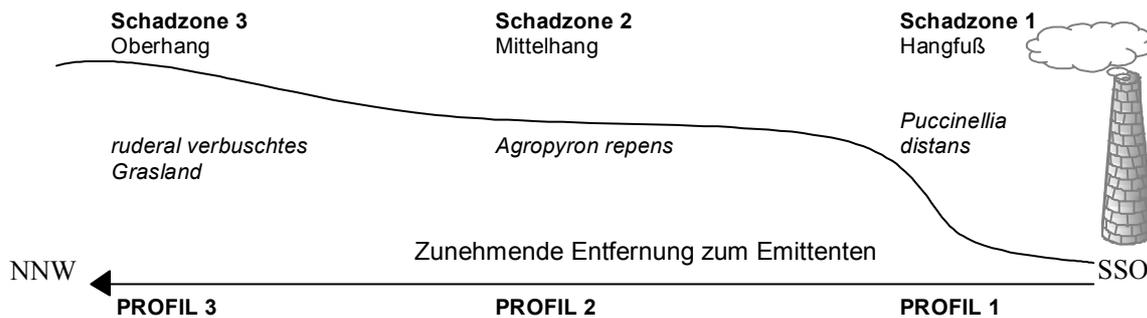


Abb. 3-2 Übersicht über das Untersuchungsareal mit der Vegetation im Jahr 1990 [87].

Die Emissionen des Werkes führten insbesondere an der nordwestlich gelegenen Talflanke zu einer massiven Störung des Ökosystems. Die Immissionen hatten neben der direkten Schädigung der Biozönosen auch massive Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bodens zur Folge. Anfang der neunziger Jahre wurden pH-Werte von mehr als 10 in den Oberböden gemessen [85]. Wie in **Abb. 3-2** dargestellt, bestand zu diesem Zeitpunkt die Pflanzendecke aus monozönotischen Beständen von Salzschwaden (*Puccinellia distans*) (Hangfuß, Schadzone 1) und von Quecke (*Agropyron repens*) (mittlerer Hangbereich, Schadzone 2), die in entsprechender Entfernung zum Werk in eine ruderal verbuschte Graslandfläche überging (oberer Hangbereich, Schadzone 3) [85, 87, 88].

3.1.3 Lage der Probennahmepunkte und Profilbeschreibung

In den drei Schadzonen, die durch Bioindikation der beschriebenen Pflanzen ausgewiesen wurden, erfolgte Mitte der neunziger Jahre eine flächenhafte Beprobung und Untersuchung des Oberbodens [87, 88]. Die Ergebnisse zeigten einen lateralen Gradienten der Gehalte an Ca, Cd, F, Na, P und Zn, die in den drei Schadzonen mit zunehmender Entfernung zum Emittenten abnahmen [87, 88].

Basierend auf diesem Vorwissen wurde in diesen drei Zonen jeweils ein Bodenprofil aufgegraben (**Abb. 3-1, Karte B, und 3-2**).

a) Profil 1
Pararendzina



Horizont	Tiefe in cm	Kurzbeschreibung (nach [4])
Ah+M	0 - 7	Humushorizont vermengt mit kolluvial umgelagertem Hangmaterial; c4; h4; sandiger Schluff mit Grus Us,Gr4
M	- 15	Kolluvium – Verwitterungsmaterial des Festgesteins vermengt mit Humus, Löß und sandigem Staub; c5; h2; schluffiger Lehm mit Grus und Steinen Lu,Gr3,X2
elCv	- 26	Verwitterungsmaterial des Festgesteins; c6; h1; schluffiger Lehm mit Grus und Steinen Lu,Gr2,X2
mCn	> 26	Anstehendes Festgestein (Kalkstein)

b) Profil 2
Pararendzina



Horizont	Tiefe in cm	Kurzbeschreibung (nach [4])
Oh+Ah	0 - 12	Organischer Horizont verzahnt mit Humushorizont; c4; h7; sandiger Schluff mit Grus Us,fGr2
rAp	- 29	Bearbeitungshorizont, c4, h2, mittel toniger Schluff mit Grus sowie Kies Ut3,Gr2,G2
elCkc	- 45	Umgelagerter Löß mit Lößkindeln; c4; h1; mittel toniger Schluff mit Grus Ut3,Gr3
II elCkc	- 57	Umgelagerter Löß mit Pseudomycelien und Lößkindeln; c4; h1; mittel toniger Schluff mit Grus und Steinen Ut3,Gr2,X2
III elCv	- 62	Verwitterungsmaterial des Festgesteins mit Löß; c6; h1; mittel toniger Schluff mit Grus und Steinen Ut3,Gr3,X3
IV mCn	> 62	Anstehendes Festgestein (Kalkstein)

c) Profil 3
Pararendzina



Horizont	Tiefe in cm	Kurzbeschreibung (nach [4])
Ah	0 - 9	Humushorizont; c4; h6; sandiger Schluff mit Grus und Kies Us,fGr1,fG1
rAp	- 28	Bearbeitungshorizont, c3.2, h2, schwach toniger Schluff mit Grus und Kies Ut2,fGr2,fG2
elC	- 57	Umgelagerter Löß; c3.2; h1; schwach toniger Schluff mit Grus Ut2,fGr1
II elCc	- 73	Umgelagerter Löß mit Pseudomycelien; c2; h1; schwach toniger Schluff mit Grus Ut2,Gr2
III elCkc	- 92	Umgelagerter Löß mit Lößkindeln; c2; h1; schwach toniger Schluff mit Grus Ut2,Gr1
IV mCn	> 92	Anstehendes Festgestein (Kalkstein)

Abb. 3-3 Vereinfachte Beschreibung der Bodenprofile von Dorndorf-Stuednitz.

Der Bodentyp der Schadzone 1 am Hangfuß ist eine Pararendzina, die sich aus Kolluvium über Verwitterungsmaterial des anstehenden Kalksteins entwickelt hat (**Abb. 3-3a**). Bis Mitte des letzten Jahrhunderts wechselten in diesem Bereich Laubbaumbewuchs und landwirtschaftliche Nutzung in Form von Weinbau [89-92].

In den Schadzonen 2 und 3 ist der Bodentyp ebenfalls eine Pararendzina. Die Bodenentwicklung erfolgte auf kolluvial und solifluidal umgelagerten Lössedimenten, die dem Festgestein des Muschelkalks aufliegen. Die Ausprägung der Lössedimente ist in den beiden Schadzonen unterschiedlich. In Schadzone 2 ist das Material toniger und durch sekundäre Carbonatanreicherungen in Form von Pseudomycelien und Lößkindeln sowie einen Skelettanteil von 100 bis 200 g/kg gekennzeichnet (**Abb. 3-3b**). Der Lößlehm in Zone 3 dagegen ist carbonatarm bis -frei, schluffig und weist ein plattiges Gefüge auf (**Abb. 3-3c**). Der Skelettanteil liegt unter 20 g/kg. Der Boden in Schadzone 2 und 3 unterlag bis Mitte des 20. Jahrhunderts einer anthropogenen Überprägung durch wechselnde landwirtschaftliche Nutzung als Anbaufläche und Obstplantage [89-92], die sich als reliktscher Bearbeitungshorizont in den beiden Profilen widerspiegelt. Die rezente Bodenentwicklung der Pararendzina setzte auf diesem Bearbeitungshorizont ein.

3.2 **Eisenhüttenwerk Jesenice**

3.2.1 **Naturräumliche Ausstattung**

Die Stadt Jesenice liegt im Nordwesten Sloweniens im Tal der Sava (**Abb. 3-4**). Die Sava fließt aus nordwestlicher Richtung aus den Alpen kommend in südöstlicher Richtung in die Ebene Ljubljanas. Das Tal ist durchschnittlich 1 bis 2 km breit. Die Talsohle befindet sich 550 m ü NN, während die Talhänge auf Höhen von bis zu 1500 m ü NN ansteigen.



Abb. 3-4 Geographische Lage des Standortes Jesenice. Kartengrundlage [93].

Die südwestlichen Talhänge bestehen aus den Ausläufern der Julischen Alpen. Die südöstlichen Talhänge gehören zum Hochplateau von Mežakla. Beide geotektonische Einheiten bestehen aus Carbonatgesteinen des Trias'. Der nördliche Teil Jesenices wird von den Ausläufern der südlichen Karawanken eingenommen, die im Bereich der Stadt aus permischen Sedimentgesteinen mit eingelagerten Inseln karbonischer Metamorphite und triassischer Carbonatgesteine bestehen [94-96]. Die Talsohle ist mit glazialen und periglazialen Sedimenten in Form von Grundmoränenmaterial und Terrassenablagerungen bedeckt. Auf den Talhängen entwickelten sich geringmächtige Initialböden (Rendzina über carbonatischem Gestein und Ranker über silicatischem Gestein). Auf der Talsohle bildeten sich über den Lockergesteinen mächtigere Pararendzinen, Braunerden und Parabraunerden [94]. Die durchschnittliche Niederschlagsmenge beträgt 1500 mm pro Jahr [97]. In Jesenice wechseln zwei lokale Winde. Nachts weht die kalte Gebirgsluft aus dem Tal in südöstliche Richtung in die Ebene Ljubljanas. Diese Windrichtung ist die Hauptwindrichtung. In der ersten Tageshälfte bedingt die Erwärmung der Luftmassen über dem Gebirge den Wechsel der Windrichtung talaufwärts, so dass die Windrichtung am Vormittag Nordwest ist [94].

3.2.2 Charakterisierung der Umweltverschmutzung

Im Bereich der Stadt Jesenice wurde ab dem 15./16. Jahrhundert Eisen verhüttet [98]. Zwischen 1952 und dem Ende der Eisenverhüttung 1987 wurden hier bis zu 391 Tonnen Roheisen pro Tag produziert. Die Verhüttung von Magnetit (Fe_3O_4), Siderit (FeCO_3), Hämatit (Fe_2O_3) oder Brauneisenerz ($2\text{FeO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) erfolgte im Hochofen bei Temperaturen bis 1800 °C durch Reduktion der Eisenoxide unter Verwendung von Kalk (CaO) und Holzkohle bzw. Koks [98]. In Folge des Hüttenbetriebes kam es zu massiven Staubemissionen durch den Umschlag und die vorbereitende Zerkleinerung der Rohstoffe. Des Weiteren wurden Feinstäube mit dem Gichtgas aus dem Hochofen emittiert, die Erz-, Beiwerk- und Brennstoffpartikel enthielten. Die Schlacke als Nebenprodukt des Hochofens wurde auf einer Halde deponiert, welche sich ebenso wie das Hüttenwerk mitten in der Stadt befand. Dabei wurden metallhaltige carbonatische Stäube emittiert [98]. In den neunziger Jahren hat am südöstlichen Rand Jesenices ein Walzwerk seine Produktion aufgenommen, in dem Altmetalle verarbeitet werden [99]. Ob auch von diesem Produktionsstandort Emissionen ausgehen, wurde bisher nicht untersucht.

3.2.3 Lage der Probennahmepunkte und Profilbeschreibung

Zur Untersuchung der flächenhaften Schadstoffverteilung wurden ausgehend vom Eisenhüttenwerk in der Hauptwindrichtung zwei Probennahmepunkte ausgewählt. Im Tal von Jesenice sind nur die Talhänge un bebaut. Die Böden sind in diesem Bereich nur Initialböden über Festgestein, an denen auf Grund ihrer Geringmächtigkeit keine vertikale Schwermetallverteilung in größeren Tiefen unter-

sucht werden konnte. Daher wurden auf dem dicht bebauten Stadtgebiet von Jesenice Bodenprofile aufgegraben, wo sich aus den Sedimenten mächtigere Böden entwickelt hatten.

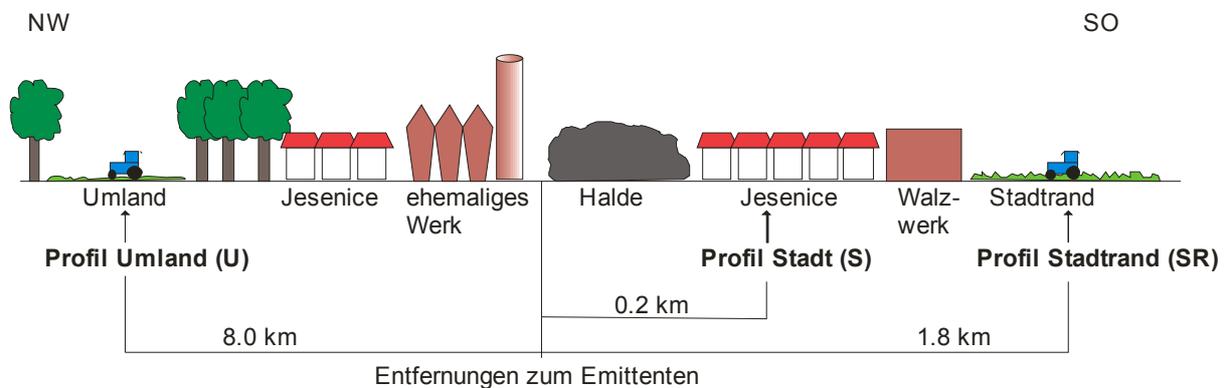


Abb. 3-5 Übersicht über den Untersuchungsstandort Jesenice (unmaßstäblich).

Das erste Bodenprofil wurde in rund 200 m Entfernung zum ehemaligen Hüttenwerk und zur Schlackehalde in einem Hausgarten in einer Reihenhaussiedlung aufgegraben (Abb. 3-5). Die Pararendzina hatte sich aus einer anthropogenen Aufschüttung über Terrassenmaterial der Sava entwickelt (Abb. 3-6a). Der carbonatische Boden ist durch einen hohen Skelettanteil von mehr als 400 g/kg gekennzeichnet, das im Wesentlichen aus carbonatischen Kiesen besteht. Im Oberboden wurden Holzkohle- und Ziegelreste sowie Schlackestücke gefunden.

Das zweite Profil wurde entsprechend der Hauptwindrichtung in rund 1.8 km Entfernung vom Emittenten am südöstlichen Rand Jesenices in unmittelbarer Umgebung des Altmittel verarbeitenden Walzwerks aufgegraben (Abb. 3-5). Der Boden lag nach langjähriger ackerbaulicher Nutzung seit mehreren Jahren brach [100]. Im Profil der überprägten Kalkbraunerde folgt dem rezenten Humushorizont ein Bearbeitungshorizont über carbonatarmen und skelettreichen Verbraunungshorizont, der sich aus Moränenmaterial (Skelettanteil mehr als 400 g/kg) entwickelt hat (Abb. 3-6b). Die Moräne liegt einer Terrasse der Sava auf.

Das dritte Bodenprofil sollte als Referenzprofil möglichst unbeeinflusst von den Emissionen des Hüttenwerkes sein. Die Probenahme erfolgte deshalb in nordwestlicher Richtung in rund 8 km Entfernung zum Emittenten entgegen der Hauptwindrichtung außerhalb der Stadt Jesenice (Abb. 3-5). Das Profil wurde auf einer als Weideland genutzten Fläche aufgegraben. Der Auenboden hatte sich aus carbonatischem Alluvium entwickelt, das einen fossilen Humushorizont überlagert (Abb. 3-6c). Unterhalb der fossilen Bodenbildung folgen fluviatile Sedimente in Form von kiesigem Sand.

a) Profil Stadt (S)

Pararendzina

Rechtswert 5 429 375.0 m
Hochwert 5 142 262.5 m



Horizont	Tiefe in cm	Kurzbeschreibung (nach [4])
Ah	0 - 16	Humushorizont; c4; h5; sandig-lehmiger Schluff mit Grus und Kies Uls,Gr3,G3
yIC	- 35	Anthropogen aufgeschüttetes Material; c4; h4; schwach toniger Schluff mit Grus und Steinen Ut2,Gr3,X2
II cICv	> 35	Stark kiesiges und steiniges Lockersediment (vermutlich Terrassenmaterial des Flusses Sava)

b) Profil Stadtrand (SR)

Überprägte Kalkbraunerde

Rechtswert 5 431 110.0 m
Hochwert 5 142 032.0 m



Horizont	Tiefe in cm	Kurzbeschreibung (nach [4])
Ah	0 - 6	Humushorizont; c3.2; h4; mittel toniger Schluff mit Grus und Kies Ut3,Gr2,G2
rAp	- 23	Bearbeitungshorizont, c3.2, h3, mittel toniger Schluff mit Grus und Kies Ut3,Gr2,G2
Bv	- 46	Stark verwittertes, verbrauchtes Moränenmaterial mit Fe-Oxid-Belegen; c2; h1; mittel toniger Schluff mit Grus und Kies Ut3,Gr2,G2
II cICv	> 46	Stark kiesiges und steiniges Lockersediment (vermutlich Terrassenmaterial des Flusses Sava)

c) Profil Umland (U)

Auenboden

Rechtswert 5 419 296.5 m
Hochwert 5 146 297.0 m



Horizont	Tiefe in cm	Kurzbeschreibung (nach [4])
Ah	0 - 15	Humushorizont; c5; h4; sandig-lehmiger Schluff schwach kiesig Uls,G2
eIC	- 26	Alluvium, c5, h2, schwach toniger Schluff schwach kiesig Ut2,G2
fAh	- 36	Fossiler Humushorizont; c5; h3; sandig-lehmiger Schluff mittel kiesig Uls,G3
II cICv	> 36	Fluviatile Sedimente in Form von stark kiesigem Sand

Abb. 3-6 Vereinfachte Beschreibung der Bodenprofile von Jesenice.

4 Experimentelles

4.1 *Probennahme und Probenvorbereitung*

An jedem Probennahmepunkt wurde ein Profil aufgedigelt. Die Profile wurden vertikal horizontal und schichtweise sowie äquidistant in 5 cm Abständen beprobt. Zwischen den beiden Vertikalbeprobungen bestand lateral ein Abstand von 20 cm. Das entnommene Probenmaterial wurde zunächst in Polyethylentüten verpackt. Die Probenvorbehandlung erfolgte nach DIN ISO 11464 [101], das heißt, die Proben wurden bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet und nach anschließender Aggregatzerkleinerung mittels Keramikmörser und -pistill auf 2 mm mit dem Polyethylensieb gesiebt. Fein- und Skelettanteil wurden in Polyethylentüten gelagert. Die Analysen wurden im Feinerdeanteil (Durchmesser ≤ 2 mm) vorgenommen.

4.2 *Bestimmung ausgewählter Bodeneigenschaften*

4.2.1 Kohlenstofffraktionen

Die Gehalte an Gesamtkohlenstoff und organischem Kohlenstoff wurden mittels Elementaranalyse bestimmt. Im Elementaranalysator wurde der Kohlenstoff in den Bodenproben bei 1000 °C in reiner Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Das entstandene Kohlendioxid wurde im Heliumstrom in ein nicht-dispersives Infrarotspektrometer gespült, mit dem die Konzentration an Kohlendioxid gemessen wurde. Aus der Konzentration an Kohlendioxid berechnete sich der Gehalt an Kohlenstoff in der Probe.

Der Gesamtkohlenstoff C_{ges} wurde ohne Vorbehandlung der Proben direkt nach E DIN ISO 10694 [102] bestimmt. Vor der Untersuchung des organischen Kohlenstoffs C_{org} waren vorhandene carbonatische Bestandteile in den Proben zu zerstören. Vorversuche ergaben, dass alle Proben carbonatisches Material enthielten. Auf Grund der geologischen Verhältnisse und der Belastungssituation (**Kap. 3.1.1**) war davon auszugehen, dass die Carbonate in den Proben des Untersuchungsstandortes Dorndorf-Steudnitz hauptsächlich als leicht zerstörbares Natriumcarbonat und Calciumcarbonat vorlagen. Sie wurden nach E DIN ISO 10694 [102] aufgelöst. Die Carbonatzerstörung in den slowenischen Bodenproben erfolgte nach dem Alternativverfahren 3 in DIN EN 13639 [103], da auf Grund der geologischen Verhältnisse von schwer zerstörbaren, hohen dolomitischen Anteilen (Magnesium-Calciumcarbonate) auszugehen war (**Kap. 3.2.1**). Der Gehalt an carbonatisch gebundenem Kohlenstoff C_{carb} ließ sich aus der Differenz zwischen Gesamtkohlenstoffgehalt und organischem Kohlenstoff berechnen.

4.2.2 pH-Wert

Zur Bestimmung des pH-Wertes wurden nach DIN ISO 10390 [104] die Bodenproben mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung im Volumenverhältnis von 1:5 versetzt. Die Messung erfolgte potentiometrisch mittels Glaselektrode und dem pH/mV-Meter pH 539 der Firma WTW-GmbH Weilheim. Das Gerät wurde mittels Standardpufferlösungen kalibriert. Vergleichsmessungen ergaben, dass auch bei den carbonatischen Proben ein stabiles Austauschgleichgewicht nach 16 h erreicht war, so dass der pH-Wert für alle Proben nach diesem Zeitraum gemessen wurde.

4.2.3 Korngrößenbestimmung

Die Partikelgrößenverteilung im mineralischen Feinanteil der Bodenproben wurde nach dem Prinzip der Fraunhofer-Beugung unter Verwendung des Laserdiffraktometers Mastersizer X der Firma Malvern analysiert. In den parallelen monochromatischen Strahl eines He-Ne-Lasers wird Probenmaterial eingebracht. Das Licht des Lasers wird an den Partikeln der Bodenprobe gebeugt, wobei die Stärke der Beugung von der Größe der Teilchen abhängig ist. Die entstehenden radialkonzentrischen Beugungsmuster werden durch eine Linse auf dem Detektor abgebildet. Aus der gemessenen Lichtintensität und den entsprechenden Beugungswinkeln lassen sich Volumenkonzentration und Partikelgröße berechnen [105, 106]. Um die Korngrößenverteilung im mineralischen Anteil der Bodenproben bestimmen zu können, wurden die Proben nach DIN ISO 11277 [107] vorbehandelt. Die organische Substanz in den Oberbodenproben wurde mit 30 Vol.-%iger H_2O_2 -Lösung bei 60 °C zerstört. 2 mL humusfreier Feinerde wurden mit 200 mL Wasser und 5 mL einer 0.2 N $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung als Dispergierungsmittel zur Aggregatzerstörung versetzt. Nach 24 Stunden erfolgte die Messung der Korngrößenverteilung in der Dispersion.

4.3 Fluorid – Bestimmung

Die Bestimmung des anorganisch gebundenen Gesamtfluorids erfolgte potentiometrisch mittels fluoridionenselektiver Elektrode nach DIN 38405 [108]. Zuvor wurden die Bodenproben durch einen alkalischen Schmelzaufschluss in Lösung gebracht [109].

In einem Platintiegel wurden 0.50 g Probe mit 2.83 g K_2CO_3 sowie 2.17 g Na_2CO_3 gemischt über einem Brenner geschmolzen. Nach dem Erkalten wurden Platintiegel und Schmelzkuchen mit 25 mL Wasser und 25 mL konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Wärmezufuhr gelöst. Zur Lösung verbliebenen Niederschlags wurden nach Abkühlung 25 mL 32 Gew.-%ige NaOH-Lösung zugegeben, mehrere Minuten gerührt und anschließend 15 mL Salzsäure hinzugefügt. Die entstandene klare Lösung wurde auf 250 mL mit Wasser aufgefüllt. Bis zur Messung wurde die Lösung in Polyethylenflaschen gelagert.

4.4 Bestimmung der Elementgehalte

4.4.1 Aufschluss- und Extraktionsverfahren

4.4.1.1 Königswasseraufschluss

Die Pseudototalgehalte der Metalle und des P wurden in der vorliegenden Arbeit entsprechend der Vorgaben der Bundesbodenschutzverordnung [3] zur Schwermetallanalytik analysiert. Die Extraktion mittels Königswasser wurde druckgesteuert im Mikrowellenofen (Gerät MDS 2000, Firma CEM) nach DIN EN 13346 [110] unter Verwendung des in **Tab. 4-1** aufgeführten Aufschlussprogramms durchgeführt.

Tab. 4-1 Steuerprogramm des Mikrowellenofens für den Königswasseraufschluss.

	Stufe 1	Stufe 2
Druck in bar	35	70
Zeit in min	20	59
Leistung in W	700	700

In den Drucksteuerungsbehälter wurden 1.2 g Probenmaterial eingewogen, während die übrigen Reaktionsgefäße mit 0.8 g Probenmaterial befüllt wurden. Nach Zugabe von 28 mL Königswasser (Gemisch aus konzentrierter Salzsäure (HCL) und konzentrierter Salpetersäure (HNO₃) im Volumenverhältnis 3:1) erfolgte die Erhitzung des Probenmaterials in der Mikrowelle. Nach Abkühlung wurde die Aufschlusslösung zusammen mit dem Lösungsrückstand auf 100 mL mit Wasser aufgefüllt. Die Lösung wurde in Polyethylenflaschen aufbewahrt.

4.4.1.2 Extraktionsverfahren nach Zeien & Brümmer

Für das Extraktionsverfahren nach *Zeien & Brümmer* [51] wurden 1.4 g Probenmaterial in Polyethylenzentrifugenröhrchen eingewogen und jeweils mit 35 mL Extraktionslösung versetzt. Die Stufen, Fraktionen, Extraktionsmittel und Bindungsformen sowie die unterschiedlichen Arbeitsschritte sind in **Tab. 4-2** dargelegt.

Nach Stufe 1 wurde den Proben mit einem C_{carb}-Gehalt von mehr als 6 g/kg schrittweise konzentrierte Salpetersäure zugegeben, um das Carbonat zu zerstören [51]. Die Trennung der Lösungen von den Probenrückständen der Stufen 1 bis 6 erfolgte durch Zentrifugieren (2500 U·min⁻¹ bei 20 °C). Die Lösungen jeder Stufe wurden zusammengefasst und in Polyethylenflaschen aufbewahrt.

Tab. 4-2 Übersicht über das Extraktionsverfahren nach Zeien & Brümmer [51].

Stufe	Fraktion	Extraktionsmittel	Bindungsform	Arbeitsschritt
1	leicht mobilisierbar	1 M NH_4NO_3 (pH 7)	leicht löslich, austauschbar, unspezifisch adsorbiert	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 35 mL NH_4NO_3 (pH 7), 24 h schütteln
2	schwerer nachlieferbar	1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 6)	carbonatisch, spezifisch adsorbiert	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 35 mL $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 24 h schütteln ▪ 17.5 mL $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 6), 10 min schütteln
3	in Mn-Oxiden okkludiert	0.1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 6)	Manganoxide	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 35 mL 0.1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 30 min schütteln ▪ zweimal mit 17.5 mL 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 6), 10 min schütteln
4	organisch gebunden	0.025 M NH_4EDTA (pH 4.6)	organisches Material	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 35 mL 0.025 M NH_4EDTA, 90 min schütteln ▪ 17.5 mL 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 4.6), 10 min schütteln
5	in schlecht kristallinen Fe-Oxiden okkludiert	0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3.25)	schlecht kristallisierte Eisenoxide	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 35 mL 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 4 h schütteln ▪ 17.5 mL 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3.25), 10 min schütteln
6	in kristallinen Fe-Oxiden okkludiert	0.1 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (Ascorbinsäure) + 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3.25)	besser kristallisierte Eisenoxide	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 35 mL 0.1 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ + 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 30 min im Wasserbad bei 96 ± 3 °C schütteln ▪ 17.5 mL 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3.25), 10 min schütteln
7	Residualfraktion	Königswasser	Residualfraktion	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Probenrückstand nach Stufe 6 trocknen bei 105 °C; wiegen ▪ Rückstand mittels Königswasser in Mikrowelle aufschließen (Kap. 4.4.1.1)

4.4.1.3 Erweitertes Extraktionsverfahren des BCR

Das dreistufige Extraktionsverfahren des Bureau Communautaire de Références (BCR) wurde durch den zusätzlichen Aufschluss der Residualfraktion um eine Stufe erweitert. 0.75 g Boden wurden nacheinander mit je 30 mL Extraktionslösung versetzt und den in **Tab. 4-3** zusammengefassten Arbeitsschritten unterzogen. Die Rückstände wurden wie zuvor in **Kap. 4.4.1.2** beschrieben abgetrennt.

Tab. 4-3 Übersicht über das erweiterte BCR-Extraktionsverfahren [58].

Stufe	Fraktion	Extraktionsmittel	Bindungsform	Arbeitsschritt
1	leichter mobilisierbar	0.11 M CH ₃ COOH (pH 7)	leicht löslich, austauschbar, unspezifisch adsorbiert, spezifisch adsorbiert, carbonatisch	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 30 mL CH₃COOH 16 h schütteln ▪ 15 mL destilliertes H₂O 15 min schütteln
2	leicht reduzierbar	0.1 M NH ₂ OH-HCl (pH 2)	in Eisen- und Manganoxiden okkludiert	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 30 mL 0.1 M NH₂OH-HCl 16 h schütteln ▪ 15 mL destilliertes H₂O 15 min schütteln
3	oxidierbar	30%iges H ₂ O ₂ 1M CH ₃ COONH ₄ (pH 2)	organisches Material, in Sulfiden gebunden	<ul style="list-style-type: none"> ▪ schrittweise Zugabe von 7.5 mL H₂O₂; 1 h Vorreaktion; gelegentliches manuelles Schütteln ▪ 1 h bei 85 °C unbedeckt im Wasserbad ▪ schrittweise Zugabe von weiteren 7.5 mL H₂O₂ ▪ bei 85 °C Einengen auf 5 mL; Abkühlen ▪ 30 mL 1M CH₃COONH₄ 16 h schütteln
4	Residualfraktion	Königswasser	Residualfraktion	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Probenrückstand nach Stufe 3 trocknen bei 105 °C; wiegen ▪ Rückstand mittels Königswasser in Mikrowelle aufschließen (Kap. 4.4.1.1)

4.4.2 Analysenprinzipien

4.4.2.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

In den Proben aus Dorndorf-Staudnitz wurden Ca, Mg und Na und in den Proben aus Jesenice wurden Ca, Fe, Mg und Mn mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) nach DIN EN ISO 11885 [111] bestimmt.

Das Prinzip der OES beruht auf der Messung der Intensität des Lichtes, das von angeregten Atomen und Ionen bei elementspezifischen Wellenlängen emittiert wird. In der vorliegenden Arbeit fand das optische Emissionsspektrometer Maxim 112 der Firma Fison Instruments Anwendung, bei dem die Analyten im induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma (ICP) atomisiert und ionisiert sowie angeregt werden [112, 113]. Die Wellenlängen, bei denen die Analyten detektiert wurden, sind in **Tab. A-1, Anhang**, aufgelistet. Die Kalibrierung erfolgte in wässriger Lösung.

4.4.2.2 Atomabsorptionsspektrometrie

K wurde mittels Flammenatomabsorptionsspektroskopie (FAAS) nach DIN 38406-13 [114] unter Verwendung des Atomabsorptionsspektrometers AAS 3310 der Firma Perkin Elmer gemessen. Fe und Mn wurden mit diesem Analysenprinzip in den Proben aus Dorndorf-Stednitz nach DIN 38406-32 und DIN 38406-33 [115, 116] bestimmt.

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) basiert auf der Resonanzabsorption von Atomen. Strahlung gleicher Wellenlängen, die von Atomen eines Elements im angeregten Zustand abgegeben wird, führt zur Anregung der Atome im Grundzustand und somit zur Absorption des eingestrahnten Lichts. Damit verringert sich die Intensität der Resonanzlinie. Der Intensitätsverlust ist proportional zur Zahl der absorbierenden Teilchen und damit der Konzentration des Elements in der Probe [112, 117, 118]. Die Atomisierung der Analyten erfolgte in einer Luft-Acetylen-Flamme. Die zur Analytdetektion gewählten Wellenlängen sind in **Tab. A-1, Anhang**, zu finden. Die Kalibrierung erfolgte in wässriger Lösung.

4.4.2.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

In allen Bodenproben wurden Cd, Co, Cu, Ni, Pb und Zn bestimmt. Zusätzlich wurde Cr in den Proben des Standortes Jesenice analysiert. Diese Schwermetalle wurden durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nach DIN 38406-29 [119] unter Verwendung des Quadrupol-Massenspektrometers ELAN 6000 der Firma Perkin Elmer bestimmt. Bei der ICP-MS werden Ionen auf der Basis ihres Massen/Ladungsverhältnisses getrennt und detektiert, nachdem sie zuvor im induktiv gekoppelten Plasma ionisiert wurden [112]. Die zur Analytdetektion gewählten Isotope sind in **Tab. A-1, Anhang**, aufgelistet.

Die Vorteile der ICP-MS sind das hohe Nachweisvermögen bis in den $\mu\text{g/L}$ -Bereich und die Linearität des Arbeitsbereiches über mehrere Größenordnungen. Der Nachteil liegt in der Störanfälligkeit durch Zusammensetzung von Lösungsmitteln und Probenmatrices [119], die gerade in Umweltproben wie Böden sehr komplex sind. Unterschiedliche physikalische Eigenschaften der Messlösungen können zur Drift der Signalintensitäten führen. Zur Vermeidung dieser Störung wurde deshalb den Proben $10 \mu\text{g/L}$ Rh als interner Standard zugesetzt. Des Weiteren können die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Proben- und Lösungsmittelmatrix spektrale Störungen in Form von isobaren Elementen, Polyatomen oder doppelt geladenen Ionen bedingen [119]. Da in den Lösungen des Königswasseraufschlusses und der sequenziellen Extraktion sowohl durch die Lösungsmittel als auch durch das gelöste Probenmaterial eine komplexe Matrix vorlag, wurde mittels Standardaddition kalibriert. Die Proben wurden in jeder Analysenserie nach ihren Hauptbestandteilen in carbonatisch, organisch-carbonatisch, silicatisch und organisch-silicatisch klassifiziert. Für jede Gruppe wurden für jedes Lösungsmittel nach Standardaddition die Kalibrierfunktionen für die zu bestimmenden Elemente ermittelt.

In **Abb. 4-1** sind als Beispiel die linearen Kalibrierfunktionen für Cu in den vier verschiedenen Probenmatrixes dargestellt, wobei das Lösungsmittel die 0.025 M NH₄-EDTA-Lösung der vierten Extraktionsstufe des sequenziellen Verfahrens nach *Zeien & Brümmer* war (**Kap. 4.4.1.2**). Würde man die Kalibrierfunktion der aufgestockten silicatischen Probe zur Auswertung der carbonatischen Proben verwenden, so würden nach der berechneten Wiederfindungsrate nur 70 % des Cu in den carbonatischen Proben ermittelt werden (die Gleichungen für die Berechnung der Wiederfindungsfunktion und die Wiederfindungsrate sind in **Gl. A-1, Anhang**, zu finden). Noch größer sind die Unterschiede der Wiederfindungsraten zwischen Ober- und Unterbodenproben. Die Wiederfindungsrate des Cu in silicatischen Unterbodenproben beträgt 283 % bei einer Auswertung mittels organisch-silicatischer Kalibrierfunktion, für die carbonatischen Proben liegt die Wiederfindungsrate bei 209 % nach der Auswertung mittels Kalibrierfunktion der organisch-carbonatischen Proben.

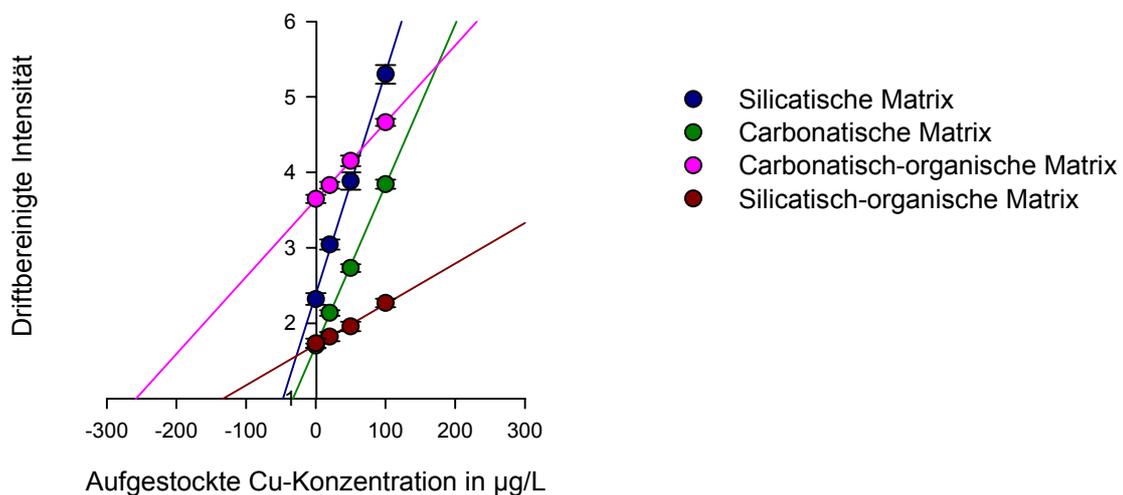


Abb. 4-1 Lineare Aufstockkalibrierfunktionen zur Analyse der Cu-Konzentrationen nach Standardaddition der Lösungen unterschiedlicher Probenmatrixes.

Dieses Kalibrationsbeispiel zeigt die Notwendigkeit der gruppenweisen Kalibrierung, da nach Ermittlung der Wiederfindungsfunktionen für die einzelnen Elemente nicht nur proportional-systematische Abweichungen im Bezug zur Grundkalibrierung in Wasser festgestellt wurden, sondern auch ein Einfluss der unterschiedlichen Proben- und Lösungsmittelmatrixes auf die Kalibrierfunktion im Vergleich miteinander.

4.4.2.4 Spektralphotometrie

Der Gehalt an P wurde als Orthophosphat mittels Spektralphotometer (Carl-Zeiss-Jena Spe-cord M 42) unter Verwendung des Phosphat-Küvettentests 1.14543 der Firma Merck bestimmt. Das Messprinzip basiert auf der Absorption von Strahlung einer definierten Wellenlänge durch eine Lösung, die den Analyten in einer absorbierenden Spezies enthält. Der gelöste Analyt wird daher mit

einem Überschuss eines Reagens versetzt, mit dem er ein farbiges Reaktionsprodukt (z. B. Komplexverbindung) bildet. Die Absorption ist proportional der Konzentration des Analyten in der Lösung und der Wegstrecke, die die Strahlung durch die Lösung zurücklegen muss [112].

6 mL der Extraktionslösung des Königswasseraufschlusses wurden mittels NH_4OH -Lösung auf einen pH-Wert von 4.5 eingestellt. Anschließend wurde die Probenlösung auf 50 mL aufgefüllt. Je 5 mL dieser farblosen Probenlösung wurden mit den Reagenzien des Phosphatküvettentests versetzt, was zu einer Blaufärbung der Lösung führte. Die Strahlungsabsorption der blau gefärbten Lösung wurde bei 880 nm im Spektralphotometer gemessen.

4.5 Qualitätssicherung der Analyseergebnisse

4.5.1 Präzision

Zur Ermittlung der Unsicherheit der Analysen wurden die Bodenproben in jeder Analysenserie nach ihrer Zusammensetzung in silicatische und carbonatische Probenmatrix klassifiziert. Für jede Probenmatrix wurden pro Analysenserie eine Oberboden- und eine Unterbodenprobe einer Dreifachbestimmung für die einzelnen Analysemethoden unterzogen, um so den Einfluss der Probenmatrix und/oder möglicher Unterschiede in den Gehaltsbereichen auf die Streuung zu berücksichtigen.

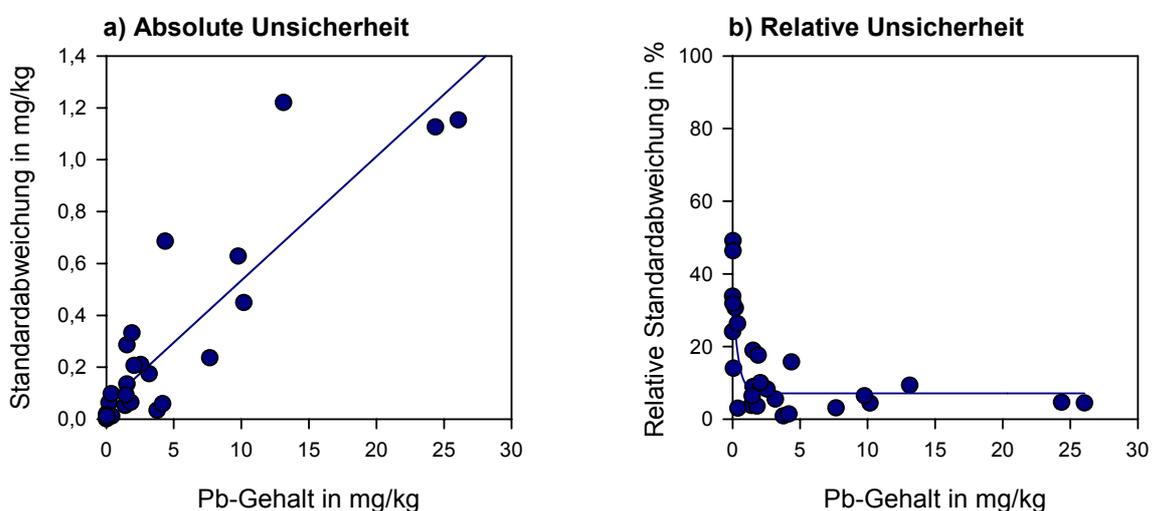


Abb. 4-2 Darstellung der Abhängigkeit der absoluten und der relativen Unsicherheit der Analyse vom Elementgehalt.

Aus den Analyseergebnissen der Parallelbestimmungen für die Korngrößenverteilung, die Kohlenstoffgehalte, den pH-Wert, die Elementpseudototalgehalte und die Schwermetalle in den einzelnen Stufen der sequenziellen Extraktionen wurden die Unsicherheiten als Wiederholstandardabweichungen und relative Wiederholstandardabweichungen (Gl. A-3 und A-4, Anhang) berechnet, die in den

Tab. A-2 bis A-7, Anhang, angegeben sind. Wie am Beispiel des Pb in **Abb. 4-2** zu sehen ist, nimmt die absolute Unsicherheit mit zunehmendem Gehalt zu (**Abb. 2-4a**), während die relative Unsicherheit exponentiell abnimmt (**Abb. 2-4b**).

4.5.2 Richtigkeit

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Bestimmung der königswasserlöslichen Gehalte des Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn wurden 2 zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) jeweils dreimal aufgeschlossen und mit den angewendeten Methoden analysiert. Es wurden Materialien ausgewählt, die eine möglichst große Ähnlichkeit hinsichtlich ihrer Matrix und ihrer Elementgehalte zu den Bodenproben aufwiesen. Nach dem ISO Guide 33:2000 (E) [120] sind Analysenergebnisse als richtig zu bewerten, wenn für sie gilt:

$$|\bar{x} - \mu| < 2s \quad \text{Gl. 4-1}$$

Dieses Testkriterium wird von den Messwerten aller analysierten Schwermetalle bis auf Cd, Fe und Mn im CRM 277 und Co im CRM 142R erfüllt (**Tab. 4-4**). Bis auf Cd, Co, Fe und Mn wurden die Schwermetalle in den CRM somit richtig analysiert. Die Messwerte des Cd und des Co liegen über den Referenzwerten, was vermutlich auf die Kontamination des Referenzmaterials oder der Analytlösung zurückzuführen ist. Die zu geringen Messwerte des Fe und Mn wurden möglicherweise durch eine ungenügende Aufschlussleistung des Mikrowellenofens für diese Probenmatrix bedingt.

Tab. 4-4 Vergleich der Analysenergebnisse \bar{x} mit den Referenzwerten μ der CRM 277 und CRM 142 R nach Gl. 4-1. \bar{x} , μ und s in mg/kg.

	CRM 277 [121]				CRM 142R [122]			
	μ	\bar{x}	s	$ \bar{x} - \mu < 2s$	μ	\bar{x}	s	$ \bar{x} - \mu < 2s$
Cd	10.7	12.3	0.30	Nein	0.25	0.26	0.01	Ja
Co	17.0	17.2	0.12	Ja	10.2	11.2	0.17	Nein
Cr	146	153	12.1	Ja	86.2	82.1	3.92	Ja
Cu	97.2	99.2	1.53	Ja	69.9	68.8	1.09	Ja
Fe	41700	38300	470	Nein				
Mn	1620	1360	7.55	Nein	802	818	43.0	Ja
Ni	33.3	31.5	1.10	Ja	61.1	62.5	0.94	Ja
Pb	138	143	3.21	Ja	25.7	28.0	2.55	Ja
Zn	552	560	8.11	Ja	93.3	91.0	1.73	Ja

4.5.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweisgrenze x_{NG} wurde für die Entscheidung, ob ein Element mit dem gewählten Analysenprinzip nachgewiesen wurde, berechnet. Für die FAAS wurden die Nachweisgrenzen für K, Fe, Mn in wässriger Lösung ermittelt. Auf Grund des Einflusses der Lösungsmittelmatrices auf das Analyseergebnis bei der ICP-MS wurden die Nachweisgrenzen für die Schwermetalle Cd, Co, Cu, Ni, Pb und Zn für jede Extraktionslösung bestimmt. Für die ICP-OES wurden die Nachweisgrenzen für Ca, Fe, Mg, Mn und Na in wässriger Lösung ermittelt. Die Nachweisgrenzen wurden nach der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 [123] für eine Irrtumswahrscheinlichkeit α von 0.01 und $FG = \hat{n} - 2$ Freiheitsgrade berechnet (Gl. 4-2) und sind in **Tab. A-8** und **A-9, Anhang**, zu finden.

$$x_{NG} = s_{x_0} \cdot t_{FG,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{m}} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Für die Entscheidung, ab welcher Konzentration ein Element in den Analytlösungen mit der tolerierbaren Ergebnisunsicherheit von 33.3 % nachgewiesen werden konnte, ist die Bestimmungsgrenze über die halbe Breite des zweiseitigen Prognoseintervalls Δx_{BG} nach DIN 32645 [123] zu berechnen:

$$\Delta x_{BG} = s_{x_0} \cdot t_{FG,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{m}} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_x}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Aus dem Quotienten $\frac{\Delta x_{BG}}{x_{BG}} = \frac{1}{k}$ mit $k > 1$ und k frei wählbar ergibt sich $x_{BG} = k \cdot \Delta x_{BG}$, so dass sich die Bestimmungsgrenze x_{BG} wie folgt berechnet:

$$x_{BG} = k \cdot s_{x_0} \cdot t_{FG,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\hat{m}} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{(x_{BG} - \bar{x})^2}{Q_x}} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Eine gute Näherung für die Bestimmungsgrenze erhält man durch folgende Gleichung [123]:

$$x_{BG} = k \cdot x_{NG} \quad \text{Gl. 4-5}$$

die auch zur Berechnung der Bestimmungsgrenzen in dieser Arbeit Anwendung fand (**Tab. A-10** und **A-11, Anhang**). Es wurde $k = 3$ gewählt entsprechend der relativen Ergebnisunsicherheit von 33.3 % bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit α von 0.01. In den anschließenden Auswertungen wurden nur Analysenwerte oberhalb der Bestimmungsgrenzen berücksichtigt. Datenlücken in den Datenmatrizen der sequenziellen Extraktionen, die durch Werte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze auftraten, wurden nach [123] mit dem Wert der Bestimmungsgrenze aufgefüllt.

5 Vergleich der horizontbezogenen und der äquidistanten Probennahme

5.1 Ergebnisse und Diskussion der parallelen Beprobung

5.1.1 Univariate Auswertung der Tiefengradienten der Bodenprofile

Der Vergleich der Gradienten aller analysierten Variablen würde auf Grund der großen Anzahl den Umfang der vorliegenden Arbeit überschreiten. Daher werden die horizontbezogenen¹ und äquidistanten Tiefengradienten der Variablen Co und Cu miteinander verglichen, deren Erscheinungsbild repräsentativ für grundsätzliche Aussagen über Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Beprobungsformen ist. Die Tiefengradienten der übrigen Variablen sind im **Anhang** in **Abb. A-1** bis **A-16** dargestellt.

Der Vergleich der horizontbezogenen und äquidistanten Tiefengradienten, die für Co und Cu in den **Abb. 5-1** und **5-2** dargestellt sind, zeigt, dass beide Beprobungsformen im Wesentlichen die vertikale Verteilung der Elemente in gleicher Weise erfassen. Die Gradienten der **Abb. 5-1a, 5-1b, 5-1d** und **5-1e** sowie **Abb. 5-2a** bis **5-2c** und **5-2f** zeigen einen nahezu identischen Verlauf.

Dagegen weist der Verlauf der äquidistanten Gradienten in **Abb. 5-1c** zwischen 30 und 90 cm Tiefe sowie in **Abb. 5-1f** unterhalb 25 cm einen abweichenden Verlauf zu den horizontbezogenen Gradienten auf. Diese Unterschiede sind vermutlich auf Fehler im Analysenverfahren zurückzuführen. Der Gesamtfehler des Analysenverfahrens s_{Gesamt}^2 setzt sich entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern der einzelnen Teilschritte von der Probennahme $s_{Probennahme}^2$ bis zur Probenvorbehandlung und analytischen Messung $s_{Probenvorbehandlung + Messung}^2$ zusammen [2, 124]:

$$s_{Gesamt}^2 = s_{Probennahme}^2 + s_{Probenvorbehandlung + Messung}^2 \quad \text{Gl. 5-1}$$

Ramsey [125] analysierte die Unsicherheit des Verfahrensschrittes Probennahme unter Verwendung verschiedener Probennahmestrategien zur Verteilung der Probennahmepunkte in der Fläche auf einem 1.8 ha großen, bleikontaminierten Gebiet. Die Varianzanalyse ergab eine hohe Probennahmeunsicherheit von rund 50 % gegenüber der vergleichsweise geringen Unsicherheit der Analyse von rund 5 %. Solche hohen Probennahmeunsicherheiten sind in Arealen dieser Größenordnung durch die räumliche Variabilität des Bodensubstrates bedingt [126].

¹ In den Ausführungen dieses Kapitels schließt zur Vereinfachung die Verwendung des Begriffs Horizont auch die Schichten ein, da nicht der Aufbau des Bodenkörpers, sondern der Vergleich der Beprobungsformen im Vordergrund steht.

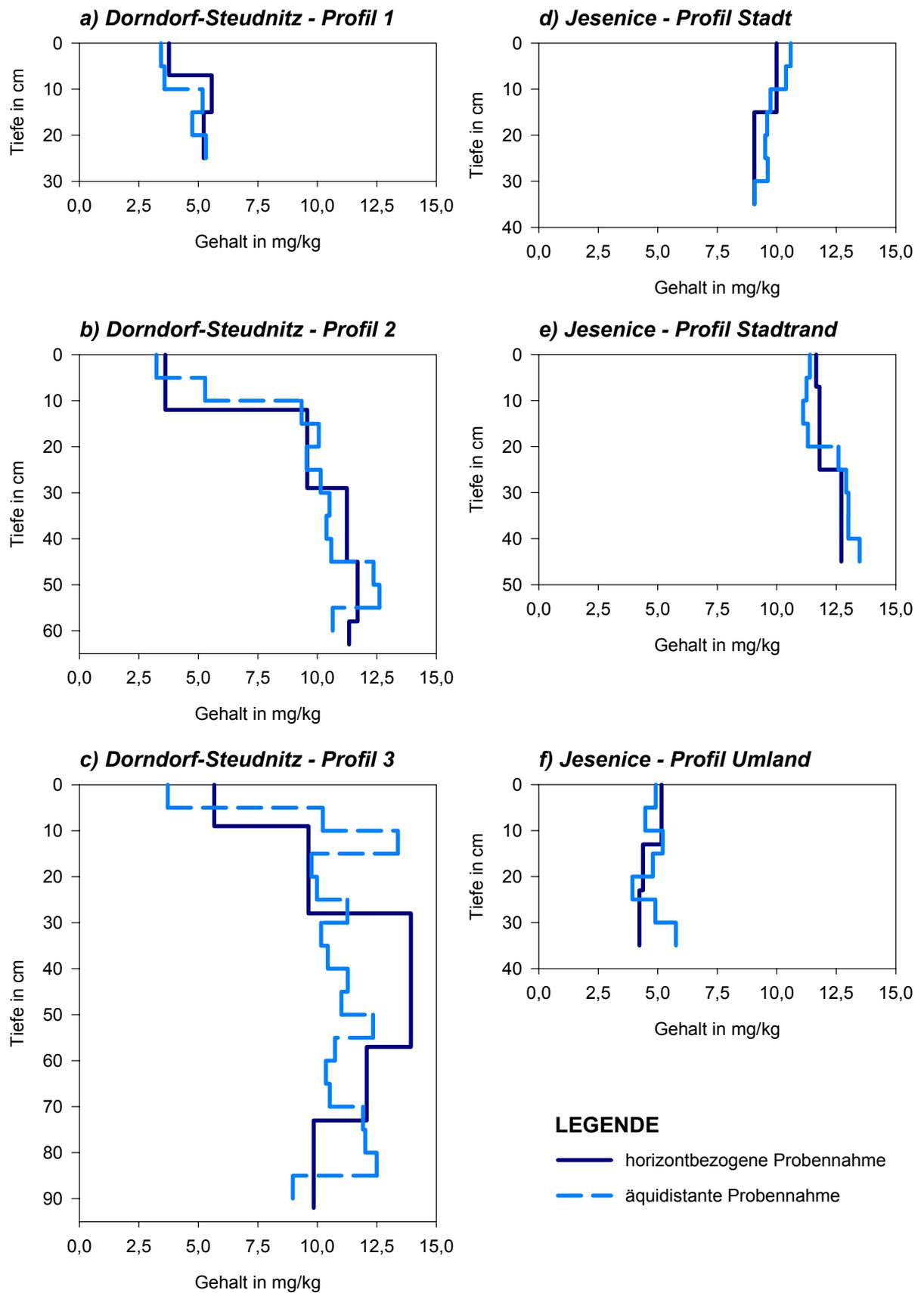


Abb. 5-1 Gradienten des Co der sechs beprobten Profile.

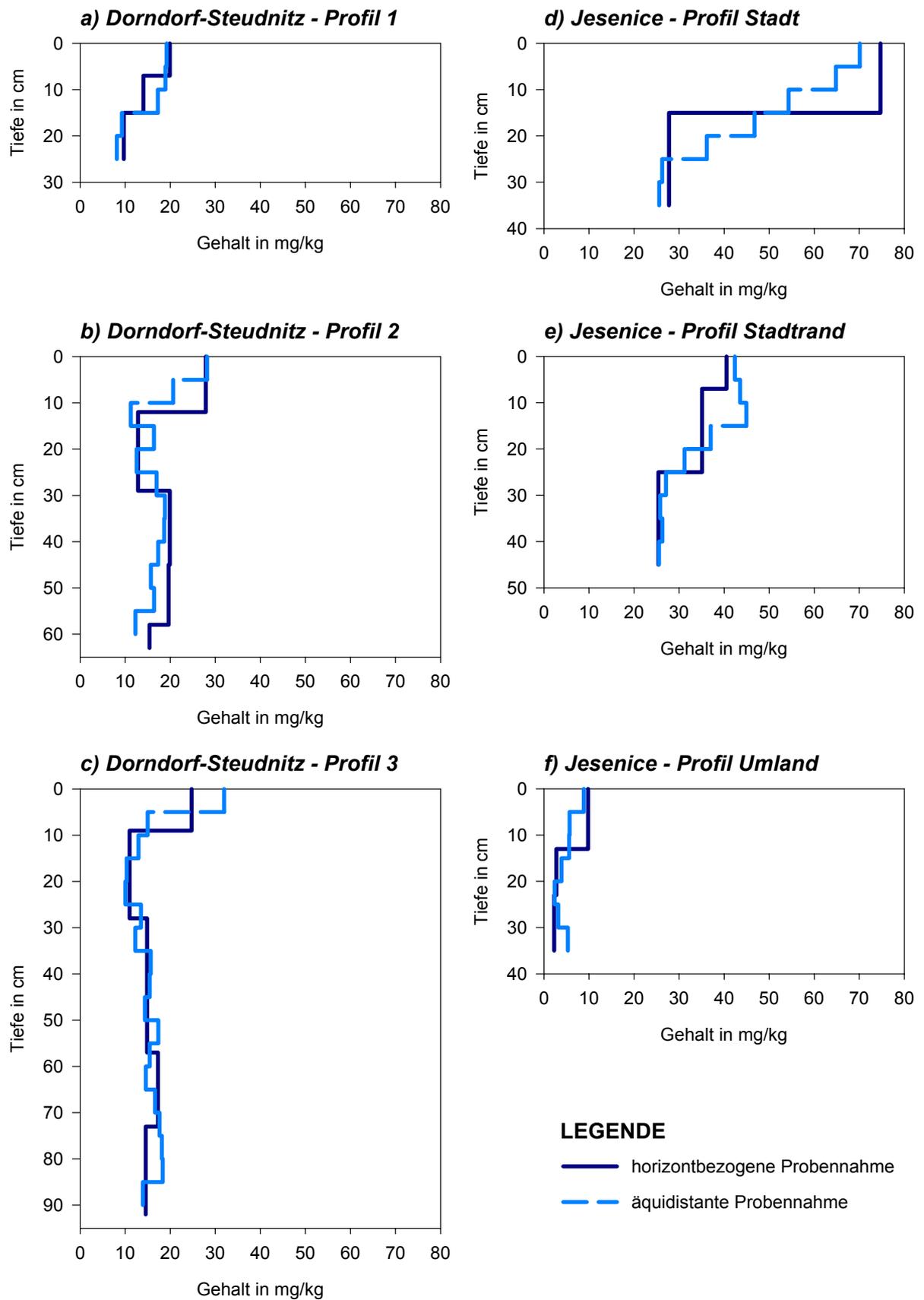


Abb. 5-2 Gradienten des Cu der sechs beprobten Profile.

Einax et al. [127] untersuchten den Fehlerbeitrag der Teilschritte Probennahme, Probenaufbereitung sowie analytische Messung für Bodenproben, die auf 1 m² entnommen worden waren. Die Varianzanalyse ergab auch in diesem kleinräumigen Bereich einen weitaus größeren Fehlerbeitrag durch die Probennahme als durch die folgende Probenaufbereitung und Messung. Die parallele vertikale Beprobung der untersuchten Profile der vorliegenden Arbeit erfolgte mit einem lateralen Abstand von 20 cm (**Kap. 4.1**), so dass vermutlich kleinräumige Inhomogenitäten der Böden die Hauptursache für diese zufälligen Abweichungen der horizontbezogenen und äquidistanten Tiefengradienten sind.

Der Vorteil der äquidistanten Beprobung ist deutlich in **Abb. 5-2d** und **5-2e** zu erkennen. In **Abb. 5-2d** ist zu sehen, dass der Cu-Gehalt bis in eine Tiefe von 25 cm kontinuierlich abnimmt. Auf der Basis des horizontbezogenen Gradienten lässt sich nur feststellen, dass Cu im Oberboden angereichert ist. Die vertikale Verlagerung des Cu bis in die Bereiche des Unterbodens wird nicht ersichtlich. Der horizontbezogene Gradient in **Abb. 5-2e** zeigt mit zunehmender Tiefe abnehmende Elementgehalte. An Hand des äquidistanten Gradienten wird jedoch ersichtlich, dass der Cu-Gehalt zunächst bis 15 cm ansteigt, ehe er sich mit zunehmender Tiefe verringert. Die äquidistanten Gradienten zeigen somit eine differenziertere tiefenabhängige Verteilung des Elementes als die horizontbezogenen Gradienten und sind somit für die Aufdeckung vertikaler Verlagerungstendenzen eingetragener Schadstoffe geeigneter.

Daraus ergibt sich die Frage, ob relevante Grenzwertüberschreitungen von Schadstoffen bei der horizontbezogenen Probennahme möglicherweise nicht erfasst werden. Diese Frage soll durch die folgenden Untersuchungen geklärt werden.

5.1.2 Untersuchung der Erfassung von Grenzwertüberschreitungen

Für die weitere Untersuchung werden zunächst die Bodenhorizonte der Profile jeweils vertikal nummeriert (**Abb. 5-3**). Die äquidistant entnommenen Proben werden nach ihrer Entnahmetiefe den entsprechend nummerierten Bodenhorizonten zugeordnet. In den folgenden Ausführungen wird die Zuordnung durch Angabe der unteren Grenze des beprobten Profilbereiches in Zentimetern, die durch einen Schrägstrich von der Horizontnummer getrennt ist, nachvollziehbar (**Abb. 5-3**). Die Abkürzungen HOR und ÄQU, die den Horizontnummern vorangestellt werden, kennzeichnen die Beprobungsform der Bodenprobe. Die vergleichende Untersuchung der Grenzwert erfassungen der beiden Beprobungsformen wird mittels der Hasse-Diagramm-Technik (HDT) durchgeführt. Bei den Untersuchungsstandorten waren in früheren Untersuchungen Schwermetallkontaminationen festgestellt worden (Dorndorf-Steudnitz, **Kap. 3.1.2**) oder sie wurden zumindest vermutet (Jesenice, **Kap. 3.2.2**). Für die analysierten Schwermetalle Cd, Cu, Ni, Pb und Zn sind in der deutschen Bundesbodenschutzverordnung [3] Grenzwerte für die Pseudototalgehalte der Böden vorgegeben. Slowenische Grenzwerte existieren für die Pseudototalgehalte des Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn [39].

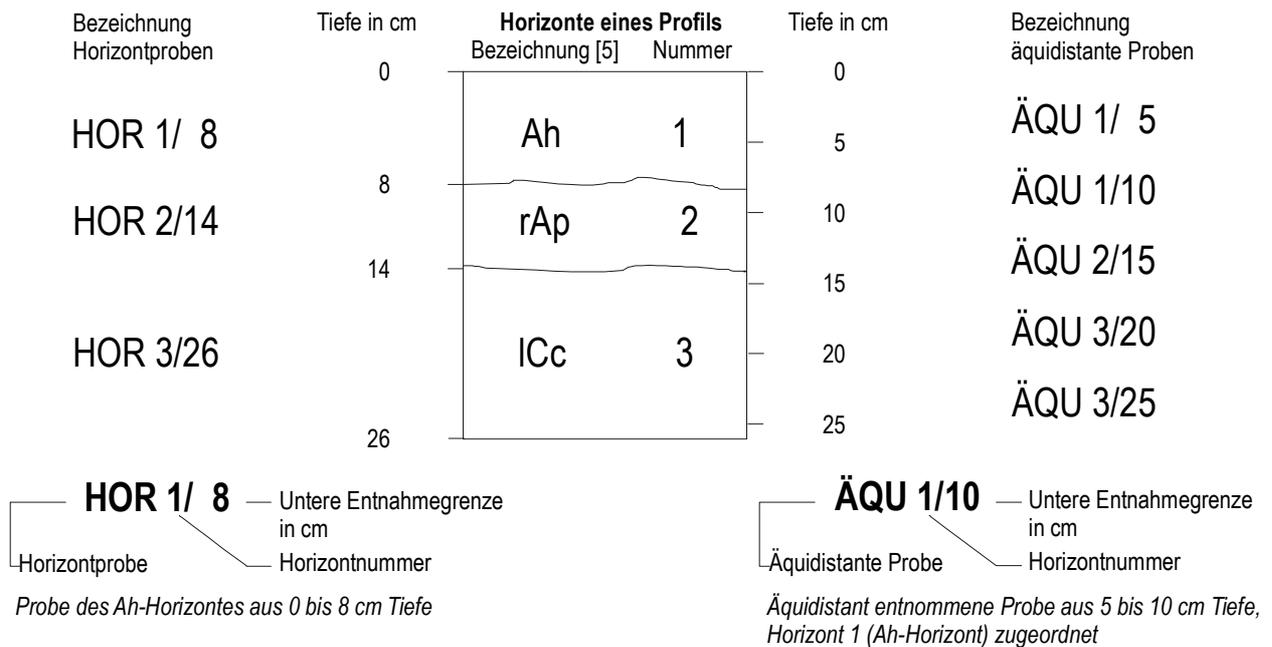


Abb. 5-3 Zuordnung der äquidistanten Proben zu den Horizonten und Erläuterung der im Folgenden verwendeten Probennomenklatur.

Tab. 5-1 Klassifikation der Schwermetallgehalte am Beispiel der Grenzwerte der Bundesbodenschutzverordnung [3] für die Proben von Dorndorf-Stuednitz.

$x_{iElement}$ - Gehalt des Elementes für die i-te Probe in mg/kg.

Element	Wertebereiche	Klassifikationswert
Cd	$x_{iCd} < 1^a$	0
	$1 \leq x_{iCd} < 2^b$	1
	$2 \leq x_{iCd} < 20^c$	2
	$20 \leq x_{iCd}$	3
Cu	$x_{iCu} < 40^a$	0
	$40 \leq x_{iCu}$	1
Ni	$x_{iNi} < 50^a$	0
	$50 \leq x_{iNi}$	1
Pb	$x_{iPb} < 70^a$	0
	$70 \leq x_{iPb} < 200^b$	1
	$200 \leq x_{iPb}$	2
Zn	$x_{iZn} < 150^a$	0
	$150 \leq x_{iZn}$	1

a Vorsorgewert nach [3].

b Prüfwert für Wohngebiete und Hausgärten mit Nutzung als Kinderspielplatz nach [3].

c Maßnahmewert für Grünlandbewirtschaftung nach [3].

Diese Grenzwerte werden zur vergleichenden Untersuchung der Grenzwertüberschreitungen herangezogen. Die Gehalte des Cd, Cu, Ni, Pb und Zn der Proben von Dorndorf-Steudnitz und die Werte des Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn der Proben von Jesenice werden klassifiziert, wobei die jeweiligen Grenzwerte als Intervallgrenzen fungieren. Zur Erläuterung ist die Klassifikation der Gehalte der Proben von Dorndorf-Steudnitz nach den Grenzwerten der Bundesbodenschutzverordnung in **Tab. 5-1** dargelegt. Die Klasse, in der die Gehalte unterhalb des niedrigsten Grenzwertes, dem Vorsorgewert, zusammengefasst wird, erhält den Klassifikationswert 0. Die übrigen, steigenden Klassifikationswerte entsprechen den Überschreitungen der zunehmenden Grenzwerte.

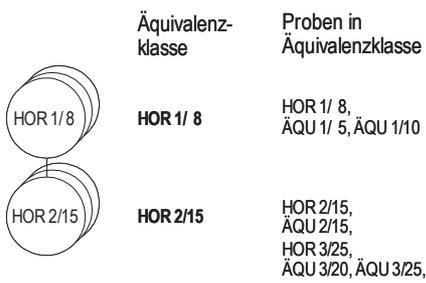
Für jedes Profil wird ein Hasse-Diagramm nach der Relation *kleiner/gleich als* erstellt. Die minimalen Objekte sind demnach die Proben mit keinen oder den wenigsten Grenzwertüberschreitungen, während die maximalen Objekte die am stärksten belasteten Proben sind.

Wie in **Abb. 5-4** zu sehen ist, bilden die Proben jedes Profils eine Menge der totalen Ordnung, das heißt, sie sind alle als Kette dargestellt und es gibt keine Unvergleichbarkeiten. Die Hasse-Diagramme erstrecken sich über mindestens zwei Ebenen, wobei in allen Profilen Bodenproben aus den tiefer gelegenen Bodenbereichen als minimale Objekte und Oberbodenproben als maximale Objekte angeordnet sind. Entsprechend der vorangegangenen Klassifikation umfassen die maximalen Objekte die Proben mit den höchsten Grenzwertüberschreitungen, während die minimalen Objekte die Proben mit den geringsten Grenzwertüberschreitungen darstellen. Damit lässt sich aus den Hasse-Diagrammen schlussfolgern, dass in allen untersuchten Profilen vertikale Belastungsgradienten vorliegen.

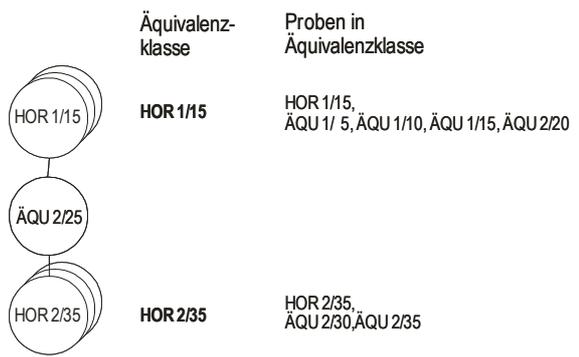
Fast die gesamten Proben sind in allen Profilen in Äquivalenzklassen zusammengefasst. Diese enthalten eine oder mehrere Horizontproben und im Wesentlichen die tiefenabhängig zugeordneten äquidistanten Proben (**Abb. 5-4**). Die Äquivalenzklassen erfassen demnach die Grenzwertüber- oder -unterschreitungen der Bodenhorizonte. Zwischen oder oberhalb der Horizontklassen sind in vier der sechs Profile äquidistante Proben angeordnet (**Abb. 5-4b** bis **5-4d**). Diese Proben waren entweder den Übergangsbereichen zwischen den Horizonten oder den oberen 5 cm des Profils entnommen worden.

In **Abb. 5-4c** und **5-4e** sind äquidistante Proben oberhalb der Horizontproben angeordnet, denen sie nach ihrer Entnahmetiefe zugeordnet worden waren. Zum Beispiel befindet sich die äquidistante Probe **ÄQU 1/ 5** in **Abb. 5-4c** auf der Ebene 3, während die entsprechende Horizontprobe **HOR 1/12** auf der Ebene 2 darunter angeordnet ist. Diese Anordnung im Diagramm bedeutet, dass diese äquidistanten Proben Grenzwertüberschreitungen in Bodenbereichen erfassen, die mittels der Horizontproben nicht festgestellt werden. Die oberen 5 cm des Profils in **Abb. 5-4c** sind hinsichtlich der Grenzwertüberschreitungen belasteter als die gesamten 12 cm des Oberbodenhorizontes. Umgekehrt sind in den Diagrammen in **Abb. 5-4b**, **5-4d** und **5-4e** äquidistante Proben unterhalb der zugehörigen Horizontproben angeordnet. Diese äquidistanten Proben erfassen die Grenzwertunterschreitungen in Profiltiefen, die nach den Ergebnissen der Horizonte Grenzwert überschreitend belastet sind.

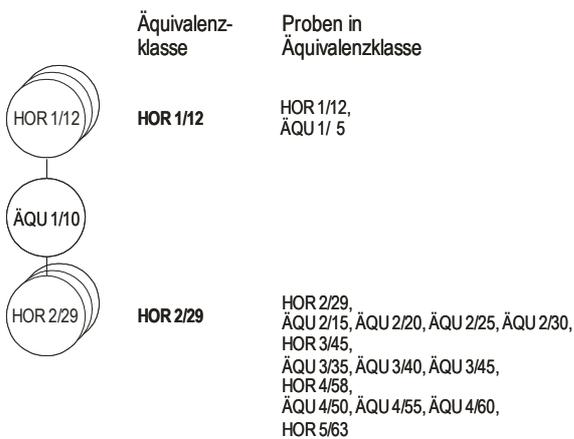
a) Dorndorf-Steudnitz - Profil 1



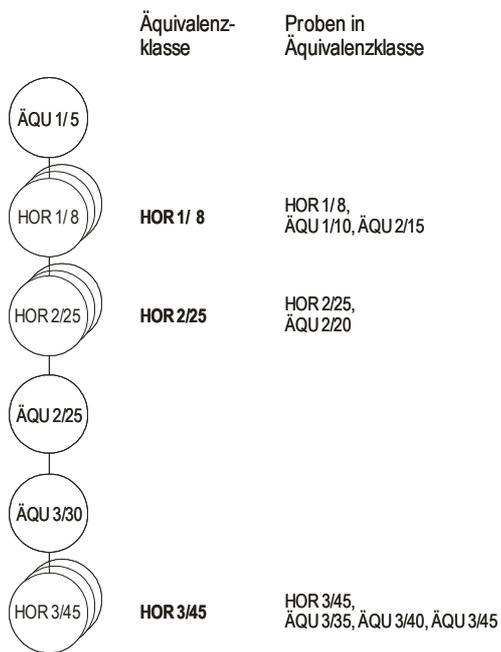
d) Jesenice - Profil Stadt



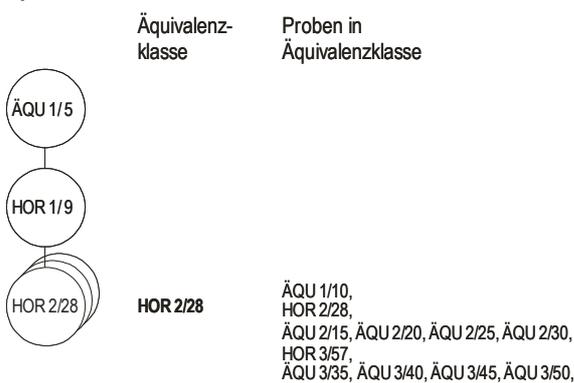
b) Dorndorf-Steudnitz - Profil 2



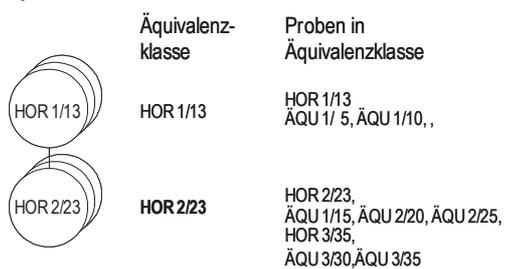
e) Jesenice - Profil Stadtrand



c) Dorndorf-Steudnitz - Profil 3



f) Jesenice - Profil Umland



LEGENDE: ○ Proben ○○ Proben zusammengefasst in Äquivalenzklassen

Abb. 5-4 Hasse-Diagramme des profilweisen Vergleichs der Grenzwertüberschreitungen. Die Bezeichnung der Proben erfolgte nach der in Abb. 5-3 beschriebenen Nomenklatur.

Diese Ergebnisse zeigen, dass einige Grenzwertüberschreitungen mittels horizontbezogener Probenahme nicht erfasst werden. Ebenso werden auch Grenzwertunterschreitungen nicht festgestellt. Die horizontbezogene Probenahme täuscht in größeren Tiefen vertikal höhere Belastungen vor, die tatsächlich so nicht vorhanden sind. Mittels der Hasse-Diagramm-Technik ist nicht nur der Vergleich der Grenzwertbefreiung zwischen den beiden Beprobungsformen, sondern auch die graphische Darstellung der Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede in einfacher Weise möglich. In den klassifizierten Schwermetallgehalten weisen äquidistante Proben aus den Übergangsbereichen Unterschiede zu den entsprechenden Horizontproben auf. Daher stellt sich die Frage, ob die tiefenabhängige Zuordnung der äquidistanten Proben zu den Horizonten mit der Ähnlichkeit der Proben hinsichtlich der Elementpseudototalgehalte **und** der Bodeneigenschaften übereinstimmt. Zur Beantwortung dieser Frage werden die im folgenden Kapitel beschriebenen Analysen durchgeführt.

5.1.3 Untersuchung der Ähnlichkeit der Proben

Die sechs Bodenprofile bestehen aus insgesamt 21 Horizonten. Mittels profilweiser Clusteranalyse (**Kap. 4.2**) wird die Ähnlichkeit der äquidistanten Proben zu den zugeordneten Horizonten untersucht. Dies geschieht zunächst auf der Basis der Elementpseudototalgehalte sowie der Bodeneigenschaften C_{carb} -, C_{ges} - und C_{org} -Gehalte, Korngrößenverteilung und pH-Wert.

Wie in den Dendrogrammen in **Abb. 5-5** zu sehen ist, weisen zu 14 Horizonten die tiefenabhängig zugeordneten äquidistanten Proben eine große Ähnlichkeit auf. Diese äquidistanten Proben sind jeweils in einem Cluster mit den zugehörigen Horizontproben zusammengefasst.

In zwei Fällen entspricht die Ähnlichkeit der äquidistanten Proben aus dem Übergangsbereich zwischen zwei Horizonten nicht der tiefenabhängigen Zuordnung. Diese Proben waren zwar jeweils Horizont 1 zugeordnet worden, sind aber dem folgenden Horizont 2 ähnlicher, so dass sie mit den Proben dieses Horizontes jeweils in einem Cluster zusammengefasst sind (Proben fett beschriftet, **Abb. 5-5c** und **5-5e**). Sieben der 21 untersuchten Horizonte sind sich so ähnlich, dass keine Trennung der Horizontproben und der zugeordneten äquidistanten Proben durch die Bildung einzelner Horizontcluster möglich ist. Daher bildeten die Proben der Horizonte 3 und 4 in **Abb. 5-5b**, die Proben der Horizonte 3 bis 5 in **Abb. 5-5c** sowie die Proben der Horizonte 2 und 3 in **Abb. 5-5f** jeweils gemeinsam einen Cluster.

Insgesamt weisen die äquidistanten Proben zu den entsprechenden 14 Horizontproben eine so große Ähnlichkeit auf, dass sie deutlich voneinander getrennte Cluster bilden. Entsprechend den Ausführungen in **Kap. 2.1.1.** sind die Bindungsverhältnisse der Schwermetalle, die eine mögliche Verlagerung und somit das ökologische Gefährdungspotenzial determinieren, von den Elementpseudototalgehalten sowie den Eigenschaften des Bodens abhängig. Diese Bindungsverhältnisse bzw. die potenziellen Mobilisierbarkeiten wurden für beide Standorte durch die Anwendung zweier sequenzieller Extraktionsverfahren untersucht (**Kap. 4.4.1.2** und **4.4.1.3**). Im Hinblick auf die beiden Beprobungs-

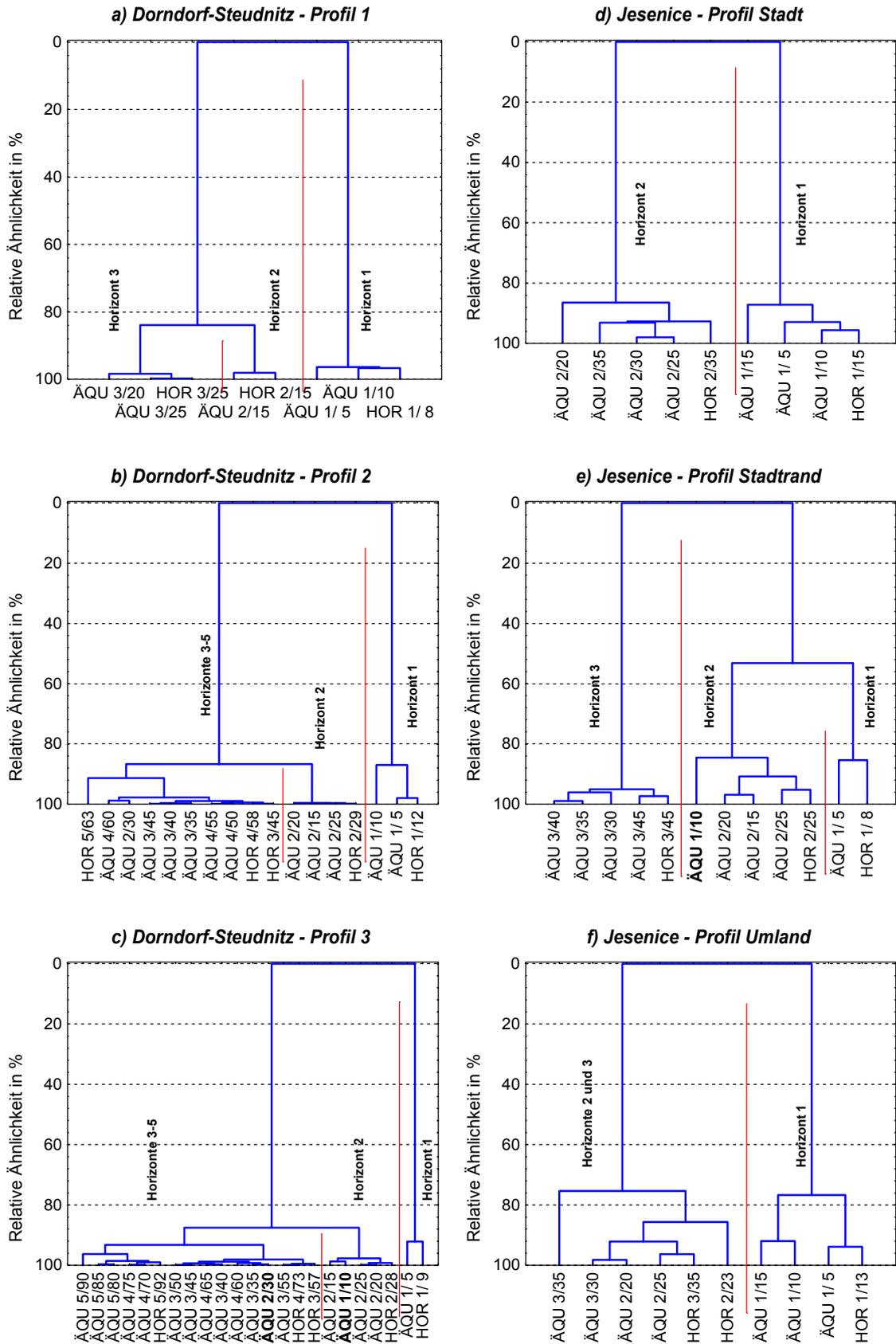


Abb. 5-5 Profilweise Clusteranalyse der Bodenproben auf der Grundlage der Elementpseudotalgehalte, pH-Werte, Korngrößenverteilung und Kohlenstofffraktionen.

formen stellt sich die Frage, ob sich äquidistanten Proben und die Horizontproben in ihren Bindungsverhältnissen ebenso ähnlich sind wie in den Pseudototalgehalten und den Bodeneigenschaften, was nach den bisherigen Ausführungen zu erwarten wäre. Zur Beantwortung dieser Frage wird für jedes Profil eine Clusteranalyse durchgeführt, die auf den Ergebnissen der sequenziellen Extraktion der Schwermetalle basiert. Die resultierenden Dendrogramme der Profile sind in **Abb. 5-6** dargestellt.

Der Vergleich der Dendrogramme in **Abb. 5-6** mit denen in **Abb. 5-5** zeigt, dass die Clusterbildung auf der Basis der Ergebnisse der sequenziellen Extraktion im Wesentlichen die Gleiche ist wie auf der Grundlage der Bodeneigenschaften und Elementpseudototalgehalte. Wie in **Abb. 5-5** bildeten sich die gleichen Mischcluster aus Horizontproben und den entsprechenden äquidistanten Proben in **Abb. 5-6b** (Horizonte 3 und 4), **Abb. 5-6c** (Horizonte 3 bis 5) und **Abb. 5-6f** (Horizonte 2 und 3). Bei den übrigen 14 Horizontclustern weisen neben den beiden Proben aus dem Übergangsbereich zwischen Horizont 1 und 2 (Proben fett markiert, **Abb. 5-6c** und **5-6e**) zwei weitere Übergangspalten (Proben fett markiert, **Abb. 5-6c** und **5-6d**) keine Ähnlichkeit hinsichtlich der Bindungsverhältnisse zum tiefenabhängig zugeordneten Horizont auf, sondern zum folgenden bzw. vorangegangenen Horizont.

Die äquidistanten Proben sind nach den Ergebnissen der Clusteranalysen sowohl in den Elementpseudototalgehalten und Bodeneigenschaften als auch in den Bindungsverhältnissen den parallel untersuchten Horizontproben ähnlich. Unterschiede zu den tiefenabhängig zugeordneten Horizontproben weisen nur äquidistante Proben aus den Übergangsbereichen zwischen zwei Horizonten auf. Eine weiterführende Untersuchung mittels linearer Diskriminanzanalyse (LDA), ob die Bodenhorizonte der Profile sich signifikant voneinander unterscheiden, ist nicht möglich. Für eine sinnvolle Anwendung der LDA sollte die Anzahl der Objekte (also der Bodenproben) größer sein als die doppelte Anzahl der betrachteten Variablen (Bodeneigenschaften und Elemente) [5]. Die Datenmatrix des mächtigsten Profils, Profil 3 aus Dorndorf-Stednitz, enthält 18 äquidistante und 5 Horizontproben. An diesen 23 Proben wurden 25 Elemente und Bodeneigenschaften untersucht (ohne die Elemente der sequenziellen Extraktion). Selbst in dieser Profildatenmatrix mit der größten Anzahl an Objekten wird die Bedingung des Objekte-Variablen-Verhältnisses der LDA nicht erfüllt.

Der Frage, welche Interaktionen zwischen den Variablen durch die äquidistante und die horizontbezogene Probennahme aufgedeckt und erfasst werden können, wird im Folgenden nachgegangen.

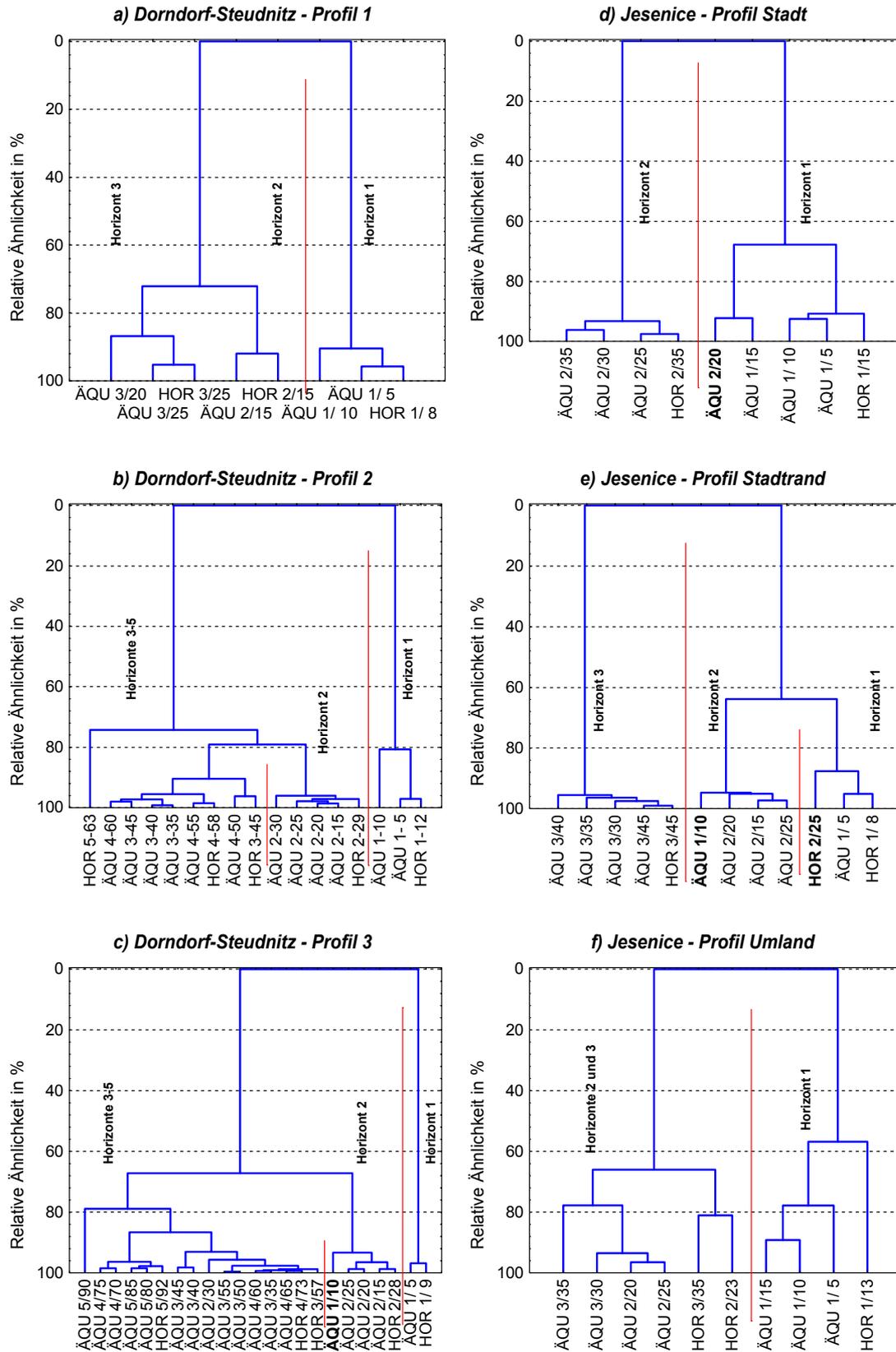


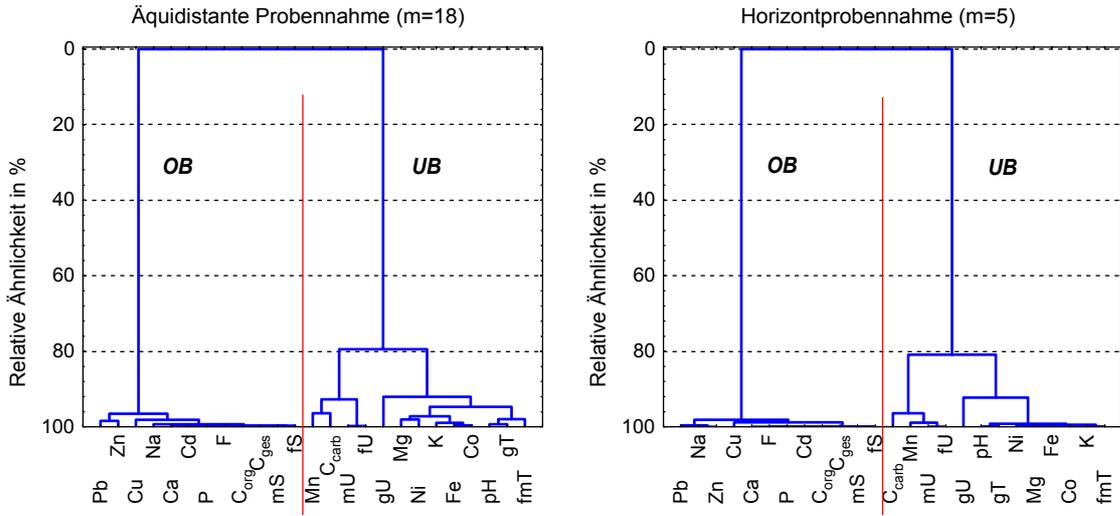
Abb. 5-6 Profilweise Clusteranalyse der Bodenproben auf der Grundlage der Ergebnisse der sequenziellen Extraktionen.

5.1.4 Untersuchung der Interaktionen der Bodeneigenschaften und Elementgehalte in beiden Beprobungsformen

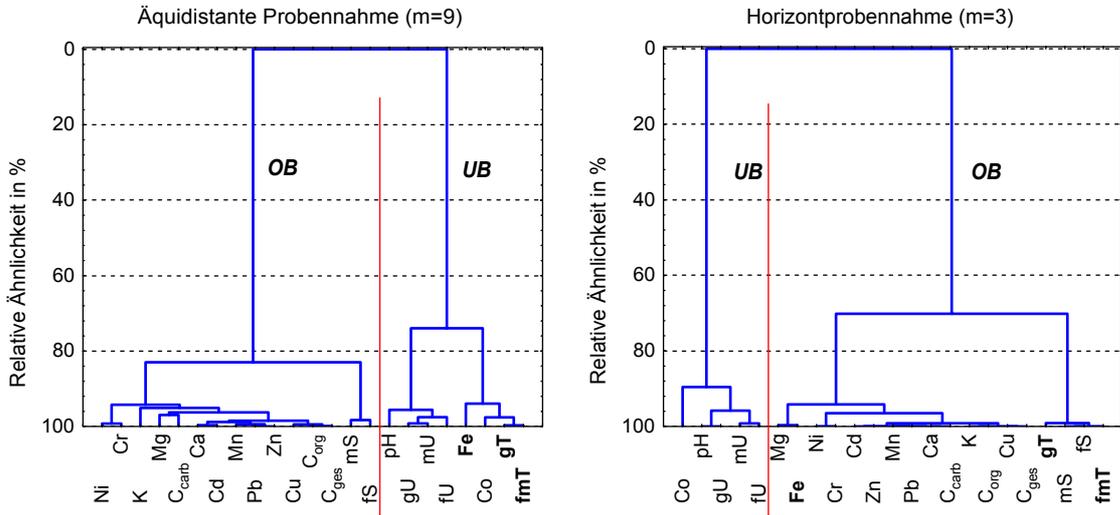
Für den Vergleich der beiden Beprobungsformen werden die einzelnen Profildatenmatrices in eine äquidistante und eine horizontbezogene Datenmatrix geteilt. Für jede Matrix wird eine Clusteranalyse der Variablen durchgeführt. Die Variablen sind bei allen Profilen in zwei deutlich voneinander getrennten Clustern zusammengefasst (**Abb. 5-7** und **Abb. A-36, Anhang**). Die Clusterbildung der Variablen spiegelt die vertikale Anreicherung im Oberboden oder im Unterboden der Elementpseudotalgehalte und Bodeneigenschaften wider, wie der Vergleich mit den Gradienten in **Abb. 5-1, Abb. 5-2** und **Abb. A-3 bis A-20, Anhang**, zeigt. In vier der sechs Profile weisen die Variablen bei beiden Beprobungsformen die gleiche Ähnlichkeit auf, das heißt, Ober- und Unterbodencluster enthalten jeweils die gleichen Variablen (**Abb. 5-7A, Abb. A-36, Anhang**). Bei den beiden Profilen in **Abb. 5-4b** und **5-4c** sind drei bzw. fünf der 22 Variablen bei den unterschiedlichen Probenahmen jeweils einem anderen Cluster zugeordnet (Variablen fett markiert). Die Gradienten dieser Variablen variieren innerhalb der Bodenprofile kaum (**Abb. 5-1, Abb. A-1 bis A-16, Anhang**). Dadurch können diese Eigenschaften und Elemente in der einen Beprobungsform beispielsweise als Oberbodenanreicherung und in der anderen Beprobungsform als Unterbodenanreicherung in der Clusteranalyse erscheinen. Die vertikale Variabilität dieser Variablen in den beiden Profilen ist vermutlich auf die zufällige Streuung durch Fehler der Analysenmethode und auf die lateralen Mikroinhomogenitäten im Boden zurückzuführen (**Kap. 5.1.1**).

Die hauptsächlichen Zusammenhänge zwischen den Variablen können nach dem Ergebnis der Clusteranalyse durch beide Beprobungsformen erfasst werden. Weitergehende Aussagen als die Anreicherung in Ober- oder Unterböden sind nicht möglich. Die Anwendung multivariat-statistischer Methoden wie der Hauptkomponentenanalyse (HKA) ist für die horizontbezogenen Datenmatrizen und für die äquidistanten Datenmatrizen der geringmächtigen Profile auf Grund der geringen Anzahl an Proben nicht möglich. Für die sinnvolle Anwendung der HKA sollte in der Datenmatrix nach Möglichkeit die Anzahl der Objekte gleich der dreifachen Anzahl der Variablen sein [128], wenigstens aber sollte die Objektanzahl größer sein als die Variablenzahl [5, 7]. Selbst wenn man die Daten horizontbezogen beprobter Profile eines Untersuchungsstandortes in einer Matrix zusammenfasst, so unterschreitet die Probenzahl häufig immer noch die Anzahl der analysierten Variablen. In den Matrizen mit den Ergebnissen der Profile eines Standortes dieser Arbeit (ohne Ergebnisse der sequenziellen Extraktion) stehen beispielsweise den 13 Horizontproben der Profile von Dorndorf-Steudnitz 25 Merkmale gegenüber. Für die Profile von Jesenice sind es 8 Horizonte und 22 analysierte Merkmale. Die Matrizen der äquidistanten Beprobung enthalten aber 35 Proben für Dorndorf-Steudnitz und 23 Proben für Jesenice. Bei beiden äquidistanten Datenmatrizen sind also mehr Proben als Merkmale enthalten, so dass für diese Datenmatrizen die Anwendung der HKA möglich ist.

a) Dorndorf-Stездnitz - Profil 3



b) Jesenice - Profil Stadtrand



c) Jesenice - Profil Umland

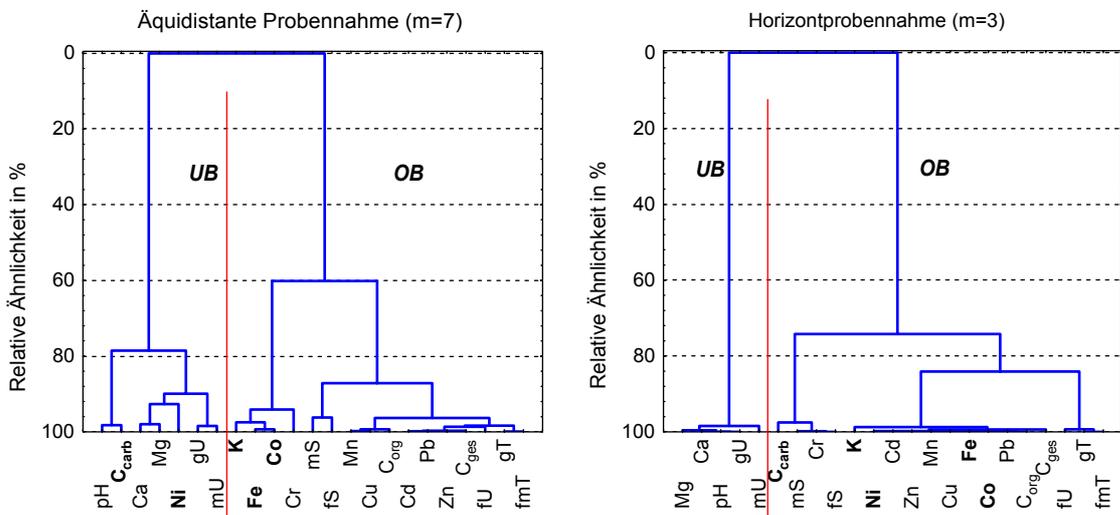


Abb. 5-7 Dendrogramme der Clusteranalyse der Variablen für die ausgewählten Profile. m: Probenzahl der jeweiligen Clusteranalyse; OB: Oberbodenanreicherungen; UB: Unterbodenanreicherungen.

5.2 **Schlussfolgerungen zur vertikalen Beprobung von Böden**

Mit der univariaten Auswertung und durch die Anwendung der Clusteranalyse konnte gezeigt werden, dass die Bodenprofile durch die äquidistante Probennahme, bei der die Beprobung ohne Expertenwissen vorgenommen wurde, ebenso charakterisierbar sind in ihren Bodeneigenschaften, Elementgehalten und Bindungsverhältnissen wie durch die wissensbasierte horizontbezogene Probennahme. Die äquidistante Beprobung der Profile in 5 cm Abständen ermöglicht eine differenziertere Erfassung der vertikalen Verteilung der Variablen und Elemente. Dadurch ist auch die differenziertere Erfassung der vertikalen Grenzwertüberschreitungen möglich, wie die vergleichende Bewertung mittels Hasse-Diagramm-Technik zeigte. Der kleine Probennahmeabstand ergibt eine relativ große Probenzahl, die die sinnvolle Anwendung von multivariat-statistischen Methoden wie der HKA ermöglichen würde. Diesen Vorteilen der äquidistanten Beprobung in kleinem Abstand steht der große Nachteil des hohen analytischen Aufwands gegenüber, der sich aus der großen Probenzahl ergibt. Der Informationsgewinn durch die äquidistante Probennahme in Form der kleinräumig erfassten Grenzwertüberschreitungen ist durch den doppelt bis mehr als dreifach so hohen analytischen Aufwand für eine allgemeine Anwendung nicht gerechtfertigt. Im Rahmen einer Bodenuntersuchung ohne Vorinformationen erscheint es sinnvoller, an einer größeren Anzahl an Probennahmepunkten in der Fläche entsprechend den Vorgaben in DIN ISO 10381-1 [40] Profile aufzugraben und nach den vorgegebenen Tiefen der Bundesbodenschutzverordnung [3] (**Tab. 1-1**) zu beproben. Bei gleicher Probenzahl wie bei der Beprobung an wenigen Profilen mit kleinem Probennahmeabstand können dann auch multivariat-statistische Methoden zur Probenklassifikation und zur Aufdeckung von Interaktionen zwischen den Variablen angewendet werden. Darüber hinaus lassen sich differenziertere Aussagen zur flächenhaften Schadstoffverteilung treffen. Möglicherweise sind die erfassten vertikalen Grenzwertüberschreitungen nicht so differenziert wie bei der kleinräumigen äquidistanten Probennahme. Der analytische Aufwand ist jedoch bei dieser Beprobungsform, wie schon beschrieben, geringer und die Bundesbodenschutzverordnung schreibt genau vor, wie im Falle der jeweiligen Grenzwertüberschreitung mit welchen weiterführenden Untersuchungen zu verfahren ist [3, 38]. Die grundlegenden Ergebnisse dieses Kapitels sind in **Abb. 5-8** zusammengefasst.

- Charakterisierung Böden bei kleinem Probennahmeabstand mit äquidistanter Beprobung ebenso möglich wie mit horizontbezogener Beprobung
- bei kleinem Probennahmeabstand mit äquidistanter Beprobung exaktere Erfassung Grenzwertüber- und -unterschreitungen von Kontaminanten
- kleiner Probennahmeabstand bedingt hohe Probenzahl, wodurch Erfassung latenter Information durch Anwendung multivariat-statistischer Methoden bei Datenauswertung möglich
- hohe Probenzahl erfordert aber höheren analytischen Aufwand bei äquidistanter Beprobung

Abb. 5-8 Vergleich beider Beprobungsformen – Zusammenfassung der Ergebnisse

6 Untersuchung der Schadstoffeinträge und ihrer ökologischen Relevanz

6.1 Erläuterung der verwendeten Probennomenklatur

In den bisherigen Ausführungen wurde eine Probennomenklatur verwendet, die die Unterscheidung zwischen horizontbezogenen und äquidistant entnommenen Proben innerhalb der einzelnen Profile sowie die tiefenabhängige Zuordnung der äquidistanten Proben zu den Horizonten ermöglichte. Da der Gegenstand der folgenden Kapitel die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Profilen ist, wird eine veränderte Probennomenklatur verwendet, um die Differenzierung der Proben aus den verschiedenen Profilen zu ermöglichen. Statt der Kürzel ÄQU und HOR zur Kennzeichnung der Beprobungsform werden nun die Profilnummern für den Standort Dorndorf-Steudnitz und Kürzel für die Namen der Profile von Jesenice verwendet (**Abb. 6-1**). Der Profilkennzeichnung folgt die Horizontnummer, der die Probe entnommen wurde. Wie durch die Ähnlichkeitsuntersuchungen festgestellt wurde, können äquidistante Proben aus den Übergangsbereichen zwischen zwei Horizonten in ihren Eigenschaften von den tiefenabhängig zugeordneten Horizonten differieren. Um erkennen zu können, aus welchem Horizontbereich eine äquidistante Probe stammt, wird den äquidistanten Proben weiterhin die untere Grenze des Beprobungsbereiches im Profil – von der Horizontnummer getrennt durch einen Schrägstrich – angefügt.

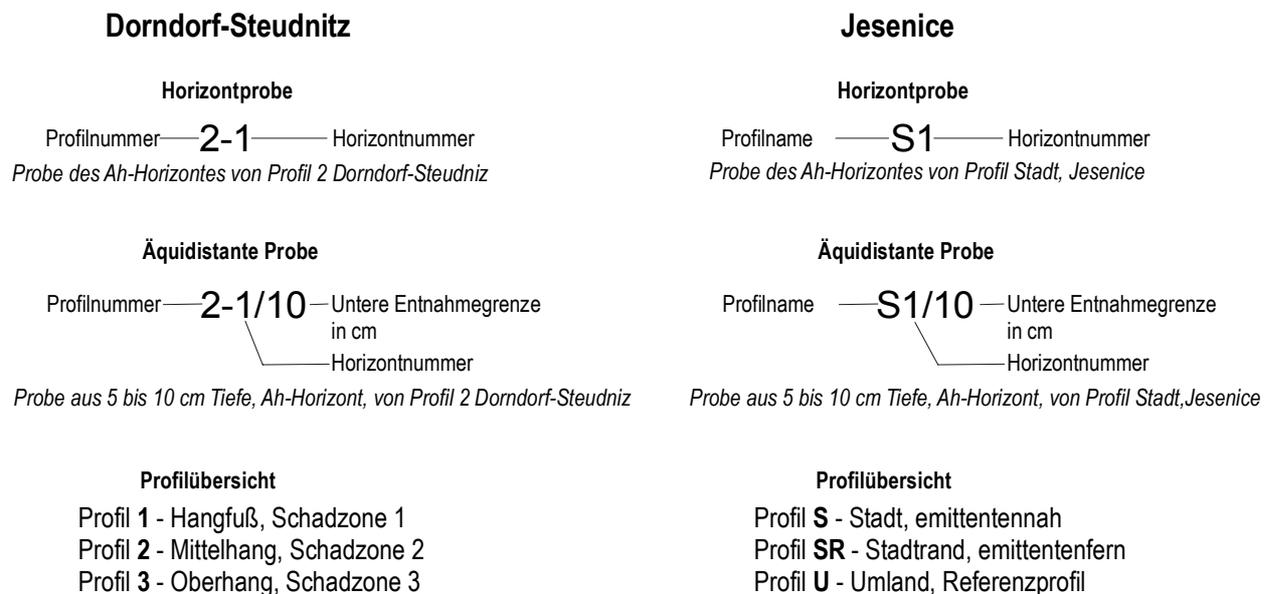


Abb. 6-1 Erläuterung der verwendeten Probennomenklatur.

6.2 Die Bodenbelastung in der Umgebung des ehemaligen Phosphatdüngemittelwerkes Dorndorf-Steudnitz

6.2.1 Vergleich der Analyseergebnisse der Bodeneigenschaften und Elemente mit Hintergrund- und Grenzwerten

Am Untersuchungsstandort Dorndorf-Steudnitz sind Cd, Pb und Zn deutlich in den Oberböden der drei beprobten Profile angereichert (**Tab. 6-1**). Die gemessenen Werte für diese Horizonte liegen über den Hintergrundwerten. Die Werte des Cd überschreiten den Vorsorgewert im Oberboden des Profils 1 und den Maßnahmewert in den beiden anderen Oberböden nach Bundesbodenschutzverordnung [3]. Der Cu-Gehalt der Oberböden der Profile 2 und 3 liegt ebenfalls über den Hintergrundwerten. In den Unterböden sind die Gehalte der Schwermetalle geringer und nicht Grenzwert überschreitend (**Tab. 6-1**).

Die Werte des Ca, F, Na und P weisen einen lateralen Gradienten in den Oberböden auf (**Tab. 6-2**). Mit zunehmender Entfernung zum Emittenten werden diese Gehalte in den Oberböden geringer. Dieser Gradient entspricht dem lateralen Belastungsgradienten, der in vorangegangenen Untersuchungen zur flächenhaften Schadstoffverteilung festgestellt wurde [87, 88]. F, Na und P sind in allen drei Profilen im Oberboden angereichert. Das gilt auch für Ca in den Profilen 2 und 3. Dagegen ist im Profil 1 mit vertikal gleich bleibenden Ca-Gehalten kein Gradient ausgeprägt. In den Unterböden entsprechen die Na-Gehalte den durchschnittlichen Bodenwerten (**Tab. 6-2**). Die F- und P-Gehalte liegen in den Unterböden aus Löß im Bereich der Hintergrundgehalte, während in Profil 1 der angegebene Maximalwert überschritten wird.

Co, Fe, K, Mg, Mn und Ni weisen in allen drei Profilen im Unterboden höhere Gehalte auf als im Oberboden (**Tab. 6-3**). Lateral sind die Gehalte dieser Elemente in den Unterbodenproben der Profile 2 und 3 höher als in Profil 1. Alle Gehalte liegen aber im Bereich der normalen, durchschnittlichen geogenen Hintergrundwerte bodenbildender Substrate (**Tab. 6-3**).

Die Anteile des Tons sowie Fein- und Mittelschluffs sind ebenfalls in den Unterböden höher als in den Oberböden. Die Unterbodenproben des Profils 2 sind am tonigsten. Die Feinschluffanteile sind in allen Unterböden ähnlich, während die Mittelschluffanteile im Unterboden des Profils 1 höher als in den Unterböden der Profile 2 und 3 sind (**Abb. A-17, Anhang**). Die Grobschluffanteile weisen variierende vertikale Gradienten auf. In den Profilen 1 und 2 nimmt der Anteil mit zunehmender Tiefe ab, während im Profil 3 ein vertikaler Anstieg vorliegt. Sand ist in den Oberböden angereichert, wobei die hohen Oberbodenwerte lateral mit zunehmender Entfernung zum Emittenten abnehmen.

Die C_{org} -Gehalte sind in den Oberböden maximal (**Abb. A-15a bis A-15c, Anhang**). Die C_{carb} -Gehalte nehmen lateral mit zunehmender Entfernung zum Emittenten in den Oberböden ab (**Abb. A-14a bis A-14c, Anhang**). Im Gegensatz zum Profil 3 steigt der C_{carb} -Gehalt in den Profilen 1 und 2 mit zunehmender Tiefe an.

Tab. 6-1 Vergleich der Gehalte des Cd, Cu, Pb und Zn mit Hintergrund- und Grenzwerten. Gehalte in mg/kg; rot markiert – Grenzwertüberschreitung.

Substrat	Bodenbereich Profil	Vergleichswert	Cd	Cu	Pb	Zn
		Vorsorgewert [3]	1.00	40.0	70.0	150
		Maßnahmewert [3] Grünlandbewirtschaftung	20.0	1300	1200	
Muschelkalk	Oberboden 1	Hintergrundwert [129]	0.32	19.0	38.0	82.0
		Gemessen ^{a)}	12.9	19.2	48.2	102
Muschelkalk	Substrat 1	Hintergrundwert [129]	0.18	11.0	12.0	42.0
		Gemessen ^{a)}	0.49	9.70	30.9	55.6
Löß	Oberboden 2 und 3	Hintergrundwert [129]	0.19	17.0	25.0	61.0
		Gemessen ^{a)}	21.2	26.3	42.7	110
Löß	Substrat 2 und 3	Hintergrundwert [129]	0.10	15.0	16.0	49.0
		Gemessen ^{a)}	0.23	15.5	18.0	63.1

a Berechnet als Median aus den gemessenen Gehalten.

Tab. 6-2 Vergleich der Gehalte des Ca, F, Na und P mit Hintergrund- und Grenzwerten. Gehalte in g/kg.

Profil	Bodenbereich	Vergleichswert	Ca	F	Na	P
		Hintergrundwert [32]	10.0 ... 120	0.02 ... 0.40	1.00 ... 10.0	0.20 ... 1.00
1	Oberboden	Gemessen ^{a)}	274	22.4	16.6	110
	Substrat	Gemessen ^{a)}	281	1.17	2.58	5.79
2	Oberboden	Gemessen ^{a)}	213	14.6	8.45	83.4
	Substrat	Gemessen ^{a)}	79.4	0.39	3.92	0.95
3	Oberboden	Gemessen ^{a)}	126	10.0	3.26	53.2
	Substrat	Gemessen ^{a)}	5.69	0.29	1.63	0.28

a Berechnet als Median aus den gemessenen Gehalten.

Tab. 6-3 Vergleich der Gehalte des Co, Fe, K, Mg, Mn und Ni mit Hintergrundwerten. Co, Mn, Ni – Gehalte in mg/kg; Fe, K, Mg – Gehalte in g/kg.

Substrat	Bodenbereich Profil	Vergleichswert	Co	Fe	K	Mg	Mn	Ni
		Hintergrundwert [32]	1.00 ... 40.0	2.00 ... 50.0	2.00 ... 33.0	0.50 ... 5.00	40.0 ... 1000	3.00 ... 50.0
Muschelkalk	Oberboden 1	Gemessen ^{a)}	3.58	6.67	1.83	2.08	300	14.6
	Substrat 1	Gemessen ^{a)}	5.22	9.82	8.39	7.37	300	20.9
Löß	Oberboden 2 und 3	Gemessen ^{a)}	4.50	10.5	5.51	2.97	390	17.9
	Substrat 2 und 3	Gemessen ^{a)}	10.6	27.5	9.72	6.17	670	34.4

a Berechnet als Median aus den gemessenen Gehalten.

Der pH-Wert der Oberböden sinkt lateral von Profil 1 zu Profil 3 (**Abb. A-16a bis A-16c, Anhang**). Innerhalb der Profile steigt der pH-Wert an. Der Anstieg erfolgt in den mächtigeren Böden 2 und 3 bis in eine Tiefe von 50 cm. In Profil 1 und 3 liegen die pH-Werte im Unterboden im schwach alkalischen Bereich zwischen 7 und 8. In Profil 2 nimmt der pH-Wert bis 9 zu. Die pH-Werte sind für Böden aus diesen Ausgangssubstraten und unter diesen klimatischen Bedingungen erhöht. Ausgangssubstrate und -gesteine, die reich an Alkali- und Erdalkalielelementen sind, bedingen einen höheren pH-Wert, da die Austauschplätze im Boden überwiegend mit alkalisch wirkenden Kationen und weniger mit H_3O^+ - und Al^{3+} -Ionen belegt sind. In humiden Klimabereichen bewirkt die Versickerung des Niederschlagswassers die Auswaschung der alkalischen Kationen. Hinzu kommt der Eintrag von Säuren oder Kohlendioxid. In den Bodenbereichen, in denen die alkalisch wirkenden Kationen ausgewaschen wurden, werden die Austauschplätze mit H_3O^+ - und Al^{3+} -Ionen belegt, die die saure Bodenreaktion bedingen [33]. In Abhängigkeit vom Alter des Bodens ist der pH-Wert in humiden Klimabereichen in den oberen Profilbereichen geringer und steigt mit zunehmender Tiefe an. Diese Gradientenbildung ist auch bei den beprobten Profilen zu erkennen. Jedoch steigen die pH-Werte im Unterboden selbst im nahezu carbonatfreien Profil 3 auf Werte zwischen 7 und 8 an, die normalerweise in carbonatischen Böden gemessen werden [32]. Die höchsten pH-Werte bis 9 wurden in den Proben des Profils 2 bestimmt, das geringere C_{carb} -Gehalte aufweist als das Profil 1. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der pH-Wert der Böden nicht im Zusammenhang mit den geogen vorhandenen Carbonaten steht, sondern durch die mögliche vertikale Verlagerung alkalisch wirkender, anthropogen eingetragener Elemente verursacht wird.

Die vergleichende Auswertung zeigt, dass nur Cd in den Oberböden Grenzwert überschreitend angereichert ist, die Gehalte des Ca, Cu, F, Na, P, Pb und Zn in diesen Profilbereichen jedoch auch über den normalen Hintergrundwerten liegen. Des Weiteren wurden ungewöhnlich hohe pH-Werte in den Unterböden festgestellt. Ob möglicherweise Beziehungen zwischen den Bodeneigenschaften und Elementen vorhanden sind und welche Ähnlichkeiten die Proben der drei Profile aufweisen, wird im Folgenden untersucht.

6.2.2 Untersuchung der Zusammenhänge zwischen den Bodenproben, den Bodeneigenschaften und den Elementen

6.2.2.1 Untersuchung der Beziehungen zwischen Bodeneigenschaften und Elementen

Zur Erfassung möglicher Zusammenhänge zwischen den Bodeneigenschaften und Elementen wird die Datenmatrix mittels Clusteranalyse untersucht. Das Ergebnis der Clusteranalyse ist im Dendrogramm in **Abb. 6-2** dargestellt. Die Variablen des rechten Clusters sind in den Unterböden angereichert (**Kap. 6.2.1**). Die substratbedingten Unterschiede der Gehalte bedingen die Teilung dieses Clusters. Der rechte Teilcluster fasst die Variablen Ton, Fein- und Mittelschluff, pH-Wert, K und Mg zusammen. Diese Variablen sind hauptsächlich im Unterboden des Profils 2 unterhalb des relikti-

reliktischen Bearbeitungshorizontes (rAp) angereichert (**Abb. A-6b, A-7b, A-16b, A-17b, Anhang**). Die Gehalte des Grobschluffs, Co, Fe, Mn und Ni sind in den Unterböden aller Profile im Vergleich mit den Oberböden erhöht (**Kap. 6.2.1**).

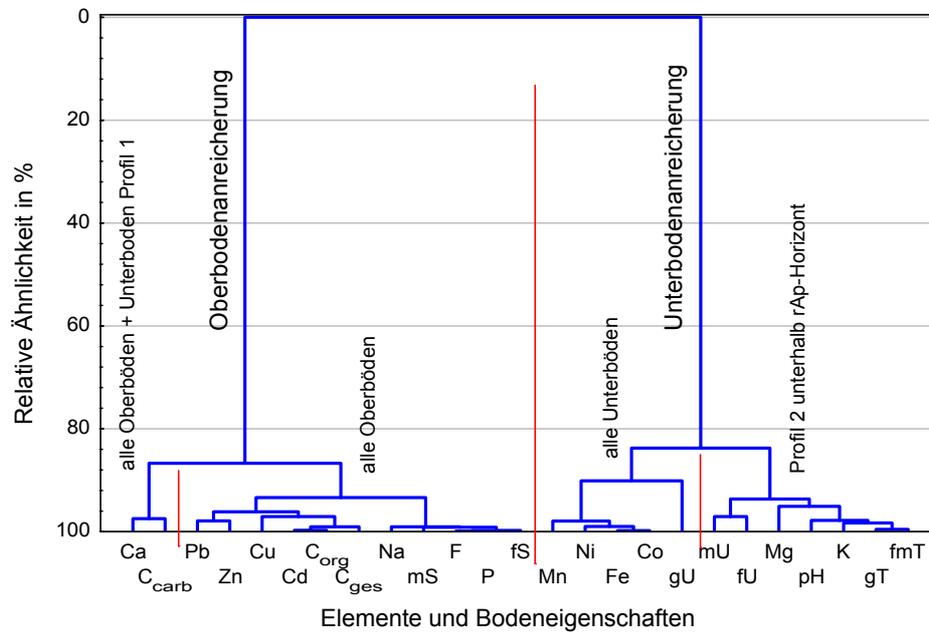


Abb. 6-2 Dendrogramm der Clusteranalyse der Variablen des Standortes Dorndorf-Stuednitz

Im linken Cluster des Dendrogramms sind alle Variablen vereint, die hohe Gehalte im Oberboden aufweisen. Der Cluster teilt sich bei einer Ähnlichkeit von 87 %, wodurch Ca und C_{carb} von den übrigen Variablen getrennt vorliegen. Ca- und C_{carb} nehmen zwar in den Profilen 2 und 3 ebenso wie die übrigen Variablen dieses Clusters mit zunehmender Tiefe ab. Dagegen verringern sich die Ca- und C_{carb} -Gehalte im Unterboden des Profils 1 nicht. Das Substrat des Profils 1 besteht zu großen Anteilen aus autochthonem sowie kolluvial verlagertem, carbonatischem Verwitterungsmaterial des anstehenden Kalksteins (**Kap. 3.1.3**), wodurch sich die hohen Gehalte an Ca und C_{carb} im Unterboden erklären. In diesem Profil besteht keine relative Anreicherung dieser beiden Variablen im Oberboden. Daher sind sie von Cd, Cu, F, Na, P, Pb, Zn, C_{ges} , C_{org} , Fein- und Mittelsand im Cluster separiert, denn die Gehalte dieser Variablen sind in den Humushorizonten aller drei Profile höher als in den darunter liegenden Horizonten und Schichten. Diese Anreicherungen sind sowohl anthropogen als auch pedogen bedingt. Organischer Kohlenstoff reichert sich während der pedogenetischen Entwicklung durch Akkumulation von abgestorbenem pflanzlichem und tierischem Material an, was zur Ausbildung der L- und O-Horizonte (organische Horizonte) sowie A-Horizonte (mineralische Horizonte mit akkumulierter organischer Substanz) führt [32]. Die Anreicherung von Ca, F, Na und P ist auf die Emissionen des Werkes zurückzuführen, da diese die Hauptelemente der im Düngemittelwerk verarbeiteten und hergestellten Verbindungen Apatit, Soda und Glühphosphat waren

(Kap. 3.1.2). Für Cd, Cu, Pb und Zn sind neben dem ständigen atmosphärischen Eintrag - bedingt durch die ubiquitäre Verteilung dieser Elemente in der Umwelt [35, 130] – zwei weitere anthropogene Immissionswege zu berücksichtigen, die im Zusammenhang mit dem Düngemittelwerk stehen. Vor allem Cd, aber auch Pb und Zn können in Phosphatgesteinen und -düngemitteln in hohen Konzentrationen enthalten sein [131, 132], so dass die Emission der Schwermetalle mit den Phosphatstäuben des Düngemittelwerkes nahe liegend ist. Des Weiteren werden bei Hochtemperaturprozessen wie der Glühphosphatherstellung Feinstäube (Durchmesser < 10 µm) in die Atmosphäre freigesetzt, die unter anderem Cd, Cu, Pb und Zn verschiedener, relativ leicht mobilisierbarer chemischer Spezies enthalten [130, 133-136]. Diese Feinstäube könnten durch nasse oder trockene Deposition in das untersuchte Ökosystem in Dorndorf-Stauditz gelangt sein.

6.2.2.2 Aufdeckung der Ähnlichkeiten zwischen den Bodenproben

Das Dendrogramm der Clusteranalyse der Bodenproben zeigt die Unähnlichkeit der Proben der Humushorizonte im Vergleich mit den übrigen Proben durch zwei deutlich voneinander getrennte Cluster (**Abb. 6-3**). Bis auf eine Ausnahme sind alle Proben der Oberböden im rechten Cluster vereinigt. Die Unterbodenproben sind dagegen alle im linken Cluster zu finden. Die Probe **3-1/10** aus dem Übergangsbereich zwischen Humushorizont und reliktschem Bearbeitungshorizont, die tiefenabhängig dem Oberboden zugeordnet worden war, weist nach dieser Clusteranalyse eine größere Ähnlichkeit zu den Unterbodenproben auf. Innerhalb dieser beiden Hauptcluster ist jeweils die Unterscheidung zwischen den Proben des Profils 1 und den übrigen Proben der Profile 2 und 3 möglich (**Abb. 6-3**). Entsprechend der Clusteranalyse der Variablen ist die Differenzierung zwischen den Ober- und den Unterböden sowohl pedogenetisch durch die unterschiedlichen Bodeneigenschaften als auch anthropogen durch die eingetragenen Schadstoffe begründet.

Die Proben der Oberböden der drei Profile im rechten Cluster unterscheiden sich kaum voneinander; sie werden bei einer relativen Ähnlichkeit von 90 % zum Oberbodencluster vereinigt. Der Unterbodencluster teilt sich bei einer Ähnlichkeit von 75 % zwischen den Proben des Profils 1 und den Proben der Profile 2 und 3. Die Unterschiede der Unterbodenproben zwischen den Profilen 2 und 3 sowie dem Profil 1 sind auf die verschiedenen Substrate der Bodenbildungen zurückzuführen. Der Boden des Profils 1 entwickelte sich aus stark carbonatischem Substrat, während der Löß der Profile 2 und 3 carbonatärmer und silicatisch ist (**Kap. 3.1.3**).

Der Cluster, der die Unterbodenproben der Profile 2 und 3 enthält, teilt sich bei einer Ähnlichkeit von 80 %. Im linken Teilcluster sind die Bodenproben des Profils 2 vereinigt, die unterhalb des reliktschen Bearbeitungshorizontes (rAp-Horizont) entnommen wurden. Der rechte Teilcluster fasst die Proben der rAp-Horizonte beider Profile sowie die übrigen Unterbodenproben des Profils 3 zusammen. Die Separierung der Proben unterhalb des rAp-Horizontes in Profil 2 ist durch die Anreicherung der Bodeneigenschaften und Elemente Fein- und Mittelschluff, Ton, pH-Wert, K und Mg zu

begründen, die in der Clusteranalyse der Variablen in einem Teilcluster zusammengefasst worden waren (Abb. 6-2).

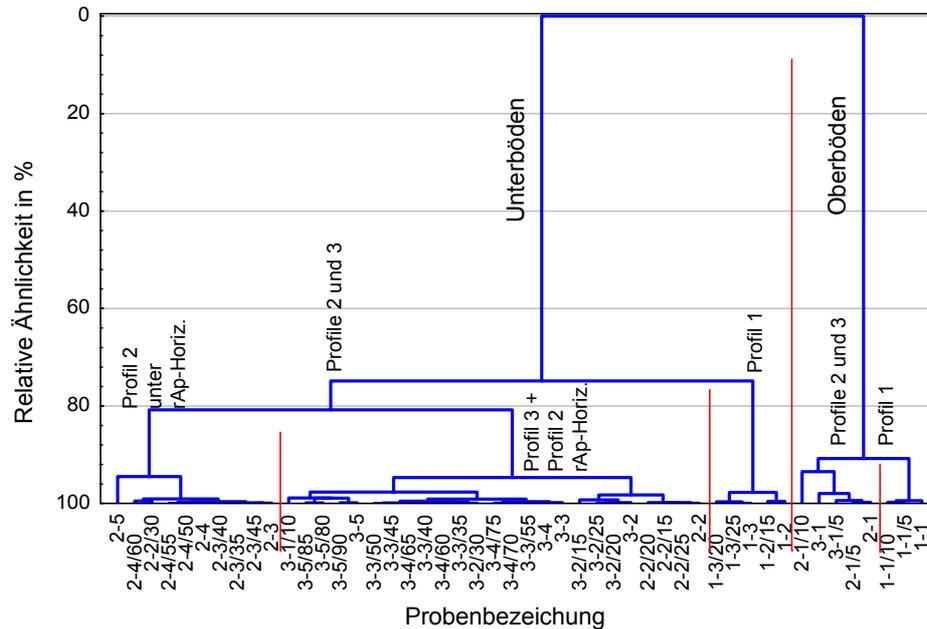


Abb. 6-3 Dendrogramm der Clusteranalyse der Bodenproben des Standortes Dorndorf-Stuednitz. rAp-Horiz. – reliktscher Bearbeitungshorizont.

Alle drei Profile weisen somit vertikale Unterschiede zwischen Ober- und Unterboden auf. Nach dem Ergebnis der Clusteranalyse der Variablen sind die Unterschiede durch die Akkumulation der eingebrachten Stoffe verursacht. Die festgestellten Unterschiede zwischen den Unterböden der einzelnen Profile sind dagegen hauptsächlich durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Ausgangssubstrate der Bodenbildung bedingt. Gemeinsamkeiten oder Unterschiede der Unterböden, die eindeutig durch vertikale Verlagerungen verursacht wurden, konnten mittels Clusteranalyse nicht aufgedeckt werden. Es stellt sich die Frage, ob die aufgedeckten Unähnlichkeiten auch signifikant sind.

Tab. 6-4 Gruppierung der Proben von Dorndorf-Stuednitz.

Gruppe	OB 1	OB 2/3	UB 1	UB 2/3	UB 2
Bodenbereich	Humus-horizont 1	Humushorizonte 2 und 3	Unter-boden 1	Reliktische Bearbeitungshorizonte 2 und 3; Unterboden 3	Unterboden 2
Tiefe	0 ... 10 cm	0 ... 10 cm	> 10 cm	10 ... 30 cm > 30 cm	> 30 cm

Mittels der linearen Diskriminanzanalyse wird daher geprüft, ob sich die fünf Probencluster signifikant voneinander unterscheiden. Die Probencluster fungieren als *a-priori*-Klassen, das heißt, die Bodenproben werden entsprechend ihrer vorangegangenen Zuordnung zu den Clustern (Abb. 6-3) in fünf Gruppen zusammengefasst (Tab. 6-4). Die Berechnungen basieren wie schon bei der Clustera-

nalyse auf den Variablen Bodeneigenschaften und Pseudototalgehalte der Elemente. In die Berechnung der Diskriminanzfunktionen geht die Probe **3-1/10** nicht ein. Die Zuordnung dieser Probe zum Unterboden in der Clusteranalyse soll mittels der Diskriminanzfunktionen überprüft werden. Die Testdatenmatrix enthält somit 47 Proben als Objekte.

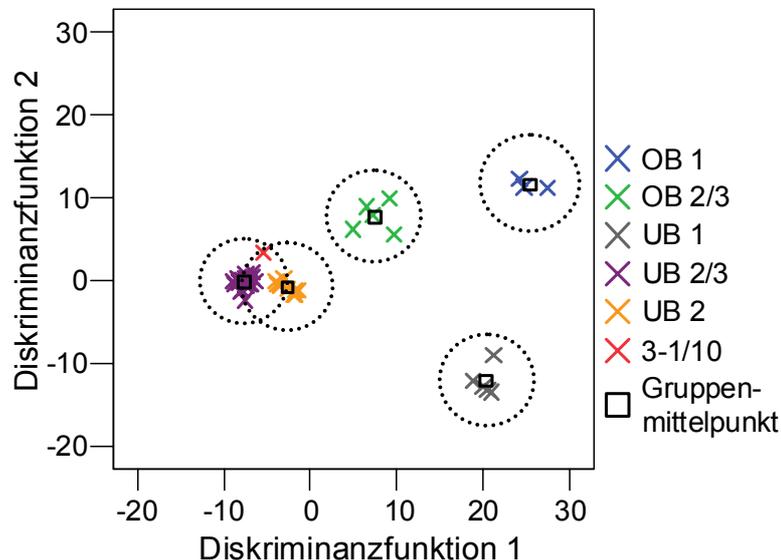


Abb. 6-4 Darstellung der Probengruppen von Dorndorf-Stuednitz in der Ebene der beiden trennstärksten Diskriminanzfunktionen. Die Kreise entsprechen den Streubereichen um die Gruppenmittelpunkte bei einer Wahrscheinlichkeit von 95 %.

Der Wert für Wilks' Lambda beträgt 0.00002 für die vier berechneten Diskriminanzfunktionen. Da dieser Wert ein inverses Gütemaß für die Trennung ist, bedeutet dieser sehr geringe Wert nahe Null eine nahezu optimale Trennung der Gruppen. Insgesamt sind alle Proben der Testdatenmatrix richtig klassifiziert. Die Darstellung der Gruppen im Raum der beiden trennstärksten Diskriminanzfunktionen zeigt die Überlappung der beiden Streukreise der Gruppen **UB 2/3** und **UB 2** (Abb. 6-4). Diese Überlappung bestätigt die große Ähnlichkeit der Proben der Profile 2 und 3 unterhalb des Oberbodens, die schon in der Clusteranalyse festgestellt wurde. In diesen beiden überlappenden Streukreisen liegt die zu klassifizierende Probe **3-1/10**. Nach dem euklidischen Abstand zum Gruppenmittelpunkt ist diese Probe der Gruppe **UB 2/3**, also dem Unterboden des Profils 3, zuzuordnen. Insgesamt wird somit die Gruppierung der Proben, die mittels Clusteranalyse aufgedeckt wurde, durch die Ergebnisse der LDA bestätigt.

Die Clusteranalyse der Variablen hat gezeigt, dass Zusammenhänge zwischen den Bodeneigenschaften und Elementen in den drei Profilen bestehen. Diese Beziehungen sollen nun spezifiziert werden. Dabei sind nicht nur die Interaktionen selbst, sondern auch der Bodenbereich, in dem sie auftreten, von Interesse. Zur Aufdeckung dieser Zusammenhänge zwischen den Bodeneigenschaften, Elementen und Bodenproben wurde eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden dargelegt werden.

6.2.2.3 Aufdeckung der Eintragswege bzw. Anreicherungsmechanismen der Immissionen

Nach dem Kaiser-Kriterium (**Kap. 2.2.4**) wurden vier Hauptkomponenten berechnet, die insgesamt 88 % der Varianz erklären. Nach Rotation der Hauptkomponenten werden 24 der insgesamt 25 Variablen durch eine Hauptkomponente repräsentiert (**Tab. 6-5**)

Die erste, varianzstärkste Hauptkomponente beschreibt 34 % der Varianz. Diese Hauptkomponente wird als *Calciumkomponente* interpretiert. Nach den hohen positiven Ladungen sind Mittelsand, C_{ges} , Ca und Pb positiv korreliert (**Tab. 6-5**). Die Ladungen korrespondieren mit den hohen positiven Hauptkomponentenwerten (HK-Werte) der Proben des Profils 1 sowie der Oberbodenproben der Profile 2 und 3 (**Abb. 6-5**), was die hohen Gehalte dieser Elemente und Bodeneigenschaften in diesen Proben widerspiegelt.

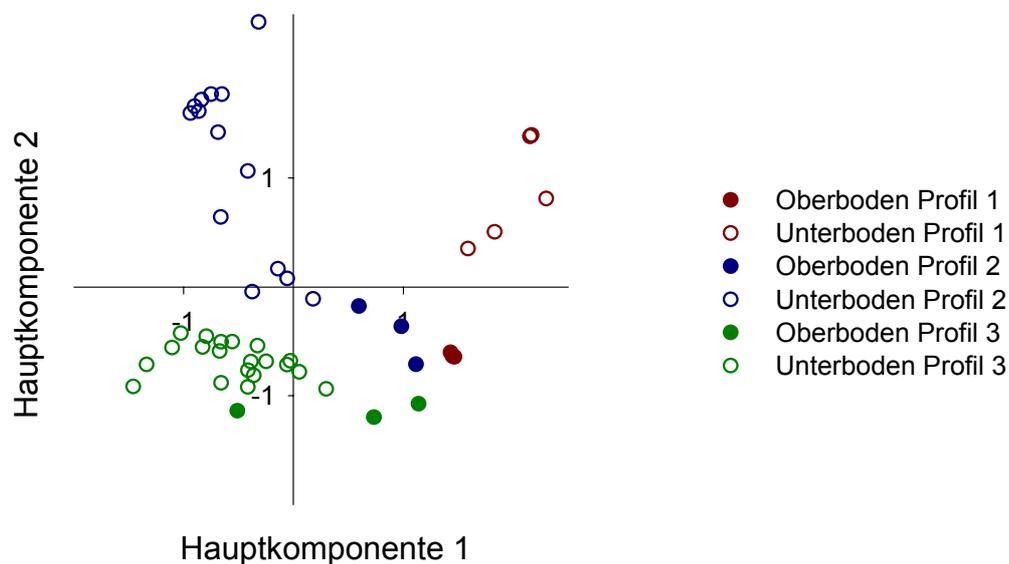


Abb. 6-5 Darstellung der HK-Werte für die Proben von Dorndorf-Stuednitz in der Ebene der Hauptkomponenten 1 und 2.

Die Proben des Profils 1 sind geogen bedingt stark calciumhaltig (**Kap. 3.1.3**). Die hohen Ca-Gehalte aller drei Oberböden sind jedoch nur durch anthropogenen Eintrag zu erklären (**Kap. 3.1.3**). Die Korrelation des Ca mit dem Mittelsand und Pb deutet auf einen gemeinsamen Eintrag in die Oberböden als Grobstäube hin. Diese Stäube können nach Erosion und Akkumulation in den Unterboden des Profils 1 eingetragen worden sein. Profil 1 war im Akkumulationsbereich am Fuß des Untersuchungshanges (**Abb. 3-2**) aufgegraben worden. Der darüber liegende Hangabschnitt hat nicht nur eine Hangneigung von 39° [84], sondern war auch bis Anfang der neunziger Jahre nahezu vegetationsfrei [87]. Verwittertes und abgelagertes Lockermaterial ist bei solchen Hangneigungen sehr denu-

Tab. 6-5 Ladungen der vier varianzstärksten Hauptkomponenten HK. Ladungsbeträge ≥ 0.6 .

Variable	HK 1	HK 2	HK 3	HK 4
Ca	0.87			
Cd				0.76
Co	-0.90			
Cu				0.86
F			0.67	
Fe	-0.93			
K	-0.64			
Mg		0.60		
Mn	-0.82			
Na			0.86	
Ni	-0.88			
P			0.64	
Pb	0.73			
Zn		-0.60		
C _{carb}		0.75		
C _{ges}	0.73			
C _{org}				0.70
pH-Wert		0.82		
Fein- und Mittelton		0.84		
Grobton		0.70		
Feinschluff				
Mittelschluff			-0.86	
Grobschluff		-0.83		
Feinsand			0.78	
Mittelsand	0.61		0.62	
Anteil an Gesamtvarianz	0.34	0.20	0.19	0.15

dationsanfällig [137, 138], so dass der erosive Austrag des Ca- und Pb-haltigem Material aus diesem Hangabschnitt und der Eintrag in den Akkumulationsbereich des Hangfußes wahrscheinlich ist, wo sich dann der rezente Boden des Profils 1 bildete.

C_{ges} ist mit Ca und Pb korreliert, da C_{ges} in den Oberböden durch hohe C_{org}-Gehalte und im Unterboden von Profil 1 durch hohe C_{carb}-Gehalte bedingt ist (**Abb. A-14a bis A-14c, A-15a bis A-15c, Anhang**).

Die Korrelation der Elemente Co, Fe, K, Mn und Ni mit hohen negativen Ladungen sowie die hohen negativen HK-Werte für die Unterbodenproben der Profile 2 und 3 sind durch das gleiche Ausgangsmaterial der Bodenbildung in Form von Löß begründet und bestätigen die in der Clusteranalyse festgestellte Ähnlichkeit dieser Variablen und Bodenproben.

Die zweite Hauptkomponente mit 20 % Varianzanteil wird als *Substratkomponente* interpretiert. Die negativen Ladungen des Grobschluffs und Zn korrespondieren mit den negativen HK-Werten aller Oberbodenproben sowie der Unterbodenproben des Profils 3 (**Tab. 6-5, Abb. 6-5**). Dagegen besitzen Mg, Ton, pH-Wert sowie C_{carb} hohe positive Ladungen wie auch die Unterbodenproben des Profils 1 sowie Profils 2 unterhalb 30 cm Beprobungstiefe hohe positive HK-Werte aufweisen. Die positiven und negativen Korrelationen dieser Variablen miteinander sind durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Ausgangssubstrate, insbesondere durch die verschiedenen Korngrößenanteile, begründet. Die Korrelation des pH-Wertes mit Ton sowie dem C_{carb} lässt jedoch keine Rückschlüsse

auf die Ursache der unnatürlich hohen pH-Werte der Unterbodenproben –insbesondere der des Profils 2 – zu.

Die dritte Hauptkomponente (19 % Varianzanteil) erfasst als *Staubimmissionskomponente* die Korrelation des Fein- und Mittelsandes, F, Na und P. Deren positive Ladungen korrespondieren mit den hohen positiven HK-Werten des Oberbodens des emittentennahen Profils 1 (**Tab. 6-5, Abb. 6-6**). F, Na und P wurden gemeinsam mit Ca vom Phosphatdüngemittelwerk emittiert (**Kap. 3.1.2**). Die Kor-

relation des F, Na und P mit dem Fein- und Mittelsand deutet auf eine Immission der Elementverbindungen in diesen Korngrößen hin. Nach [135] ist der atmosphärische Transport von Grobstaub (Durchmesser 10 ... 200 µm) räumlich begrenzt. Die Deposition von Grobstaub nimmt mit zunehmender Entfernung zum Emittenten mit steigender Korngröße stark ab, wodurch sich der ausgeprägte laterale Gradient des Fein- und Mittelsand, F, Na und P (auch des Ca) in den Oberböden erklärt, der sich in den abnehmenden HK-Werten der Oberbodenproben für diese Hauptkomponente widerspiegelt. Auf Grund des hohen geogen und anthropogen bedingten Gehaltes in Profil 1 wurde Ca nicht in dieser *Staubimmissionskomponente*, sondern gemeinsam mit dem Mittelsand in der eigenen *Calciumkomponente* (HK 1) erfasst.

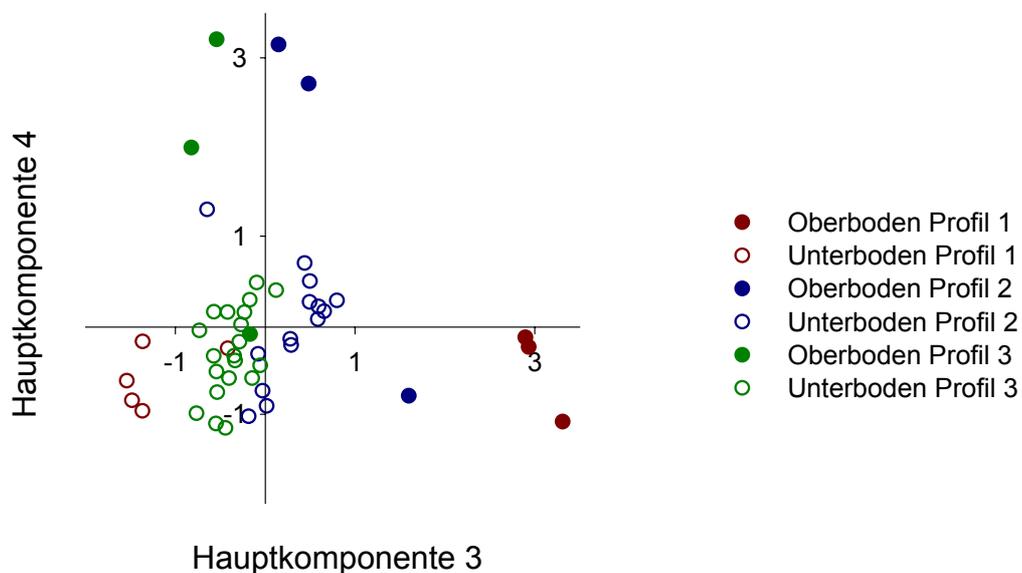


Abb. 6-6 Darstellung der HK-Werte für die Bodenproben von Dorndorf-Steudnitz in der Ebene der Hauptkomponenten 3 und 4.

Die vierte Hauptkomponente erklärt einen Varianzanteil von 15 %. Diese *Bioakkumulationskomponente* ist durch positive Ladungen des C_{ges} , C_{org} , Cd und Cu gekennzeichnet. Die Oberbodenproben der Profile 2 und 3 sind durch hohe positive HK-Werte von den übrigen Proben der Datenmatrix getrennt (**Tab. 6-5**, **Abb. 6-6**). Die Korrelation des Cd und Cu mit dem C_{org} -Gehalt führt zu der Interpretation, dass diese Schwermetalle in den Oberböden der Profile 2 und 3 durch Bioakkumulation angereichert wurden, was auch die hohen Cd- und Cu-Gehalte in den Oberböden 2 und 3, die höher sind als im Oberboden 1 (**Tab. 6-1**), erklären würde.

Wie schon die Clusteranalyse zeigt auch die Anwendung der HKA, dass die Streuung der Variablen hauptsächlich auf die vertikal variierenden Gehalte und Anteile in allen drei Profilen zurückzuführen ist. Mit Hilfe der HKA kann der Eintrag des Pb in den Unterboden des Profils 1 durch Erosion und Akkumulation erklärt werden. Der Eintrag des Ca, F, Na und P hängt mit der Immission von Grobstaub in die Oberböden zusammen. Des Weiteren ergab die HKA, dass Cd und Cu in den Oberböden der Profile 2 und 3 vor allem durch Bioakkumulation angereichert wurden. Die Anwendung der

HKA zur gemeinsamen Auswertung der drei Bodenprofile in der Umgebung des Düngemittelwerkes erweist sich somit als geeignete und nutzbringende Methode zur Aufdeckung der Eintragswege bzw. der Herkunft der Elemente.

6.2.3 Untersuchung der Bindungsformen und Mobilisierbarkeiten der Schwermetalle sowie des Ca und Na

6.2.3.1 Vorbetrachtungen

Die Proben aus Dorndorf-Stednitz wurden dem beschriebenen (**Kap. 4.4.1.2**), siebenstufigen Extraktionsschema nach [51] unterzogen, um die Bindungsformen zu untersuchen und anschließend die mögliche Mobilisierbarkeit und vertikale Verlagerung der Schwermetalle sowie des Ca und Na abschätzen zu können. Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn wurden in den Extraktionslösungen aller Bodenproben analysiert. Ca und Na wurden auf Grund des hohen Analysenaufwands nach einer Doppelbestimmung nur in den Lösungen sechs ausgewählter Bodenproben bestimmt. Die Auswahl der Proben basierte auf den beschriebenen Ergebnissen der vergleichenden und der multivariatstatistischen Auswertung (**Kap. 6.2.1** und **6.2.2**). Es wurden Oberbodenproben der Profile 1 und 2 sowie Unterbodenproben aller drei Profile aus verschiedenen Tiefen ausgewählt (**Tab. 6-6**).

Tab. 6-6 Auswahlkriterien für die Proben zur Ermittlung der Bindungsverhältnisse des Ca und Na. Tiefe in cm.

Probe	Profil	Horizont	Tiefe	Auswahlkriterien nach bisherigen Ergebnissen
1-1	1	Ah+M	0 ... 7	Höchste Staubeinträge
1-3	1	elCv	15 ... 26	Höchster Gehalt geogenes, carbonatisches Ca
2-1	2	Oh+Ah	0 ... 12	Hohe Staubeinträge
2-2/20	2	rAp	15 ... 20	Geringere Ca- und Na-Gehalte, geringe Tonanteile
2-3/45	2	elCkc	40 ... 45	hoher Gehalt geogenes, carbonatisches Ca, hoher Na-Gehalt, hoher pH-Wert, hohe Tonanteile
3-4/75	3	II elCc	70 ... 75	Carbonatarm, geringste Ca-Gehalte, abnehmender Na-Gehalt und pH-Wert bei geringeren Tonanteilen

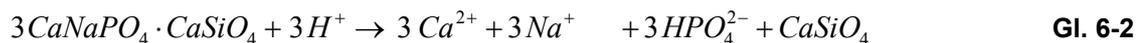
Die Summen der Elementanteile der sequenziellen Extraktion entsprechen den Pseudototalgehalten der Elemente mit relativen Werten zwischen 75 und 125 %. Nur die Cd-Anteile in den Unterböden der Profile 2 und 3 konnten nicht korrekt bestimmt werden. Die Summen der Einzelwerte der Extraktionsstufen liegen um bis zu 200 % über den Pseudototalgehalten. In diesen Proben wurden sehr geringe Cd-Gehalte gemessen. Bei sehr geringen Analytkonzentrationen steigt die relative Unsicherheit der Analyse, die absolute Unsicherheit ist jedoch vergleichsweise gering [139, 140], wie auch die Auswertung der Unsicherheiten gezeigt hat (**Kap. 4.5.1**). Die Summierung der fehlerbehafteten Einzelwerte führt zu einer Summierung der Fehler. Dadurch ist die relative Unsicherheit des Ergebnisses

der sequenziellen Extraktion sehr hoch. Die absolute Unsicherheit mit Cd-Werten von ± 0.2 mg/kg ist dagegen im Vergleich mit den Grenzwerten und den Gehalten der übrigen Proben vernachlässigbar gering.

6.2.3.2 Bindungsverhältnisse des Ca und Na in ausgewählten Bodenproben

Die Löslichkeiten des Ca und Na in den Oberbodenproben unterscheiden sich von den Löslichkeiten in den Unterbodenproben (**Abb. 6-7**). In den Oberbodenproben der Profile 1 und 2 sind 64 bzw. 71 % des Ca und 40 bzw. 20 % des Na in der schwer löslichen Residualfraktion (Stufe 7) gebunden.

Ca und Na wurden als Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{OH, F}$), Glühphosphat ($3 \text{CaNaPO}_4 \cdot \text{CaSiO}_4$) und Soda (Na_2CO_3) in die Oberböden eingetragen. Apatit und Glühphosphat sind im Gegensatz zu Soda schwer löslich [32, 86, 131], so dass vermutlich die Ca- und Na-Anteile der Residualfraktion vor allem phosphatisch gebunden vorliegen. Die Verwitterung durch Lösung des Apatits und des Glühphosphats ist von den pH-Werten des Bodens und von den Ca-Gehalten der Bodenlösung abhängig [32, 86]:

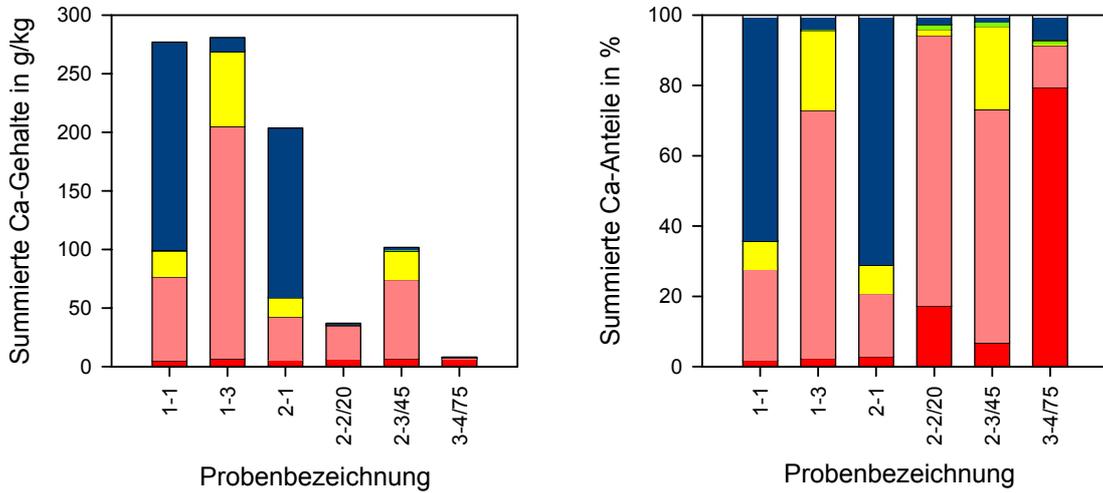


Die pH-Werte der Oberböden liegen im schwach sauren bis neutralen Bereich, in dem diese Phosphate nur in geringen Konzentrationen gelöst werden können [86]. In den potenziell verfügbaren Fraktionen der Extraktionsstufen 2 und 3 wurden hohe Ca-Anteile für die Oberbodenproben bestimmt (**Abb. 6-7a**). In den Oberböden liegen demnach Ca-Verbindungen vor, die leichter löslich sind als die Phosphate und bei deren Verwitterung Ca freigesetzt wird. Eine hohe Ca-Konzentration in der Bodenlösung führt zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts zugunsten des Apatits, das heißt, die Löslichkeit des Apatits wird geringer [32]. Daher erscheint eine Freisetzung des Ca, F, Na und P durch Lösung der anthropogenen Phosphate und vertikale Verlagerung in tiefere Bodenhorizonte als mittel- bis langfristig ausgeschlossen. Die Ca-Anteile der Stufen 4 bis 6 liegen unter 1 % in den Oberböden.

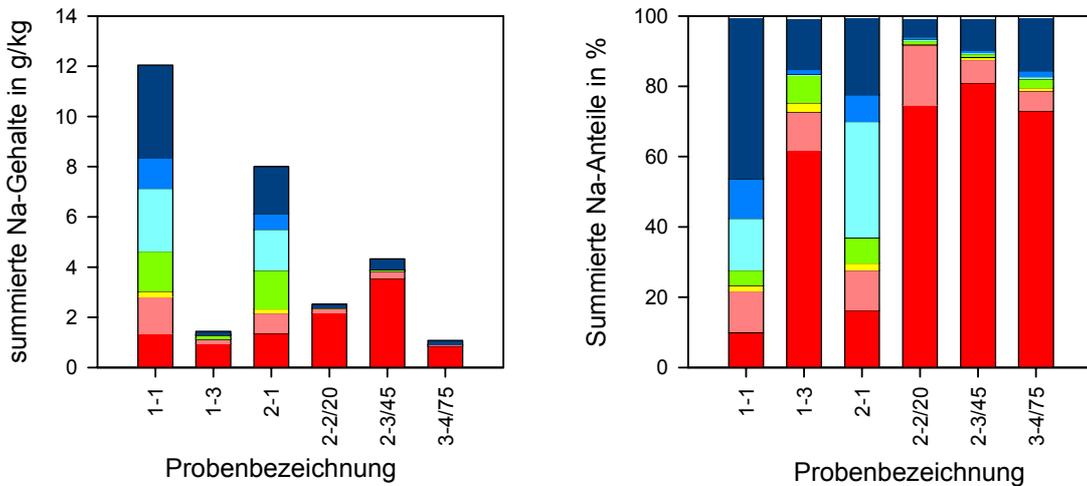
Die Ca-Anteile der Residualfraktion sind mit Anteilen unter 10 % in den Unterböden im Gegensatz zu den Oberböden nur gering. In den Unterböden der Profile 1 und 2 sind rund 70 % des Ca carbonatisch gebunden (Stufe 2, **Abb. 6-7a**). Diese Carbonate sind nach dem Erscheinungsbild des Bodens geogen bzw. pedogen (**Kap. 3.1.3, Abb. 2-3a und Abb. 2-3b**). Auffallend sind die relativ hohen Anteile des Ca (8 bis 24 %), die in den carbonatischen Ober- und Unterbodenproben dieser beiden Profile in der Stufe der Mn-Oxide (Stufe 3) bestimmt wurden. Möglicherweise wurde Ca durch unvollständige Zerstörung der Carbonate in Stufe 2 aus der carbonatischen Fraktion in die nächste Stufe – der Fraktion der Mn-Oxide – verschleppt. In der carbonatarmen Unterbodenprobe des Profils 3 ist der Hauptteil des Ca in der leicht löslichen Fraktion der Stufe 1 gebunden.

Die absoluten Gehalte in der Stufe 1 sind in allen Proben mit Werten von 5.0 bis 6.8 g/kg ähnlich. Die relativen Anteile streuen jedoch auf Grund der unterschiedlichen Gesamtgehalte zwischen 2.0 % (Probe 1-1) und 79 % (Probe 3-4/75). Die gelösten Ca-Gehalte der Stufe 4 bis 6 betragen weniger als 1 g/kg und entsprechen relativen Ca-Anteilen von weniger als 1 %.

a) Sequenzielle Extraktion des Ca



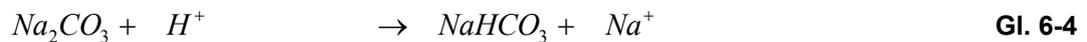
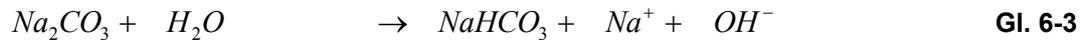
b) Sequenzielle Extraktion des Na



- S1: leicht löslich; austauschbar; unspezifisch adsorbiert
- S2: carbonatisch; spezifisch adsorbiert
- S3: Mn-Oxide
- S4: organisches Material
- S5: schlecht kristalline Fe-Oxide
- S6: besser kristalline Fe-Oxide
- S7: Residualfraktion

Abb. 6-7 Darstellung der summierten Gehalte und relativen Anteile des Ca und Na in den Extraktionsstufen S1 bis S7.

In den Unterbodenproben der drei Profile wurden hohe Anteile von 60 bis 80 % an leicht löslichem Na (Stufe 1) gemessen (**Abb. 6-7b**). Dieser hohe Anteil ist auf die Verwitterung der relativ leicht löslichen Soda zurückzuführen [86]:



Natriumhydrogencarbonat ist in Wasser schwerer löslich als Soda [32] und ist entsprechend den erfassten carbonatischen Na-Anteilen der Stufe 2 in den Oberböden angereichert (**Abb. 6-7b**). Die Na^+ -Ionen können dagegen durch Auswaschung mit der Bodenlösung in tiefere Horizonte und Schichten verlagert werden. Dadurch wird das Adsorptionsgleichgewicht zwischen den Ionen der Bodenlösung und den fixierten Ionen an den Sorbenten im Boden gestört und die Na^+ -Ionen können H_3O^+ - und Al^{3+} -Ionen von den Austauschplätzen verdrängen [141]. Diese sauer wirkenden Ionen können in der Bodenlösung neutralisiert oder mit der Lösung wiederum in tiefere Horizonte und Schichten verlagert werden, wodurch sich der pH-Wert des Bodens erhöht. Dieser Zusammenhang zwischen Na und pH-Wert in den Unterbodenproben wird durch den Korrelationskoeffizienten von 0.94 bestätigt (**Abb. 6-8**). Die Sorptionsfähigkeit eines Bodens ist abhängig von seiner spezifischen Oberfläche, die mit dem Anteil an Ton, aufweitbaren Mineralen und organischer Substanz ansteigt [32]. Der Unterboden des Profils 2 ist am tonigsten (**Kap. 6.2.1**), so dass hier mehr Na^+ -Ionen der Bodenlösung adsorbiert werden konnten und der pH-Wert sich bis über 9 erhöhte. Dadurch erklären sich auch die hohen Anteile des Na der Unterbodenproben in der leicht löslichen Stufe 1, in der die unspezifisch z. B. an Tonminerale adsorbierten Elementanteile erfasst werden.

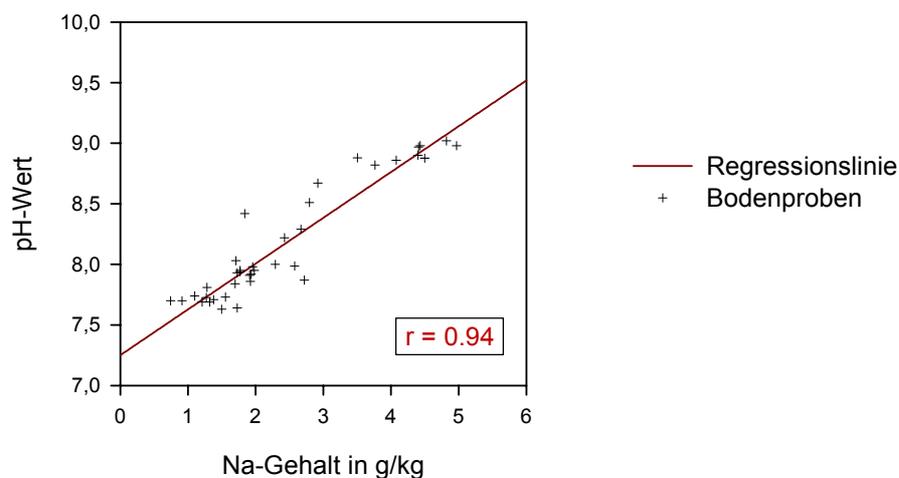


Abb. 6-8 Korrelation der Na-Pseudototalgehalte mit den pH-Werten der Unterböden.

6.2.3.3 Bindungsverhältnisse der Schwermetalle

Die Bindungsverhältnisse der Schwermetalle differieren lateral zwischen den Profilen und vertikal zwischen Ober- und Unterboden. Während die Stufen 5, 6 und 7 immobile, schwer lösliche Elementfraktionen erfassen, wurden in den Stufen 3 und 4 potenziell verfügbare Elementanteile gelöst, die in den Bodenproben von Dorndorf-Steudnitz element- und probenspezifisch hohe Werte annehmen können. In den Extraktionsstufen 3 bis 7 wurden 85 bis 100 % des Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb und Zn in allen Bodenproben gelöst (**Abb. 6-9 bis 6-11, Abb. A-19 bis A-26, Anhang**). Die Ausnahme bildet Mn, das in den Unterbodenproben der Profile 1 und 2 nur zu 65 % in diesen Stufen erfasst wurde (**Abb. A-23, Anhang**).

In den Unterböden der Profile von Dorndorf-Steudnitz sind mehr als 60 % des Co, Cu, Fe, Ni und Zn in den schwer löslichen Fraktionen der Stufen 5, 6 und 7 gebunden (**Abb. 6-10**). Diese Schwermetalle können somit im Wesentlichen als immobil bezeichnet werden. Die absoluten Gehalte des Co, Fe, Ni und Zn der Stufe 7 der Unterböden sind in den Profilen 2 und 3 höher als im Profil 1 (**Abb. A-20, A-22, A-24 und A-26, Anhang**). Diese Unterschiede sind durch die verschiedenen bodenbildenden Substrate bedingt. Die Böden der Profile 2 und 3 entwickelten sich aus Löß. Neben dem Hauptbestandteil Quarz enthält der Löß eine Vielzahl an Leicht- und Schwermineralen mit Elementanteilen an Co, Fe, K, Mn und Ni [142]. Silicatische Minerale sind schwerer löslich als Carbonate [86, 143, 144]. Durch den höheren silicatischen Anteil im Löß sind die höheren gemessenen Gehalte an Co, Fe, Ni und Zn in der Residualfraktion der Stufe 7 für die Proben der Profile 2 und 3 bedingt. Der übrige Anteil des Cu wurde ebenso wie rund 40 % des Pb in den Unterböden in der Stufe 4 gelöst (**Abb. 6-10 und Abb. 6-11**). Cu und Pb können nach Freisetzung durch die Bildung metallorganischer Komplexe immobilisiert werden [37, 145]. In allen Horizonten und Schichten der drei Profile wurde C_{org} nachgewiesen (**Abb. A-15, Anhang**), so dass die organische Bindung des Cu und Pb auch in tieferen Profilbereichen wahrscheinlich ist.

Cd, Cu, Pb und Zn weisen in den Oberböden mit Werten zwischen 50 und 70 % höhere Anteile in der organisch gebundenen Fraktion auf als die Unterböden (**Abb. 6-9 bis 6-11**). In Anbetracht der chemischen Bedingungen in den Oberböden stellt sich jedoch die Frage, wie diese Schwermetalle organisch gebunden werden konnten. Die Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen in Böden hängt grundsätzlich von der vorliegenden Spezies und der Konzentration des Metalls, vom Boden-pH-Wert sowie von der Menge und Art möglicher Bindungspartner ab [32, 145]. Der pH-Wert der Oberböden sank vom mäßig alkalischen Bereich (pH 8 bis 9) Anfang der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts [87] in den schwach sauren bis neutralen Bereich im Jahr 1999 (**Abb. A-16a bis A-16c, Anhang**) ab. In diesen pH-Bereichen sind die eingetragenen anthropogenen Phosphate nahezu unlöslich [32, 86], wodurch die darin gebundenen Schwermetalle immobil und nicht pflanzenverfügbar sind (**Kap. 6.2.2.3**). Auch andere Metallspezies sind bei hohen pH-Werten im Boden durch Adsorption und Fällung fixiert und stehen den Pflanzen für eine Aufnahme über die Wurzel aus der Bodenlösung nicht oder nur in geringer Konzentration zur Verfügung [145].

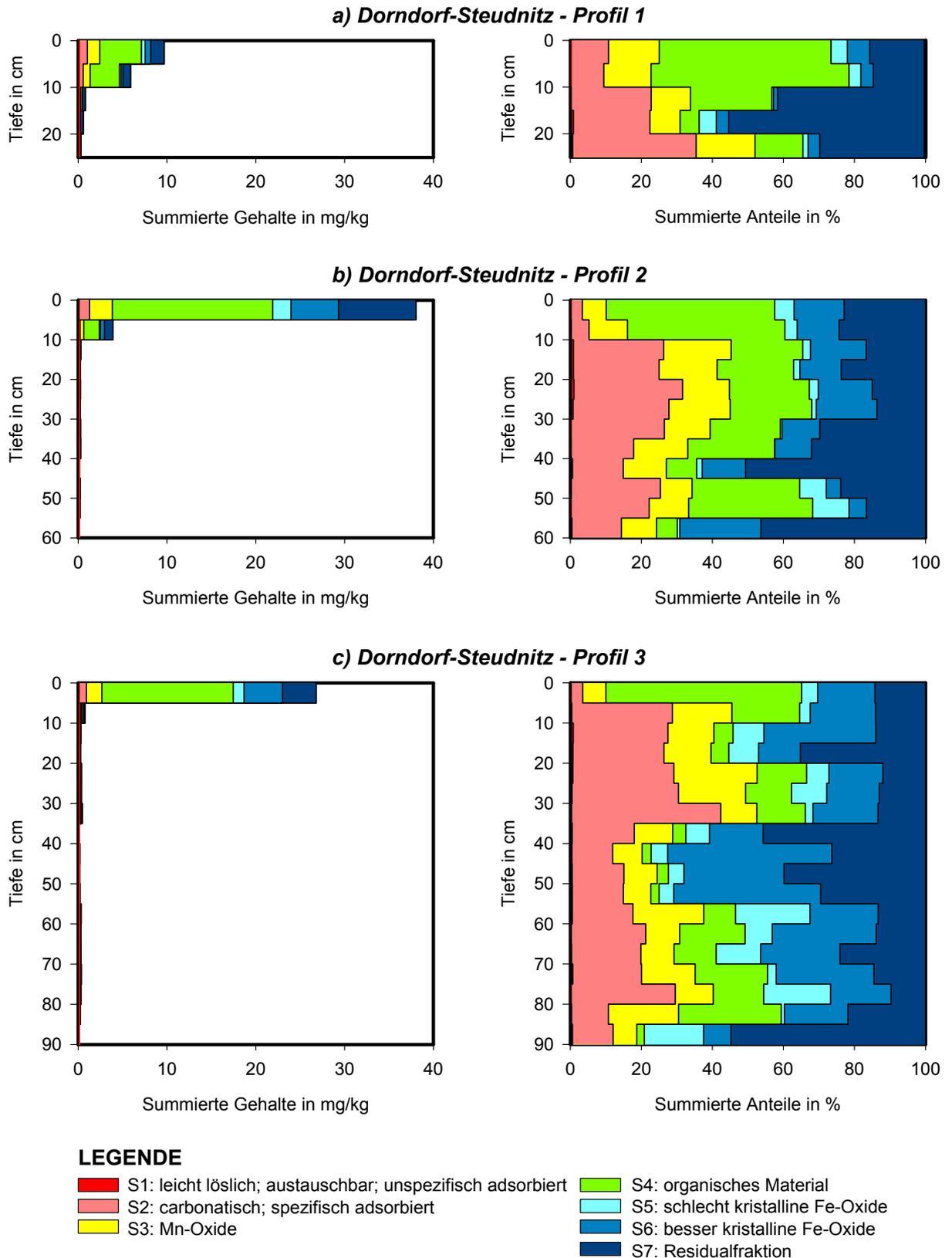


Abb. 6-9 Summierte Gehalte und prozentuale Anteile am Pseudototalgehalt des Cd für die äquidistant beprobten Profile des Untersuchungsstandortes Dorndorf-Stעדnitz.

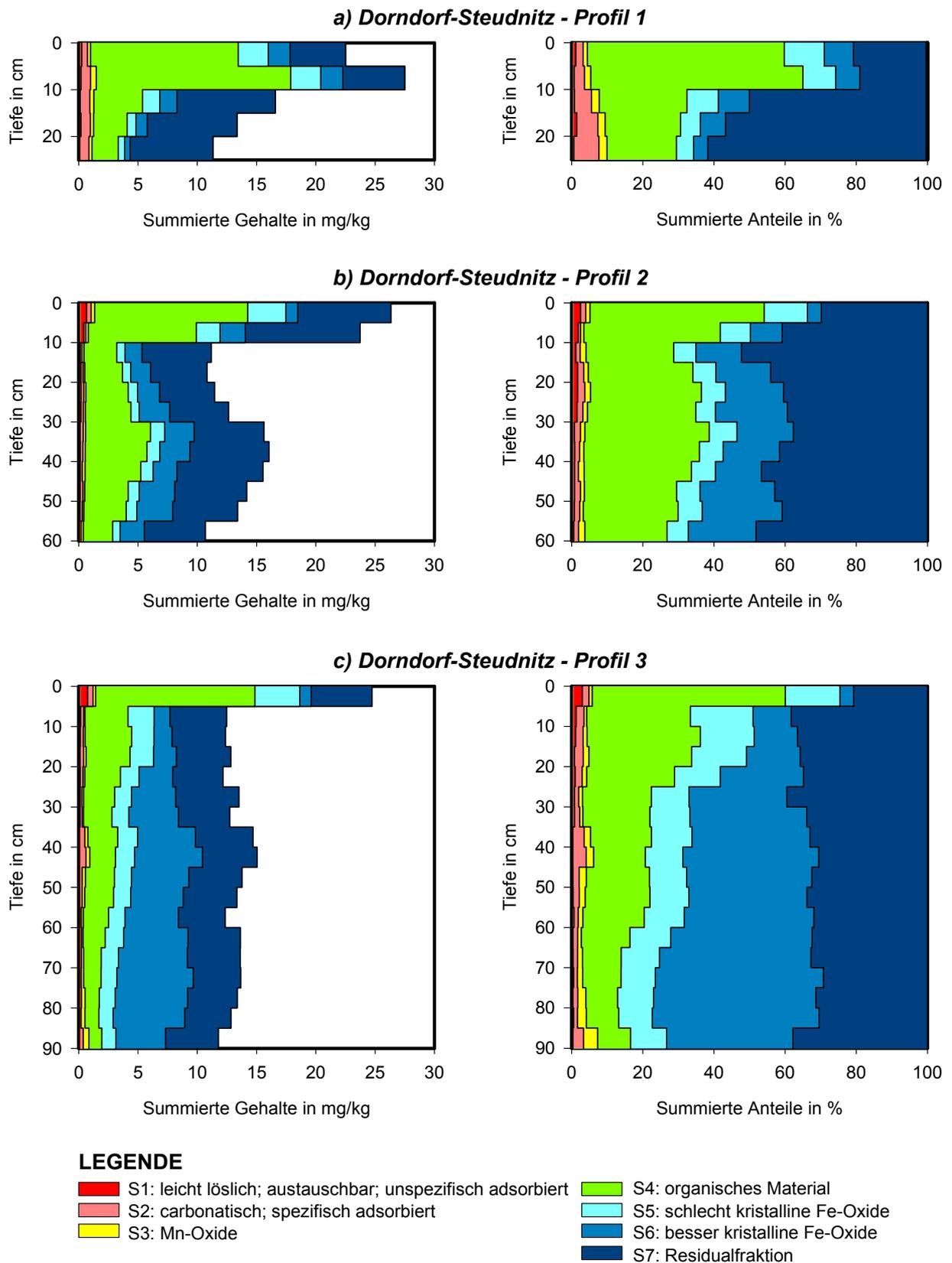


Abb. 6-10 Summierte Gehalte und prozentuale Anteile am Pseudototalgehalt des Cu für die äquidistant beprobten Profile des Untersuchungsstandortes Dorndorf-Stעדnitz.

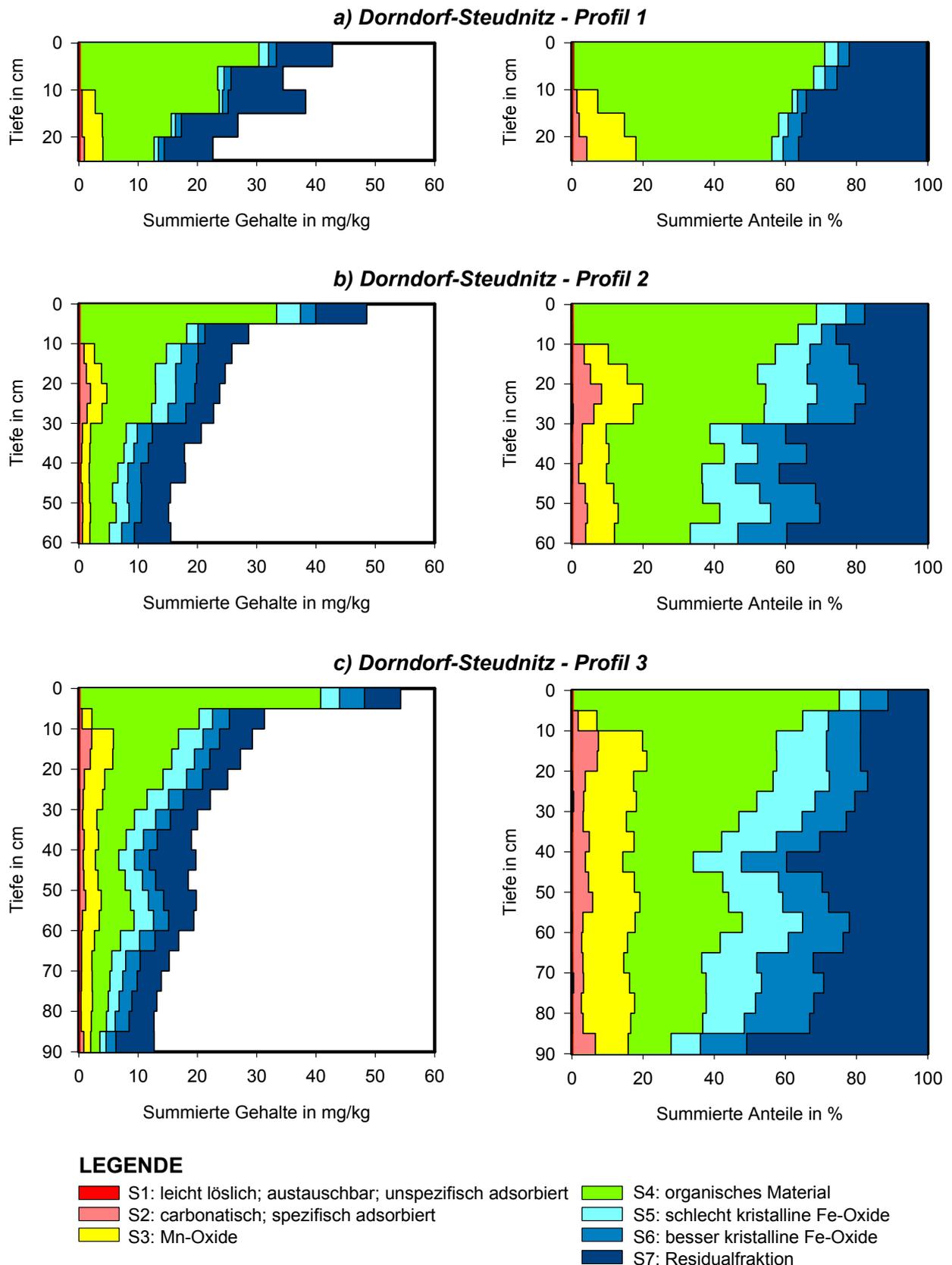


Abb. 6-11 Summierte Gehalte und prozentuale Anteile am Pseudotalgehalt des Pb für die äquidistant beprobten Profile des Untersuchungsstandortes Dorndorf-Stעדnitz.

Unter den gegebenen bodenchemischen Bedingungen war und ist demnach die Pflanzenaufnahme der Schwermetalle aus dem Boden eingeschränkt, wie die Untersuchungen der Cd-Gehalte in verschiedenen Pflanzen aus dem Jahr 1997, also nach Einstellung der Phosphatdüngemittelproduktion und der damit verbundenen Emissionen, bestätigen [146]. Aus Gebieten mit hoher schwermetallreicher Luftverschmutzung ist jedoch bekannt, dass Cd sehr effektiv über die Blätter aufgenommen werden kann [145]. Die Aufnahme und Fixierung des Cd in bzw. an den Pflanzen kann demnach hauptsächlich während der Düngemittelproduktion über die oberirdischen Pflanzenteile, auf denen sich die Stäube ablagerten, erfolgt sein. Pb kann an der Oberfläche so fixiert werden, dass es nicht abwaschbar ist mit organischer Substanz im Boden akkumuliert wird [145, 147]. Die Bindung in und/oder an organischem Material führte zu einer Anreicherung der Schwermetalle in den Oberböden. Die Korrelation der Pseudototalgehalte des Cd und Cu mit dem C_{org} -Gehalt als Ergebnis der HKA wird somit durch die Ergebnisse der sequenzielle Extraktion empirisch bestätigt.

Die bisherigen Ausführungen stellen die wichtigsten Ergebnisse der sequenziellen Extraktion dar und können auf Grund der großen Anzahl an Analysenergebnissen nicht vollständig sein. Insgesamt wurden 2688 Einzelwerte bestimmt. Selbst wenn die Ergebnisse profilweise betrachtet werden und nur eine Beprobungsform berücksichtigt wird, ergeben die Elementanteile der einzelnen Stufen immer noch 168 vertikale Gradienten. Um die Information über Zusammenhänge der Schwermetallgehalte in den Bodenproben und Extraktionsstufen zu erfassen und effizient darzustellen, werden die Ergebnisse der Schwermetallextraktionen nun multivariat-statistisch mittels Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse ausgewertet.

6.2.3.4 Multivariat-statistische Auswertung der sequenziellen Extraktion der Schwermetalle mittels Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse

Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse der Gesamtdatenmatrix

Für jeden Weg des Datensatzes wurden zwei Hauptkomponenten berechnet, die insgesamt 72 % der Gesamtvarianz der Datenmatrix erklären (**Kap. 2.2.5, Gl. 2-17**). Nach Durchführung der *Body Diagonalization* lassen sich 69 % der Gesamtvarianz durch die Kombination der ersten bzw. der zweiten Hauptkomponenten jedes Weges miteinander beschreiben.

Der Wert des Core-Elements g_{111} beträgt 34.3 (**Tab. 6-7**). Nach **Gl. 4-16** lässt sich aus dem Wert des Core-Elements g_{111} der Anteil der Varianz berechnen, der durch die Kombination der ersten Hauptkomponenten erklärt wird. Somit beschreibt diese Kombination 44 % der Varianz des Gesamtdatensatzes. Die hohen Hauptkomponentenwerte (HK-Werte) der Extraktionsstufe 7, des Co, Fe, Ni und Zn sowie der Unterbodenproben aller drei Profile sind ebenso wie der Wert des Core-Elements g_{111} positiv (**Tab. 6-7, Abb. 6-12**). In den Unterbodenproben aller Profile wurden demnach diese Elemente in überproportional hohen Gehalten in der siebenten Stufe gelöst. Wie die HK-Werte der Bo-

denproben zeigen, sind diese schwer löslichen Gehalte des Co, Fe, Ni und Zn im Unterboden der Profile 2 und 3 höher als im Profil 1.

Tab. 6-7 Entfaltete Core-Matrix nach 3WHKA für die Gesamtdatenmatrix Dorndorf-Steudnitz. Links: Anordnungsschema der Core-Elemente. Rechts: berechnete Werte der Core-Elemente nach Rotation.

Anordnung der Core-Elemente g_{qrs}					Core-Werte für die Gesamtdatenmatrix			
g_{111}	g_{121}	g_{112}	g_{122}	→	34.3	- 3.8	- 1.3	- 3.5
g_{211}	g_{221}	g_{212}	g_{222}		- 2.7	2.3	6.8	25.8

Die Darstellung der HK-Werte der zweiten Hauptkomponente erklärt 25 % der Varianz der Datenmatrix (Abb. 6-12). Die hohen positiven HK-Werte des Cd, Cu, Pb und Zn korrespondieren mit den hohen positiven HK-Werten der Oberbodenproben und der Extraktionsstufe 4. Der Wert des Core-Elements g_{222} ist ebenfalls positiv. Somit sind Cd, Cu, Pb und Zn in den Oberböden hauptsächlich in der organischen Substanz, deren Elementanteile in der vierten Extraktionsstufe gelöst werden, gebunden. Entsprechend den HK-Werten sind in den Oberböden der Profile 2 und 3 die höchsten Gehalte dieser Elemente in der organischen Substanz enthalten.

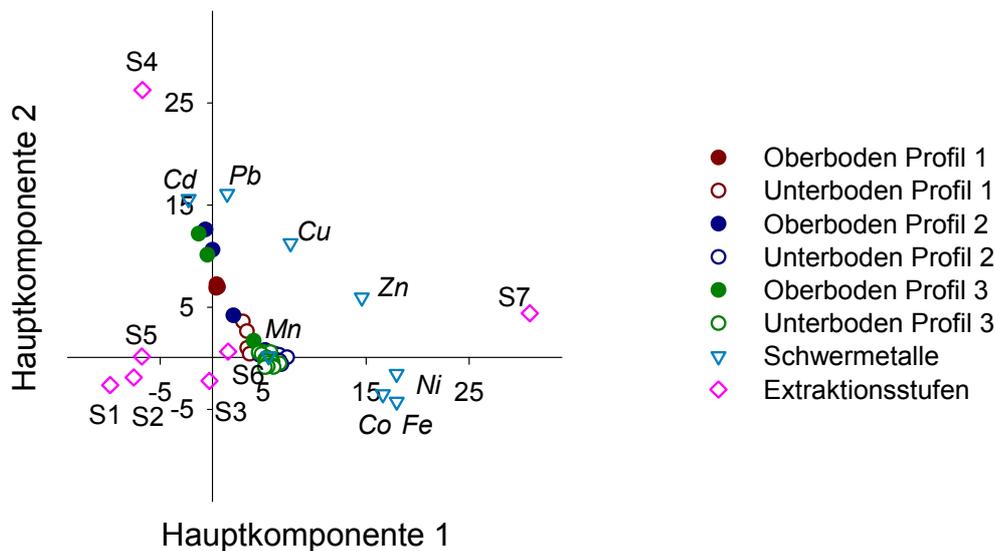


Abb. 6-12 Überlagerte Darstellung der HK-Werte der Proben, Schwermetalle und Stufen S1 bis S7 für Dorndorf-Steudnitz.

Das Ergebnis der 3WHKA des Gesamtdatensatzes der sequenziellen Extraktion beschreibt die Löslichkeit der Schwermetalle in den Stufen 4 und 7 in den Bodenproben, wobei Bindung und Elemente vertikal zwischen Ober- und Unterbodenproben differieren. Laterale Unterschiede sind durch unterschiedliche HK-Werte, die unterschiedlichen Gehalten entsprechen, zwischen Profil 1 einerseits und den Profilen 2 und 3 andererseits zu erkennen. Die übrigen Extraktionsstufen sind hinsichtlich ihrer

Beziehung zu Bodenproben und Elementen nach dieser Analyse nicht auszuwerten, da ihre HK-Werte nur gering sind. Für eine weitergehende Auswertung wurden deshalb die bereits erfassten Stufen 4 und 7 aus dem Datensatz eliminiert. Der reduzierte Datensatz mit den Ergebnissen der Stufen 1, 2, 3, 5, und 6 wurde anschließend erneut einer 3WHKA unterzogen.

Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse der Teildatenmatrix der Stufen 1, 2, 3, 5 und 6

Die berechneten Komponenten erklären insgesamt 64 % der Gesamtvarianz der Datenmatrix. Die überlagerte Darstellung der Komponenten beschreibt nach der Rotation der Hauptkomponentenmatrizen 47 % der Varianz.

Tab. 6-8 Entfaltete Core-Matrix nach 3WHKA für die Teildatenmatrix ohne S4 und S7.
Links: Anordnungsschema der Core-Elemente. **Rechts:** berechnete Werte der Core-Elemente nach Rotation.

Anordnung der Core-Elemente g_{qrs}					Core-Werte für die Teildatenmatrix ohne S7 und S4			
g_{111}	g_{121}	g_{112}	g_{122}	→	26.7	- 0.5	- 0.3	-15.8
g_{211}	g_{221}	g_{212}	g_{222}		- 7.8	- 1.2	- 2.3	13.6

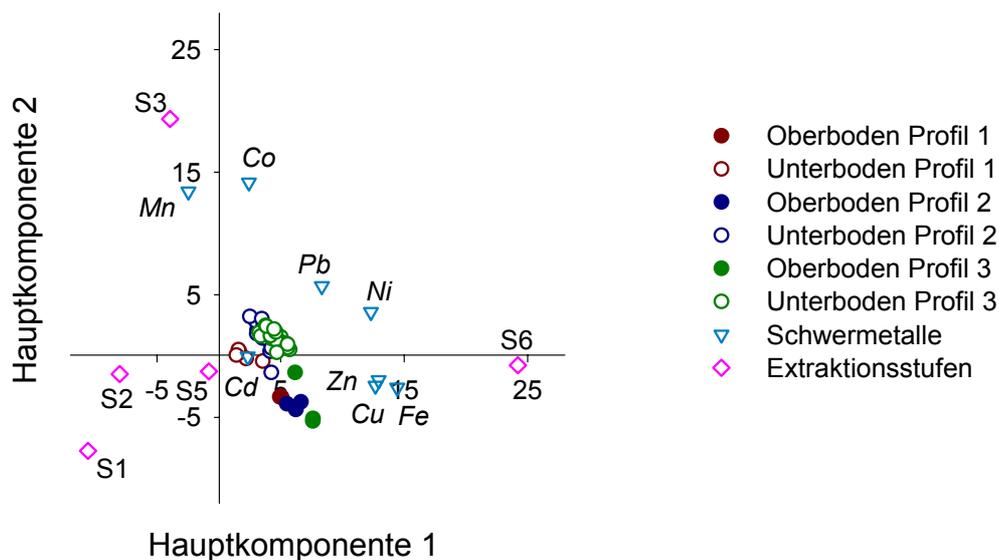


Abb. 6-13 Überlagerte Darstellung der HK-Werte der Proben, Schwermetalle und Stufen S1, S2, S3, S5 und S6 für Dorndorf-Stuednitz.

Die überlagerte Darstellung der ersten Hauptkomponenten erklärt 37 % der Varianz dieses Teildatensatzes. Entsprechend den Vorzeichen des Core-Elements g_{111} , der hohen HK-Werte des Cu, Fe, Ni und Zn, aller Bodenproben und der Extraktionsstufe 6 sind die Gehalte dieser Elemente in allen Bodenproben in dieser Stufe überproportional hoch (Tab. 6-8 und Abb. 6-13). Die Stufe 6 erfasst die Bindung der Schwermetalle in den kristallinen Fe-Oxiden. Demnach sind in dieser relativ schwer löslichen Fraktion hohe Gehalte an Cu, Fe, Ni und Zn in allen Bodenproben gebunden. Die geringen

Unterschiede der HK-Werte der Proben spiegeln die geringen Gehaltsunterschiede der korrelierten Elemente in den Profilen wider.

Die Kombination der zweiten Hauptkomponenten beschreibt 10 % der Varianz der Teildatenmatrix. Die Extraktionsstufe 3, in welcher die pedogenen Mn-Oxide und die darin gebundenen Elemente gelöst werden, hat den höchsten positiven HK-Wert (**Abb. 6-13**). Zwischen dieser Stufe besteht nach den Vorzeichen der HK-Werte und des Core-Elements g_{222} (**Tab. 6-8**) ein positiver Zusammenhang zu Co, Mn, Ni und Pb sowie den Unterbodenproben der Profile 2 und 3. Demzufolge sind in den Unterböden dieser beiden Profile vor allem Co, Mn, Ni und Pb in den pedogenen Mn-Oxiden gebunden. Nach den hohen negativen HK-Werten der Oberbodenproben sind Co, Mn, Ni und Pb der Extraktionsstufe 3 in diesen Proben unterrepräsentiert. Das heißt, in der Fraktion der pedogenen Mn-Oxide sind diese Elemente nicht oder nur in sehr geringen Gehalten in den Oberböden gebunden.

Das Ergebnis der 3WHKA des reduzierten Datensatzes beschreibt die Elementmuster und -mengen, die in den gelösten Fraktionen der Stufen 3 und 6 gebunden sind und die zwischen den Bodenproben in lateraler und vertikaler Richtung differieren. Der Datensatz wurde nun mehr um die Stufen 3 und 6 reduziert, um die bisher nicht erklärten Stufen 1, 2 und 5 mit Hilfe einer erneuten 3WHKA auszuwerten.

Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse der Teildatenmatrix der Stufen 1, 2 und 5

Die beiden berechneten Hauptkomponenten jedes Weges erklären insgesamt 61 % der Gesamtvarianz der Datenmatrix. Nach Durchführung der *Body Diagonalization* lassen sich 56 % der Varianz durch die graphische Kombination der ersten bzw. der zweiten Hauptkomponenten jedes Weges miteinander beschreiben.

Tab. 6-9 Entfaltete Core-Matrix nach 3WHKA für die Teildatenmatrix ohne S3, S4, S6 und S7. Links: Anordnungsschema der Core-Elemente. Rechts: berechnete Werte der Core-Elemente nach Rotation.

<i>Anordnung der Core-Elemente g_{qrs}</i>		<i>Core-Werte für die Teildatenmatrix ohne S3, S4, S6, S7</i>																
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">g_{111}</td> <td style="padding: 2px 10px;">g_{121}</td> <td style="padding: 2px 10px;">g_{112}</td> <td style="padding: 2px 10px;">g_{122}</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">g_{211}</td> <td style="padding: 2px 10px;">g_{221}</td> <td style="padding: 2px 10px;">g_{212}</td> <td style="padding: 2px 10px;">g_{222}</td> </tr> </table>	g_{111}	g_{121}	g_{112}	g_{122}	g_{211}	g_{221}	g_{212}	g_{222}	→	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">19.9</td> <td style="padding: 2px 10px;">2.0</td> <td style="padding: 2px 10px;">1.9</td> <td style="padding: 2px 10px;">- 5.5</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">- 3.9</td> <td style="padding: 2px 10px;">2.5</td> <td style="padding: 2px 10px;">3.0</td> <td style="padding: 2px 10px;">15.2</td> </tr> </table>	19.9	2.0	1.9	- 5.5	- 3.9	2.5	3.0	15.2
g_{111}	g_{121}	g_{112}	g_{122}															
g_{211}	g_{221}	g_{212}	g_{222}															
19.9	2.0	1.9	- 5.5															
- 3.9	2.5	3.0	15.2															

Die Kombination der ersten Hauptkomponenten erklärt 36 % der Varianz und der Wert des Core-Elements g_{111} ist positiv (**Tab. 6-9**). In der graphischen Darstellung zeigt sich der positive Zusammenhang zwischen den Elementen Co, Cu, Fe und Pb, der Stufe 5 und fast allen Proben (**Abb. 6-14**), die ebenfalls positive HK-Werte aufweisen. In der Extraktionsstufe 5 wurden die in den schlecht kristallinen Fe-Oxiden gebundenen Schwermetallanteile gelöst. Demnach sind in diesen Eisenoxiden vor allem Co, Cu und Pb fixiert, die sehr hohe positive HK-Werte aufweisen.

Entsprechend dem Wert des Core-Elements g_{222} (**Tab. 6-9**) beschreibt die Kombination der zweiten Hauptkomponenten 20 % der Varianz der Teildatenmatrix. Entsprechend den positiven Vorzeichen des Core-Elements und der HK-Werte besteht ein positiver Zusammenhang zwischen der Stufe 2, den Elementen Co, Mn und Ni sowie den Proben des Profils 1 und den Unterbodenproben des Profils 2 (**Abb. 6-14**). Die Unterbodenproben der Profile 1 und 2 haben in dieser Hauptkomponente die höchsten positiven HK-Werte der Proben. Die Extraktionsstufe 2 erfasst die carbonatischen und spezifisch adsorbierten Elementanteile. Das heißt, insbesondere in den Unterböden der Profile 1 und 2 sind Co, Mn und Ni carbonatisch und/oder spezifisch adsorbiert gebunden.

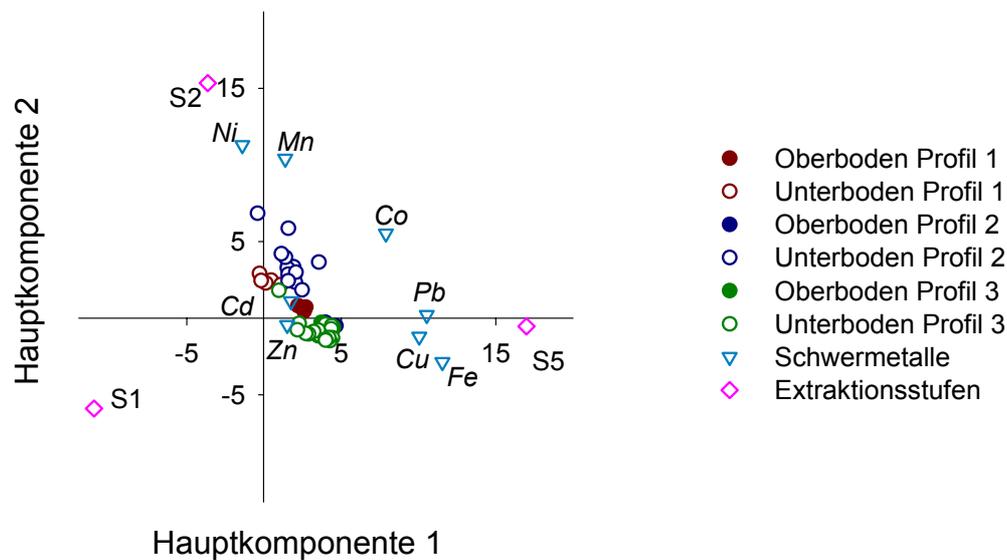


Abb. 6-14 Überlagerte Darstellung der HK-Werte der Proben, Schwermetalle und Extraktionsstufen S1, S2, und S5 für Dorndorf-Stuednitz.

Die HK-Werte der Extraktionsstufe 1 sind für beide Hauptkomponenten negativ und korrespondieren weder mit den HK-Werten für die Elemente noch für die Bodenproben. Diese Extraktionsstufe erfasst die leicht löslichen, unspezifisch adsorbierten Elementanteile im Boden. In den untersuchten Bodenprofilen sind die in dieser Fraktion gelösten Elementgehalte sehr gering. Sie liegen teilweise unterhalb der Nachweisgrenze. Die Gehalte dieser Stufe und die Streuung der Gehalte in den Bodenproben ist im Vergleich zu den übrigen Extraktionsstufen die niedrigste, wodurch diese Stufe durch keine Hauptkomponente erklärt wird. Die relativen Elementanteile liegen bei allen Schwermetallen durchschnittlich unter 1 %. Höhere Anteile zeigen nur Cu mit 3 % Anteil in den Oberbodenproben der Profile 2 und 3 sowie Zn mit relativen Werten zwischen 2 und 4 % in den Unterbodenproben dieser beiden Profile.

Die Ergebnisse der 3WHKA bestätigen somit die Ausführungen in **Kap. 6.2.3.3**, wonach die Schwermetalle bis auf Mn in den Stufen 3 bis 7 gelöst wurden. Mittels der 3WHKA kann in 3 Diagrammen gezeigt werden, welche Elemente in den einzelnen Stufen gelöst wurden, während für die

univariate Darstellung 24 Diagramme auszuwerten sind (**Abb. A-19 bis A-27, Anhang**). Des Weiteren kann mittels der 3WHKA dargestellt werden, wie sich die aufgedeckten Elementmuster in den einzelnen Bodenproben unterscheiden und wie die Bindungsverhältnisse der Elemente lateral zwischen den Profilen und vertikal zwischen Ober- und Unterboden differieren. Aus den nur wenig differierenden HK-Werten der Proben wird ersichtlich, dass die Unterschiede der Elementgehalte zwischen den Proben nur gering sind. Für die Datenmatrix der sequenziellen Extraktion des Untersuchungsstandortes Dorndorf-Steudnitz ist die Anwendung der 3WHKA eine geeignete Methode zur Aufdeckung und Visualisierung der Beziehungen zwischen Proben, Stufen und Elementen.

6.2.4 Schlussfolgerungen zur ökologischen Relevanz der Einträge in die Böden der Umgebung des Phosphatdüngemittelwerkes Dorndorf-Steudnitz

Die vom Phosphatdüngemittelwerk emittierten Elemente Ca, F, Na und P sind nach wie vor in den Oberböden angereichert. Die eingetragenen Phosphate sind unter den gegebenen bodenchemischen Bedingungen schwer löslich und unterliegen nur einer geringen Verwitterung, so dass davon auszugehen ist, dass nicht nur die Makroelemente Ca und P, sondern auch das in den Phosphaten gebundene F als potenziell ökotoxikologisch wirkendes Element langfristig immobilisiert sind.

Für das eingetragene Element Na konnte vertikal eine Verlagerung nachgewiesen werden, die eine pH-Wert-Erhöhung der Unterböden bis in den alkalischen Bereich zur Folge hatte. Na zählt zu den nützlichen Elementen, deren Vorhandensein im Boden Wachstum und Resistenz von Pflanzen fördern können [32]. Jedoch kann es aber in hohen Konzentrationen im Boden auch zu Wachstumsbeeinträchtigungen führen. Durch die sukzessive Auswaschung des Na aus dem Oberboden und die vertikale Verteilung innerhalb der Profile ist mittelfristig mit einer Absenkung der Na-Gehalte in für diese Böden normale Bereiche zu rechnen, was sicher auch einen positiven Effekt auf die Regeneration der Biozönosen haben dürfte.

Die Schwermetalle Cd, Cu, Pb und Zn sind ebenfalls in den Oberböden angereichert, jedoch sind nur die Cd-Gehalte Grenzwert überschreitend. Die Oberböden der Profile 2 und 3 sind hinsichtlich der Schwermetallgehalte als am stärksten belastet zu bewerten. Die Bindung dieser Schwermetalle in den Oberböden erfolgte hauptsächlich in der organischen Substanz, das heißt, Cu, Pb und Zn sowie das Grenzwert überschreitende Cd liegen in potenziell mobilisierbarer Form vor. Das Risiko einer Schwermetallfreisetzung in Folge der Mineralisierung der organischen Substanz ist jedoch als gering zu bewerten, da durch die bodenchemischen pedogenen und anthropogenen Verhältnisse ideale Bedingungen für eine sekundäre Fixierung der Schwermetalle gegeben sind. Mit den Carbonaten sowie den Phosphaten liegen genau solche Verbindungen vor, die zur in-situ Remediation von Schwermetallen in Böden verwendet werden können [148-154]. Daher ist von einer geringen ökotoxikologischen Relevanz der eingetragenen Schwermetalle auszugehen, da mittel- bis langfristig nur geringe

Schwermetallanteile in pflanzenverfügbarer Form vorliegen werden und auch das Verlagerungspotenzial in Richtung Grundwasserleiter als nur gering zu einzuschätzen ist.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Bodenbelastung am Untersuchungsstandort Dorndorf-Steudnitz sind in **Abb. 6-15** zusammengefasst.

- Zehn Jahre nach Ende Düngemittelproduktion Ca, F, Na und P noch immer in Oberböden angereichert
- Anreicherung verringert sich mit zunehmender Entfernung zum Emittenten
- Einträge vermutlich durch Emission phosphatischer Stäube durch das Werk
- Phosphate unter gegebenen bodenchemischen Bedingungen schwer löslich, wodurch mittel- bis langfristig Mobilisierung darin gebundener Schadstoffe wie F nicht zu erwarten
- Vertikal nur Na-Verlagerungen nachweisbar, die pH-Wert-Erhöhung zur Folge hatten
- Schwermetalle Cd, Cu, Pb und Zn ebenfalls in Oberböden angereichert
- Cd-Gehalte überschreiten Grenzwerte
- Anreicherungen hauptsächlich auf Bioakkumulation zurückzuführen, wodurch auch kein lateraler Gradient der Oberbodengehalte in Bezug zum Emittenten ausgebildet
- Geringes Mobilisierungspotenzial der Schwermetalle auf Grund Art und Menge möglicher Bindungspartner im Boden

Abb. 6-15 Die Bodenbelastung in der Umgebung des ehemaligen Phosphatdüngemittelwerkes Dorndorf-Steudnitz - Zusammenfassung der Ergebnisse.

6.3 Die Bodenbelastung in der Umgebung des ehemaligen Eishüttenwerkes Jesenice

6.3.1 Vergleich der Analyseergebnisse der Bodeneigenschaften und Elemente mit Hintergrund- und Grenzwerten

Die untersuchten Böden von Jesenice sind in unterschiedlichem Ausmaß schwermetallkontaminiert. Die Cd, Pb- und Zn-Gehalte aller Oberböden liegen über den slowenischen Hintergrundwerten (**Tab. 6-10**). Die sukzessive Verringerung der königswasserlöslichen Gehalte an Cr, Cu, Ni, Pb und Zn insbesondere in den Profilen Stadt und Stadtrand deutet auf eine vertikale Verlagerung der Schwermetalle hin (**Abb. 5-2d bis 5-2f** sowie **Abb. A-3a bis A-3c, A-10d bis A-10f, A-12d bis A-12f, A-13d bis A-13f, Anhang**).

Das emittentennahe Profil im Hausgarten der Stadt ist am stärksten kontaminiert. Die Cu-Gehalte des Oberbodens überschreiten den Limit Value, während die Oberbodenwerte des Cd, Pb und Zn über dem Warning Value nach [39] liegen. Die Pb und Zn-Gehalte des Oberbodens sind sogar so hoch, dass sie fast den Critical Value überschreiten (**Tab. 6-10**). Im Unterboden sind die Cd-, Pb- und Zn-

Gehalte zwar geringer, jedoch liegen sie auch über dem Limit Value (Cd) bzw. dem Warning Value (Pb und Zn). Die Werte des Ca und Mg sind im Profil gegenüber den Hintergrundwerten erhöht, während die Mn-Gehalte diesen nur im Oberboden übersteigt. Die Gehalte der übrigen Elemente entsprechen oder liegen unter den Hintergrundwerten, wobei Cr eine deutliche Anreicherung im Oberboden aufweist.

Tab. 6-10 Vergleich der ermittelten Gehalte der Elemente mit Hintergrund- und Grenzwerten. Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn – Gehalte in mg/kg; Ca, Fe, K, Mg – Gehalte in g/kg; rot markiert – Grenzwertüberschreitung.

	HW ^{a)}	LV ^{b)}	WV ^{c)}	CV ^{d)}	OB U ^{e)}	UB U ^{e)}	OB S ^{e)}	UB S ^{e)}	OB SR ^{e)}	UB SR ^{e)}
Ca	7.80				159	194	58.2	66.7	8.99	4.57
Cd	0.50	1.00	2.00	12.0	0.81	0.44	2.82	1.47	1.61	0.57
Co		20.0	50.0	240	5.04	4.59	10.2	9.51	11.4	12.7
Cu	23.0	60.0	100	300	7.28	2.98	67.5	27.8	42.4	27.1
Cr		100	150	380	36.8	27.7	73.8	43.5	106	55.9
Fe	38.0				6.89	5.38	33.5	23.9	35.1	35.2
K	14.0				1.62	1.55	2.87	2.74	2.24	1.95
Mg	8.30				69.7	81.4	33.6	41.9	5.10	3.71
Mn	904				255	182	1420	894	1190	903
Ni	47.0	50.0	70.0	210	11.2	10.0	20.9	13.4	46.2	22.8
Pb	34.0	85.0	100	530	53.6	13.2	420	192	176	59.4
Zn	103	200	300	720	204	62.7	680	332	346	167

a **HW** – Hintergrundwert → durchschnittliche Gehalte slowenischer Böden nach [94].

b **LV** – Limit Value nach [39].

c **WV** – Warning Value nach [39].

d **CV** – Critical Value nach [39].

e Berechnet als Median aus den gemessenen Gehalten für **OB** – Oberboden; **UB** – Unterboden; **U** – Umland; **S** – Stadt; **SR** – Stadtrand.

Im Oberboden des emittentenferneren Profils am Stadtrand sind Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn angereichert. Die Gehalte des Cd und Cr überschreiten den Limit Value, während die Pb- und Zn-Werte über dem Warning Value liegen (**Tab. 6-10**). Im Unterboden ist nur der Zn-Gehalt Grenzwert überschreitend.

Im Referenzprofil aus dem Umland überschreitet der Zn-Gehalt des Oberbodens ebenfalls den Limit Value, der Cd- und der Pb-Gehalt die Hintergrundwerte. Im Unterboden sind die Cd-, Pb- und Zn-Gehalte geringer als die Hintergrundwerte. Im Oberboden dieses Profils wurden weitaus höhere Gehalte an Cd, Cr, Cu, Mn, Pb und Zn als im Unterboden bestimmt (**Tab. 6-10**), was auf den anthropogenen Eintrag dieser Elemente schließen lässt. Vermutlich wurden die schwermetallhaltigen Emissionen durch die wechselnden lokalen Winde (**Kap. 3.2.1**) auch in erheblichem Maß entgegen der Hauptwindrichtung aus dem Stadtgebiet von Jesenice transportiert, so dass sie auch im Referenzprofil in 8 km Entfernung zum Eisenhüttenwerk im Boden nachweisbar sind. Die Gehalte der übrigen

Schwermetalle und des K liegen ebenfalls unterhalb der Hintergrundwerte. Dagegen sind die Werte des Ca und Mg im Vergleich mit den slowenischen Hintergrundwerten erhöht, was auf das geogen bedingt stark carbonatische Substrat zurückzuführen ist (**Kap. 3.2.1**)

In allen drei Profilen wurden in den Oberböden höhere Feinsandanteile gemessen als in den Unterböden (**Abb. A-18, Anhang**). Der Feinsandanteil ist im Oberboden des Stadtrandprofils am höchsten. In den Profilen Umland und Stadt ist der Tonanteil der Oberböden ebenfalls erhöht, während im Profil Stadtrand die Kornklassen des Tons keinen ausgeprägten Gradienten aufweisen. Die Unterbodenproben der Profile Jesenices sind toniger als die Unterbodenproben aus dem Umland. Die Anteile des Schluffs nehmen in allen drei Profilen im Unterboden zu. Entsprechend verringern sich die Feinsand- und Tonanteile.

Der C_{org} -Gehalt ist im Oberboden des Umlandprofils am höchsten und im Profil am Stadtrand am geringsten (**Abb. A-15d bis A-15f, Anhang**). Vertikal verringert sich der C_{org} -Gehalt in allen drei Profilen mit zunehmender Tiefe. Während der C_{org} -Gehalt im Unterboden des Stadtprofils unter 10 g/kg liegt, sind die C_{org} -Gehalte der Unterböden der Profile Umland und Stadt mit Werten zwischen 15 und 35 g/kg höher. Der C_{carb} -Gehalt ist in den Oberböden des Umland- und des Stadtprofils ähnlich hoch. Im Umlandprofil verringert sich der C_{carb} -Gehalt unterhalb 5 cm um die Hälfte, nimmt dann kontinuierlich bis in 25 cm Tiefe ab, um danach wieder anzusteigen. In den Profilen Stadt und Stadtrand verringert sich der C_{carb} -Gehalt kontinuierlich mit zunehmender Tiefe (**Abb. A-14d bis A-14f, Anhang**).

Die pH-Werte der Profile Umland und Stadt liegen im neutralen bis schwach alkalischen Bereich, während im Profil Stadtrand der pH-Wert schwach sauer bis neutral ist (**Abb. A-16d bis A-16f, Anhang**). Die pH-Werte variieren in allen drei Profilen vertikal kaum.

Die Böden von Jesenice sind nach dem Vergleich mit Hintergrund- und Grenzwerten schwermetallkontaminiert. Die Kontaminationen variieren vertikal in den Profilen gleichermaßen, da sie sich in allen Profilen mit zunehmender Tiefe verringern. Lateral variieren die Kontaminationen ebenfalls. Die Cd-, Cu-, Pb- und Zn-Kontaminationen scheinen im Zusammenhang mit den Emissionen des Eisenhüttenwerks zu stehen, da mit zunehmender Entfernung zu diesem Emittenten die Belastung der Böden mit diesen Elementen abnimmt. Die Cr-Belastung weist diese räumliche Verteilung jedoch nicht auf. Es stellt sich die Frage, ob die Cr-Belastung in Beziehung zu anderen Elementen und/oder Bodeneigenschaften steht, die möglicherweise diese Kontamination erklären. Dieser Frage soll im Folgenden durch die Anwendung einer Hauptkomponentenanalyse nachgegangen werden.

6.3.2 Untersuchung der Kontaminationsmuster in den Böden von Jesenice

6.3.2.1 Aufdeckung von Kontaminationsmustern

Für die Datenmatrix der Proben von Jesenice wurden vier Hauptkomponenten (HK) berechnet, deren Eigenwert größer eins ist und die insgesamt 93 % der Varianz der Datenmatrix erklären. Nach Rotation der Hauptkomponenten wurden alle Variablen bis auf Fe und Mg durch jeweils eine Hauptkomponente mit Ladungsbeträgen von mehr als 0.6 repräsentiert (**Tab. 6-11**).

Tab. 6-11 Ladungen der vier varianzstärksten Hauptkomponenten HK. Ladungsbeträge ≥ 0.6 .

Variable	HK 1	HK 2	HK 3	HK 4
Ca		0.60		
Cd	0.97			
Co		-0.63		
Cu	0.81			
Cr				0.83
Fe				
K	0.82			
Mg				
Mn	0.72			
Ni				0.92
Pb	0.96			
Zn	0.95			
C _{carb}		0.65		
C _{ges}		0.73		
C _{org}	0.83			
pH-Wert				-0.76
Fein- und Mittelton			0.91	
Grobton			0.91	
Feinschluff		-0.77		
Mittelschluff		-0.96		
Grobschluff			-0.79	
Feinsand		0.92		
Mittelsand		0.82		
Anteil an Gesamtvarianz	0.27	0.26	0.21	0.20

Die erste, varianzstärkste Hauptkomponente (27 % Varianzanteil) wird als *Eisenhüttenkomponente* interpretiert, da in ihr die Korrelation der Schwermetalle erfasst wird, die Bestandteil der Emissionen des Hüttenwerks waren. Cd, Cu, Mn, Pb und Zn weisen zusammen mit K und C_{org} hohe positive Ladungen auf, die mit den HK-Werten der Proben des Profils Stadt korrespondieren (**Tab. 6-11** und **Abb. 6-16**). Diese Ladungen spiegeln die hohen, vertikal abnehmenden Gehalte an Cd, Cu, Mn, Pb und Zn sowie an C_{org} wider, die in den Proben des werksnahen Profils Stadt bestimmt wurden (**Kap. 6.3.1.1**). Die Schwermetalle wurden vermutlich als Staubemissionen während des Umschlags und der Zerkleinerung der Rohstoffe (**Kap. 3.2.2**) sowie als Feinstaub in Folge des Verhüttungsprozesses freigesetzt und in die Umgebung eingetragen.

Die Korrelation dieser Schwermetalle mit dem C_{org} deutet auf eine Bindung in der organischen Substanz hin. Feinstäube (Durchmesser < 10 µm), die Cd, Cu, Pb und Zn in verschiedener, relativ leicht verfügbarer chemischer Spezies enthalten, können bei solchen Hochtemperaturprozessen wie der Eisenverhüttung entstehen [133-136]. Dadurch wurden die Schwermetalle möglicherweise in pflanzenverfügbarer Form in die Böden eingetragen und in organischem Material akkumuliert.

Die zweite Hauptkomponente erklärt 25 % der Varianz. Diese *Sand-Schluff-Komponente* trennt die Bo-

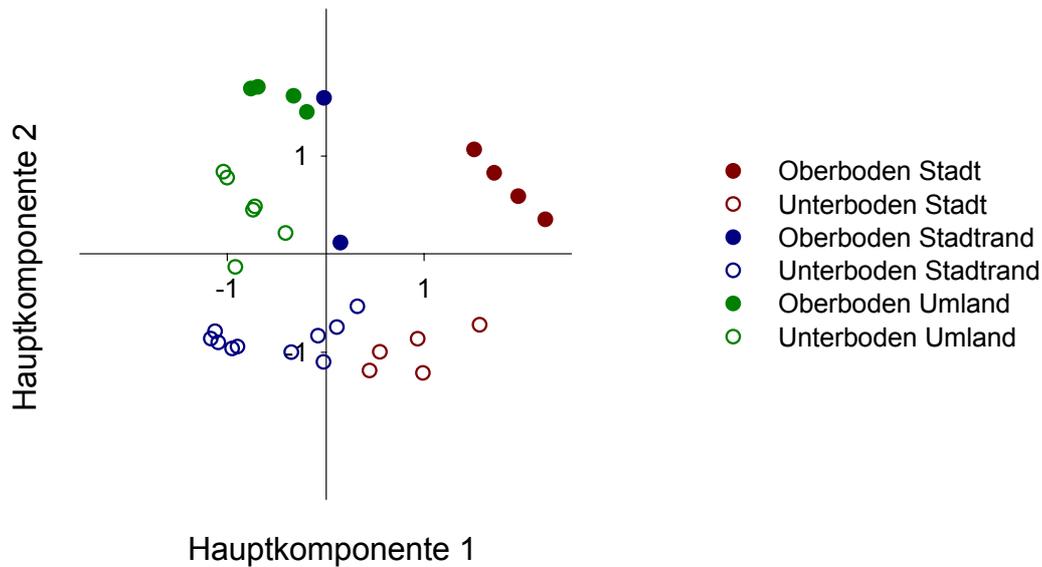


Abb. 6-16 Darstellung der HK-Werte für die Bodenproben von Jesenice in der Ebene der Hauptkomponenten 1 und 2.

denproben nach den Anteilen des Sandes und Schluffs. Die Fein- und Mittelsandanteile sind nach den positiven Ladungen sowie den hohen korrespondierenden HK-Werten in den Oberbodenproben aller Profile und im Unterboden des Umlandprofils hoch (**Tab. 6-11** und **Abb. 6-16**). Ca , C_{carb} und C_{ges} sind nach ihren Ladungen mit den Sandfraktionen positiv korreliert; Co sowie der Fein- und Mittelschluff dagegen negativ. Hauptkomponente 3 (21 % Varianzanteil) trennt als *Tonkomponente* die Bodenproben nach den Anteilen in den Fraktionen des Tons und des Grobschluffs (**Abb. 6-17**). Die unterschiedlichen Ausprägungen der Elemente und Kornklassen in Hauptkomponente 2 und 3, die durch die mit den Ladungen korrespondierenden HK-Werte aufgezeigt wurden, sind auf die unterschiedlichen Ausgangssubstrate der Bodenbildungen zurückzuführen (**Kap. 3.2.3**).

Durch die vierte Hauptkomponente (20 % Varianzanteil) wird die Korrelation der Schwermetalle Cr und Ni miteinander erfasst (**Tab. 6-11** und **Abb. 6-17**). Mit den hohen positiven Ladungen des Cr und Ni korrespondieren die HK-Werte der Proben des Profils Stadtrand, das in unmittelbarer Entfernung zum Walzwerk der Fa. Acroni gelegen war. Zur Produktion von Edelstahl werden in diesem Werk Cr und Ni verarbeitet [99], so dass die Oberbodenanreicherung des Cr und Ni in diesem Profil wahrscheinlich Folge der Emissionen durch das Walzwerk ist. Daher wird diese Hauptkomponente als *Walzwerkkomponente* bezeichnet.

Durch die Anwendung der HKA kann die Information über die anthropogenen Einträge sowie über die geogen bedingt variierenden Bodeneigenschaften, die ursprünglich in 23 Variablen enthalten ist, in vier Hauptkomponenten zusammengefasst werden. Durch die Ladungen und die korrespondierenden HK-Werte können verschiedene Kontaminationsmuster erkannt und zwei mögliche Eintragsquellen identifiziert werden. Die HK-Werte der *Eisenhütten-* und der *Walzwerkkomponente* spiegeln nicht nur die Unterschiede zwischen den Profilen, sondern auch die vertikalen Belastungsgradienten

des Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn wider. Es stellt sich die Frage, wie die vertikal und lateral variierenden Kontaminationen der Böden von Jesenice hinsichtlich der Belastung zu bewerten sind. Dieser Frage wird im Folgenden mit der Anwendung der Hasse-Diagramm-Technik nachgegangen.

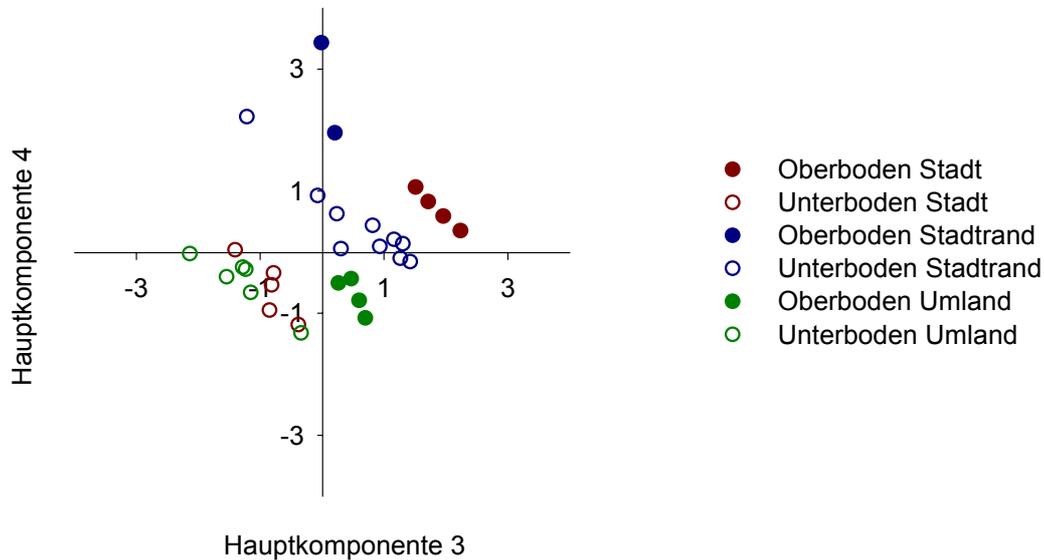


Abb. 6-17 Darstellung der HK-Werte für die Bodenproben von Jesenice in der Ebene der Hauptkomponenten 3 und 4.

6.3.2.2 Vergleich und Bewertung der Kontaminationen der Bodenproben mittels Hasse-Diagramm-Technik

In diesem Kapitel werden die Bodenproben von Jesenice hinsichtlich ihrer Kontaminationsmuster miteinander verglichen, um so eine Bewertung der Belastungen vorzunehmen zu können. Nach den Ergebnissen der HKA sind die Kontaminationsmuster der Proben durch die unterschiedliche Anreicherung von Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn determiniert, so dass der Vergleich der Kontaminationen auf diesen sieben Elementen basieren wird.

Im ersten Hasse-Diagramm wird der Vergleich auf der Grundlage der Gehalte dieser sieben Schwermetalle vorgenommen. Die Gehalte werden mit dem Median der einzelnen Variablen als Intervallgrenze klassifiziert, da der Vergleich der Lagemaße Mittelwert und Median eine leicht rechtsschiefe Verteilung der Gehalte in den Variablen ergab. Die geringen Gehalte *kleiner als* der Median erhalten den Klassifikationswert 0, während den Gehalten *größer/gleich als* der Median der Wert 1 zugewiesen wird. Die Proben werden nach der Ordnungsrelation *kleiner/gleich als* angeordnet, so dass die zunehmenden Zahlen der Ebenen die zunehmende Belastung der jeweils angeordneten Proben repräsentieren.

Das resultierende Hasse-Diagramm (**Abb. 6-18**) erstreckt sich über sechs Ebenen. Keine Probe ist als isoliertes Objekt dargestellt, das heißt, alle Proben sind mit anderen vergleichbar. Auf der untersten Ebene 1 sind mit einer Ausnahme alle Proben des Profils Umland angeordnet, die im Vergleich mit den übrigen Proben der Datenmatrix nur gering belastet sind.

Auf Ebene 2 sind die Oberbodenprobe des Umlandprofils sowie die unterste äquidistant entnommene Probe des Profils Stadt angeordnet, die zwar miteinander unvergleichbar, jedoch im Vergleich mit den folgenden Proben als gering belastet einzustufen sind. Fragwürdig ist die Anordnung der Probe des ersten Horizontes des Umlandprofils (**U 1, Abb. 6-18**), die demnach als belasteter zu bewerten wäre als die parallel äquidistant entnommen Proben dieses Horizontes, die ja in der Äquivalenzklasse der ersten Ebene als minimale Objekte zusammengefasst sind.

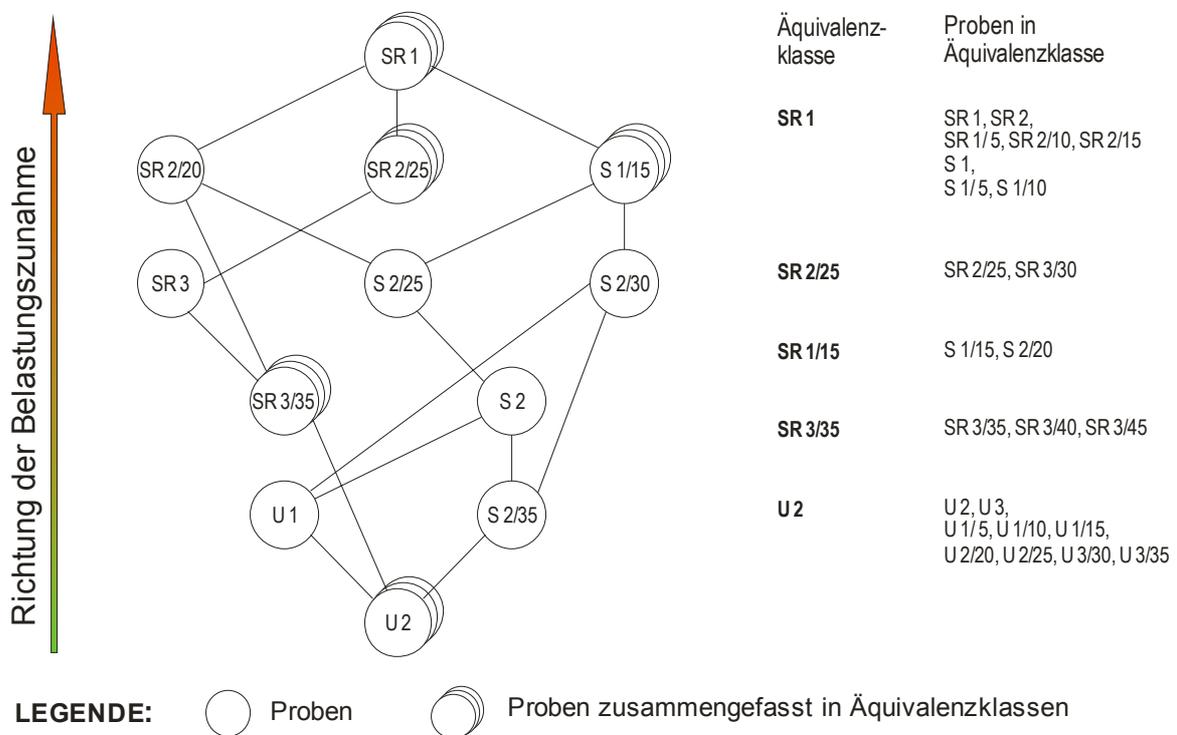


Abb. 6-18 Hasse-Diagramm der Proben von Jesenice basierend auf den medianklassifizierten Gehalten des Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn.

Die folgenden Ebenen enthalten die Proben der Profile Stadtrand und Stadt. Die Anordnung auf diesen Ebenen spiegelt im Wesentlichen die von unten nach oben zunehmenden Gehalte der Schwermetalle, also die vertikalen Belastungsgradienten der Profile, wider. Als maximale Objekte sind die Proben aus den oberen Bodenbereichen der Profile Stadtrand (bis in 15 cm Tiefe) sowie des Profils Stadt (bis in 10 cm Tiefe) auf der Ebene 6 angeordnet, die nach diesem Vergleich die am stärksten belasteten Proben sind. Interessant ist, dass diese Proben in einer Äquivalenzklasse zusammengefasst sind, obwohl sie nach dem Ergebnis der HKA völlig verschiedene Kontaminationsmuster aufweisen (**Kap. 6.3.2.1**). Im Hasse-Diagramm treten aber auch Unvergleichbarkeiten sowohl zwischen den

Proben der verschiedenen Profile (Ebenen 2 bis 5, **Abb. 6-18**), die auf die verschiedenen Kontaminationsmuster zurückzuführen sind, als auch zwischen Proben eines Profil (Ebenen 4 und 5, **Abb. 6-18**) auf.

Ein Problem der Hasse-Diagramm-Technik (HDT) besteht darin, dass auch nicht relevante Unterschiede in den Zahlenwerten der Variablen zu Vergleichbarkeiten oder Unvergleichbarkeiten führen können [24]. Außerdem führt eine hohe Anzahl an Variablen zu einer zunehmenden Unvergleichbarkeit der Objekte [24]. Die Werte der sieben Elementvariablen waren mit dem Median als Intervallgrenze klassifiziert worden. Offensichtlich ist diese Datenvorbehandlung nicht ausreichend, um die signifikanten Unterschiede zwischen den Proben zu erfassen und vom Datenrauschen zu trennen. Nach den Ausführungen in **Kap. 2.2.6** stehen folgende Wege zur Verfügung, um die sachunlogischen Vergleichbarkeiten/Unvergleichbarkeiten im Hasse-Diagramm zu minimieren: Es werden die Variablenwerte in weitere Gruppen zusammengefasst und/oder es wird die Anzahl der betrachteten Variablen oder Objekte reduziert.

Mittels der HKA für die Gesamtdatenmatrix konnten Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn in zwei Hauptkomponenten zusammengefasst werden (**Kap. 6.3.2.1**). Daher liegt es nahe, eine Variablenreduzierung unter Verwendung der HKA durchzuführen. Da die Hauptkomponenten jedoch nicht nur die Information über die Variabilität der relevanten Schwermetalle, sondern auch über die mit ihnen positiv oder negativ korrelierten pedogenen Variablen enthalten, wird eine erneute HKA durchgeführt. Die nun verwendete Datenmatrix enthält zwar alle Bodenproben, aber nur die Variablen Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn, da nur diese für die Erfassung der Schwermetallkontamination relevant sind.

Tab. 6-12 Ladungen der zwei varianzstärksten Hauptkomponenten HK. Ladungsbeträge ≥ 0.6 .

Variable	HK 1	HK 2
Cd	0.96	
Cr		0.89
Cu	0.86	
Mn	0.76	
Ni		0.97
Pb	0.98	
Zn	0.96	
Anteil an Gesamtvarianz	0.61	0.34

Die beiden nun berechneten Hauptkomponenten erklären 95 % der Varianz der Datenmatrix. Nach den Ladungen erfasst die erste Hauptkomponente die Immissionen durch das Eisenhüttenwerk (61 % Varianzanteil), die zweite dagegen mit 34 % Varianzanteil die Kontaminationen durch das Walzwerk (**Tab. 6-12**).

Diese beiden Hauptkomponenten mit der zusammengefassten Information über die Kontaminationsmuster werden im Folgenden die Grundlage für eine vergleichende Bewertung der Schwermetallkontaminationen der Bodenproben sein. Die Hauptkomponenten 1 und 2 dienen als Variablen, auf deren Basis nach Klassifikation der HK-Werte das Hasse-Diagramm berechnet wird. Die Klassifikation erfolgt in festen Intervallgrenzen in drei bzw. vier Gruppen (**Tab. 6-13**).

Tab. 6-13 Minimaler und maximaler Wert, Spannweite und Intervallgrenzen in den Hauptkomponenten (HK).

	HK 1 (<i>Eisenhüttenkomponente</i>)	HK 2 (<i>Walzwerkkomponente</i>)
Min	-1.02	-0.87
Max	2.21	3.01
Spannweite	3.23	3.88
Intervallgrenzen	0.00	0.00
	1.00	1.00
		2.00

Ein hoher positiver Wert einer Probe für eine Hauptkomponente spiegelt einen überdurchschnittlich repräsentierten Gehalt der Schwermetalle wider, die hohe positive Ladungen für diese Hauptkomponente aufweisen, während geringe bzw. negative HK-Werte unterdurchschnittliche Gehalte der korrespondierenden Schwermetalle repräsentieren. Die Vergabe der Klassifikationswerte erfolgt so, dass zunehmende Klassifikationswerte den zunehmenden Wertebereichen der HK-Werte entsprechen (**Tab. 6-14**) und somit die steigenden Gehalte der korrespondierenden Elemente widerspiegeln.

Tab. 6-14 Klassifikation der Werte der Hauptkomponenten.
 a_{ip} - HK-Wert für die i -te Probe der p -ten Hauptkomponente.

Hauptkomponente	Wertebereich HK-Wert a_{ip}	Klassifikationswert
HK 1 (<i>Eisenhüttenkomponente</i>)	$a_{i1} < 0$	0
	$0 \leq a_{i1} < 1$	1
	$1 \leq a_{i1}$	2
HK 2 (<i>Walzwerkkomponente</i>)	$a_{i2} < 0$	0
	$0 \leq a_{i2} < 1$	1
	$1 \leq a_{i2} < 2$	2
	$2 \leq a_{i2}$	3

Auf der Basis dieser klassifizierten HK-Werte wird das Hasse-Diagramm berechnet (**Abb. 6-19**). In diesem Diagramm sind ebenfalls alle Proben vergleichbar. Im Gegensatz zum Hasse-Diagramm auf der Basis der klassifizierten Originalgehalte der Schwermetalle (**Abb. 6-18**) erstreckt sich dieses Diagramm nur über vier Ebenen. Des Weiteren sind in diesem Diagramm 94 % der Proben in fünf Äquivalenzklassen zusammengefasst, während im ersten Diagramm nur 77 % der Proben in fünf Äquivalenzklassen vereint sind.

Auf der ersten Ebene sind als minimale Objekte die Proben des Profils Umland in der Äquivalenzklasse **U 1** zusammengefasst (**Abb. 6-19**). Somit sind nach diesem Hasse-Diagramm – im Gegensatz zum ersten Diagramm – alle Proben des Umlandprofils als gering belastet zu bewerten.

Auf den folgenden Ebenen 2 bis 4 sind die Proben der beiden Profile Stadt und Stadtrand angeordnet. Auf der Ebene 2 sind die Unterbodenproben des Profils Stadtrand, die einer Tiefe unterhalb 15 cm entnommen wurden, sowie die Unterbodenproben des Stadtprofils aus einer Tiefe unterhalb 20 cm zu finden. Diese Unterbodenproben bilden profilweise jeweils eine Äquivalenzklasse (**SR 2** und **S 2**, **Abb. 6-19**), die nicht miteinander, aber mit den Proben des Umlands vergleichbar sind. Die Profile Stadtrand und Stadt weisen somit schon in den Unterböden eine höhere Schwermetallbelastung auf als das Referenzprofil des Umlandes, wobei sich diese Unterböden hinsichtlich des Kontaminationsmusters unterscheiden. Fragwürdig ist die Zuordnung der äquidistant entnommenen Unterbodenprobe des Stadtrandprofils (**SR 2/20**, rot, **Abb. 6-19**) in die Äquivalenzklasse **S 2** der Stadtproben.

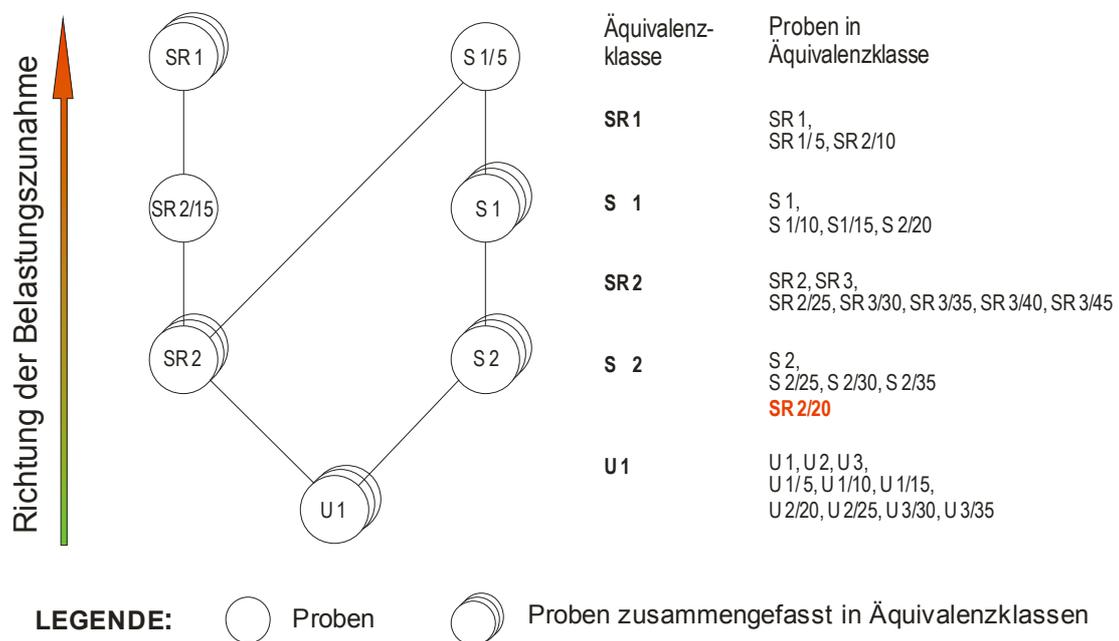


Abb. 6-19 Hasse-Diagramm der Proben von Jesenice basierend auf den klassifizierten Hauptkomponentenwerten.

Auf den Ebenen 3 und 4 sind die übrigen Proben aus den oberen Bodenbereichen der Profile Stadt und Stadtrand zu finden. Die Ebene 4 enthält als maximale Elemente die Proben des Profils Stadtrand aus einer Tiefe bis 10 cm, die in einer Äquivalenzklasse **SR 1** vereint sind (**Abb. 6-19**). Des Weiteren ist die Probe **S 1/5** der oberen 5 cm des Profils Stadt ebenfalls als maximales Element angeordnet. Diese Proben sind nach ihrer Anordnung auf den Ebenen 3 und 4 die am stärksten belasteten Proben. Ebene 3 enthält in der Äquivalenzklasse **S 1** die übrigen oberflächennahen Proben des Stadtprofils bis in 20 cm Tiefe. Unvergleichbar mit diesen Proben ist die Probe **SR 2/15** aus 10 bis 15 cm Tiefe des Stadtrandprofils, die ebenfalls auf dieser Ebene angeordnet ist.

Die vertikale Anordnung der Proben der Profile Stadt und Stadtrand im Hasse-Diagramm spiegelt von oben nach unten betrachtet die vertikal abnehmende Belastung durch die Schwermetalle wider,

wobei in diesem Diagramm keine sachunlogischen Unvergleichbarkeiten zwischen Proben eines Profils auftreten und nur eine Probe in einer Äquivalenzklasse sachunlogisch angeordnet ist. Im Gegensatz zum Hasse-Diagramm basierend auf den klassifizierten Gehalten kann durch die Verwendung der klassifizierten Hauptkomponentenwerte die sachlogische Unvergleichbarkeit der Profile Stadt und Stadtrand erfasst werden, die durch die Schwermetalleinträge verschiedener Emittenten bedingt ist. Während das Profil Stadt, nahe dem ehemaligen Eisenhüttenwerk gelegen, die höchsten Gehalte an Cd, Cu, Mn, Pb und Zn enthält, wurden im Profil Stadtrand aus der Umgebung des Walzwerks die höchsten Gehalte an Cr und Ni ermittelt. Beide Profile sind nach dem Hasse-Diagramm als belastet zu bewerten. Es wurden fünf Äquivalenzklassen gebildet, deren Anordnung im Hasse-Diagramm Aufschluss über die verschiedenen Belastungszustände und die Art der Kontamination gibt und die im Folgenden auch als Belastungsgruppen der Proben von Jesenice bezeichnet werden (**Tab. 6-15**).

Tab. 6-15 Definition von Belastungsgruppen basierend auf dem Hasse-Diagramm Abb. 6-19.

Äquivalenzklasse = Belastungsgruppe	Belastung	Hauptkontaminanten	Profil; Profilbereich
U 1	gering	-	Umland, gesamtes Profil
SR 2	mittel	Cr, Ni	Stadtrand, Unterboden
S 2	mittel	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Stadt, Unterboden
SR 1	hoch	Cr, Ni	Stadtrand, Oberboden
S 1	hoch	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Stadt, Oberboden

Es stellt sich die Frage, ob die Unterschiede zwischen den Belastungsgruppen auch signifikant sind. Ebenso interessant ist die Frage, ob die Unterschiede der beiden einzeln angeordneten Proben **S 1/ 5** und **SR 2/15** zu den übrigen Belastungsgruppen signifikant sind oder ob die Anordnung dieser beiden Proben und die Zuordnung der Probe **SR 2/20** zur Belastungsgruppe **S 2** im Hasse-Diagramm auf nicht relevante Unterschiede der Zahlenwerte in Folge der Klassifizierung der HK-Werte zurückzuführen ist. Zur Beantwortung dieser Fragen wird im Folgenden eine lineare Diskriminanzanalyse des schon verwendeten Schwermetalldatensatzes mit den Proben von Jesenice und Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn als Variablen durchgeführt.

6.3.2.3 Prüfung der Trennung der ermittelten Belastungsgruppen

Die Belastungsgruppen, die als Ergebnis der angewendeten Hasse-Diagramm-Technik definiert werden können (**Tab. 6-15**), dienen als *a-priori*-Klassen für die lineare Diskriminanzanalyse (LDA). Die beiden Proben **S 1/ 5** und **SR 2/15**, die im Hasse-Diagramm in **Abb. 6-19** als einzelne Objekte angeordnet sind, gehen nicht in die Berechnung der Diskriminanzfunktionen ein. Ebenso bleibt die Unterbodenprobe **SR 2/20**, die im Hasse-Diagramm (rot, **Abb. 6-19**) in der Belastungsgruppe des Un-

terbodens des Profils Stadt erfasst wird, bei der Berechnung der Diskriminanzfunktionen unberücksichtigt. Der Testdatensatz zur Berechnung der Diskriminanzfunktionen basiert somit auf 28 Bodenproben und auf den sieben Schwermetallen Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn.

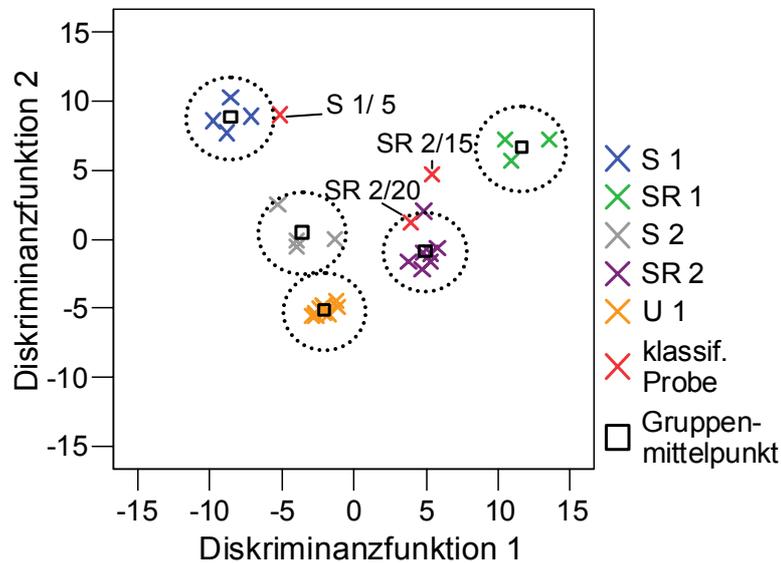


Abb. 6-20 Darstellung der Belastungsgruppen von Jesenice in der Ebene der beiden trennstärksten Diskriminanzfunktionen. Die Kreise entsprechen den Streubereichen um die Gruppenmittelpunkte bei einer Wahrscheinlichkeit von 95 %.

Der Wert für Wilks' Lambda beträgt 0.0007, das heißt, die Belastungsgruppen sind nahezu vollständig getrennt. Die Streubereiche um die Gruppenzentroide überlappen sich nicht (**Abb. 6-20**). Alle Proben des Testdatensatzes sind richtig zugeordnet. Im Hasse-Diagramm (**Abb. 6-19**) sind die Oberbodenprobe **S 1/ 5** des Profils Stadt und die Probe **SR 2/15** des Stadtrandprofils als einzelne Objekte angeordnet. Diese separate Anordnung wird durch die LDA bestätigt, da diese Proben nach den Werten der Diskriminanzfunktionen 1 und 2 außerhalb der Streubereiche der Gruppen liegen. Die Unterbodenprobe **SR 2/20** des Stadtrandprofils, die im Hasse-Diagramm dem Unterboden Stadt (Gruppe **S 2**) zugeordnet ist, liegt in der Ebene der beiden Diskriminanzfunktionen im Streubereich der Gruppe **SR 2** und ist somit den Unterbodenproben des Profils Stadtrand zuzuordnen. Damit wird die Anordnung im Hasse-Diagramm zum Unterboden des Profils Stadt nicht bestätigt. Insgesamt werden durch das Ergebnis der LDA die Belastungsgruppen, die mittels Hasse-Diagramm-Technik definiert werden konnten, verifiziert.

Mit der vergleichenden Auswertung wurde die Grenzwert überschreitende Kontamination der Oberböden der Profile Stadt und Stadtrand mit Cd, Cu, Cr, Pb und Zn festgestellt (**Kap. 6.3.1**). Durch Anwendung der HKA für die Matrix der Bodeneigenschaften und Pseudototalgehalte der Elemente können die Kontaminationsmuster aufgedeckt werden, die auf verschiedene Eintragsquellen zurückzuführen sind. Nach dem Ergebnis der HKA sind die Cd-, Cu-, Pb- und Zn-Anreicherungen auf die Emissionen des Eisenhüttenwerks zurückzuführen und die Cr- und Ni-Anreicherungen durch das

Walzwerk bedingt. Durch die Kombination von HKA und Hasse-Diagramm-Technik ist es möglich, die Proben in Belastungsgruppen zusammenzufassen, wobei sich die Gruppen hinsichtlich Kontaminationsmuster und Belastungsstärke unterscheiden. Diese definierten Gruppierungen können mittels LDA bestätigt werden. Die lateralen Unterschiede zwischen den Profilen resultieren aus der unterschiedlichen Entfernung der Böden zu den Emittenten. In beiden belasteten Profilen Stadt und Stadtrand sind vertikale Belastungsgradienten der eingetragenen Schwermetalle ausgeprägt. Im Vergleich mit den Oberböden sind die Unterböden zwar geringer belastet (**Abb. 6-19**), jedoch liegen auch hier die Gehalte des Cd, Pb und Zn über den slowenischen Grenzwerten (**Tab. 6-10**).

Im Hinblick auf die ökologische Relevanz der Schwermetalleinträge stellt sich die Frage, wie leicht diese Schwermetalle mobilisiert werden können und ob dadurch eine potenzielle Gefährdung durch Verlagerungen ins Grundwasser und/oder durch Pflanzenverfügbarkeit und durch die damit mögliche Anreicherung in der Nahrungskette besteht. Für die Abschätzung der Mobilisierbarkeiten wurden deshalb die Proben dem sequenziellen Extraktionsverfahren des BCR unterzogen.

6.3.3 Untersuchung der Bindungsformen und Mobilisierbarkeiten der Schwermetalle

6.3.3.1 Vorbetrachtungen

Die Bodenproben Jesenices wurden einem vierstufigen sequenziellen Extraktionsverfahren [58] zur Bestimmung der Löslichkeiten und Abschätzung der Bindungsformen der Schwermetalle Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn unterzogen (**Kap. 4.4.1.3**). Die Summe der Elementgehalte der einzelnen Extraktionsstufen liegt zwischen 70 und 130 % der königswasserlöslichen Elementgehalte.

6.3.3.2 Bindungsverhältnisse der Schwermetalle

In der Residualfraktion, die in der vierten Extraktionsstufe gelöst wurde, sind mehr als 60 % des Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb und Zn in allen Profilen gebunden. Die Anteile an Cr (**Abb. 6-22**) und Fe betragen sogar mehr als 95 %. Diese beiden Elemente liegen somit fast vollständig in schwer löslichen Formen vor und sind als immobil zu bezeichnen. Cd ist in der Residualfraktion mit Anteilen zwischen 40 und 70 % fixiert (**Abb. 6-21**), während der Mn-Anteil dieser Fraktion mit Werten zwischen 30 und 40 % relativ gering ist. Die Löslichkeiten in den übrigen Stufen und somit die Bindungsverhältnisse der Schwermetalle variieren in den Bodenproben des Untersuchungsstandortes Jesenice lateral zwischen den Profilen.

Die Proben des Profils Umland weisen hinsichtlich der gelösten Elementanteile in den Stufen große Ähnlichkeiten zu den Proben des Profils Stadt auf. Bei beiden Profilen wurden hohe Anteile an Cd, Co, Cu, Ni, Pb und Zn in der Stufe 3 freigesetzt, die elementspezifisch zwischen 10 und 35 % liegen

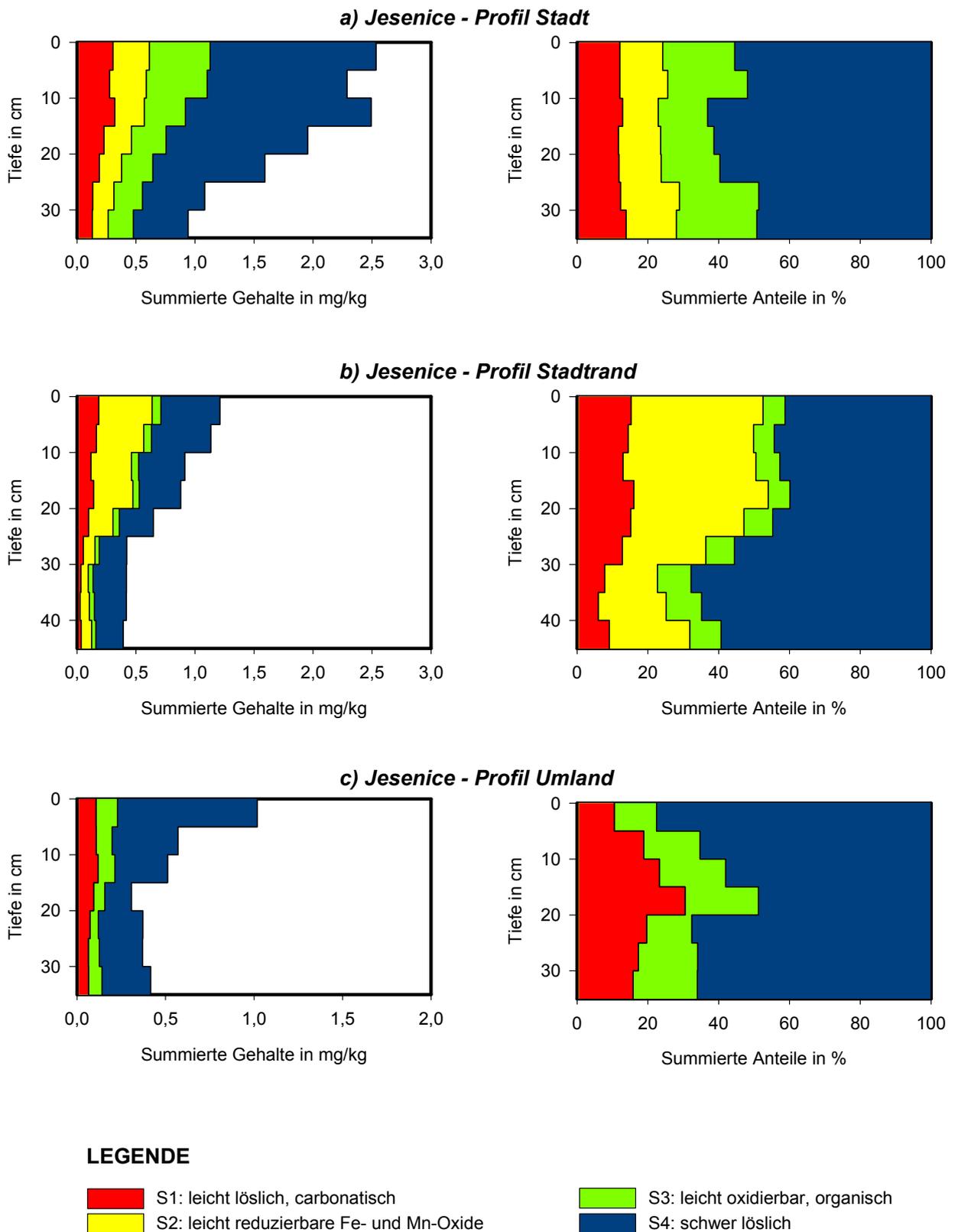


Abb. 6-21 Summierte Gehalte und prozentuale Anteile am Pseudototalgehalt des Cd für die äquidistant beprobten Profile des Untersuchungsstandortes Jesenice.

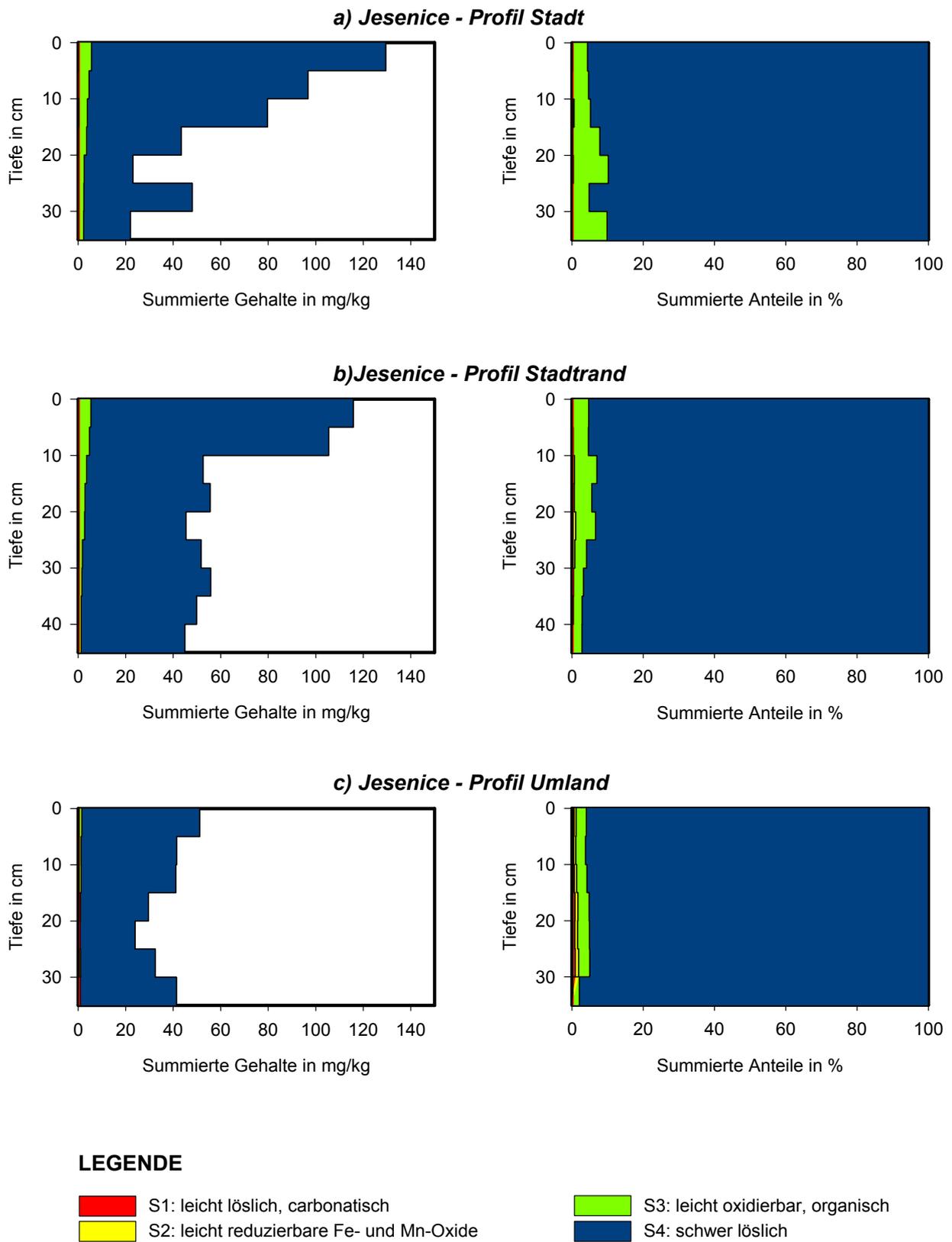


Abb. 6-22 Summierte Gehalte und prozentuale Anteile am Pseudotalgehalt des Cr für die äquidistant beprobten Profile des Untersuchungsstandortes Jesenice.

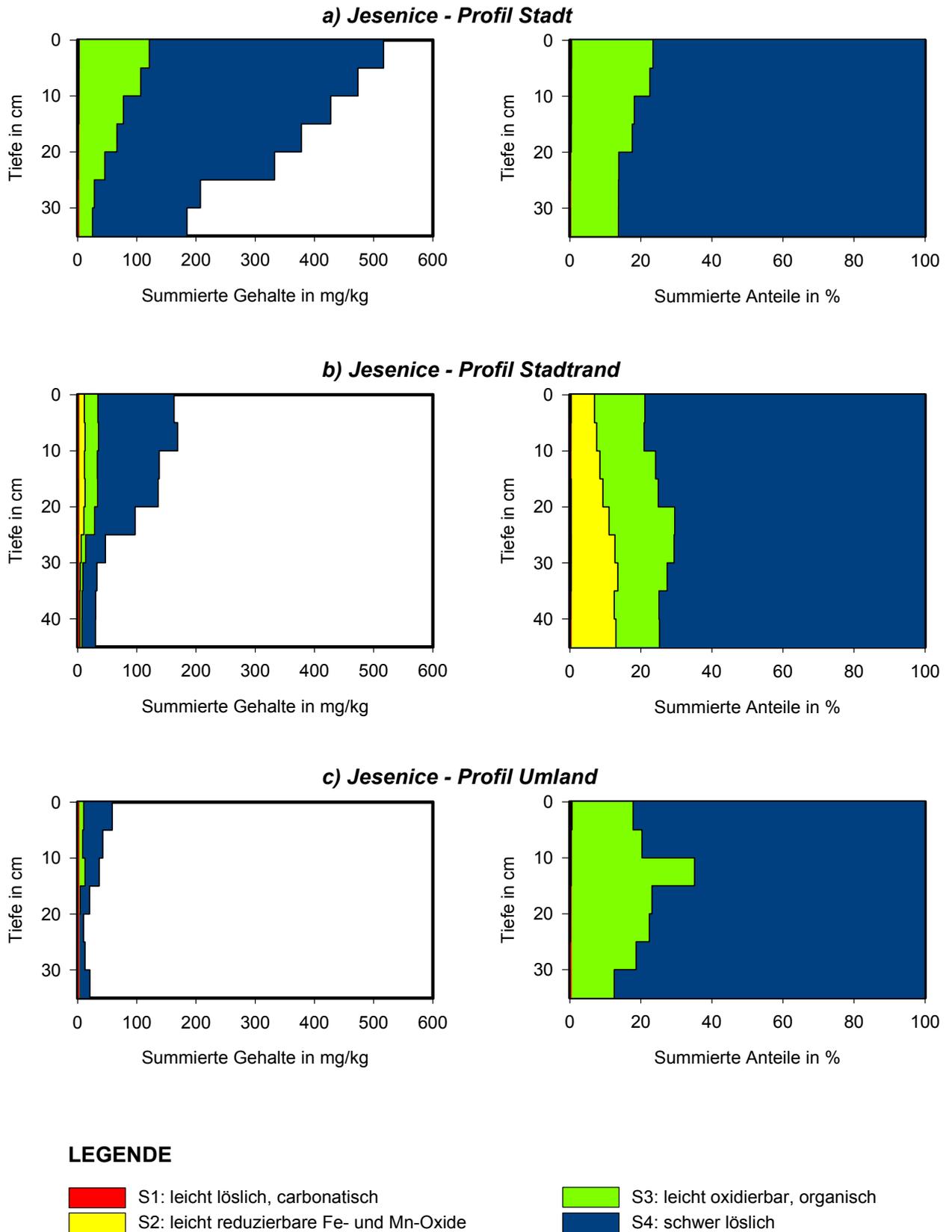


Abb. 6-23 Summierte Gehalte und prozentuale Anteile am Pseudototalgehalt des Pb für die äquidistant beprobten Profile des Untersuchungsstandortes Jesenice.

(**Abb. 6-21** und **6-23**). Wie in **Kap. 6.3.1** bereits dargelegt, wurden in den Unterböden dieser beiden Profile relativ hohe Gehalte an C_{org} bestimmt, während im Stadtrandprofil der C_{org} -Gehalt nur gering ist (**Abb. A-15d** bis **A-15f, Anhang**). In Stufe 3 wird die organisch gebundene Schwermetallfraktion erfasst. Demnach wurden eingetragene und freigesetzte Schwermetalle in den Profilen Stadt und Umland hauptsächlich an der organischen Substanz fixiert. Die Bindungsformen der Schwermetalle sind somit in diesen beiden Profilen ähnlich. Die absoluten Gehalte der Schwermetalle, die in den Extraktionsstufen erfasst wurden, unterscheiden sich jedoch zwischen den Profilen Stadt und Umland. Entsprechend den hohen Pseudototalgehalten der Schwermetalle sind im Profil Stadt auch die absoluten Gehalte der leichter löslichen Stufen wie der Stufe 3 weitaus höher als im gering belasteten Profil Umland (**Abb. 6-21** und **6-23, Abb. A-27** bis **A-35, Anhang**).

Durch die geringeren C_{org} -Gehalte unterscheiden sich die Bindungsverhältnisse des Profils Stadtrand von denen der beiden anderen Profile. Entsprechend den geringeren C_{org} -Gehalten dieses Profils ist auch der Anteil an Schwermetallen, die in der Stufe 3 gelöst wurden, geringer (**Abb. 6-21**). Die gelösten Anteile des Cd, Cr, Cu und Mn liegen in dieser Stufe bei rund 5 %. Nur Pb weist mit 15 % einen höheren organisch gebundenen Anteil auf (**Abb. 6-23**). Stattdessen wurden Anteile zwischen 10 und 40 % an Cd, Co, Pb und Zn in den leicht reduzierbaren Mn-Oxiden der Stufe 2 erfasst (**Abb. 6-23**). Der Anteil des Mn dieser Proben liegt in dieser relativ leicht verfügbaren Stufe zwischen 50 und 60 %. Demnach sind im Stadtrandprofil freigesetzte Schwermetalle hauptsächlich in den Mn-Oxiden fixiert. Cu und Ni sind im Stadtrandprofil zu mehr als 90 % schwer löslich gebunden.

Mn wurde in allen Profilen auch als leicht lösliches Element in der ersten Stufe des Extraktionsverfahrens gelöst. Der Anteil liegt in den Profilen zwischen 5 und 20 %. Die absoluten leicht löslichen Gehalte sind jedoch vor allem in den stark Mn-belasteten Profilen Stadt und Stadtrand hoch (**Abb. A-32, Anhang**) und können gefährdend auf die Biosphäre wirken, da hohe pflanzenverfügbare Mn-Gehalte im Boden eine Schädigung der Pflanzen nach sich ziehen können [37, 145].

Cd liegt in den Profilen Stadt und Stadtrand mit gleichen absoluten Gehalten in den leichter verfügbaren Formen der Stufen 1 und 2 vor (**Abb. 6-21**). Cd ist ein leicht mobilisierbares Schwermetall, dessen Mobilität sowohl von der Spezies, als die es eingetragen wurde, als auch vom pH-Wert des Bodens abhängt [37]. Die pH-Werte der Profile Stadt und Stadtrand streuen um 7. Gegenwärtig ist das Gefährdungspotenzial durch eine Mobilisierung und einer damit verbundenen Pflanzenverfügbarkeit in beiden Profilen als im Wesentlichen gleich hoch zu bewerten. Die Böden unterliegen jedoch im Allgemeinen durch den Eintrag von biogenen und anthropogenen Säuren (organische Säuren aus der organischen Substanz und vor allem Schwefelsäure durch atmosphärische Deposition) einer Versauerung [155]. Dieser Eintrag wird im Boden durch pH-Wert-abhängig wirkende Puffersysteme gepuffert, so dass der pH-Wert über einen gewissen Zeitraum hinweg stabil bleibt [155]. Bei pH-Werten zwischen 6.5 und 8 wirkt die Auflösung der Carbonate puffernd auf die Säureinträge [32]. Demnach muss im carbonatarmen Profil Stadtrand, bei dem gegenwärtig schon die pH-Werte geringfügig geringer sind als im Profil Stadt, auf Grund des geringeren Carbonat-Puffers von einer zeitlich

früheren Absenkung des pH-Wertes und somit Mobilisierung der leichter verfügbaren Cd-Gehalte ausgegangen werden als im carbonatreichen Profil Stadt.

Um die Zusammenhänge zwischen den Bodenproben und der Mobilisierbarkeit der Schwermetalle möglichst vollständig zu erfassen, werden die Analyseergebnisse der sequenziellen Extraktion mittels 3WHKA ausgewertet, deren Ergebnisse im Folgenden dargelegt werden.

6.3.3.3 Multivariat-statistische Auswertung der sequenziellen Extraktion der Schwermetalle mittels Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse

Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse der Gesamtdatenmatrix

Die berechneten Hauptkomponenten der 3WHKA beschreiben nach **Gl. 2-17, Kap. 2.2.5**, 81 % der Gesamtvarianz der Datenmatrix. Durch Rotation können in der überlagerten Darstellung der Hauptkomponenten 70 % der Varianz erklärt werden.

Tab. 6-16 Entfaltete Core-Matrix nach 3WHKA für die Gesamtdatenmatrix Jesenice. *Links: Anordnungsschema der Core-Elemente. Rechts: berechnete Werte der Core-Elemente nach Rotation.*

<i>Anordnung der Core-Elemente g_{qrs}</i>					<i>Core-Werte für die Gesamtdatenmatrix</i>			
g_{111}	g_{121}	g_{112}	g_{122}	→	27.2	- 2.6	2.5	- 2.6
g_{211}	g_{221}	g_{212}	g_{222}		0.0	7.2	- 6.9	3.9

Die Kombination der ersten Hauptkomponenten erklärt entsprechend dem Wert des Core-Elements g_{111} 66 % der Varianz des gesamten Datensatzes der sequenziellen Extraktion. Stufe 4 weist den höchsten HK-Wert auf, der mit den HK-Werten der Schwermetalle und der Bodenproben korrespondiert. Nach den positiven Vorzeichen der HK-Werte und des Core-Elements besteht zwischen den Schwermetallen, der Extraktionsstufe und den Bodenproben ein positiver Zusammenhang (**Tab. 6-16, Abb. 6-24**). Diese Hauptkomponente spiegelt somit die geringe Löslichkeit der Schwermetalle (mit Ausnahme des Mn) in den Böden von Jesenice wider, deren Hauptanteil erst in der vierten Extraktionsstufe, welche die Residualfraktion erfasst, gelöst wurde. Die HK-Werte der Bodenproben differieren stark. Die Oberbodenproben des Profils Stadt haben die höchsten HK-Werte. Die niedrigsten HK-Werte wurden für das Profil Umland berechnet. Die Profile Stadt und Stadtrand sind nach ihren HK-Werten vertikal differenziert. Bei beiden Profilen nehmen die HK-Werte mit zunehmender Profiltiefe ab. Die HK-Werte der Bodenproben spiegeln die absoluten Gehalte der Schwermetalle in dieser Stufe wider, die im Oberboden der Stadt am höchsten und im Umland am geringsten sind und sich in den Profilen Stadt und Stadtrand mit zunehmender Tiefe verringern.

Die überlagerte Darstellung der zweiten Hauptkomponenten erklärt mit 4 % nur einen sehr geringen Varianzanteil der Gesamtdatenmatrix, wodurch diese Hauptkomponentenkombination nur geringe

Aussagekraft hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen den Extraktionsstufen, Bodenproben und Schwermetallen besitzt.

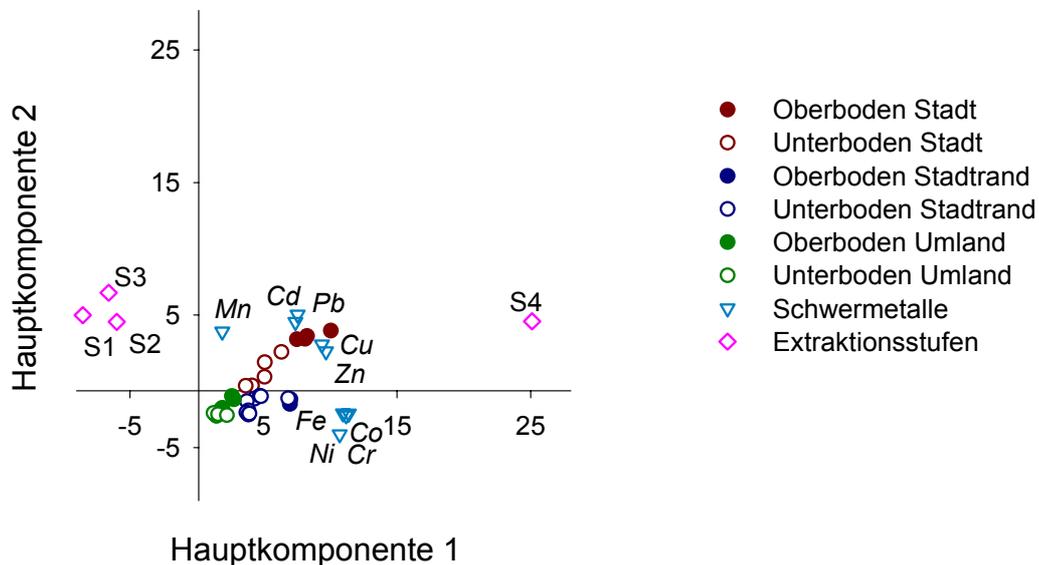


Abb. 6-24 Überlagerte Darstellung der HK-Werte der Proben, Schwermetalle und Extraktionsstufen S1 bis S4 für Jesenice.

Entsprechend den Vorzeichen und Werten der Extraktionsstufen erfasst diese Hauptkomponente auch keine Unterschiede zwischen den Stufen. Ziel der Anwendung der 3WHKA ist jedoch die zusammengefasste Darstellung der mobilisierbaren Schwermetallanteile. Für eine differenziertere Auswertung der Ergebnisse der sequenziellen Extraktion im Hinblick auf die Elementmuster in den leichter mobilisierbaren Stufen wurde daher die vierte Extraktionsstufe aus dem Datensatz eliminiert und der übrige Teildatensatz einer weiteren 3WHKA unterzogen.

Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse der Teildatenmatrix der Stufen 1, 2 und 3

Als Ergebnis der 3WHKA der Teildatenmatrix werden 70 % der Varianz durch die Hauptkomponenten erklärt. In der überlagerten Darstellung der Hauptkomponenten werden nach der Rotation 65 % Varianz beschrieben.

Die kombinierte Darstellung der ersten Hauptkomponenten erklärt 42 % der Varianz. Stufe 3, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb und Zn sowie die Proben des Profils Stadt weisen hohe HK-Werte auf, deren Vorzeichen ebenso wie das des Core-Elements g_{111} positiv ist (**Abb. 6-25**). Demnach wurden in den Proben des emittentennahen Profils Stadt in der dritten Extraktionsstufe überdurchschnittlich hohe Gehalte an Cd, Cu, Fe, Ni, Pb und Zn erfasst. Entsprechend den HK-Werten weisen diese Elemente im Profil Stadt einen vertikalen Gradienten auf.

Tab. 6-17 Entfaltete Core-Matrix nach 3WHKA für die Teildatenmatrix ohne S4.
Links: Anordnungsschema der Core-Elemente. **Rechts:** berechnete Werte der Core-Elemente nach Rotation.

g_{111}	g_{121}	g_{112}	g_{122}
g_{211}	g_{221}	g_{212}	g_{222}

→

-18.7	- 2.2	1.7	- 2.8
2.1	- 3.6	2.5	13.7

Die Kombination der zweiten Hauptkomponenten beschreibt 23 % der Varianz der Teildatenmatrix. Entsprechend den Vorzeichen der HK-Werte sowie dem Core-Element g_{222} sind Cd, Co, Fe und Mn in der Stufe 2 in den Proben des Profils Stadtrand überdurchschnittlich hoch repräsentiert (**Tab. 6-17, Abb. 6-25**). In der Stufe 2 dieses Extraktionsschemas wird die Fraktion der leicht reduzierbaren Mn-Oxide erfasst. In den Proben des Profils Stadtrand wurden demnach hohe Anteile an reduzierbaren Mn-Oxiden gelöst, in denen Cd, Co und Fe enthalten waren.

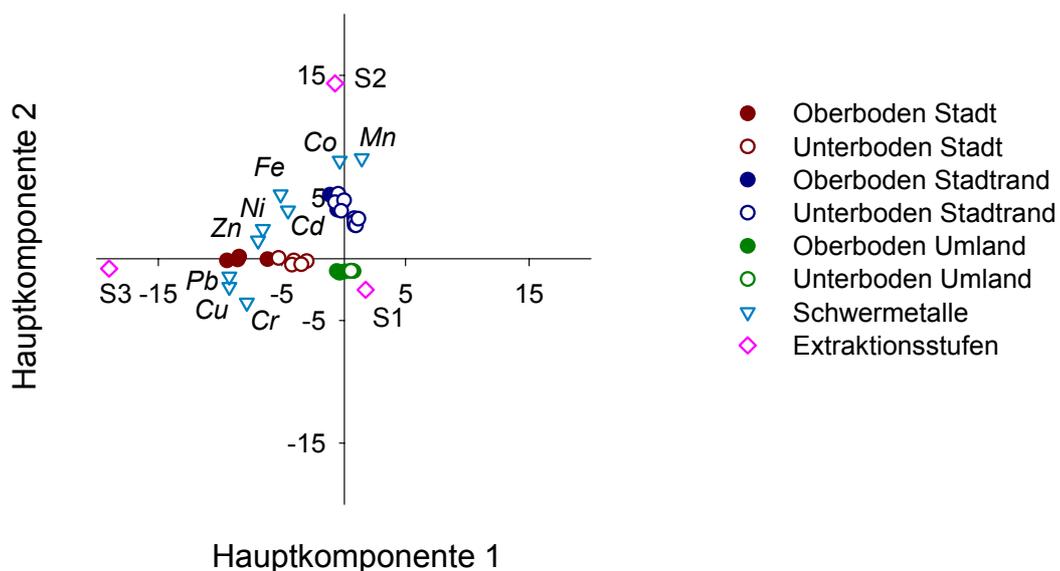


Abb. 6-25 Überlagerte Darstellung der HK-Werte der Proben, Schwermetalle und Extraktionsstufen S1, S2 und S3 für Jesenice.

Die berechneten HK-Werte beider Hauptkomponenten trennen die Bodenproben lateral nach der Löslichkeit der Schwermetalle in den Extraktionsstufen 2 und 3. Das Profil Umland korrespondiert mit keiner der beiden Stufen, da die Elementgehalte dieser Stufen im Vergleich mit den beiden anderen Profilen sehr gering sind.

Ebenso sind die HK-Werte der ersten Extraktionsstufe für beide Hauptkomponenten sehr gering. In dieser Stufe, in welcher die leicht mobilisierbaren, carbonatischen Elementanteile gelöst werden, wurden im Vergleich zu den übrigen Extraktionsstufen nur geringe Elementanteile bestimmt. Dadurch wurde diese Stufe in keiner Hauptkomponente erfasst. Damit wird jedoch auch nicht die Lös-

lichkeit des Cd in dieser Stufe, die in der beschreibenden Auswertung festgestellt wurde, gezeigt. Aus diesem Grund wurde die Teildatenmatrix um die Analysenergebnisse der Extraktionsstufe 3, die in der vorangegangenen 3WHKA die größte Varianz aufwies, reduziert.

Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse der Teildatenmatrix der Stufen 1 und 2

Die berechneten Hauptkomponenten erklären 71 % der Varianz der Teildatenmatrix. Die überlagerte Darstellung der rotierten Hauptkomponenten beschreibt 65 % der Varianz.

Die Kombination der ersten Hauptkomponenten erklärt 52 % der Varianz. Das Core-Element g_{111} , der HK-Wert der Stufe 2 wie auch die Werte für das Profil Stadtrand sind positiv (**Abb. 6-26**). Diese Hauptkomponente spiegelt demnach wiederum die Bindung der Schwermetalle in den Mn-Oxiden in den Proben des Profils Stadtrand wider.

Tab. 6-18 Entfaltete Core-Matrix nach 3WHKA für die Teildatenmatrix ohne S3 und S4.
Links: Anordnungsschema der Core-Elemente. Rechts: berechnete Werte der Core-Elemente nach Rotation.

Anordnung der Core-Elemente g_{qrs}					Core-Werte für die Teildatenmatrix ohne S4 und S3			
g_{111}	g_{121}	g_{112}	g_{122}	→	16.9	- 1.7	1.8	- 1.9
g_{211}	g_{221}	g_{212}	g_{222}		- 0.4	4.3	- 5.6	6.8

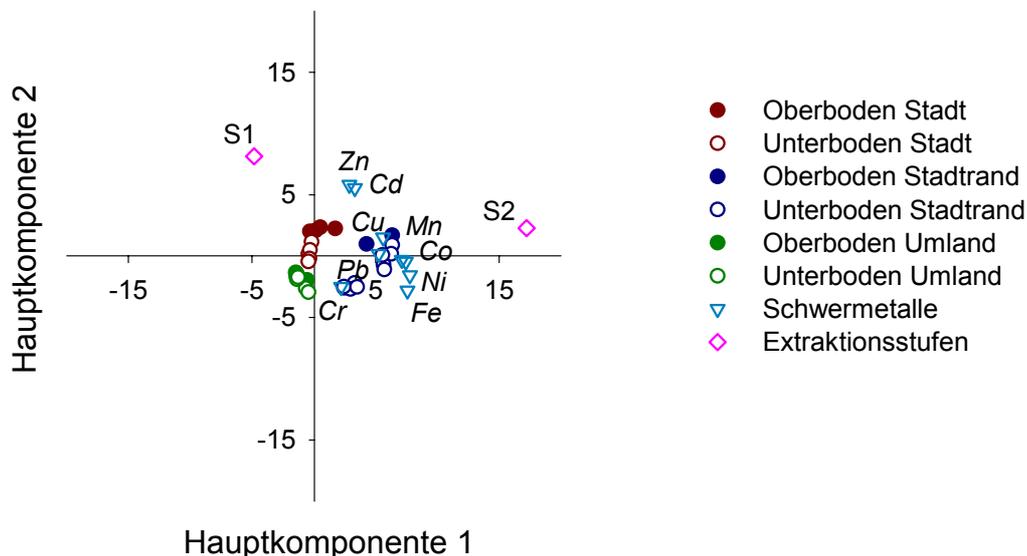


Abb. 6-26 Überlagerte Darstellung der HK-Werte der Proben, Schwermetalle und Extraktionsstufen S1, S2 und S3 für Jesenice.

Wie schon in der vorangegangenen 3WHKA korrespondieren die positiven HK-Werte des Cd, Co, Fe und Mn mit den Werten der Proben dieses Profils und der Stufe 2. Die HK-Werte des Cu, Ni und

Pb korrespondieren nun ebenfalls mit der Stufe 2 und den Proben des Profils Stadtrand. Im Vergleich mit den Gehalten der Elemente der Stufe 1 und den Proben der Profile Umland und Stadt sind somit Cu, Ni und Pb in den Proben des Profils Stadtrand überdurchschnittlich hoch. Die zweite Hauptkomponente (13 % Varianzanteil) erfasst nun die Mobilität des Cd und Zn, die nach ihren positiven HK-Werten sowie den positiven HK-Werten der Oberbodenproben der Profile Stadt und Stadtrand, der Stufe 1 und dem positiven Core-Element g_{222} in diesen Proben in leicht verfügbarer Form vorliegen (**Abb. 6-26**).

Durch die Anwendung der 3WHKA zur Auswertung der Daten der sequenziellen Extraktion von Jesenice konnten wie auch in den Proben von Dorndorf-Steudnitz die Zusammenhänge zwischen Proben, Stufen und Schwermetallen effizient in wenigen Diagrammen dargestellt werden. Die unterschiedlichen Kontaminationsmuster in den Proben werden durch die unterschiedlichen Vorzeichen von Elementen und Proben in einer Hauptkomponente (**Abb. 6-24**) bzw. durch die Zusammenfassung der Proben, Elemente und Stufen durch verschiedene Hauptkomponenten erfasst (**Abb. 6-25** und **6-25**). Die unterschiedliche vertikale Belastung – insbesondere der Proben im Profil Stadt – spiegelt sich in den divergierenden HK-Werten der Proben wider.

6.3.4 Schlussfolgerungen zur ökologischen Relevanz der Schwermetalleinträge in die Böden der Umgebung des Eisenhüttenwerks von Jesenice

Die Analysenergebnisse der Proben der drei Profile von Jesenice zeigen die deutlichen Unterschiede zwischen den Profilen. Aus dem Vergleich der Pseudototalgehalte der Schwermetalle mit den slowenischen Grenzwerten [39] ging hervor, dass die Proben des Profils Stadt in Grenzwert überschreitendem Maß mit Cd, Cu, Pb und Zn kontaminiert sind. Die Kontaminationen verringern sich mit zunehmender Tiefe in diesem Profil, sind aber elementspezifisch auch im Unterboden noch Grenzwert überschreitend. Dagegen sind im Stadtrandprofil, das vom Hauptemittenten, dem Eisenhüttenwerk, weiter entfernt lag, nur die oberen 15 cm des Profils mit Cd, Cr, Pb und Zn belastet, wobei die Kontaminationen die Limit und Warning Values nach [39] überschreiten. Im Oberboden des außerhalb Jesenices liegenden Referenzprofils überschreitet nur der Zn-Gehalt den Limit Value, Cd, Cr, Cu und Pb sind im Oberboden jedoch deutlich angereichert.

In Anbetracht der Tatsache, dass in einem Hausgarten einer Siedlung in unmittelbarer Nähe zum ehemaligen Hüttenwerk Cd-, Pb- und Zn-Gehalte bestimmt wurden, die über den Warning Values liegen und teilweise den Critical Value fast überschreiten, muss hier von einem hohen humanökologischen Gefährdungspotenzial ausgegangen werden. Hausgärten werden nicht nur kleingärtnerisch, sondern häufig auch als Kinderspielplatz genutzt, so dass durch die orale Aufnahme von kontaminiertem Boden Kinder gefährdet sein können. Für die Erfassung des flächenhaften Ausmaßes der Kontaminationen müssen weitergehende Untersuchungen der Böden unter Verwendung von Probenahme-strategien nach [1, 2, 40] erfolgen. Nach den Ergebnissen der sequenziellen Extraktion ist von

einem bestehenden Gefährdungspotenzial durch die mögliche Pflanzenverfügbarkeit vor allem des auf den Menschen toxisch wirkenden Schadstoffes Cd auszugehen, das in den leichter verfügbaren Fraktionen der belasteten Profile Stadt und Stadtrand bestimmt wurde.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass auf dem Stadtgebiet von Jesenice, das durch eine sehr heterogene Stadtstruktur im Hinblick auf die Nutzung der Böden gekennzeichnet ist, weiterführende Untersuchungen notwendig sind, um die flächenhafte Ausbreitung der Schwermetallkontaminationen zu erfassen und dann möglicherweise Handlungsempfehlungen für die Anwohner in der direkten Umgebung des ehemaligen Eisenhüttenwerkes erstellen zu können. Des Weiteren sind weiterführende Untersuchungen der Böden in der Umgebung sowie eine Überwachung der Emissionen des Walzwerkes überlegenswert, da nach den vorliegenden Ergebnissen bereits zehn Jahre nach Produktionsaufnahme eine Cr-Ni-Kontamination im Boden in der Umgebung des Werkes festzustellen ist.

Die Resultate der Untersuchungen zur Bodenbelastung in der Umgebung des Eisenhüttenwerkes Jesenice sind in **Abb. 6-27** zusammengefasst.

- Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn Grenzwert überschreitend in Oberböden der Bodenprofile von Jesenice angereichert
- Vertikal abnehmende Gehalte dieser Schwermetalle in Bodenprofilen
- Bodenprofile unterscheiden sich durch verschiedene Kontaminationsmuster voneinander
- Profil Stadt, nahe ehemaligem Eisenhüttenwerk gelegen, höchste Gehalte an Cd, Cu, Pb und Zn, die bis in Unterboden Grenzwert überschreitend
- Profil Stadtrand, in größerer Entfernung zum ehemaligem Eisenhüttenwerk und nahe produzierendem Walzwerk gelegen, hohe Grenzwert überschreitende Gehalte an Cd, Cu, Pb und Zn sowie höchste Gehalte an Cr (Grenzwert überschreitend) und Ni im Oberboden
- Referenzprofil, in 8 km Entfernung zum ehemaligen Eisenhüttenwerk gelegen, nur Zn-Gehalt im Oberboden Grenzwert überschreitend; Cd, Cr, Cu und Pb im Oberboden angereichert
- Nach Kontaminationsmustern zwei Emissionsquellen:
 - ehemaliges Eisenhüttenwerk und Schlackehalde als Emittent von Cd, Cu, Pb und Zn
 - produzierendes Walzwerk als Cr- und Ni-Emittent
- Hohes ökotoxikologisches Gefährdungspotenzial des Cd, Pb und Zn durch sehr hohe Gehalte im Boden in Umgebung Eisenhüttenwerk auf Grund Nutzung der Böden als Hausgärten und Kinderspielplatz
- Hohes ökotoxikologisches Gefährdungspotenzial des Cd durch mögliche Pflanzenverfügbarkeit in Böden, die kleingärtnerisch und landwirtschaftlich genutzt
- Weitergehende Untersuchungen insbesondere der flächenhaften Kontamination der Böden sind sehr empfehlenswert

Abb. 6-27 Die Bodenbelastung in der Umgebung des ehemaligen Eisenhüttenwerkes Jesenice - Zusammenfassung der Ergebnisse.

7 Schlussfolgerungen zur Auswertung der Daten von Bodenprofilen mit multivariat-statistischen Methoden und der Hasse-Diagramm-Technik

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von belasteten Bodenprofilen, wobei nicht nur die Kontaminationen selbst festzustellen waren, sondern auch das Gefährdungspotenzial durch Mobilisierung und vertikale Verlagerung der eingetragenen Schadstoffe abgeschätzt werden sollte. Durch die Anwendung multivariat-statistischer Methoden und der Hasse-Diagramm-Technik war die Erfassung und effiziente Darstellung der komplexen Zusammenhänge zwischen den analysierten Bodeneigenschaften, Elementgehalten und Bindungsverhältnissen in den Bodenprofilen der beiden Untersuchungsstandorte möglich. Durch die unterschiedliche kombinierte Anwendung verschiedener multivariat-statistischer Methoden und der Hasse-Diagramm-Technik konnte die latente Information der Datenmatrizen sowohl über Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Profilen bzw. Profilmereichen als auch über die Beziehungen der analysierten Variablen erfasst werden.

Die Anwendung der Clusteranalyse und linearen Diskriminanzanalyse für die Datenmatrix der Bodeneigenschaften und Pseudototalgehalte der Elemente deckte die signifikanten Unähnlichkeiten der Proben von Dorndorf-Stuednitz auf. Diese sind sowohl anthropogen durch die Einträge des Phosphatdüngemittelwerkes verursacht als auch durch die unterschiedlichen Ausgangsmaterialien bedingt. Mit den Ergebnissen der Hauptkomponentenanalyse konnten für beide Standorte die Eintragswege der Schadstoffe in die Bodenprofile nachgewiesen werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden für den Standort Jesenice durch eine kombinierte Anwendung von Hauptkomponentenanalyse und Hasse-Diagramm-Technik Belastungsgruppen definiert, die die unterschiedliche Art und Stärke der Kontaminationen zwischen den Bodenprofilen und innerhalb der Böden erfassen. Die Unterschiede zwischen den Belastungsgruppen wurden mittels linearer Diskriminanzanalyse bestätigt. Durch die Anwendung der Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse war eine effiziente Erfassung und Darstellung der Zusammenhänge zwischen den analysierten Schwermetallen, den Extraktionsstufen und den Bodenproben eines Standortes möglich.

Durch den Vergleich der Analyseergebnisse mit Hintergrund- und Grenzwerten und den Ergebnissen der multivariat-statistischen Datenanalyse konnte somit nicht nur das Ausmaß der Kontaminationen festgestellt, sondern auch eine umfassende Abschätzung des Gefährdungspotenzials für eine Mobilisierung, das sich aus dem Zusammenwirken der Schadstoffart und -menge und den gegebenen Bodeneigenschaften ergibt, vorgenommen werden. Allerdings waren die Auswertungen mittels der linearen Diskriminanzanalyse, der Hauptkomponentenanalyse und der Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse nur möglich, weil die Datenmatrizen in Folge der äquidistanten Beprobung in kleinem Probennahmeabstand eine genügend große Anzahl an Untersuchungsobjekten enthielten. Beprobt man Bodenprofile nur horizontweise mit wenigen Bodenproben, so ist die Anwendung dieser Methoden nur dann möglich, wenn durch eine höhere Anzahl an beprobten Profilen im Datensatz genügend Untersuchungsobjekte der meist großen Anzahl an analysierten Variablen gegenüberstehen.

8 Zusammenfassung

Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung belasteter Bodenprofile in der Umgebung punktförmiger Emittenten und die Auswertung der Daten mittels multivariat-statistischer Methoden und der Hasse-Diagramm-Technik als Methode der logischen Ordnung. Als Untersuchungsstandorte wurden zwei ehemalige Produktionsstandorte gewählt, deren Emissionen sich hinsichtlich der Elementmuster voneinander unterschieden und deren Produktion seit rund zehn Jahren stillgelegt war.

Der erste Schritt in einem Analysenverfahren zur Untersuchung von Bodenprofilen ist die Probenahme. Da die horizontorientierte Beprobungsform Expertenwissen voraussetzt, dessen Mangel unter Umständen zu unkorrekten Ergebnissen führen kann, wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob Bodenprofile durch die Analysenergebnisse einer horizontunabhängigen, äquidistanten Beprobung ebenso charakterisierbar sind. Dazu wurden 6 Bodenprofile an zwei verschiedenen Untersuchungsstandorten aufgedigelt und sowohl horizontweise und als auch äquidistant in 5 cm Abständen beprobt. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass auch ohne Expertenwissen bei der Probenahme die Charakterisierung eines Bodens und die Beschreibung des Belastungszustandes möglich ist. Bei einem kleinräumigen Probenahmeabstand wie dem hier gewählten 5 cm Abstand ist sogar eine differenziertere Erfassung der vertikalen Gradienten möglich, wobei diesem Informationsgewinn der sehr hohe Analysenaufwand gegenübersteht.

Die Bodenprofile unterscheiden sich hinsichtlich des Ausgangssubstrates der Pedogenese und in der Art ihrer Belastung. Die Böden des Standortes Dorndorf-Stednitz waren jahrzehntelang den stark alkalisierend wirkenden Emissionen eines Phosphatdüngemittelwerkes ausgesetzt, während in die Böden des Standortes Jesenice die schwermetallhaltigen Stäube eines Eisenhüttenwerkes eingetragen worden waren. Es stellte sich die Frage, ob zehn Jahre nach Einstellung der Emissionen noch Kontaminationen im Boden vorliegen, ob eine vertikale Verlagerung der eingetragenen Schadstoffe nachzuweisen ist und wie groß die Gefährdung durch eine Schadstoffmobilisierung einzuschätzen ist. In den Proben von Dorndorf-Stednitz wurden die Elemente Ca, Cd, Co, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb und Zn sowie die Bindungsverhältnisse des Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb und Zn bestimmt. Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb und Zn sowie die Bindungsverhältnisse der Schwermetalle Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn wurden in den Proben aus Jesenice analysiert. Die Untersuchung der Bindungsverhältnisse erfolgte mit Hilfe eines mehrstufigen Extraktionsverfahrens, wobei für die Proben der beiden Standorte verschiedene Verfahren Anwendung fanden. An allen Proben wurden die Bodeneigenschaften $C_{\text{carb-}}$, $C_{\text{ges-}}$ und $C_{\text{org-}}$ -Gehalt, pH-Wert und die Korngrößenverteilung analysiert.

Durch den Vergleich der Analysenergebnisse mit Hintergrund- und Grenzwerten konnten Elementanreicherungen in den Profilen der beiden Standorte nachgewiesen werden. Am Standort Dorndorf-Stednitz beschränken sich die Anreicherungen des Ca, Cd, Cu, F, Na, P, Pb und Zn auch mehr als

10 Jahre nach Emissionsende im Wesentlichen auf die Oberböden, wobei nur der Cd-Gehalt Grenzwert überschreitend ist. Vertikal konnte nur die Verlagerung des Na sowie ein vertikaler pH-Wert-Anstieg bis in unnatürlich hohe Bereiche zwischen 8 und 9 nachgewiesen werden. Das Potenzial einer möglichen Mobilisierung des Cd wird unter den gegebenen pedochemischen Bedingungen als gering bewertet. Am Standort Jesenice wurden im Referenzprofil im Oberboden Grenzwert überschreitende Gehalte des Zn festgestellt, während die beiden emittentennäheren Profile Grenzwert überschreitend mit Cd, Cr, Cu, Pb und Zn belastet sind. Mit der graphischen Darstellung der vertikalen Gradienten dieser Schwermetalle konnte gezeigt werden, dass vertikale Verlagerungstendenzen in diesen Profilen vorhanden sind. Auf Grund der sehr hohen Schwermetallbelastungen, der geringeren pH-Werte und der Nutzungsart der untersuchten Bodenflächen wird für diese beiden belasteten Profile von einem hohen Gefährdungspotenzial insbesondere durch die Freisetzung des Cd ausgegangen.

Es zeigte sich, dass die große Zahl an Analyseergebnissen mittels univariater Vergleiche kaum erschöpfend auszuwerten ist. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene multivariat-statistische Methoden und die Hasse-Diagramm-Technik bei der Auswertung der Daten mehrerer Bodenprofile aus der Umgebung eines punktförmigen Emittenten erfolgreich angewendet. Bisher wurden multivariat-statistische Methoden vor allem zur Auswertung von flächenhaften Bodendaten oder von Daten einzelner Bodenprofile genutzt.

Für den Standort Dorndorf-Studnitz konnten mittels Clusteranalyse und linearer Diskriminanzanalyse Probengruppen definiert werden, in denen die Proben sowohl nach ihrer Belastung in Folge von Elementanreicherungen als auch nach ihrem bodenbildenden Substrat zusammengefasst wurden. Mittels Hauptkomponentenanalyse konnten verschiedene Eintrags- bzw. Anreicherungswege der Elemente in den Profilen nachgewiesen werden. Nach den Korrelationen der Elementgehalte und Bodeneigenschaften wurden Ca, F, Na und P als Grobstaub des Düngemittelwerkes in die Böden eingetragen, während Cd, Cu, Pb und Zn sich vor allem durch Bioakkumulation in den Oberböden anreicherten. Die Untersuchungen der Bindungsverhältnisse durch ein sequenzielles Extraktionsverfahren verifizierten die Ergebnisse der multivariat-statistischen Methoden. Nach den Ergebnissen der sequenziellen Extraktion besteht ein Zusammenhang zwischen der Na-Verlagerung und dem vertikalen pH-Wert-Anstieg, der insbesondere durch Verwitterung der eingetragenen Soda verursacht wird. Die Ergebnisse der sequenziellen Extraktionen konnten für beide Standorte durch die Anwendung der Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse in effizienter Weise beschrieben und dargestellt werden. In den Proben des Standortes Jesenice konnten mittels Hauptkomponentenanalyse die verschiedenen Schwermetallkontaminationsmuster, die durch verschiedene Emittenten verursacht wurden, nachgewiesen werden. Die Cd-, Cu-, Pb- und Zn-Kontaminationen sind vor allem auf die Emissionen des ehemaligen Eisenhüttenwerkes zurückzuführen. Die Emissionen eines produzierenden Walzwerks bedingen eine Cr-Ni-Belastung des Bodens in dessen Umgebung. Durch die Kombination der Hasse-Diagramm-Technik mit der Hauptkomponentenanalyse konnten die Proben von Jesenice in Belastungsgruppen zusammengefasst werden, die sowohl Ausmaß als auch Art der Bodenbelastung wider-

spiegeln. Die Ergebnisse der linearen Diskriminanzanalyse bestätigten die Signifikanz der Trennung der Proben zwischen diesen Gruppen.

Durch Anwendung multivariat-statistischer Methoden und ihre Kombination mit der Hasse-Diagramm-Technik konnten die Analysenergebnisse zweier verschiedener Bodenuntersuchungen erfolgreich ausgewertet werden. Die gemeinsame Auswertung der Daten der Bodenprofile eines Standortes deckte Zusammenhänge und Unterschiede sowohl lateral zwischen den Profilen als auch vertikal innerhalb der Profile auf. Die Ergebnisse der multivariat-statistischen Auswertung und der Anwendung der Hasse-Diagramm-Technik ermöglichten nicht nur die Beschreibung und Visualisierung der Zusammenhänge in einfacher und effizienter Weise, sondern bildeten auch die Grundlage für die Abschätzung des ökotoxikologischen Gefährdungspotenzials der Schadstoffeinträge in die Böden. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass multivariat-statistische Methoden und ihre Kombination mit der Hasse-Diagramm-Technik nutzbringend zur Auswertung hochdimensionaler Datenmatrizen lateraler und vertikaler Bodenbeprobungen eingesetzt werden können.

9 Literatur

- [1] NOTHBAUM N., SCHOLZ R. W., et al. (1994). Probenplanung und Datenanalyse bei kontaminierten Böden. Berlin: Erich Schmidt.
- [2] EINAX J. W., ZWANZIGER H. W., et al. (1997). Chemometrics in environmental analysis. Weinheim: VCH.
- [3] Bundesgesetzblatt I 1998 502 (1999). Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV).
- [4] AG BODEN (1994). Bodenkundliche Kartieranleitung. Hannover: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- [5] BACKHAUS K., ERICHSON B., et al. (2003). Multivariate Analysemethoden. Berlin: Springer.
- [6] FAHRMEIR L., HÄUBLER W., et al. (1996). Diskriminanzanalyse. In: FAHRMEIR L., HAMERLE A., et al., (Hrsg.). Multivariate statistische Verfahren. Berlin, New York: Walter de Gruyter, S. 357-435.
- [7] HARTUNG J., ELPELT B. (1992). Multivariate Statistik. München, Wien: R. Oldenbourg.
- [8] DANZER KLAUS, HOBERT HARTMUT, et al. (2001). Chemometrik : Grundlagen und Anwendungen. Berlin: Springer.
- [9] EINAX J. W., HUTZINGER O. (1995). Chemometrics in environmental chemistry: applications. Berlin: Springer.
- [10] EINAX J. W., HUTZINGER O. (1995). Chemometrics in environmental chemistry: statistical methods. Berlin: Springer.
- [11] ARDITSOGLOU A., SAMARA C. (2005). Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study. Chemosphere; In Press, Corrected Proof.
- [12] CHEN T.-B., ZHENG Y.-M., et al. (2005). Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. Chemosphere; In Press, Corrected Proof.
- [13] DING W.-H., ALDOUS K. M., et al. (1992). Application of multivariate statistical analysis to evaluate local sources of chlorobenzene congeners in soil samples. Chemosphere; 25 (5):675-90.
- [14] WEISS P., RISS A., et al. (1994). Investigation of heavy metal, PAH, PCB patterns and PCDD/F profiles of soil samples from an industrialized urban area (Linz, Upper Austria) with multivariate statistical methods. Chemosphere; 29 (9-11):2223-36.
- [15] EINAX J., OSWALD K., et al. (1990). Analytical investigations and chemometrical characterization of polluted soils. Anal Bioanal Chem; 336 (5):394-9.
- [16] EINAX J., SOLDT U. (1995). Geostatistical investigations of polluted soils. Anal Bioanal Chem; 351 (1):48-53.
- [17] EINAX J. W., SOLDT U. (1998). Multivariate geostatistical analysis of soil contaminations. Fresenius J Anal Chem; 361 (1):10-4.
- [18] FACCHINELLI A., SACCHI E., et al. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. Environ Pollut; 114 (3):313-24.
- [19] MANTA DANIELA SALVAGIO, ANGELONE MASSIMO, et al. (2002). Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. Sci Total Environ; 300 (1-3):229-43.
- [20] GOTZ R., LAUER R. (2003). Analysis of sources of dioxin contamination in sediments and soils using multivariate statistical methods and neural networks. Environ Sci Technol; 37 (24):5559-65.
- [21] KRIEG M., EINAX J. (1994). Chemometric characterization of soil depth profiles. Anal Bioanal Chem; 348 (8 - 9):490-5.
- [22] KRIEG M., EINAX J. W. (1994). Mit der Chemometrik die Verteilung von Schadstoffen in Böden untersuchen (1). Chemie in Labor und Biotechnik; (4):189-92.
- [23] KRIEG M., EINAX J. W. (1994). Mit der Chemometrik die Verteilung von Schadstoffen in Böden untersuchen (2). Chemie in Labor und Biotechnik; (5):246-8.
- [24] BRÜGGEMANN R., STEINBERG C. (2000). Einsatz der Hasse-Diagramm-Technik zur vergleichenden Bewertung von Analysendaten. In: Analytiker Taschenbuch. Berlin: Springer, S. 4-33.
- [25] HOLLERT H., HEISE S., et al. (2002). Application of a sediment quality triad and different statistical approaches (Hasse diagrams and fuzzy logic) for the comparative evaluation of small streams. Ecotoxicology; 11 (5):311-21.

- [26] PUDENZ S., BRUGGEMANN R., et al. (2000). An algebraic/graphical tool to compare ecosystems with respect to their pollution V: cluster analysis and Hasse diagrams. *Chemosphere*; 40 (12):1373-82.
- [27] VOGEL A., RAEDER U. (2001). Application of Hasse diagram technique to river water quality indices. In: VOIGT K., WELZL G., (Hrsg.). *Order theoretical tools in environmental sciences. Order theory meets multivariate statistics*. Iffeldorf, Bavaria: Shaker, S. 87-102.
- [28] VOIGT KRISTINA, BRUEGGEMANN RAINER, et al. (2004). Chemical databases evaluated by order theoretical tools. *Anal Bioanal Chem*; 380:467-74.
- [29] HENRION R., HENRION G. (1994). *Multivariate Datenanalyse*. Berlin: Springer.
- [30] LEARDI R., ARMANINO C., et al. (2000). Three-mode principal component analysis of monitoring data from Venice lagoon. *J Chemometrics*; 14:187-95.
- [31] PARDO R., HELENA B.A., et al. (2004). Application of two- and three-way principal component analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B.C.R. procedure. *Analytica Chimica Acta*; 523 (1):125-32.
- [32] SCHACHTSCHABEL P, BLUME H.-P., et al. (1998). *Lehrbuch der Bodenkunde*. Stuttgart: Ferdinand Enke.
- [33] MÜCKENHAUSEN E. (1985). *Die Bodenkunde und ihre geologischen, geomorphologischen, mineralogischen und petrologischen Grundlagen*. Frankfurt/M.: DLG.
- [34] FIEDLER H. J. (2001). *Böden und Bodenfunktionen in Ökosystemen, Landschaften und Ballungsgebieten*. Renningen-Malmsheim: expert.
- [35] LAHMANN E., JANDER K. (1987). *Schwermetalle in der Umwelt*. Stuttgart: G. Fischer.
- [36] MORILLO J., USERO J., et al. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*; 55 (3):431-42.
- [37] ADRIANO D. C. (2001). *Trace elements in terrestrial environments*. Berlin, Heidelberg, New York.
- [38] Bundesgesetzblatt I 1998 502 (1999). Gesetz zum Schutz des Bodens.
- [39] GOVERNMENT OF THE REPUBLIC OF SLOVENIA (1996). Decree on the limit, warning and critical concentration values of dangerous substances in soil. *Official Gazette of the Republic of Slovenia*, No. 68/96.
- [40] DIN ISO 10381-1 Entwurf (1996). *Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen*. Berlin: Beuth.
- [41] INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE (1998). *World Reference Base for Soil Resources*. Rome: FAO.
- [42] FAO/UNESCO (1988). *Soil map of the world - revised legend*. *World soil resources report*; 60.
- [43] DIN ISO 11259 (2000). *Bodenbeschaffenheit - Vereinfachte Bodenbeschreibung (ISO 11259:1998)*. Berlin: Beuth.
- [44] THEOCHAROPOULOS S. P., WAGNER G., et al. (2001). European soil sampling guidelines for soil pollution studies. *Sci Total Environ*; 264 (1-2):51-62.
- [45] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (2000). *Handbuch der Bodenuntersuchung: Terminologie, Verfahrensvorschriften und Datenblätter; physikalische, chemische und biologische Untersuchungsverfahren; gesetzliche Regelwerke*. Berlin: Beuth.
- [46] GAWLIK B.M., ULBERTH F., et al. (2004). On the role of environmental reference materials in the development of horizontal standards for environmental protection. *Accred Qual Assur*; 9:221-5.
- [47] CALMANO W., GRÄBE G., et al. (2001). Chemisch/biologische Testmethoden zur Abschätzung des Umweltverhaltens. In: CALMANO W., (Hrsg.). *Untersuchung und Bewertung von Sedimenten*. Berlin: Springer, S. 117-48.
- [48] SAGER M., BELOCKY R., et al. (1990). Zur Ermittlung der Bindungsformen von Haupt- und Spurenelementen in Sedimenten durch sequentielle Löseverfahren. *Acta hydrochim. hydrobiol.*; 18:157-73.
- [49] BRÜMMER G.W., ZEIEH H., et al. (1994). Bindungsformen und Mobilität von Cadmium und Blei in Böden. In: *Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium*. Frankfurt a.M: DECHEMA, S. 197-218.
- [50] SAHUQUILLO A., RIGOL A., et al. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*; 22 (3):152-9.

- [51] ZEIEN H., BRÜMMER G.W. (1989). Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitt. Dt. Bodenkundl. Ges*; 59:505-10.
- [52] SCHRAMEL O., MICHALKE B., et al. (2000). Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Sci Total Environ*; 263 (1-3):11-22.
- [53] SCHAECKE W., TANNEBERG H., et al. (2002). Behaviour of heavy metals from sewage sludge in a Chernozem of the dry belt in Saxony-Anhalt/Germany. *J Plant Nutr Soil Sci*; 165:609-17.
- [54] MANZ M., WEISSFLOG L., et al. (1999). Ecotoxicological hazard and risk assessment of heavy metal contents in agricultural soils of central Germany. *Ecotoxicol Environ Saf*; 42 (2):191-201.
- [55] KARCZEWSKA ANNA (1996). Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Applied Geochemistry*; 11 (1-2):35-42.
- [56] ZEIEN H. (1995). Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. *Bonner Bodenkundl Abh 17*. Bonn: Inst f Bodenkunde.
- [57] EICHFELD S. (2004). Methodische und statistische Untersuchungen zur Anwendbarkeit ausgewählter sequentieller Extraktionsverfahren auf bergbautypische Gesteins- und Bodenmaterialien. Jena: Diss.
- [58] QUEVAUVILLER P., RAURET G., et al. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J Anal Chem*; 349:808-14.
- [59] DA SILVA I.S., ABATE G., et al. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in Sao Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry*; 17 (2):105-16.
- [60] DALI-YOUCEF N., OUDDANE B., et al. (2004). Metal partitioning in calcareous sediment of the Tafna River and its estuary (Algeria). *Fresenius Environmental Bulletin*; 13 (12 B):1500-8.
- [61] DURAND C., RUBAN V., et al. (2004). Mobility of trace metals in retention pond sediments. *Environmental Technology*; 25 (8):881-8.
- [62] GUEVARA-RIBA A., SAHUQUILLO A., et al. (2004). Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*; 321 (1-3):241-55.
- [63] MARTIN R., SANCHEZ D.M., et al. (1998). Sequential extraction of U, Th, Ce, La and some heavy metals in sediments from Ortigas river, Spain. *Talanta*; 46 (5):1115-21.
- [64] SAHUQUILLO A., MUNTAU H., et al. (2000). Modified three-step sequential extraction scheme applied to metal determination in sediments from lake Flumendosa (Sardinia, Italy). *Fresenius Environmental Bulletin*; 9 (5-6):360-72.
- [65] BACON J. R., HEWITT I. J. (2005). Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 69 (1):19-33.
- [66] DAVIDSON CHRISTINE M., DUNCAN AILSA L., et al. (1998). A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*; 363 (1):45-55.
- [67] WANG Z., SHAN X. Q., et al. (2002). Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere*; 46 (8):1163-71.
- [68] KUBOVA JANA, MATUS PETER, et al. Influence of acid mining activity on release of aluminium to the environment. *Analytica Chimica Acta*; In Press, Corrected Proof.
- [69] RAURET G., LOPEZ-SANCHEZ J. F., et al. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J Environ Monit*; 1 (1):57-61.
- [70] QUEVAUVILLER P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*; 17 (5):289-98.
- [71] QUEVAUVILLER PH. (2002). Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*; 21 (11):774-85.
- [72] STATSOFT INC. (1999). STATISTICA für Windows. Tulsa, OK, USA: StatSoft, Inc.
- [73] KAUFMANN H., PAPE H. (1996). Clusteranalyse. In: FAHRMEIR L., HAMERLE A., et al., (Hrsg.). *Multivariate statistische Verfahren*. Berlin, New York: Walter de Gruyter, S. 437-536.
- [74] WEBER E. (1974). Einführung in die Faktorenanalyse. Jena: Fischer.
- [75] TUCKER L. (1966). Some mathematical notes on three-mode factor analysis. *Psychometrika*; 31 (3):279-311.

- [76] KROONENBERG PIETER M., DE LEUWW JAN (1980). Principal component analysis of three-mode data by means of alternating least squares algorithms. *Psychometrika*; 45 (1):69-96.
- [77] HENRION R. (1993). Body diagonalization of core matrices in three-way principal components analysis. *J Chemometrics*; 7:477-94.
- [78] GMBH GETSYNAPSED (1999). Hasse for Windows Version 1.02. GetSynapsed GmbH.
- [79] THIEKEN A. H., KÖHNE M. (2001). Ranking organic pollutants in a regional groundwater contamination: conatmination profiles, cluster analysis and Hasse diagram technique. In: PUDENZ S., (Hrsg.). *Order theoretical tools in environmental science and decision systems*. Berlin, Germany: Leibniz-Institute of Freshwater Ecology and Inland Fisheries, S. 39-51.
- [80] BRAUNER H., HENDL M., et al. (1991). *Physische Geographie von Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Thüringen*. Gotha.
- [81] BRAMER H., HENDL M., et al. (1991). *Physische Geographie. Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Thüringen*. Gotha: Hermann Haack.
- [82] WAGENBRETH O., STEINER W. (1990). *Geologische Streifzüge*. Leipzig: Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie.
- [83] ALEXANDER WELTATLAS (1982). *Der mitteldeutsche Wirtschaftsraum. Geographische Grundkarte*. Stuttgart: Ernst-Klett.
- [84] MINIST D INNEREN, VERWALTUNG VERMESSUNGS- UND KARTENWESEN D DDR (1985). M-32-36-C-d (Camburg). TK. Minist f Nationale Verteidigung, Militärtopographischer Dienst.
- [85] HEINRICH W. (1984). Über den Einfluß von Luftverunreinigungen auf Ökosysteme. III Beobachtungen im Immissionsgebiet eines Düngemittelwerkes. *Wiss Z FSU Jena*; 33 (3):251-89.
- [86] HOLLEMANN A. F., WIBERG E. (1995). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter.
- [87] METZNER K., FRIEDRICH Y., et al. (1997). Bodenparameter eines Immissionsgebietes vor und nach der Schließung eines Düngemittelwerkes (1979-1997). *Beitr Ökol*; 3 (1):51-75.
- [88] SOLDT U., EINAX J. W. (1998). Statistische Aus- und Bewertung immissionsbedingter Bodenbelastungen. *Z. Umweltchem. Ökotox.*; 10 (1):23-9.
- [89] KÖNIGL PREUSS MINISTERIUM F HANDEL (1872). Camburg. MTB, 1:25000. Berlin: Lith Anst v Leopold Kraatz.
- [90] KÖNIGL PREUSS LANDESAUFNAHME (1905). Camburg. MTB, 1:25000. Berlin:
- [91] REICHSAMT F LANDESAUFNAHME (1928). Camburg. MTB, 1:25000.
- [92] MINIST D INNEREN DDR (1953). Camburg. TK, 1:25000.
- [93] ALEXANDER WELTATLAS (1982). *Alpenländer und Oberitalien. Geographische Grundkarte*. Stuttgart: Ernst-Klett.
- [94] SAJN R., BIDOVEC M., et al. (1998). Geochemical soil survey at Jesenice area, Slovenia. *Geologija*; 41:319-38.
- [95] INTERNATIONAL CONGRESS COMMISSION FOR THE GEOLOGICAL MAP OF THE WORLD (1971). *International Map of Europe and the Mediterrean Region*. 1:5000000. Hannover: Bundesanstalt f Bodenforschung and UNESCO.
- [96] VETTERS H. (1980). *Geologische Karte der Republik Österreich und der Nachbargebiete*. Wien: Geologische Bundesanstalt.
- [97] LAH A., SVETA ZA VARSTVO OKOLJA REPUBLIKE SLOVENIJE (1996). Nove razmere in obzorja: pogledi na naravo in varstvo okolja v Sloveniji. Ljubljana: Tiskarna Slovenija.
- [98] LACEN-BENEDICIC I. (1998). *Slovensko plavzarstvo 20. stoletja: Jeseniski Plavzki*. Jesenice: Muzej.
- [99] <http://www.acroni.si>.
- [100] Mündliche Auskunft des Eigentümers.
- [101] DIN ISO 11464 (1996). *Bodenbeschaffenheit - Probenvorbehandlung für physikalisch-chemische Untersuchungen*. Berlin: Beuth.
- [102] E DIN ISO 10694 (1996). *Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse)*. Berlin: Beuth.
- [103] DIN EN 13639 (1999). *Bestimmung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff in Kalkstein*. Berlin: Beuth.
- [104] DIN ISO 10390 (1997). *Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes*. Berlin: Beuth.
- [105] PAUL H. (1999). *Lexikon der Optik*. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl.
- [106] HECHT E. (2001). *Optik*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag.

- [107] DIN ISO 11277 Entwurf (1994). Bodenbeschaffenheit - Bestimmung für Partikelgrößenverteilung in Mineralböden - Verfahren durch Sieben und Sedimentation nach Entfernen der löslichen Salze, der organischen Substanz und der Carbonate. Berlin: Beuth.
- [108] DIN 38405 (1985). Teil 4, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Fluorid (D4). Berlin: Beuth.
- [109] BOCK R. (2001). Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlußmethoden. Weinheim: Wiley-VCH.
- [110] DIN EN 13346 (2001). Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser. Berlin: Beuth.
- [111] DIN EN ISO 11885 (1998). Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie. Berlin: Beuth.
- [112] SKOOG D. A., LEARY J. J. (1996). Instrumentelle Analytik. Berlin: Springer.
- [113] NÖLTE J. (2002). ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker, Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele. Weinheim: Wiley-VCH.
- [114] DIN 38406-13 (1992). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 13: Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E13). Berlin: Beuth.
- [115] DIN 38406-32 (2000). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 32: Bestimmung von Eisen mittels Atomabsorptionsspektrometrie (E32). Berlin: Beuth.
- [116] DIN 38406-33 (2000). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 33: Bestimmung von Mangan mittels Atomabsorptionsspektrometrie (E33). Berlin: Beuth.
- [117] WELZ B., SPERLING M. (1997). Atomabsorptionsspektrometrie. Weinheim: Wiley-VCH.
- [118] OTTO M. (2003). Analytische Chemie. Weinheim: Wiley-VCH.
- [119] DIN 38406-29 (1999). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 29: Bestimmung von 61 Elementen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (E29). Berlin: Beuth.
- [120] ISO GUIDE 33:2000 (E) (2000). Uses of certified reference materials. Genf: ISO.
- [121] GRIEPINK B., MUNTAU H. (1988). The certification of the contents of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sc, Se and Zn in three sediments. Berlin: Beuth.
- [122] BCR INFORMATION (1988). Light sandy soil No. 142R.
- [123] DIN 32645 (1994). Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze - Ermittlung unter Wiederholungsbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth.
- [124] DOERFFEL K. (1990). Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig: Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie.
- [125] RAMSEY MICHAEL H. (1997). Measurement Uncertainty Arising From Sampling: Implications for the Objectives of Geoanalysis. *Analyst*; 122:1255-60.
- [126] RUBIO R., VIDAL M. (1995). Quality assurance of sampling and sample pretreatment for trace metal determination in soils. In: QUEVAUVILLER P., (Hrsg.). Quality assurance in environmental monitoring. Sampling and sample pretreatment. Weinheim: VCH, S. 157-78.
- [127] EINAX J. W., KRAFT J. (2002). Small-scale Variability of Metals in Soil and Composite Sampling. *Environ Sci & Pollut Res*; 9 (4):257-61.
- [128] HORST P. (1941). A non-graphical method for transforming an arbitrary factor matrix into a simple structure factor matrix. *Psychometrika*; 6:79-99.
- [129] SCHRAMM H., POHL A., et al. (1997). Atlas der Schwermetallgehalte in Thüringer Böden 1:400 000. Weimar: Thüringer Landesanstalt für Geologie.
- [130] BLIEFERT C. (2002). Umweltchemie. Weinheim: Wiley-VCH.
- [131] MCLAUGHLIN M. J., TILLER K. G., et al. (1996). The behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Aust J Soil Res*; 34:1-54.
- [132] SAUERBECK D. (1992). Conditions controlling the bioavailability of trace elements and heavy metals derived from phosphate fertilizers in soils. *Int. IMPHOS Conf. on Phosphorus, Life and Environment: Institute Mondial du Phosphate, Casablanca*, S. 419-48.
- [133] DOBSON S. (1992). Cadmium - environmental aspects. Geneva: WHO.
- [134] FRIBERG L. (1992). Cadmium. Geneva: WHO.

- [135] PLEBOW K. (2000). Herkunft und Verbleib schwermetallreicher atmosphärischer Schwebstäube. Berlin: Verl. f. Wiss. und Forsch.
- [136] POPP P. (1997). Vorkommen und Verteilung von toxisch relevanten organischen Komponenten und Schwermetallen in ausgewählten Untersuchungsgebieten. Leipzig, Halle: UFZ.
- [137] AHNERT F. (2003). Einführung in die Geomorphologie. Stuttgart: Eugen Ulmer.
- [138] DRESCHER H. (2000). Bodenmechanik. In: STAHR K., (Hrsg.). Handbuch der Bodenkunde. Landsberg: Ecomed.
- [139] DANZER K., THAN E., et al. (1986). Analytik. Systematischer Überblick. Leipzig: Akad. Verl.gesell. Geest & Portig K.-G.
- [140] FUNK W., DAMMANN V., et al. (1992). Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. Weinheim: VCH.
- [141] FURRER G., STICHER H. (2001). Chemische Verwitterungsprozesse. In: BLUME H.-P., FELIX-HENNINGSSEN P., et al., (Hrsg.). Handbuch der Bodenkunde. Landsberg: Ecomed.
- [142] PESCI M., RICHTER G. (1996). Löss: Herkunft - Gliederung - Landschaften. Berlin: Borntraeger.
- [143] ALAILY F. (2001). Carbonate, Sulfate, Chloride, Sulfate. In: BLUME H.-P., FELIX-HENNINGSSEN P., et al., (Hrsg.). Handbuch der Bodenkunde. Landsberg: Ecomed.
- [144] STANJEK H. (2001). Gesteinsbildende Oxide. In: BLUME H.-P., FELIX-HENNINGSSEN P., et al., (Hrsg.). Handbuch der Bodenkunde. Landsberg: Ecomed.
- [145] ALLOWAY B. J. (1999). Schwermetalle in Böden. Berlin: Springer.
- [146] FRIEDRICH Y. (2002). Physiologische und biochemische Indikation des Belastungs- und Adaptionszustandes von Pflanzen im Emissionsgebiet des ehemaligen Phosphatdüngemittelwerkes Dorndorf/Steudnitz. Jena: Diss.
- [147] GRÜN M. (1987). Blei in der Umwelt. Boden und Pflanze. Fortschrittsberichte für die Landwirtschaft und Nahrungsgüterschaft 11. Berlin: Akad. Landwirtschaftswiss. DDR.
- [148] BASTA N. T., GRADWOHL R., et al. (2001). Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *J Environ Qual*; 30 (4):1222-30.
- [149] BOLAN N.S., DURAISAMY V.P. (2003). Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: A review involving specific case studies. *Australian Journal of Soil Research*; 41 (3):533-55.
- [150] CAO R. X., MA L. Q., et al. (2003). Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environ Pollut*; 122 (1):19-28.
- [151] COTTER-HOWELLS J., CAPORN S., et al. (1996). Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry*; 11 (1-2):335-42.
- [152] MA L. Q., RAO G. N. (1997). Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils. *J Environ Qual*; 26:788-94.
- [153] RYAN J. A., ZHANG P., et al. (2001). Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environ Sci Technol*; 35 (18):3798-803.
- [154] ZUPANCICA M., BUKOVEC N., et al. (2004). Comparison of various phosphate stabilisation agents for the immobilisation of Ni and Zn in sewage sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*; 156 (1):57-69.
- [155] KUNTZE H., ROESCHMANN G., et al. (1994). Bodenkunde. Stuttgart: Eugen Ulmer.

A Anhang

Gl. A-1 Berechnung der Wiederfindungsfunktion und Wiederfindungsrate für den Vergleich von Kalibrierfunktionen nach Standardaddition [140].

- Aufstellen Aufstockkalibrierfunktion A

$$y = \hat{y}_{0A} + b_A \cdot x_A \quad \text{Gl. A-1a}$$

x_A Kalibrierkonzentration

y Messsignal bei Kalibrierkonzentration x_A

\hat{y}_{0A} Achsabschnitt der Aufstockkalibrierfunktion A

b_A Steigung Kalibrierfunktion A

- Analyse modifizierte Kalibrierstandards und Berechnung der Analysenergebnisse x_W aus den Messsignalen y_B der modifizierten Kalibrierstandards mittels Kalibrierfunktion A

$$x_W = \frac{y_B}{b_A} \quad \text{Gl. A-1b}$$

x_W berechnete Konzentration des modifizierten Kalibrierstandards

y_B Messsignal der modifizierten Kalibrierstandards

- Wiederfindungsfunktion aus Zusammenhang zwischen den mittels Kalibrierfunktion A berechneten Konzentrationen x_W und den Konzentrationen der Kalibrierstandards x_A

$$x_W = a_W + b_W \cdot x_A \quad \text{Gl. A-1c}$$

a_W Achsabschnitt der Wiederfindungsfunktion (idealerweise 0)

b_W Steigung der Wiederfindungsfunktion (idealerweise 1)

- Berechnung der Wiederfindungsrate WFR

$$WFR = b_W \cdot 100\% \quad \text{Gl. A-1d}$$

Gl. A-2 Berechnung der Wiederholstandardabweichung (nach [140]).

$$s = \sqrt{\frac{1}{\hat{m}(\hat{m}-1)} \sum_i^{\hat{m}} (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Gl. A-2}$$

s Standardabweichung des Mittelwertes

x_i Analysenergebnis der i -ten Wiederholung der Analysenmethode mit $i = 1, \dots, \hat{m}$

\bar{x} Mittelwert der Analysenergebnisse x_i

\hat{m} Anzahl der Wiederholungen

Gl. A-3 Berechnung der relativen Wiederholstandardabweichung (nach [140]).

$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. A-3}$$

s_{rel} relative Standardabweichung des Mittelwertes in %

Tab. A-1 Übersicht über angewendete Prinzipien und Bedingungen der Elementanalysen.

Element	Prinzip	λ in nm	Isotop
Ca	ICP-OES	317.934	
Cd	ICP-MS		114
Co	ICP-MS		59
Cr	ICP-MS		53
Cu	ICP-MS		63
Fe	FAAS	248.300	
Fe	ICP-OES	259.940	
K	FAAS	766.500	
Mg	ICP-OES	279.553	
Mn	FAAS	279.500	
Mn	ICP-OES	257.610	
Na	ICP-OES	589.592	
Ni	ICP-MS		60
P	Photometer	880.000	
Pb	ICP-MS		208
Zn	ICP-MS		68

Tab. A-2 Statistische Kennzahlen der Wiederholanalysen der Bodeneigenschaften für die verschiedenen Probenmatrices des Standortes Dorndorf-Steudnitz.

\bar{x}, s : in **g/kg** für C_{carb} , C_{ges} , C_{org} , in **Vol.-%** für die Kornklassen; s_{rel} in %;

Org-Carb – Organisch-carbonatisch; **Carb** – Carbonatisch;

Org-Silic – Organisch-silicatisch; **Silic** – Silicatisch; **n.n.** – nicht nachgewiesen.

Probenmatrix	C_{carb}			C_{ges}			C_{org}			pH-Wert		
	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}
Org-Carb	2.21	0.07	3.01	14.1	0.29	2.08	11.9	0.32	2.70	7.68	0.01	0.19
Carb	2.72	0.27	10.1	7.06	0.14	2.01	4.34	0.17	3.87	7.89	0.01	0.11
Org-Silic	1.03	0.37	35.5	18.8	0.28	1.51	17.8	0.16	0.90	7.39	0.01	0.12
Silic	0.36	0.04	11.8	0.51	0.04	7.92	0.15	0.01	4.24	7.75	0.01	0.07
Probenmatrix	Fein- und Mittelton			Grobton			Feinschluff			Mittelschluff		
	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}
Org-Carb	3.69	0.06	1.63	2.77	0.07	2.60	5.73	0.08	1.47	10.9	0.03	0.30
Carb	4.23	0.05	1.16	4.81	0.02	0.42	10.1	0.10	0.97	17.4	0.16	0.89
Org-Silic	5.34	0.22	4.06	6.01	0.29	4.80	12.7	0.49	3.86	23.0	0.60	2.61
Silic	7.61	0.17	2.25	8.49	0.21	2.52	12.1	0.69	5.66	20.9	0.57	2.73
Probenmatrix	Grobschluff			Feinsand			Mittelsand			Grobsand		
	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}
Org-Carb	33.6	0.23	0.70	40.0	0.44	1.10	3.19	0.50	15.8	n.n.	-	-
Carb	32.1	0.38	1.20	28.7	0.47	1.63	2.52	0.24	9.53	n.n.	-	-
Org-Silic	33.9	0.27	0.81	18.1	1.23	6.80	0.86	0.09	10.3	n.n.	-	-
Silic	43.4	1.37	3.16	7.36	0.33	4.44	0.03	0.01	33.0	n.n.	-	-

Tab. A-3 Statistische Kennzahlen der Wiederholanalysen der Pseudototalgehalte der Elemente für die Probenmatrixes des Standortes Dorndorf-Steudnitz.

\bar{x}, s : in **g/kg** für Ca, Fe, K, Mg, Na, P, in **mg/kg** für Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn; s_{rel} : in %;

Org-Carb – Organisch-carbonatisch; **Carb** – Carbonatisch;

Org-Silic – Organisch-silicatisch; **Silic** – Silicatisch.

Probenmatrix	Ca			Cd			Co			Cu		
	\bar{x}	s	s_{rel}									
Org-Carb	273	0.94	0.34	14.3	0.09	0.65	3.43	0.07	1.96	19.2	0.49	2.53
Carb	273	1.47	0.54	0.92	0.01	1.26	5.18	0.19	3.65	17.3	0.29	1.68
Org-Silic	196	5.85	2.98	3.39	0.07	2.10	5.29	0.06	1.05	20.6	0.57	2.75
Silic	7.90	0.47	5.99	0.16	0.02	10.4	11.9	0.54	4.57	16.5	0.84	5.11
Probenmatrix	Fe			K			Mg			Mn		
	\bar{x}	s	s_{rel}									
Org-Carb	6.67	0.11	1.61	1.78	0.03	1.70	2.25	0.01	0.42	296	5.87	1.98
Carb	9.82	0.28	2.85	6.86	0.68	9.95	6.31	0.30	4.71	396	9.38	2.37
Org-Silic	12.7	0.10	0.82	7.53	0.08	1.00	3.43	0.02	0.54	445	10.5	2.37
Silic	28.9	1.69	5.86	9.76	0.22	2.23	6.49	0.21	3.23	556	28.7	5.16
Probenmatrix	Na			Ni			P			Pb		
	\bar{x}	s	s_{rel}									
Org-Carb	16.5	0.11	0.67	14.6	0.36	2.49	110	1.65	1.50	48.2	1.06	2.20
Carb	6.39	0.14	2.27	20.3	1.33	6.54	31.1	1.07	3.45	42.4	1.05	2.47
Org-Silic	9.90	0.13	1.29	16.9	0.26	1.56	69.7	0.75	1.08	34.6	1.07	3.09
Silic	1.26	0.02	1.81	40.8	2.63	6.44	0.26	0.01	3.81	16.6	0.23	1.39
Probenmatrix	Zn											
	\bar{x}	s	s_{rel}									
Org-Carb	102	1.38	1.36									
Carb	74.8	3.61	4.82									
Org-Silic	70.9	1.23	1.73									
Silic	56.2	1.29	2.29									

Tab. A-4 Statistische Kennzahlen der Wiederholanalysen der sequenziellen Extraktion nach Zeien & Brümmer [51] für die Probenmatrices des Standortes Dorndorf-Stuednitz.

\bar{x} , s in g/kg für Ca, Fe, Na, in mg/kg für Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn; s_{rel} in %;

Org-Carb – Organisch-carbonatisch; **Carb** – Carbonatisch; **Org-Silic** – Organisch-silicatisch; **Silic** – Silicatisch; **n.b.** – nicht bestimmbar, d.h. Wert < Bestimmungsgrenze.

Element	Probenmatrix	Stufe 1			Stufe 2			Stufe 3			Stufe 4		
		\bar{x}	s	s_{rel}									
Ca	Org-Carb	6.79	0.04	0.56	23.3	0.77	3.30	7.65	0.03	0.39	0.39	0.01	1.79
Ca	Carb	6.59	0.05	0.79	198	2.87	1.45	63.7	0.23	0.37	0.88	0.04	4.22
Ca	Org-Silic	9.62	0.03	0.26	11.1	0.03	0.23	16.2	5.45	33.6	0.53	0.001	0.19
Ca	Silic	6.50	0.17	2.54	1.07	0.12	11.0	0.04	0.003	6.70	0.18	0.001	0.56
Cd	Org-Carb	0.01	0.002	29.0	1.10	0.05	4.71	1.38	0.03	2.10	3.48	0.18	5.03
Cd	Carb	0.01	0.001	15.8	0.06	0.003	4.82	0.08	0.03	33.1	0.04	0.01	30.0
Cd	Org-Silic	0.06	0.01	8.00	1.04	0.01	1.15	1.71	0.04	2.51	13.2	0.73	5.53
Cd	Silic	0.02	0.01	49.3	0.09	0.05	52.7	0.05	0.01	20.1	n.b.	-	-
Co	Org-Carb	0.02	0.02	84.9	0.27	0.07	27.0	0.06	0.02	34.1	0.52	0.003	0.58
Co	Carb	0.02	0.004	23.9	0.37	0.07	18.9	0.52	0.01	2.11	0.27	0.05	18.3
Co	Org-Silic	0.04	0.02	61.5	0.17	0.05	31.6	0.09	0.05	49.8	1.03	0.05	4.76
Co	Silic	0.05	0.02	41.9	0.02	0.01	84.7	3.19	0.06	1.97	0.23	0.02	9.58
Cu	Org-Carb	0.24	0.02	9.07	0.45	0.02	4.67	0.21	0.02	11.1	14.3	0.56	3.87
Cu	Carb	0.13	0.03	20.8	0.18	0.03	14.1	0.24	0.03	14.2	2.17	0.47	21.6
Cu	Org-Silic	0.67	0.02	3.45	0.38	0.06	16.1	0.21	0.06	27.2	15.5	1.58	10.1
Cu	Silic	0.12	0.03	21.4	0.24	0.03	11.1	0.20	0.02	11.2	0.97	0.28	28.8
Fe	Org-Carb	0.003	0.001	23.6	n.b.	-	-	n.b.	-	-	0.77	0.03	4.00
Fe	Carb	0.01	0.001	18.9	0.01	0.004	47.8	0.08	0.01	8.52	1.05	0.003	0.29
Fe	Org-Silic	0.01	0.001	17.2	n.b.	-	-	n.b.	-	-	1.06	0.02	2.17
Fe	Silic	n.b.	-	-	n.b.	-	-	0.05	0.004	7.50	0.17	0.01	5.86
Mn	Org-Carb	1.51	0.76	50.7	17.3	2.02	11.6	7.02	0.40	5.67	40.6	0.58	1.44
Mn	Carb	1.23	0.03	2.61	112	12.2	10.9	40.8	2.36	5.79	18.9	0.82	4.32
Mn	Org-Silic	1.25	0.65	52.3	14.6	3.55	24.2	13.0	1.40	10.7	106	2.77	2.61
Mn	Silic	1.00	0.35	34.5	18.0	8.33	46.2	256	10.46	4.07	11.8	1.27	10.7
Na	Org-Carb	1.37	0.01	0.88	1.62	0.10	6.17	2.15	0.002	0.09	0.52	0.003	0.58
Na	Carb	0.90	0.01	0.56	0.16	0.01	5.11	0.11	0.001	0.91	0.13	0.01	5.45
Na	Org-Silic	1.35	0.002	0.15	0.95	0.15	15.6	0.17	0.003	1.74	0.60	0.01	1.51
Na	Silic	0.76	0.01	0.66	0.06	0.002	3.34	n.b.	-	-	0.11	0.001	0.92
Ni	Org-Carb	0.15	0.01	9.06	1.66	0.03	1.57	0.48	0.05	9.94	7.49	0.14	1.88
Ni	Carb	0.31	0.03	8.68	2.15	0.04	2.00	2.97	0.05	1.82	1.53	0.27	17.6
Ni	Org-Silic	0.14	0.04	29.8	1.14	0.04	3.77	0.63	0.03	4.27	8.85	0.83	9.40
Ni	Silic	0.33	0.06	18.0	0.44	0.06	14.0	3.02	0.06	1.92	0.70	0.01	1.87
Pb	Org-Carb	0.04	0.02	49.1	0.21	0.06	30.6	0.07	0.01	14.0	24.3	1.13	4.62
Pb	Carb	0.004	0.001	24.1	1.40	0.05	3.72	3.75	0.03	0.91	13.12	1.22	9.30
Pb	Org-Silic	0.01	0.002	33.8	0.06	0.03	46.3	0.04	0.01	31.9	26.0	1.15	4.43
Pb	Silic	0.07	0.04	62.3	0.40	0.01	2.98	1.81	0.07	3.59	4.37	0.69	15.7
Zn	Org-Carb	0.21	0.02	10.3	3.58	0.07	1.93	3.37	0.08	2.25	48.5	6.69	13.7
Zn	Carb	0.52	0.06	11.9	2.43	0.12	4.90	3.47	0.07	1.99	4.23	0.09	2.22
Zn	Org-Silic	1.03	0.04	3.51	1.03	0.12	11.4	0.85	0.05	5.38	46.3	4.13	8.91
Zn	Silic	2.50	0.07	2.72	0.26	0.09	34.2	0.66	0.03	4.99	0.77	0.18	23.0

Fortsetzung Tab. A-4

Element	Probenmatrix	Stufe 5			Stufe 6			Stufe 7		
		\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}
Ca	Org-Carb	0.01	0.001	9.62	0.03	0.004	11.8	220	1.40	0.64
Ca	Carb	n.b.	-	-	0.02	0.001	5.04	11.4	0.58	5.05
Ca	Org-Silic	0.03	0.002	6.20	0.27	0.001	0.38	144	3.13	2.17
Ca	Silic	0.002	0.001	44.2	0.20	0.001	0.51	0.58	0.04	6.72
Cd	Org-Carb	0.39	0.05	12.3	0.43	0.11	24.6	1.44	0.05	3.54
Cd	Carb	0.02	0.01	44.1	n.b.	-	-	0.11	0.02	19.7
Cd	Org-Silic	1.62	0.20	12.3	4.78	0.08	1.57	7.24	0.31	4.32
Cd	Silic	0.01	0.001	8.98	0.06	0.04	71.3	0.10	0.02	23.3
Co	Org-Carb	0.38	0.02	5.72	0.51	0.20	40.1	2.94	0.33	11.2
Co	Carb	0.19	0.04	21.9	0.16	0.01	8.17	4.20	0.08	1.88
Co	Org-Silic	0.46	0.08	16.8	1.17	0.09	7.80	1.08	0.11	9.88
Co	Silic	0.36	0.01	3.07	0.87	0.05	5.76	4.79	0.04	0.79
Cu	Org-Carb	2.82	0.03	0.89	1.61	0.20	12.2	6.34	0.33	5.17
Cu	Carb	0.39	0.17	42.5	1.01	0.06	5.46	7.46	0.27	3.58
Cu	Org-Silic	3.43	0.19	5.46	1.64	0.30	18.0	11.1	1.32	11.8
Cu	Silic	1.33	0.02	1.20	5.71	0.37	6.53	4.64	0.33	7.16
Fe	Org-Carb	1.31	0.04	2.89	11.8	1.62	13.7	3.62	0.14	3.87
Fe	Carb	0.75	0.03	3.45	10.4	0.32	3.03	6.64	0.17	2.56
Fe	Org-Silic	1.23	0.06	4.87	16.5	0.46	2.78	2.98	0.16	5.23
Fe	Silic	1.22	0.04	3.29	20.7	0.57	2.75	17.2	0.33	1.92
Mn	Org-Carb	25.6	2.47	9.64	1.20	0.01	1.00	202	8.58	4.24
Mn	Carb	9.47	0.90	9.54	4.98	0.05	0.96	146	3.44	2.35
Mn	Org-Silic	42.6	2.85	6.69	2.58	0.04	1.47	155	8.15	5.24
Mn	Silic	26.9	1.47	5.47	7.76	0.08	1.02	111	4.72	4.24
Na	Org-Carb	1.85	0.01	0.27	1.52	0.01	0.92	6.34	0.12	1.81
Na	Carb	n.b.	-	-	0.03	0.002	7.57	0.24	0.01	5.02
Na	Org-Silic	2.76	0.14	4.90	0.64	0.01	1.25	1.86	0.10	5.36
Na	Silic	n.b.	-	-	0.03	0.001	3.31	0.15	0.001	0.65
Ni	Org-Carb	0.50	0.22	43.7	3.08	0.37	12.0	2.72	0.33	12.1
Ni	Carb	0.27	0.14	51.7	3.81	0.06	1.44	12.6	0.69	5.43
Ni	Org-Silic	0.21	0.01	4.24	4.06	0.45	11.1	4.51	0.22	4.83
Ni	Silic	1.21	0.19	15.5	5.31	0.17	3.26	22.3	1.85	8.27
Pb	Org-Carb	1.52	0.14	8.93	1.44	0.09	6.40	10.1	0.45	4.41
Pb	Carb	0.37	0.10	26.2	1.51	0.29	18.9	9.77	0.63	6.43
Pb	Org-Silic	3.17	0.17	5.50	1.88	0.33	17.6	7.64	0.24	3.09
Pb	Silic	2.55	0.21	8.25	2.06	0.21	10.0	4.15	0.06	1.42
Zn	Org-Carb	2.59	0.26	9.94	13.5	1.23	9.11	19.7	2.21	11.2
Zn	Carb	0.30	0.06	20.3	8.04	1.98	24.5	33.5	0.79	2.34
Zn	Org-Silic	1.55	0.10	6.69	7.26	0.38	5.19	20.8	2.23	10.7
Zn	Silic	0.86	0.23	26.5	6.75	0.51	7.60	44.6	1.61	3.61

Tab. A-5 Statistische Kennzahlen der Wiederholanalysen der Bodeneigenschaften für die verschiedenen Probenmatrixes des Standortes Jesenice.

\bar{x}, s : in **g/kg** für $C_{carb}, C_{ges}, C_{org}$, in **Vol.-%** für die Kornklassen; S_{rel} in %;

Org-Carb – Organisch-carbonatisch; **Carb** – Carbonatisch;

Org-Silic – Organisch-silicatisch; **Silic** – Silicatisch; **n.n.** – nicht nachgewiesen.

Probenmatrix	C_{carb}			C_{ges}			C_{org}			pH-Wert		
	\bar{x}	s	S_{rel}	\bar{x}	s	S_{rel}	\bar{x}	s	S_{rel}	\bar{x}	s	S_{rel}
Org-Carb	9.08	0.70	7.75	14.8	0.35	2.35	5.73	0.69	12.0	7.06	0.01	0.12
Carb	10.3	0.18	1.70	11.3	0.22	1.93	0.91	0.04	4.70	7.24	0.01	0.14
Org-Silic	1.33	0.15	11.2	6.62	0.55	8.34	5.29	0.44	8.38	6.71	0.06	0.92
Silic	4.48	0.66	14.8	7.74	0.07	0.95	3.26	0.60	18.3	7.19	0.01	0.13
Probenmatrix	Fein- und Mittelton			Grobton			Feinschluff			Mittelschluff		
	\bar{x}	s	S_{rel}	\bar{x}	s	S_{rel}	\bar{x}	s	S_{rel}	\bar{x}	s	S_{rel}
Org-Carb	8.45	0.06	0.72	7.40	0.19	2.58	13.0	0.25	1.89	20.8	0.43	2.09
Carb	6.17	0.53	8.57	5.44	0.78	14.4	11.6	1.25	10.7	25.2	1.86	7.37
Org-Silic	9.13	0.48	5.22	8.06	0.31	3.80	14.2	0.27	1.91	19.5	1.19	6.08
Silic	4.83	0.18	3.77	5.70	0.43	7.46	16.8	1.20	7.13	32.0	2.30	7.19
Probenmatrix	Grobschluff			Feinsand			Mittelsand			Grobsand		
	\bar{x}	s	S_{rel}	\bar{x}	s	S_{rel}	\bar{x}	s	S_{rel}	\bar{x}	s	S_{rel}
Org-Carb	23.7	0.75	3.15	23.7	0.74	3.14	2.78	0.90	32.2	n.n.	-	-
Carb	33.7	0.97	2.87	16.0	4.42	27.6	1.76	0.93	52.7	n.n.	-	-
Org-Silic	13.3	1.60	12.0	33.0	3.74	11.3	1.25	0.45	36.0	n.n.	-	-
Silic	29.0	0.73	2.50	10.7	4.18	39.0	0.56	0.38	67.8	n.n.	-	-

Tab. A-6 Statistische Kennzahlen der Wiederholanalysen der Pseudototalgehalte der Elemente für die Probenmatrixes des Standortes Jesenice.

\bar{x}, s : in **g/kg** für Ca, Fe, K, Mg, in **mg/kg** für Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn; S_{rel} : in %;

Org-Carb – Organisch-carbonatisch; **Carb** – Carbonatisch;

Org-Silic – Organisch-silicatisch; **Silic** – Silicatisch.

Probenmatrix	Ca			Cd			Co			Cr		
	\bar{x}	s	S_{rel}									
Org-Carb	161	0.73	0.45	1.01	0.03	2.95	4.79	0.07	1.38	35.7	6.44	18.0
Carb	207	0.38	0.18	0.38	0.01	3.23	4.34	0.22	5.00	20.6	5.1	24.8
Org-Silic	7.97	0.60	7.54	1.63	0.04	2.45	11.7	0.26	2.24	127	5.06	3.97
Silic	69.6	0.58	0.84	1.54	0.05	3.54	9.27	0.36	3.91	51.9	4.73	9.11
Probenmatrix	Cu			Fe			K			Mg		
	\bar{x}	s	S_{rel}									
Org-Carb	8.58	0.13	1.51	6.90	0.08	1.15	1.70	0.04	2.21	70.0	0.17	0.25
Carb	2.92	0.07	2.41	5.43	0.14	2.63	1.46	0.02	1.62	81.7	0.22	0.27
Org-Silic	44.4	1.67	3.77	34.9	0.95	2.72	2.27	0.03	1.16	4.59	0.08	1.74
Silic	28.3	0.30	1.04	24.0	0.48	2.00	3.65	0.28	6.94	38.1	0.47	1.25
Probenmatrix	Mn			Ni			Pb			Zn		
	\bar{x}	s	S_{rel}									
Org-Carb	225	0.53	0.23	11.1	0.54	4.91	63.9	0.37	0.59	247	3.34	1.35
Carb	123	4.34	3.51	9.43	0.44	4.68	11.7	0.24	2.03	54.5	3.85	7.07
Org-Silic	1170	9.09	0.78	56.2	0.34	0.61	185	3.39	1.82	371	13.2	3.57
Silic	866	41.8	4.83	10.8	0.72	6.62	193	1.15	0.60	328	2.39	0.73

Tab. A-7 Statistische Kennzahlen der Wiederholanalysen der sequenziellen Extraktion nach dem BCR-Schema für die Probenmatrixes des Standortes Jesenice.

\bar{x} , s in **g/kg** für Fe, in **mg/kg** für Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn; s_{rel} in %;

Org-Carb – Organisch-carbonatisch; **Carb** – Carbonatisch; **Org-Silic** – Organisch-Silicatisch; **Silic** – silicatisch; **n.b.** – nicht bestimmbar, d.h. Wert < Bestimmungsgrenze.

Element	Probenmatrix	Stufe 1			Stufe 2			Stufe 3			Stufe 4		
		\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}	\bar{x}	s	s_{rel}
Cd	Org-Carb	0.41	0.02	4.78	0.06	0.003	5.88	0.14	0.01	7.04	0.95	0.08	8.82
Cd	Carb	0.20	0.07	35.8	0.03	0.001	2.82	0.09	0.04	43.3	0.15	0.01	9.66
Cd	Org-Silic	0.23	0.06	26.8	0.41	0.02	4.78	0.09	0.01	9.56	0.50	0.01	1.27
Cd	Silic	0.16	0.02	11.9	0.16	0.001	0.37	0.22	0.005	2.26	0.94	0.07	6.98
Co	Org-Carb	2.78	0.11	4.09	0.03	0.000	0.27	0.40	0.003	0.67	4.59	0.18	3.96
Co	Carb	3.62	0.24	6.52	0.03	0.000	0.17	0.33	0.002	0.71	4.54	0.31	6.74
Co	Org-Silic	0.03	0.001	2.54	2.78	0.11	4.09	0.62	0.15	25.0	7.38	0.14	1.87
Co	Silic	0.03	0.001	2.52	0.03	0.002	6.71	0.94	0.03	3.56	8.40	0.28	3.39
Cr	Org-Carb	n.b.	-	-	n.b.	-	-	n.b.	-	-	47.4	1.15	2.42
Cr	Carb	n.b.	-	-	n.b.	-	-	n.b.	-	-	18.4	0.84	4.60
Cr	Org-Silic	n.b.	-	-	n.b.	-	-	5.05	0.05	1.05	108.	12.5	11.6
Cr	Silic	n.b.	-	-	n.b.	-	-	2.08	0.14	6.89	52.7	12.1	23.1
Cu	Org-Carb	n.b.	-	-	n.b.	-	-	1.97	0.03	1.93	5.45	0.27	4.89
Cu	Carb	0.13	0.06	44.8	n.b.	-	-	0.47	0.01	2.66	1.93	0.05	2.49
Cu	Org-Silic	n.b.	-	-	n.b.	-	-	4.30	0.73	17.0	33.0	1.98	5.99
Cu	Silic	n.b.	-	-	n.b.	-	-	4.33	0.12	2.70	29.9	0.57	1.91
Mn	Org-Carb	49.3	3.59	7.29	80.7	1.14	1.42	37.0	2.01	5.42	40.2	8.56	21.2
Mn	Carb	31.5	0.53	1.69	43.3	1.44	3.34	13.9	0.31	2.20	38.1	1.92	5.04
Mn	Org-Silic	160	2.55	1.59	736	73.4	9.98	112	16.6	14.8	313	9.38	2.99
Mn	Silic	55.7	1.03	1.85	464	5.34	1.15	107	7.68	7.21	327	38.1	11.6
Fe	Org-Carb	n.b.	-	-	n.b.	-	-	0.15	0.003	2.12	5.80	0.11	1.82
Fe	Carb	n.b.	-	-	n.b.	-	-	0.12	0.04	35.6	4.19	0.28	6.68
Fe	Org-Silic	n.b.	-	-	0.67	0.06	9.79	0.67	0.11	17.0	31.6	0.42	1.32
Fe	Silic	n.b.	-	-	n.b.	-	-	0.38	0.03	9.08	22.8	0.64	2.78
Ni	Org-Carb	2.80	0.34	12.2	n.b.	-	-	n.b.	-	-	10.7	0.19	1.80
Ni	Carb	1.25	0.31	24.7	n.b.	-	-	n.b.	-	-	9.25	0.33	3.60
Ni	Org-Silic	n.b.	-	-	2.80	0.34	12.2	n.b.	-	-	61.1	1.14	1.87
Ni	Silic	n.b.	-	-	n.b.	-	-	2.17	0.08	3.56	9.31	0.69	7.36
Pb	Org-Carb	6.58	2.10	32.0	n.b.	-	-	10.5	0.19	1.83	59.6	6.39	10.72
Pb	Carb	7.58	2.64	34.8	n.b.	-	-	2.09	0.05	2.30	9.89	1.51	15.26
Pb	Org-Silic	0.60	0.35	59.3	6.58	2.10	32.0	25.9	1.39	5.40	127	1.08	0.85
Pb	Silic	n.b.	-	-	n.b.	-	-	31.5	0.49	1.56	198	7.35	3.70
Zn	Org-Carb	27.5	1.45	5.27	1.19	0.02	1.75	11.9	0.34	2.85	251	32.1	12.8
Zn	Carb	10.9	4.67	43.0	n.b.	-	-	1.16	0.02	1.88	61.3	8.79	14.3
Zn	Org-Silic	10.7	3.85	35.8	27.5	1.45	5.27	16.3	3.46	21.2	267	10.1	3.78
Zn	Silic	4.53	0.16	3.59	5.91	0.11	1.95	24.9	0.93	3.71	332	9.59	2.89

Tab. A-8 Nachweisgrenzen in µg/L für die Analyse von Ca, Fe, K, Mg, Mn und Na mittels ICP-OES bzw. FAAS in wässriger Lösung.

Analysenprinzip	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na
ICP-OES	0.01	0.02		0.03	0.01	0.13
FAAS		0.02	0.01		0.04	

Tab. A-9 Nachweisgrenzen in µg/L für die Analyse von Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn mittels ICP-MS in den Lösungen der sequenziellen Extraktionsverfahren sowie Königswasser.

Extraktionsmittel	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Königswasser	0.02	0.01	0.79	0.03	0.03	0.02	0.29
1 M NH ₄ NO ₃	0.01	0.01	-	0.34	0.01	0.01	0.08
1 M CH ₃ COONH ₄	0.03	0.03	-	0.19	0.05	0.06	0.18
0.1 M NH ₂ OH-HCL + 1 M CH ₃ COONH ₄	0.03	0.02	-	0.16	0.08	0.08	0.12
0.025 M NH ₄ EDTA	0.04	0.02	-	0.02	0.03	0.15	0.09
0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0.01	0.01	-	0.02	0.16	0.02	0.11
0.1 M Ascorbinsäure + 0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0.02	0.04	-	0.03	0.03	0.01	0.15
0.11 M CH ₃ COOH	0.02	0.01	0.29	0.04	0.27	0.08	0.12
0.1 M NH ₂ OH-HCL	0.01	0.01	1.16	0.06	0.12	0.06	0.09
30%iges H ₂ O ₂ und 1M CH ₃ COONH ₄	0.02	0.03	0.84	0.09	0.08	0.07	0.11

Tab. A-10 Bestimmungsgrenzen in µg/L für die Analyse von Ca, Fe, K, Mg, Mn und Na mittels ICP-OES bzw. FAAS in wässriger Lösung.

Analysenprinzip	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na
ICP-OES	0.03	0.06		0.09	0.03	0.38
FAAS		0.06	0.03		0.12	

Tab. A-11 Bestimmungsgrenzen in µg/L für die Analyse von Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn mittels ICP-MS in den Lösungen der sequenziellen Extraktionsverfahren sowie Königswasser.

Extraktionsmittel	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Königswasser	0.06	0.02	2.37	0.11	0.28	0.09	0.14
1 M NH ₄ NO ₃	0.02	0.03	-	0.61	0.20	0.07	0.41
1 M CH ₃ COONH ₄	0.09	0.08	-	0.87	0.39	0.39	0.50
0.1 M NH ₂ OH-HCL + 1 M CH ₃ COONH ₄	0.08	0.06	-	0.16	0.18	0.25	0.86
0.025 M NH ₄ EDTA	0.11	0.06	-	0.45	0.63	0.65	0.37
0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0.03	0.02	-	0.27	0.51	0.56	0.29
0.1 M Ascorbinsäure + 0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0.05	0.13	-	1.30	0.13	0.34	0.18
0.11 M CH ₃ COOH	0.06	0.03	0.87	0.12	0.81	0.24	0.36
0.1 M NH ₂ OH-HCL	0.03	0.02	3.48	0.18	0.36	0.18	0.27
30%iges H ₂ O ₂ und 1M CH ₃ COONH ₄	0.06	0.09	2.52	0.27	0.24	0.21	0.33

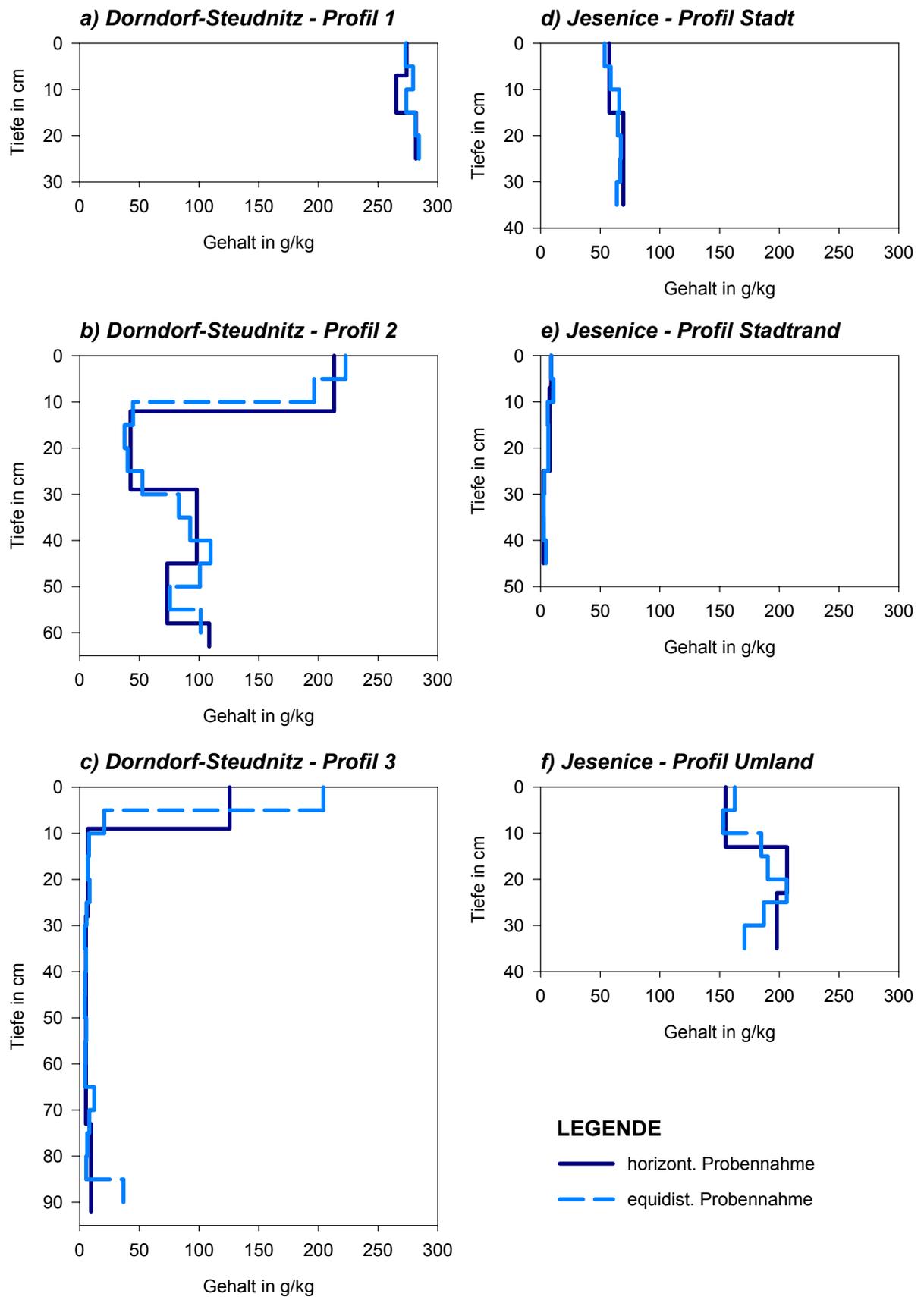


Abb. A-1 Gradienten des Ca der sechs beprobten Profile.

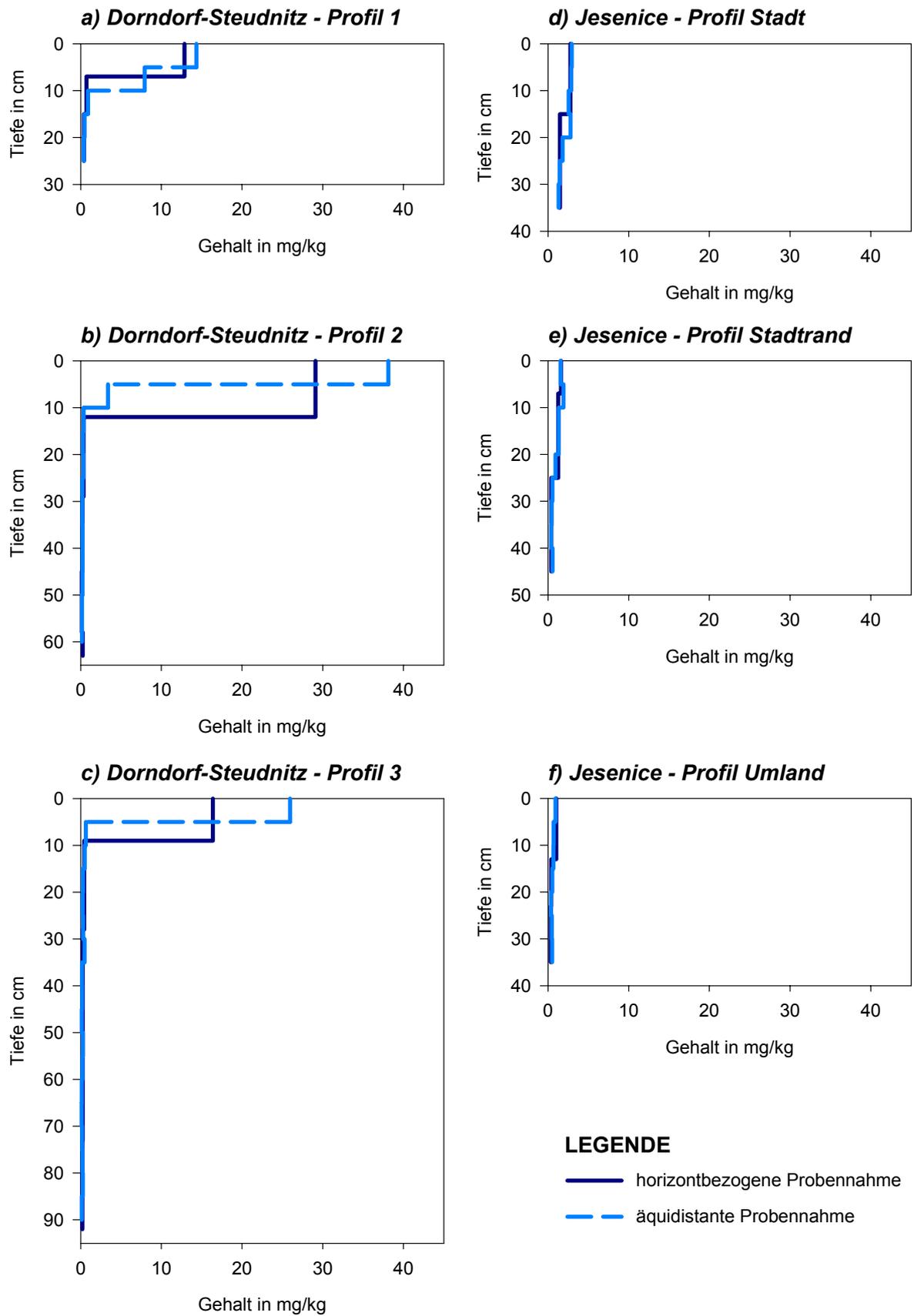
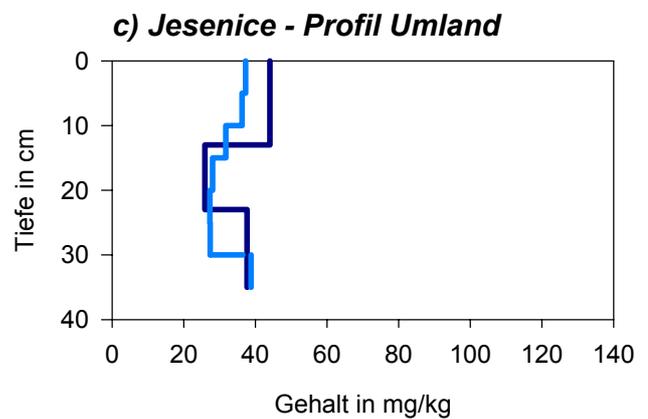
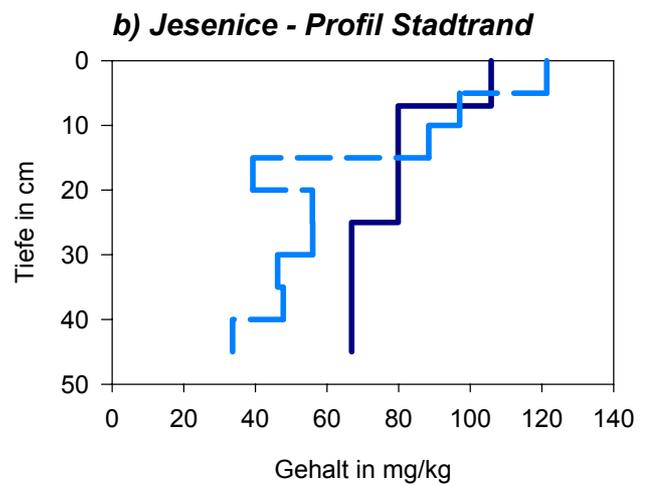
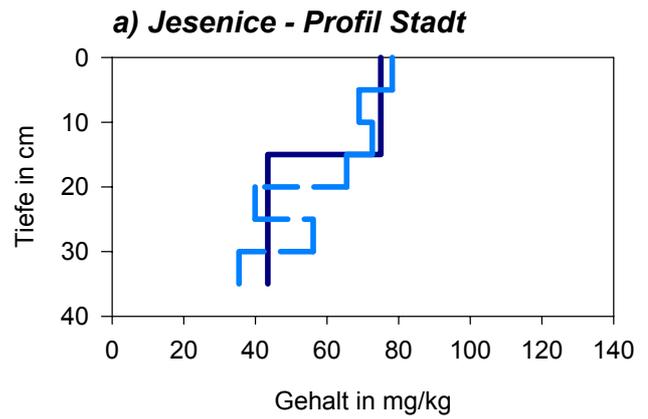


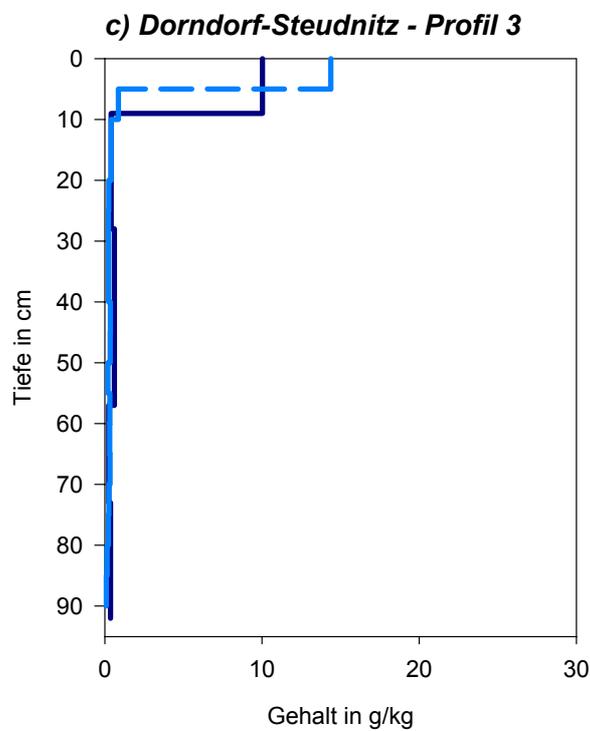
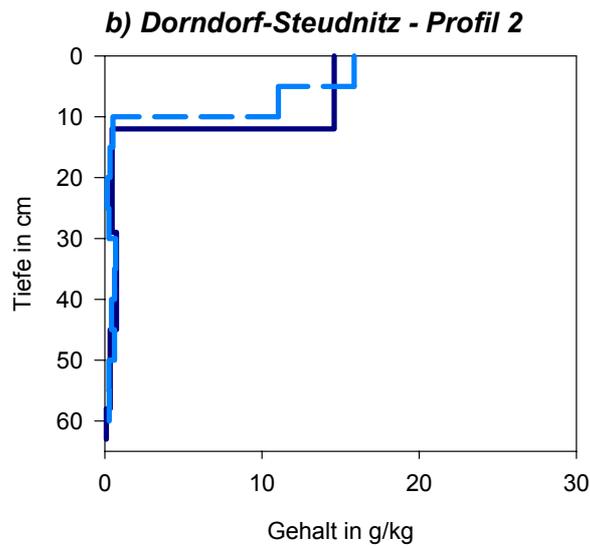
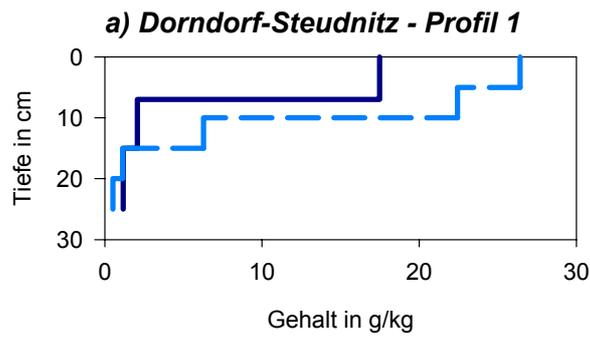
Abb. A-2 Gradienten des Cd der sechs beprobten Profile.



LEGENDE

- horizont. Probennahme
- equidist. Probennahme

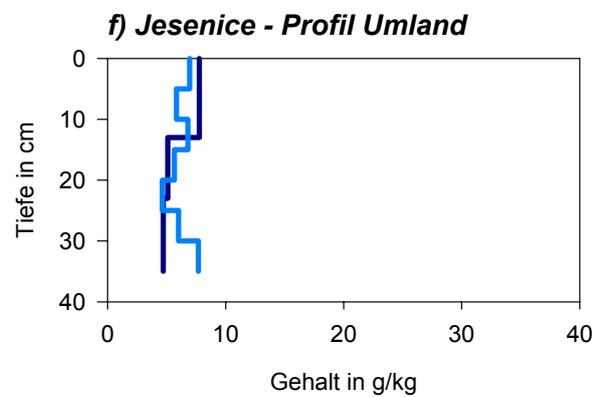
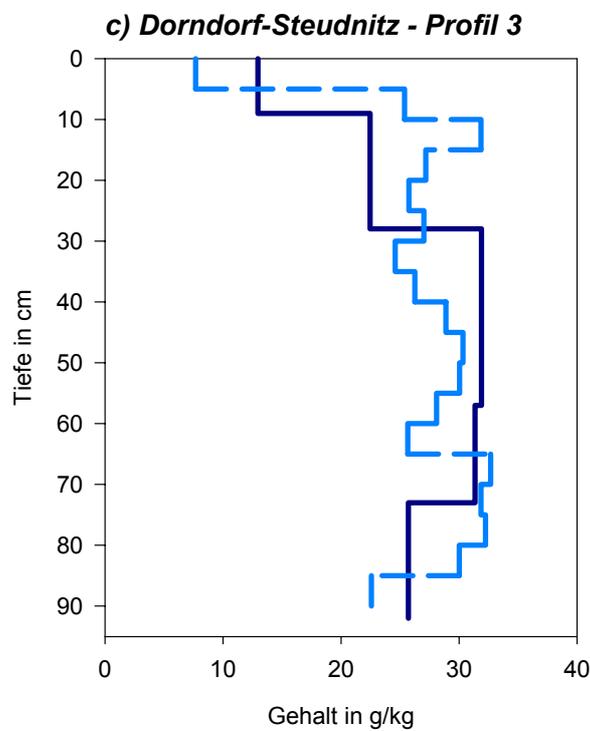
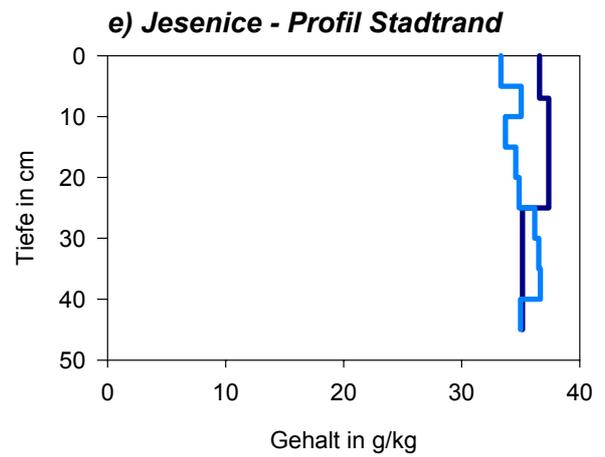
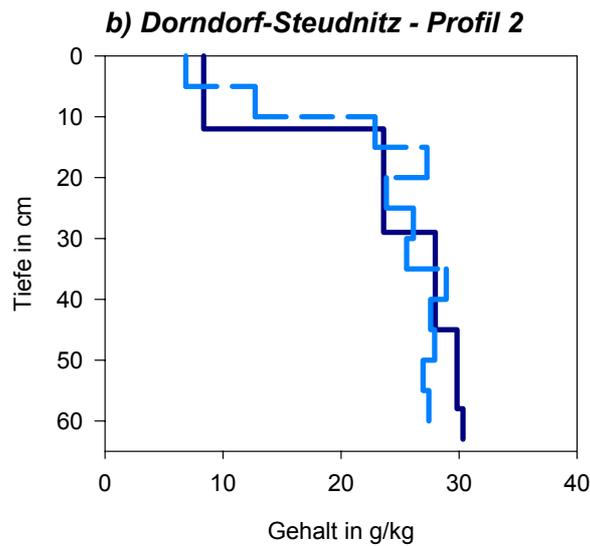
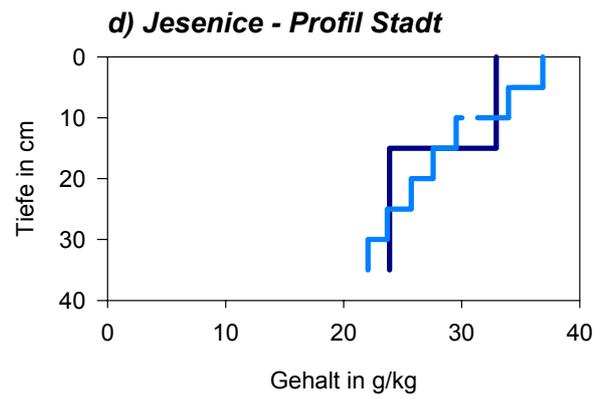
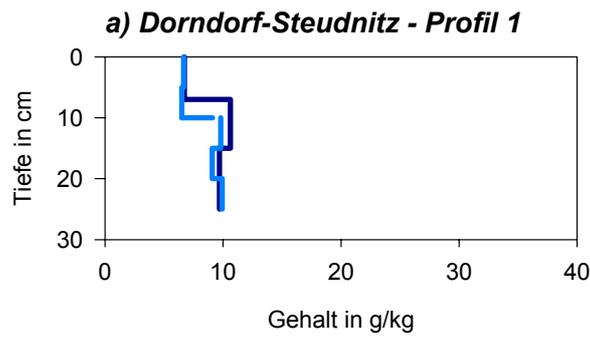
Abb. A-3 Gradienten des Cr der drei beprobten Profile.



LEGENDE

- horizontbezogene Probennahme
- - - äquidistante Probennahme

Abb. A-4 Gradienten des F der drei beprobten Profile.



LEGENDE

- horizontbezogene Probennahme
- - - äquidistante Probennahme

Abb. A-5 Gradienten des Fe der sechs beprobten Profile.

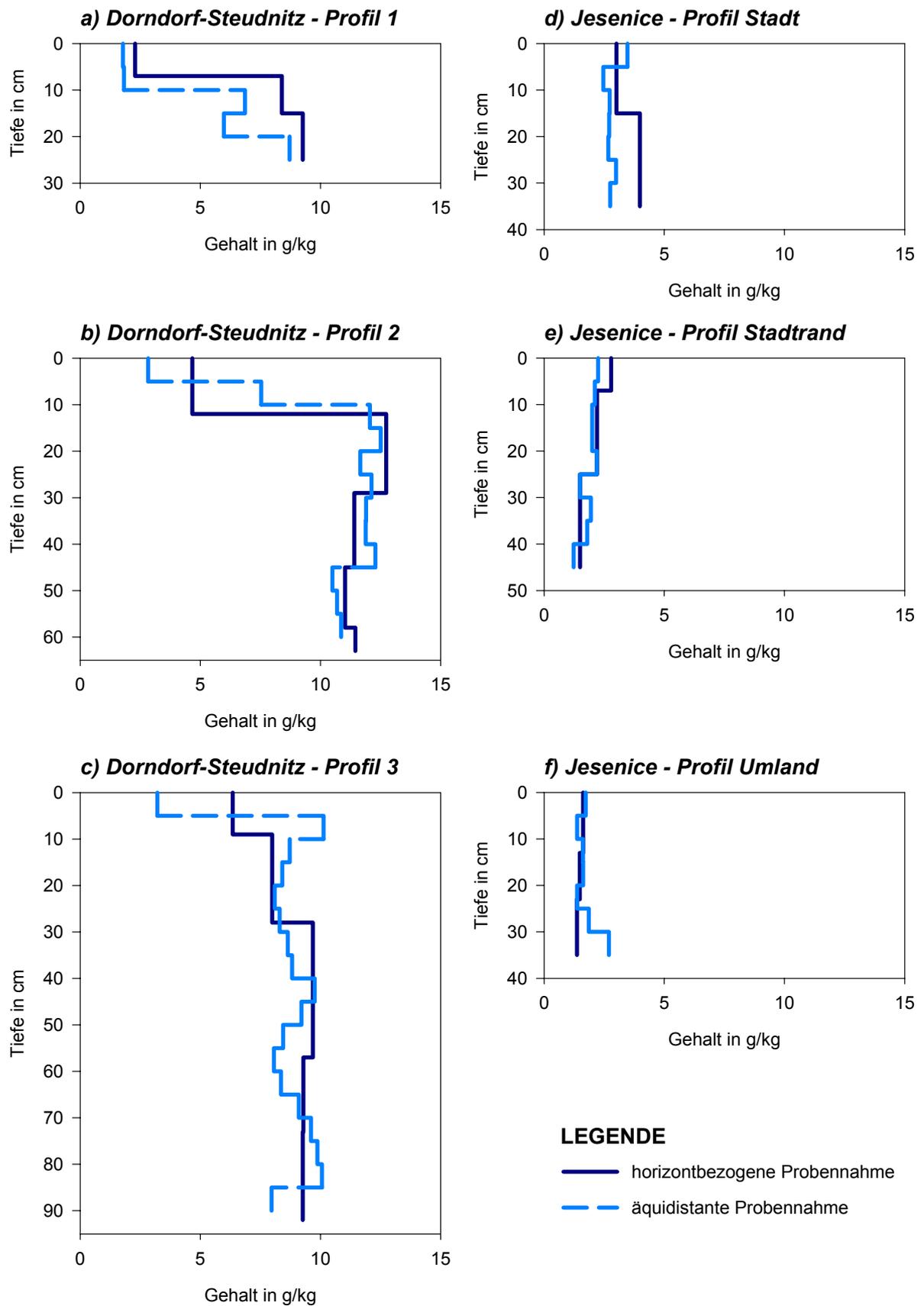


Abb. A-6 Gradienten des K der sechs beprobten Profile.

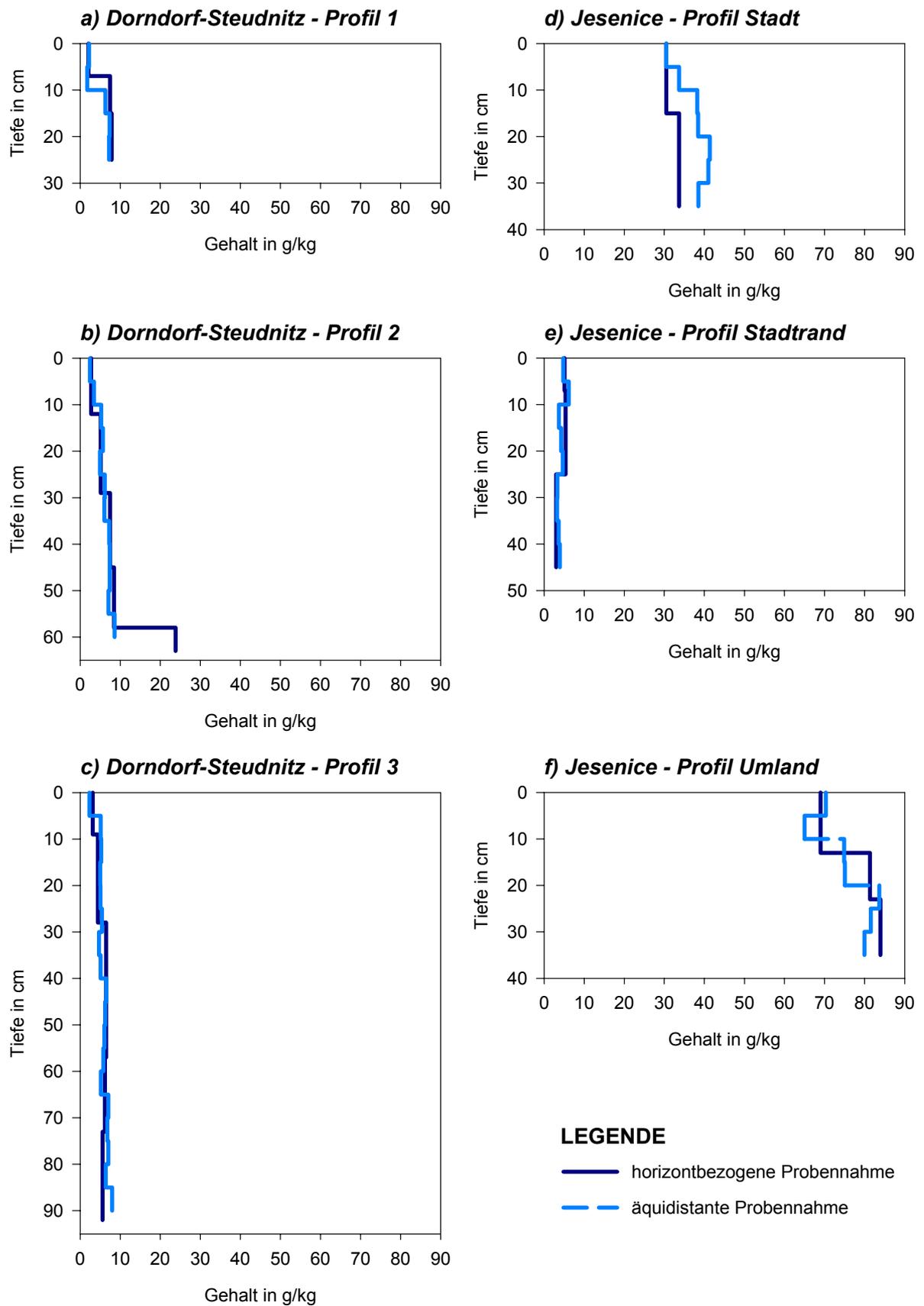


Abb. A-7 Gradienten des Mg der sechs beprobten Profile.

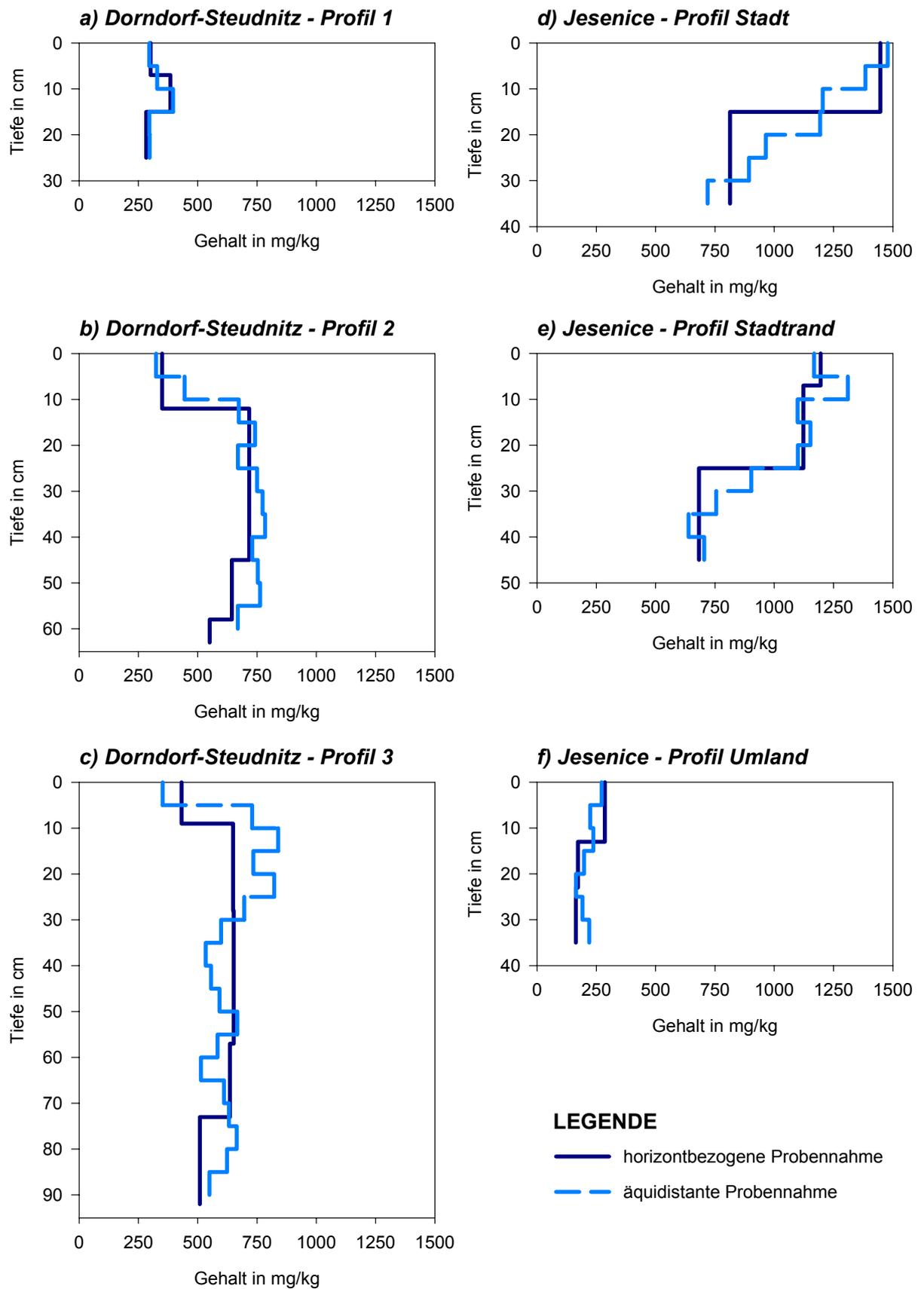
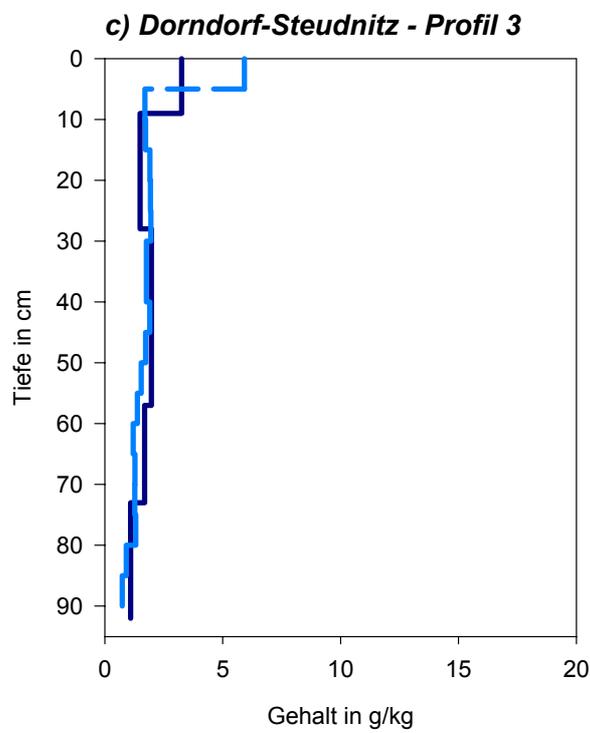
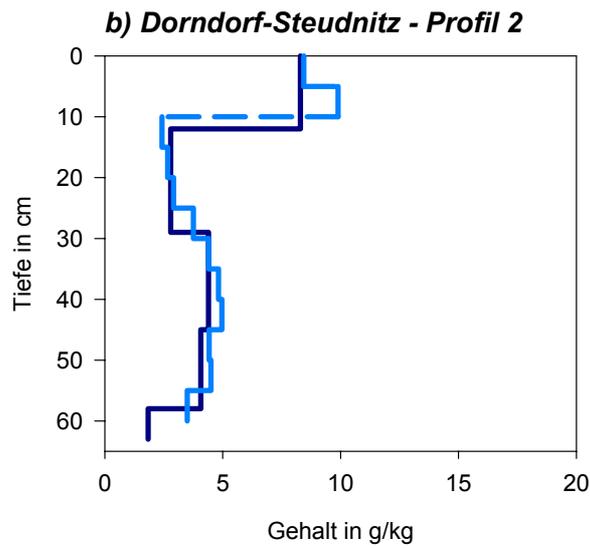
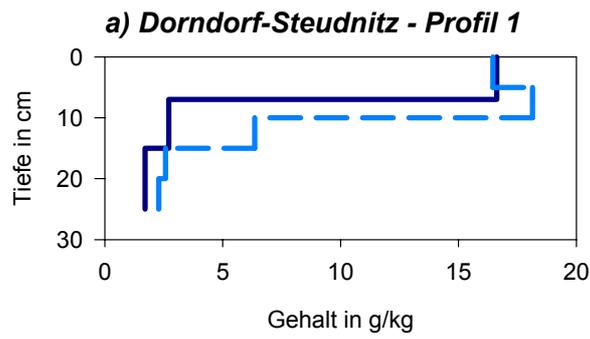


Abb. A-8 Gradienten des Mn der sechs beprobten Profile.



LEGENDE

- horizontbezogene Probennahme
- - - äquidistante Probennahme

Abb. A-9 Gradienten des Na der drei probierten Profile.

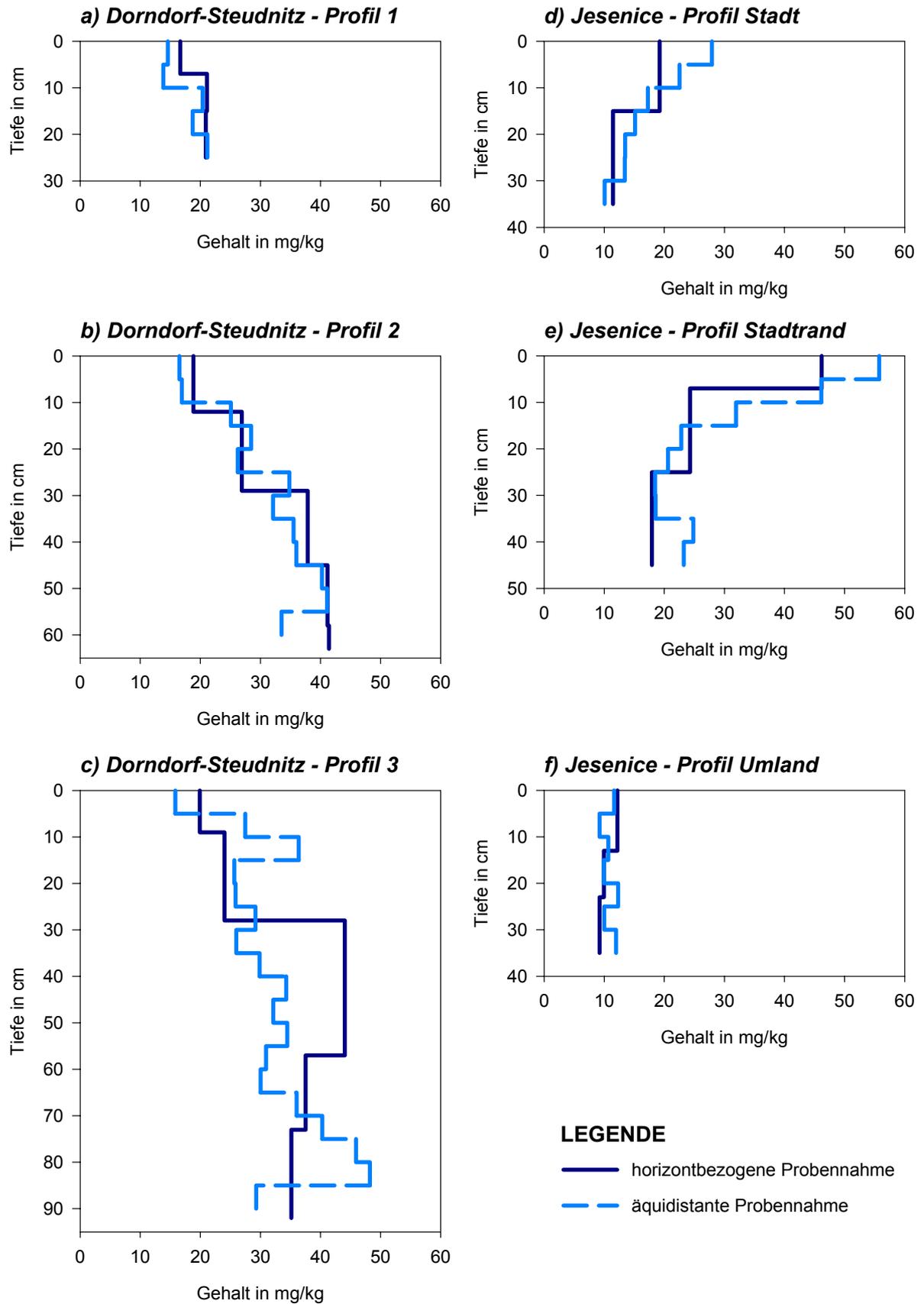
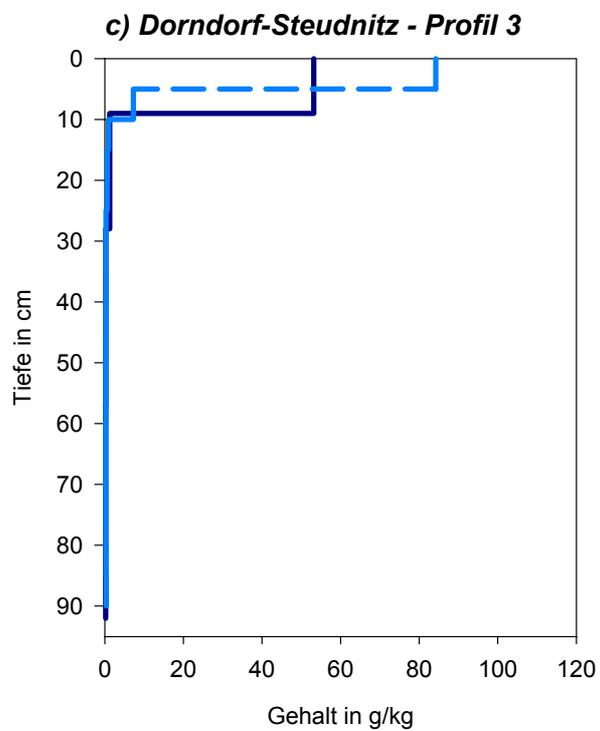
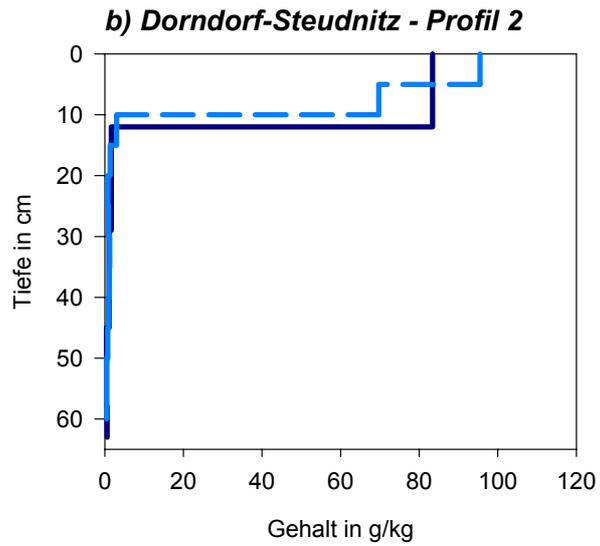
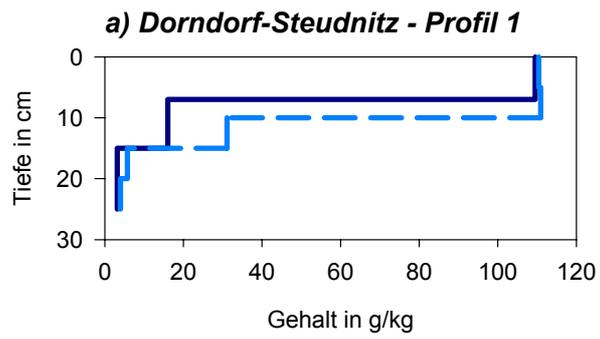


Abb. A-10 Gradienten des Ni der sechs beprobten Profile.



LEGENDE

- horizontbezogene Probennahme
- - - äquidistante Probennahme

Abb. A-11 Gradienten des P der drei beprobten Profile.

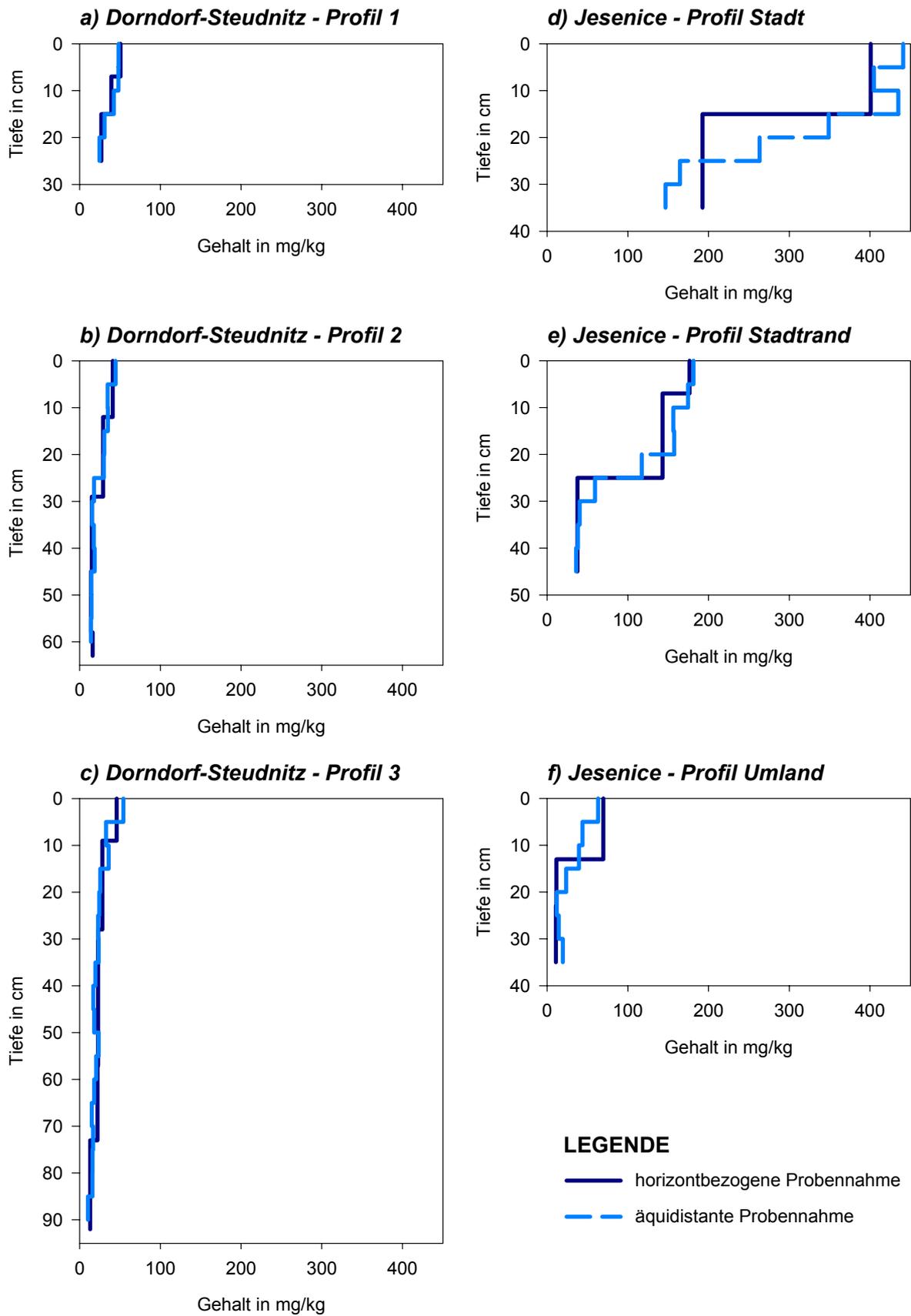


Abb. A-12 Gradienten des Pb der sechs beprobten Profile.

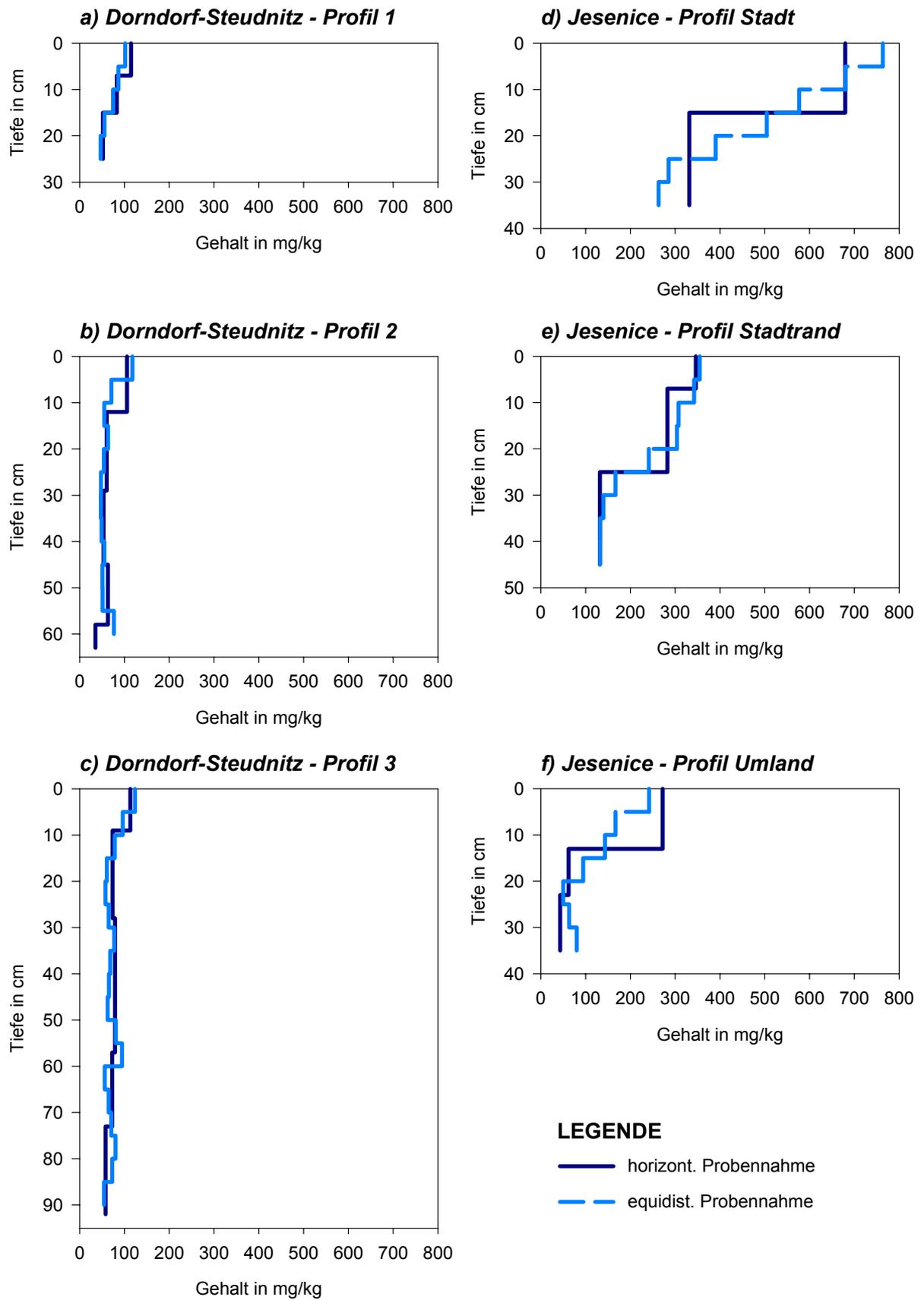


Abb. A-13 Gradienten des Zn der sechs beprobten Profile.

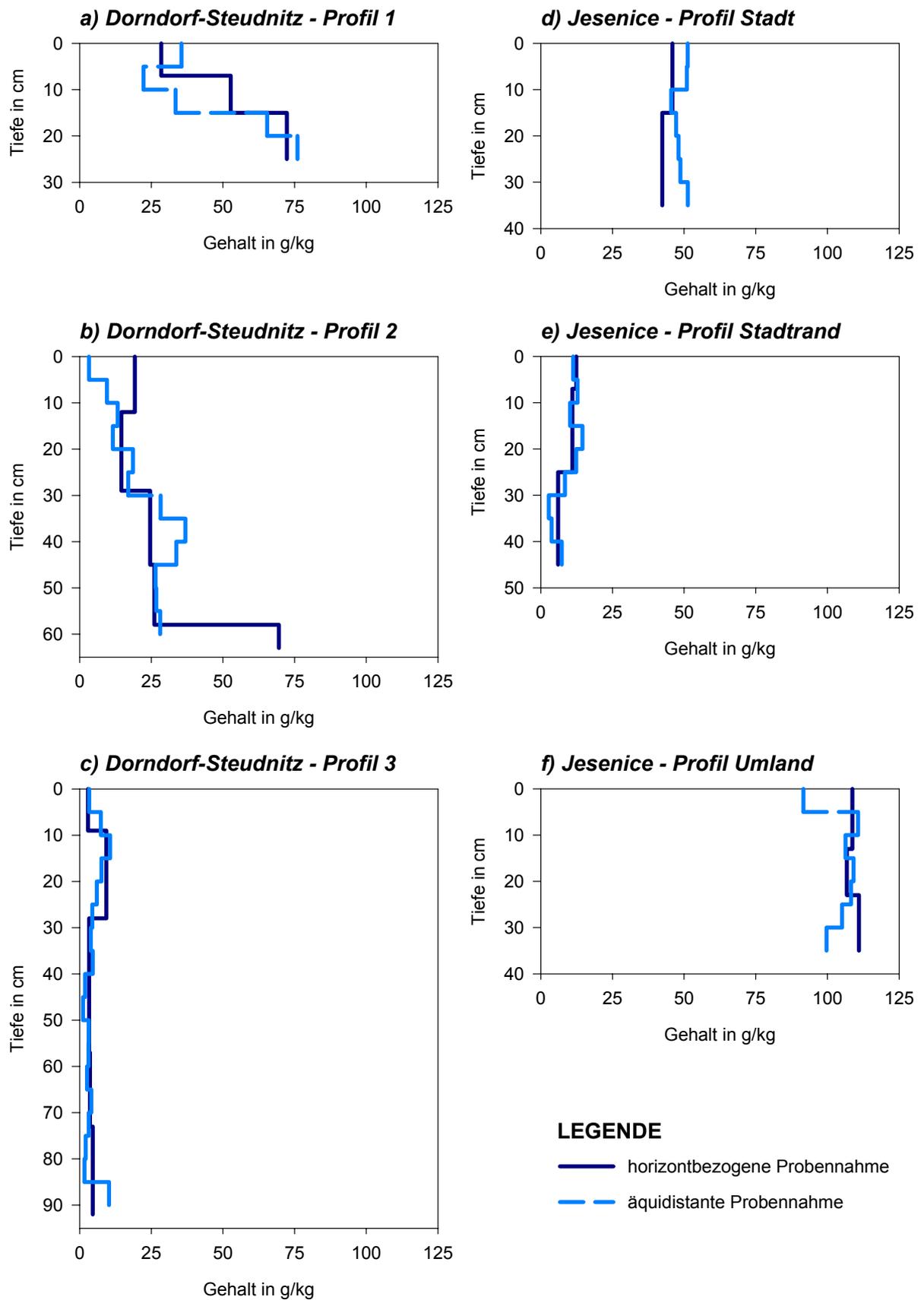


Abb. A-14 Gradienten des C_{carb} der sechs beprobten Profile.

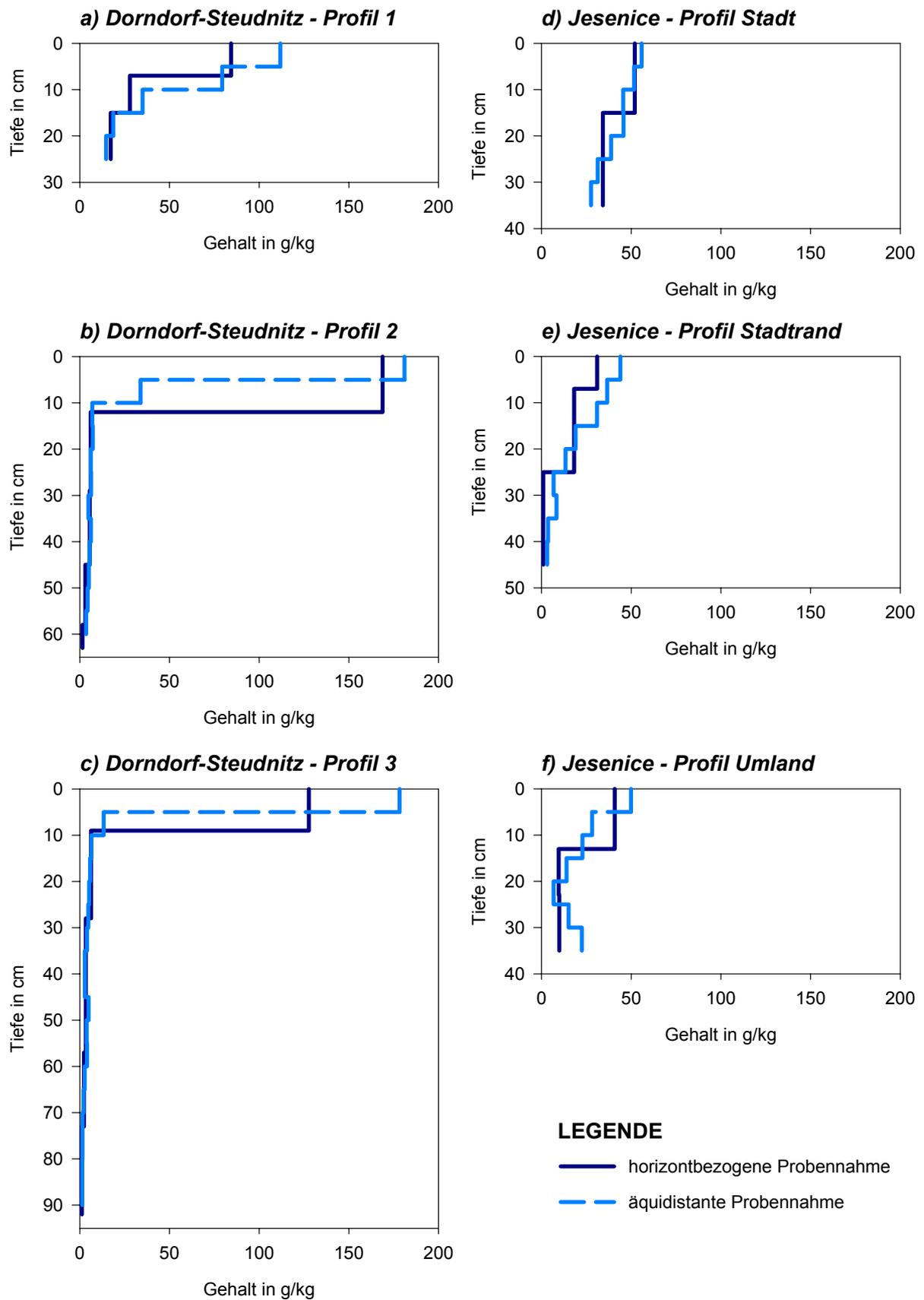


Abb. A-15 Gradienten des C_{org} der sechs beprobten Profile.

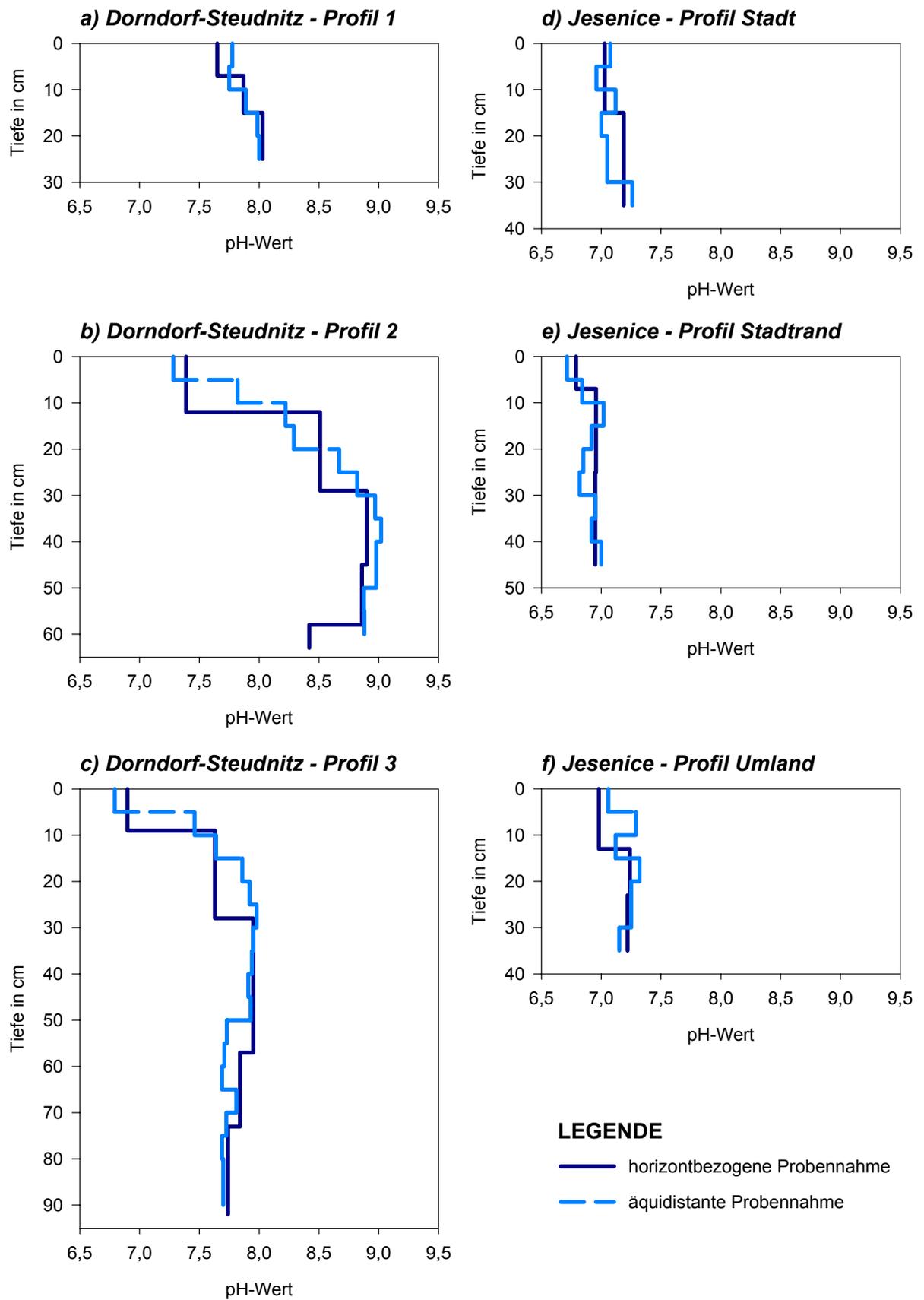


Abb. A-16 Gradienten des pH-Wertes der sechs beprobten Profile.

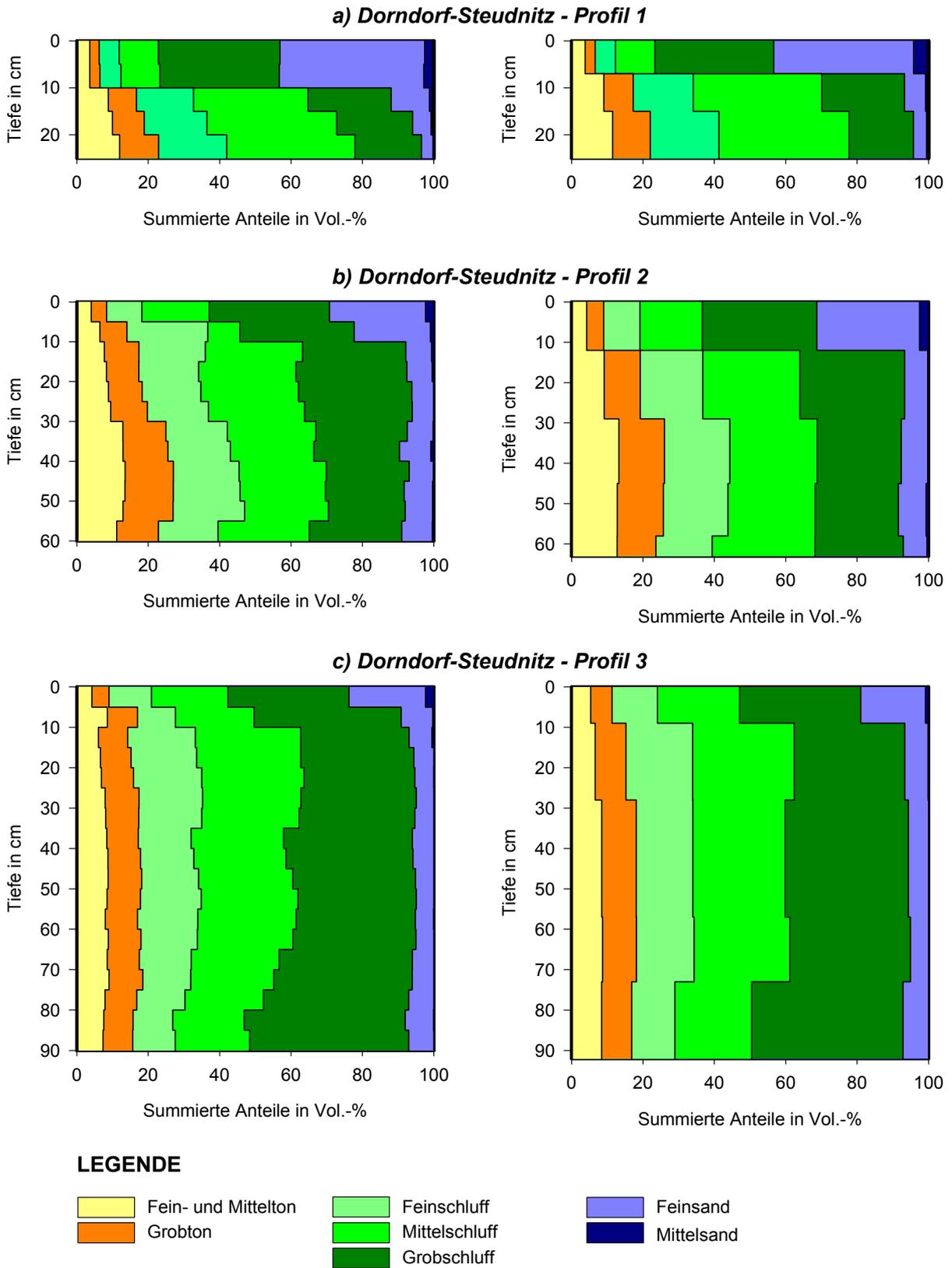


Abb. A-17 Korngrößenverteilung der Proben von Dorndorf-Stעדnitz.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

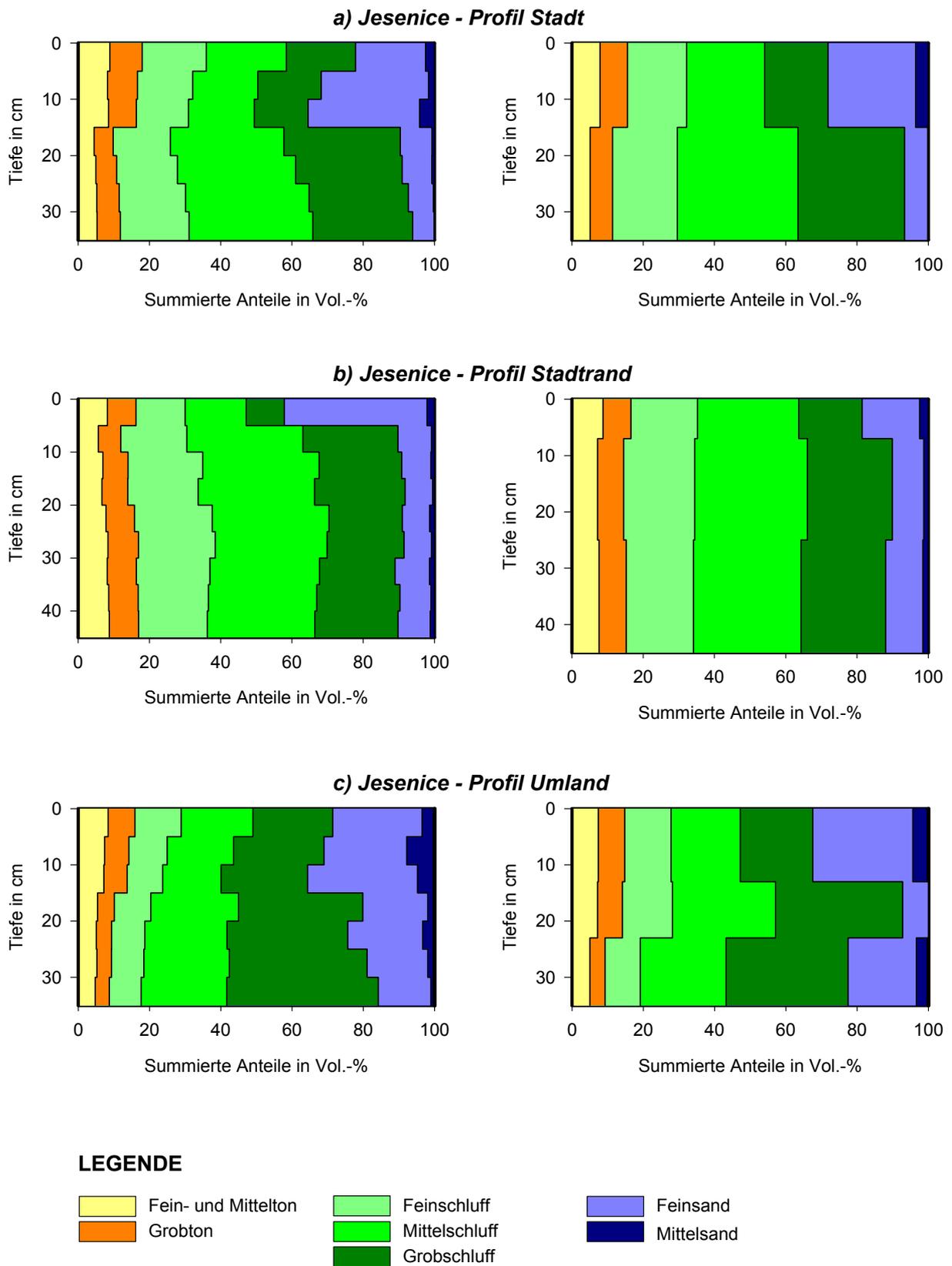


Abb. A-18 Korngrößenverteilung der Proben von Jesenice.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

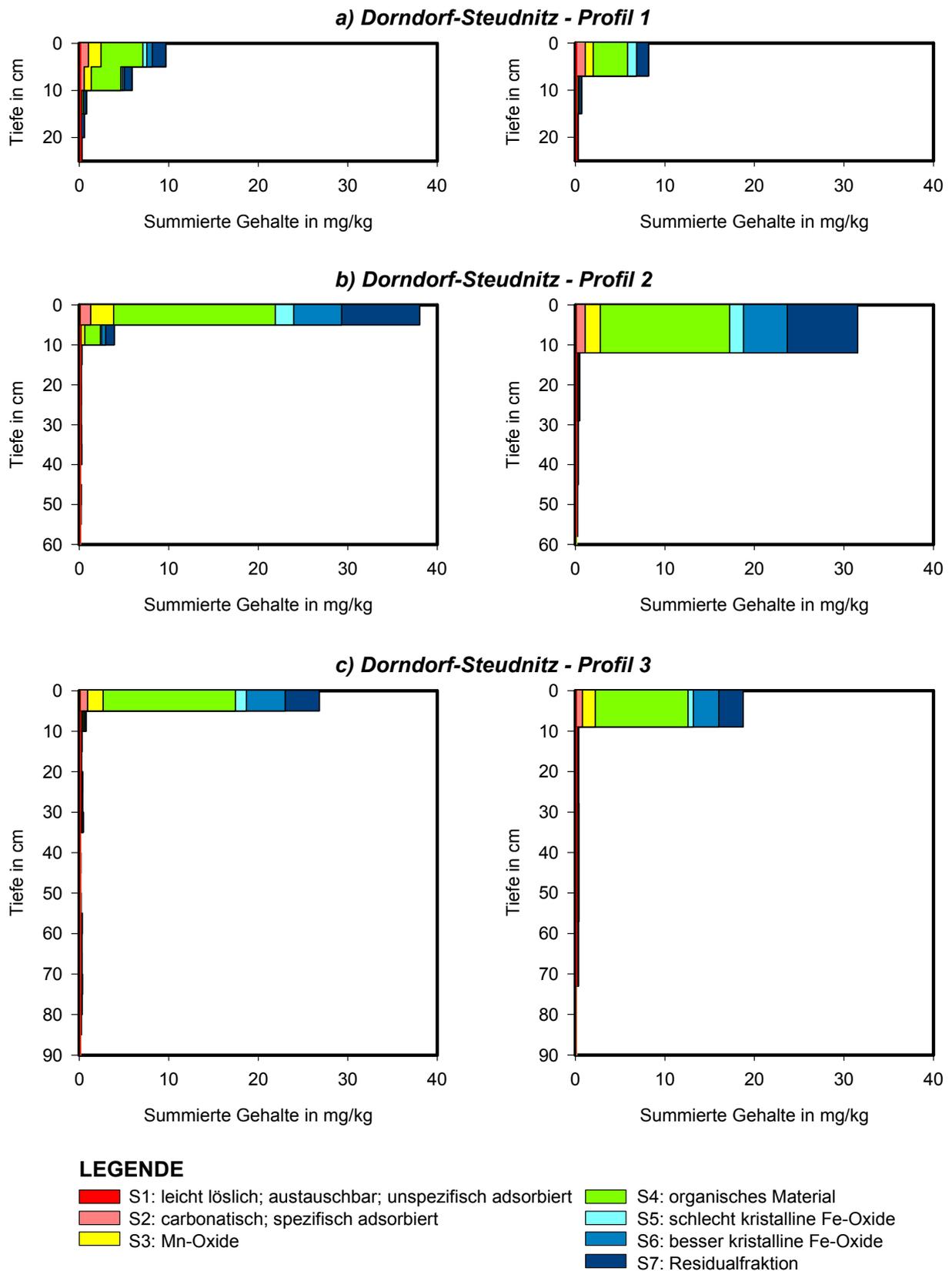


Abb. A-19 Summierte Cd-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Dorndorf-Stעדnitz.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

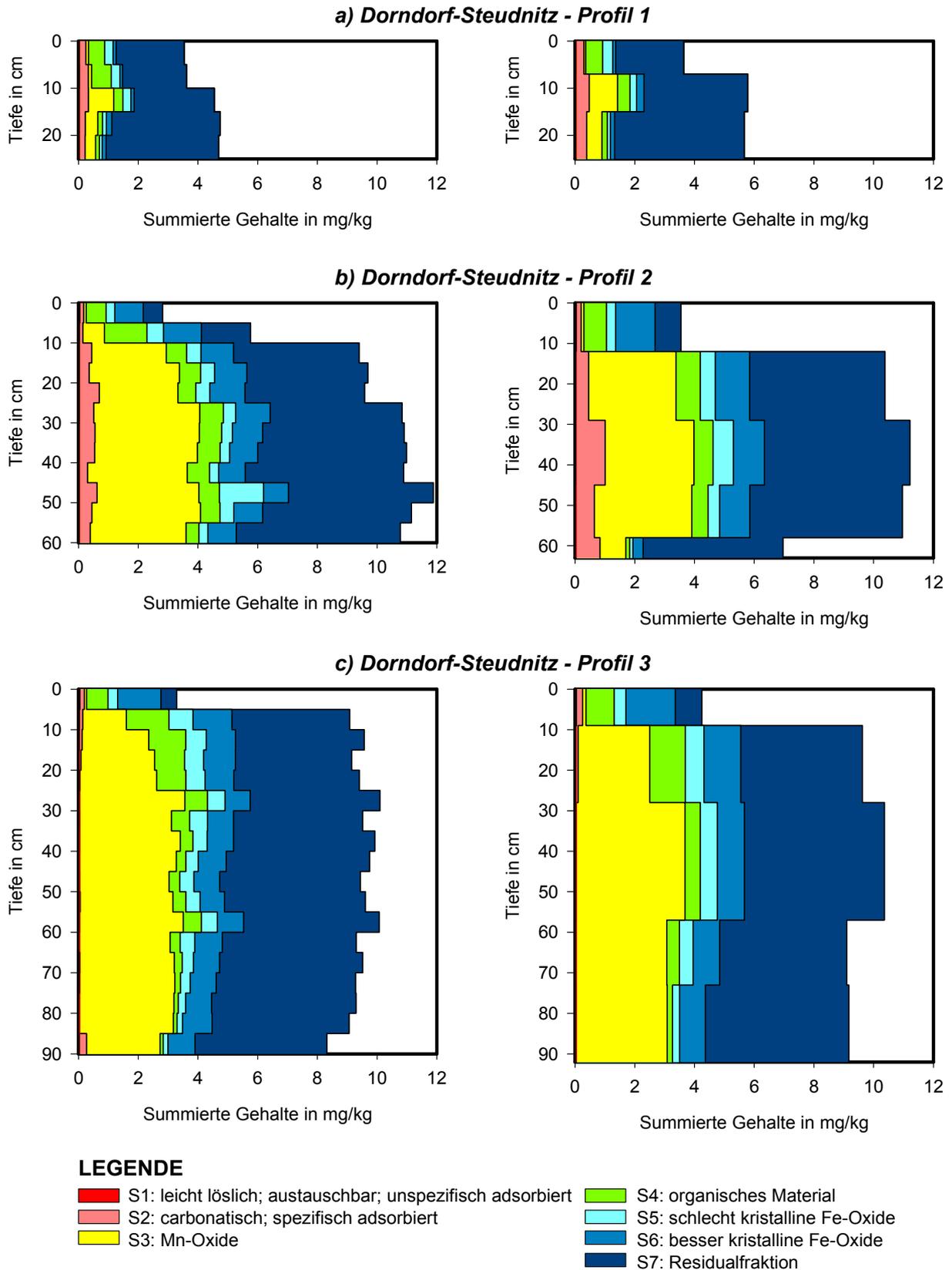


Abb. A-20 Summierte Co-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Dorndorf-Stעדnitz.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

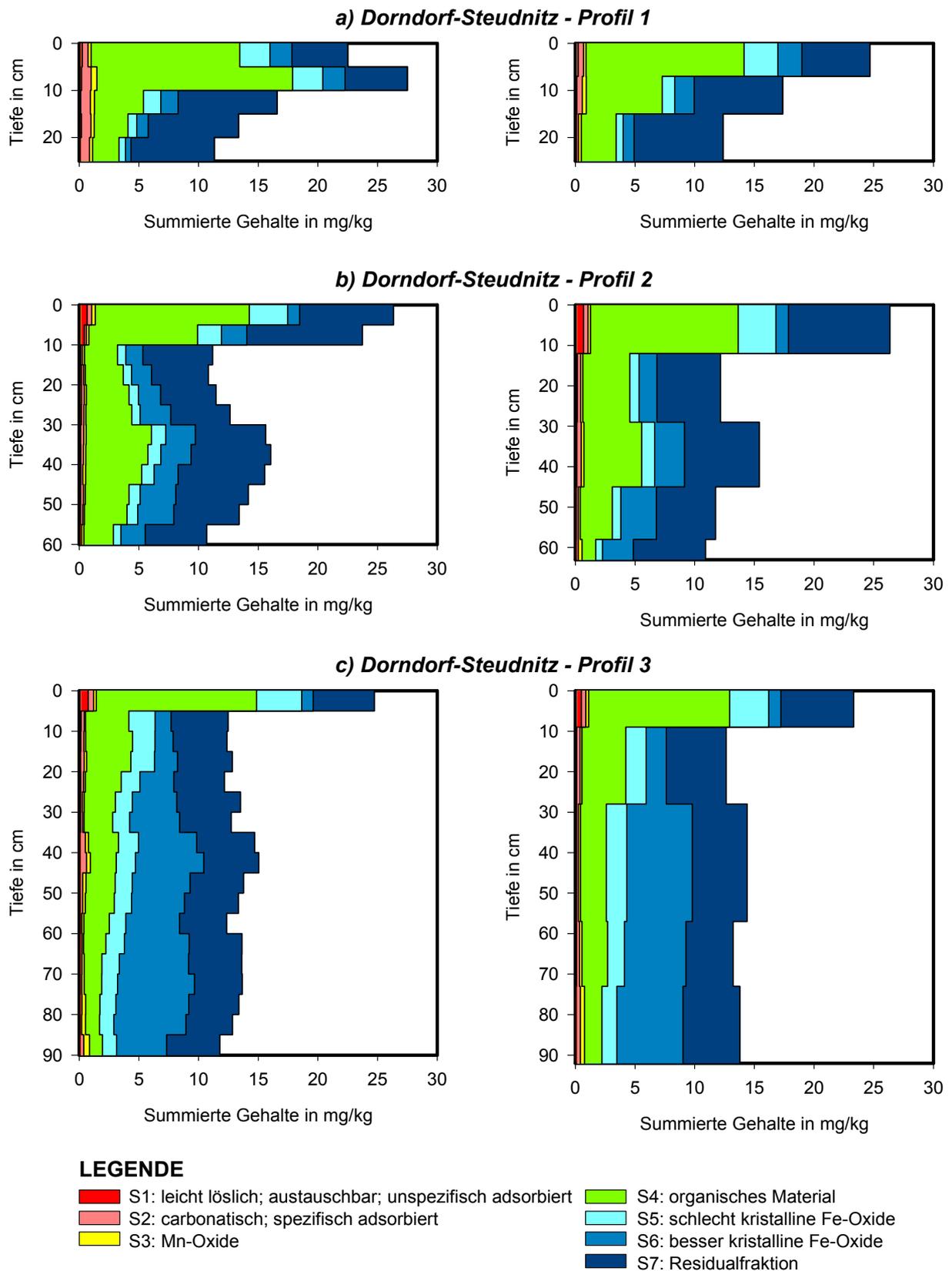


Abb. A-21 Summierte Cu-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Dorndorf-Stעדnitz.
Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

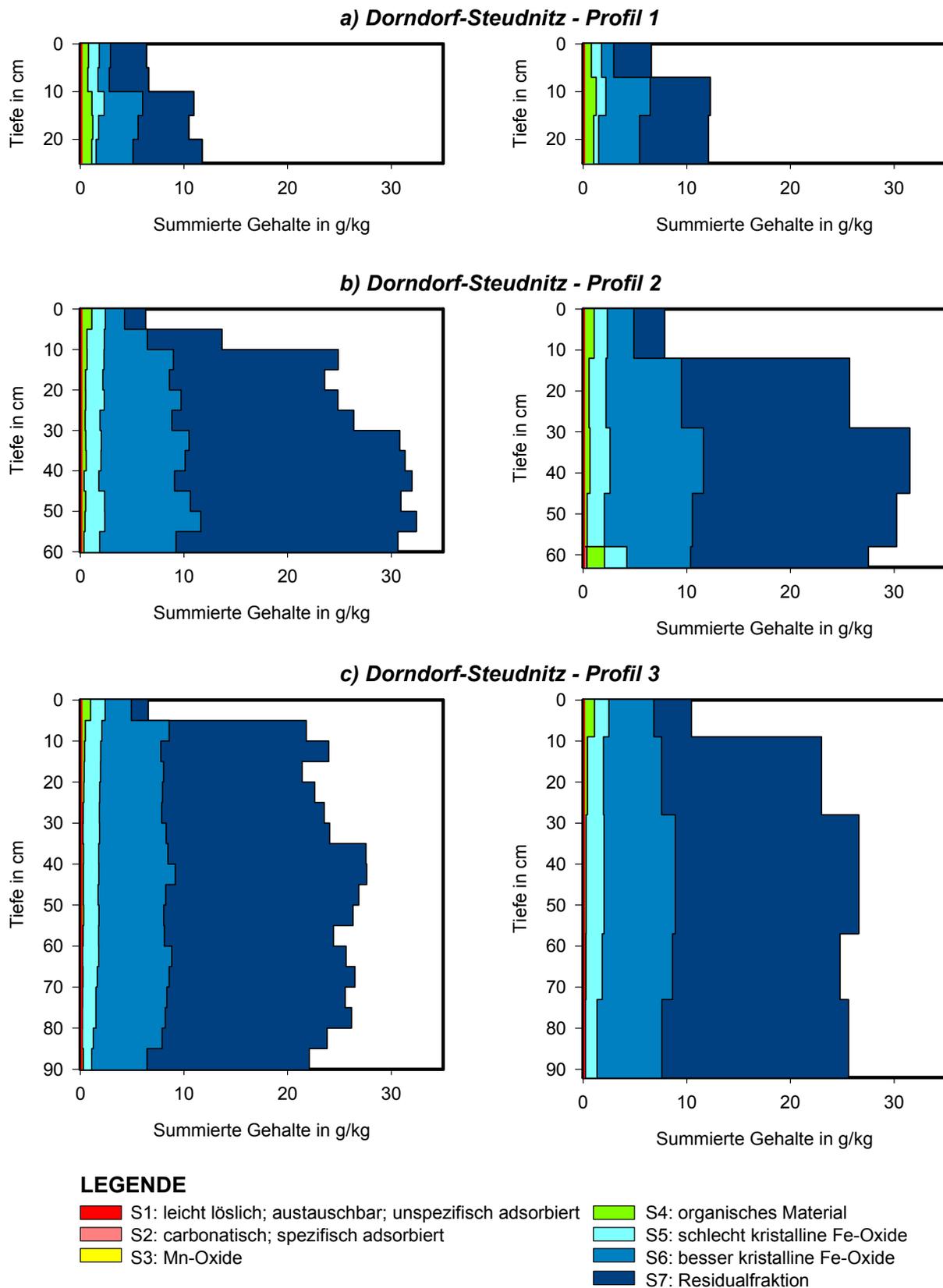


Abb. A-22 Summierte Fe-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Dorndorf-Steudnitz.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

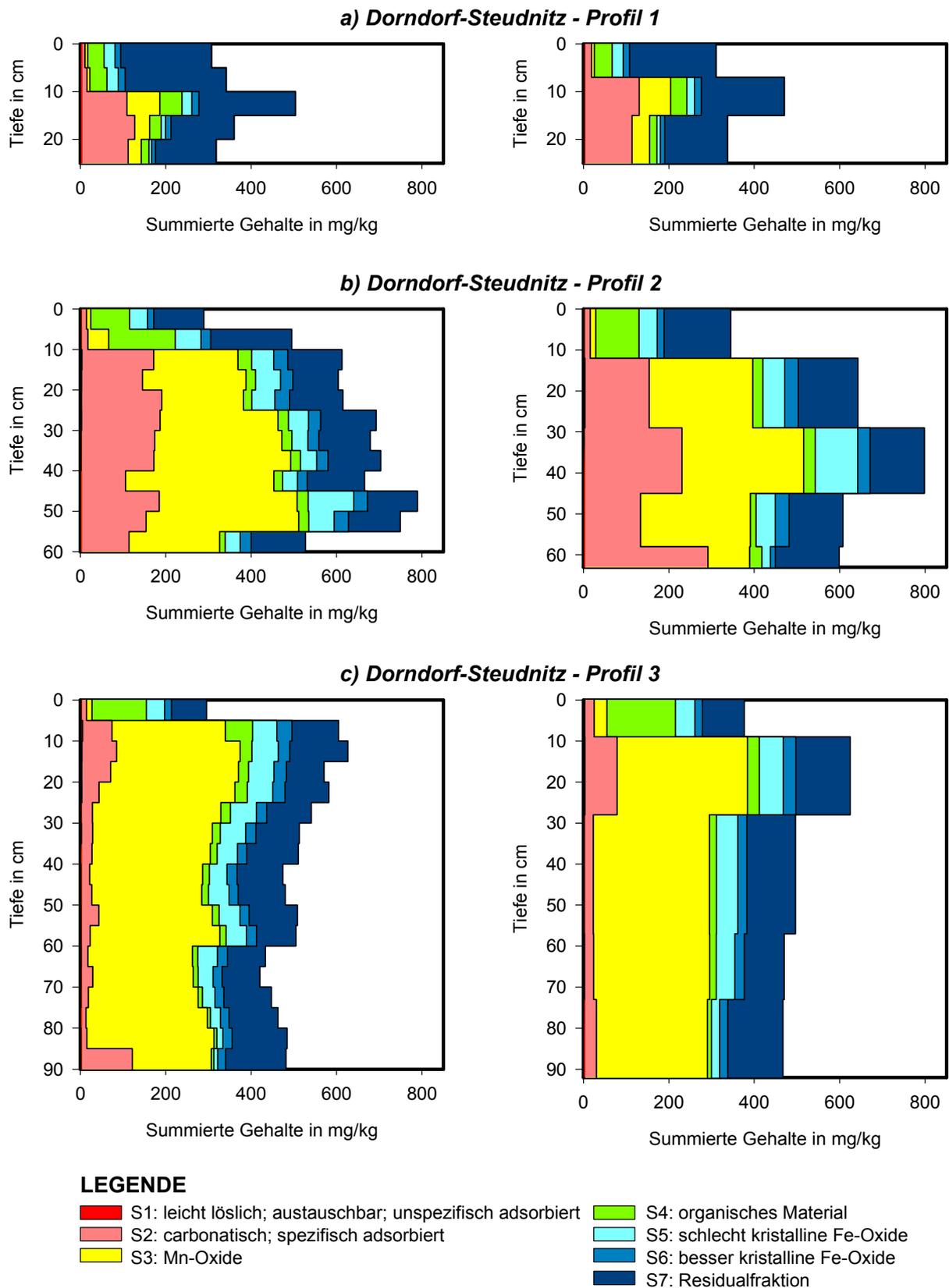


Abb. A-23 Summierte Mn-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Dorndorf-Stעדnitz.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

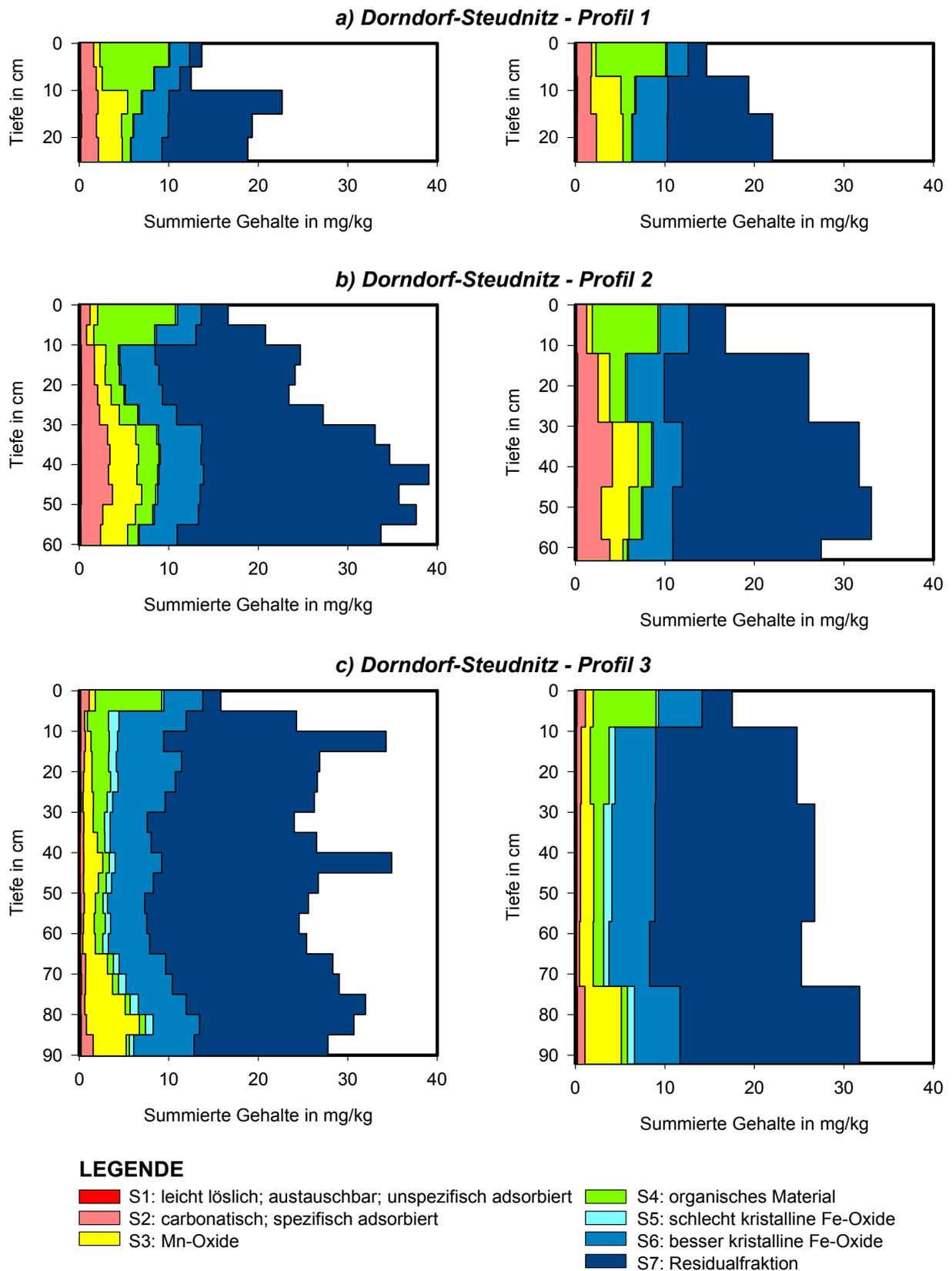


Abb. A-24 Summierte Ni-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Dorndorf-Steudnitz.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

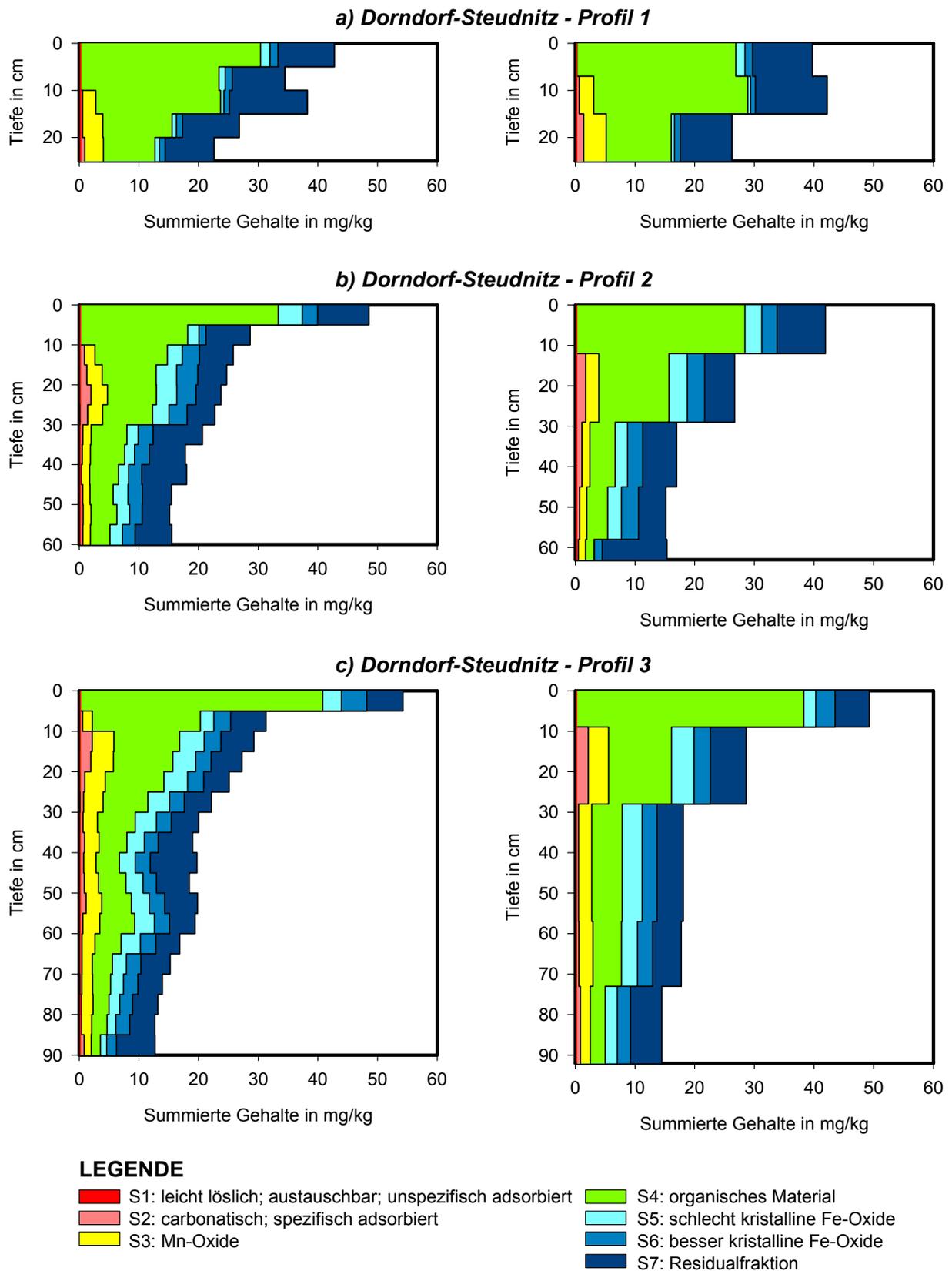


Abb. A-25 Summierte Pb-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Dorndorf-Stעדnitz.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

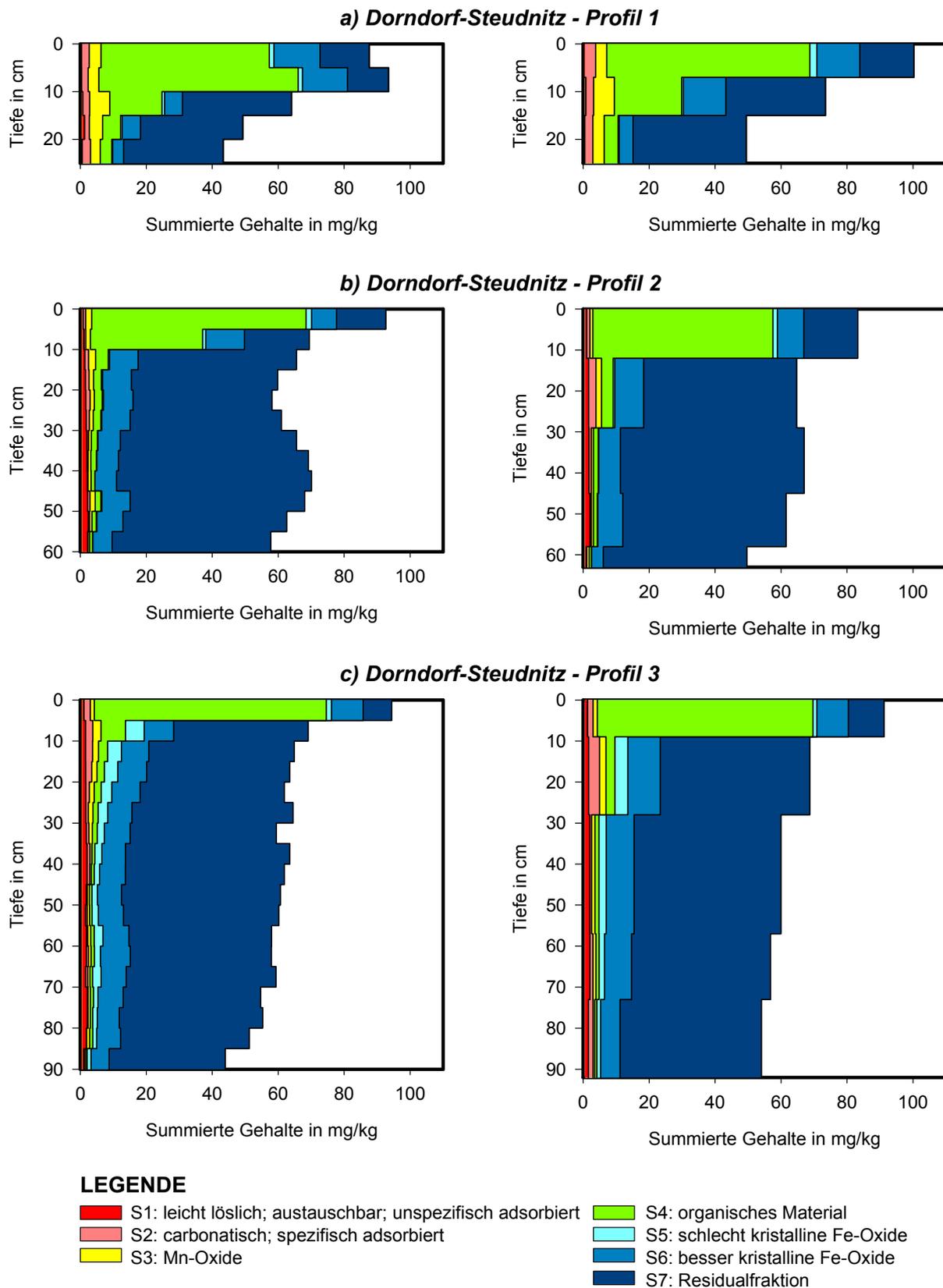
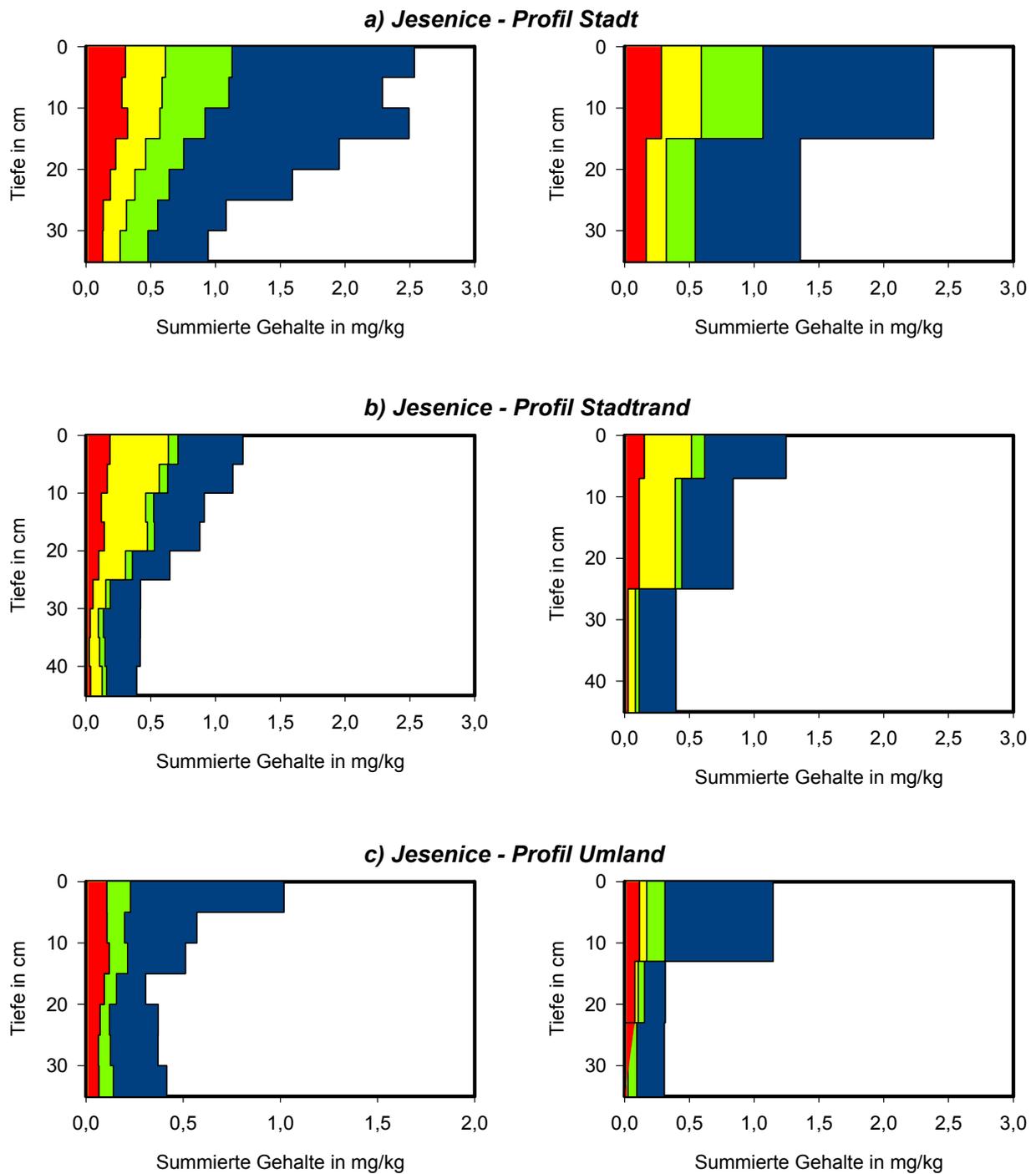


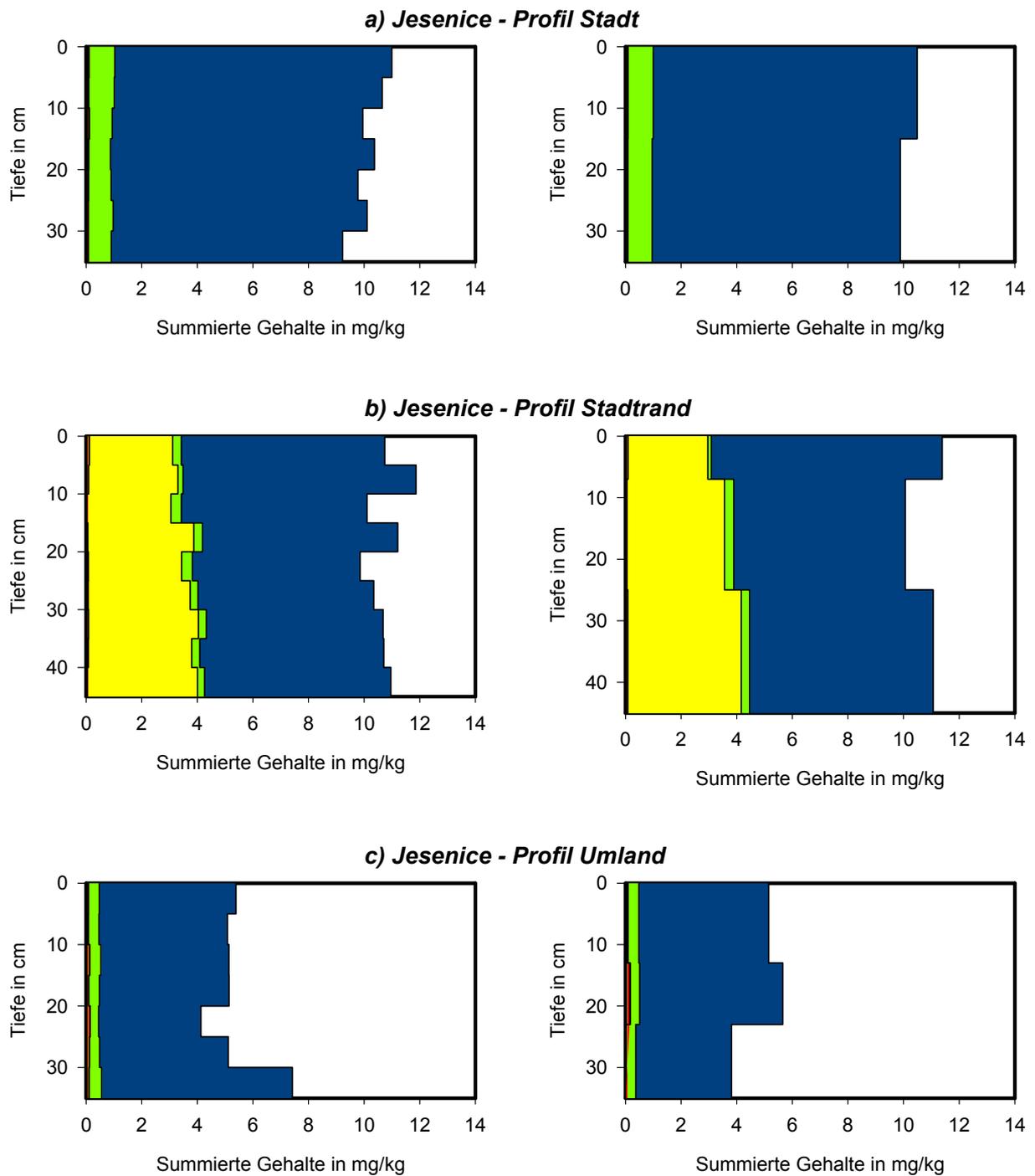
Abb. A-26 Summierte Zn-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Dorndorf-Stעדnitz.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.



LEGENDE

- | | |
|--|--|
| ■ S1: leicht löslich, carbonatisch | ■ S3: leicht oxidierbar, organisch |
| ■ S2: leicht reduzierbare Fe- und Mn-Oxide | ■ S4: schwer löslich |

Abb. A-27 Summierte Cd-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Jesenice.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

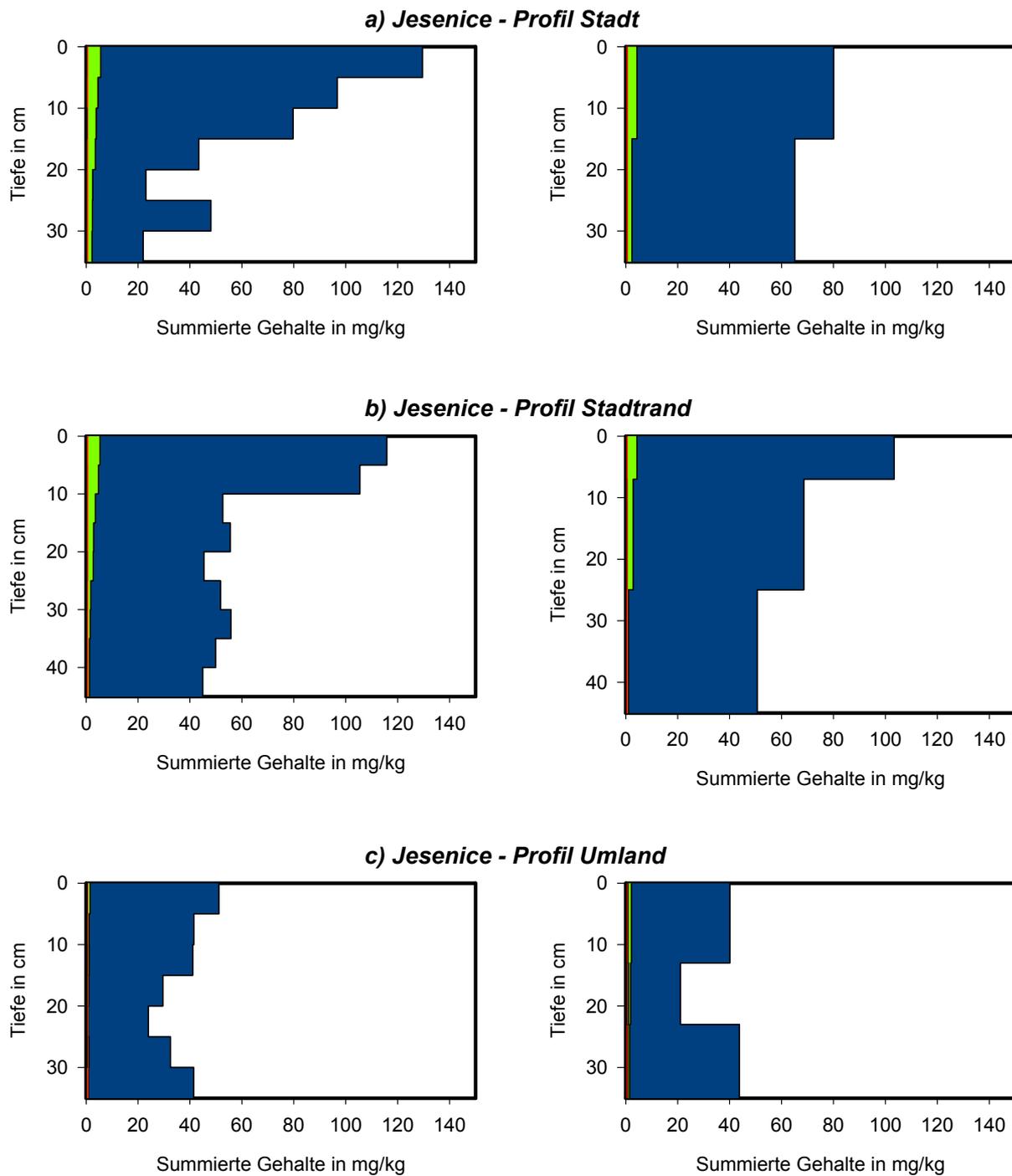


LEGENDE

■ S1: leicht löslich, carbonatisch
■ S2: leicht reduzierbare Fe- und Mn-Oxide

■ S3: leicht oxidierbar, organisch
■ S4: schwer löslich

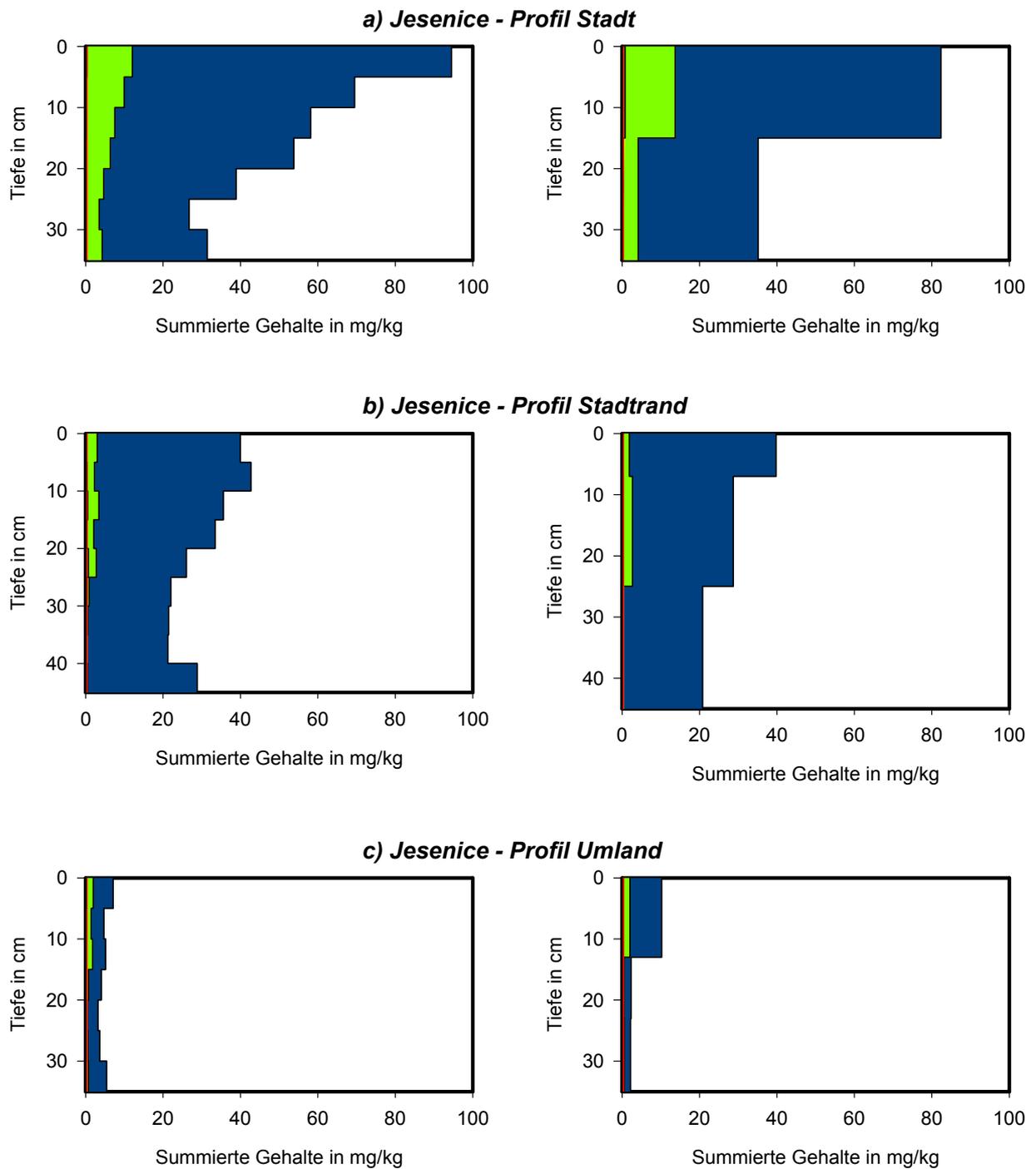
Abb. A-28 Summierte Co-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Jesenice. Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.



LEGENDE

- | | |
|--|---|
|  S1: leicht löslich, carbonatisch |  S3: leicht oxidierbar, organisch |
|  S2: leicht reduzierbare Fe- und Mn-Oxide |  S4: schwer löslich |

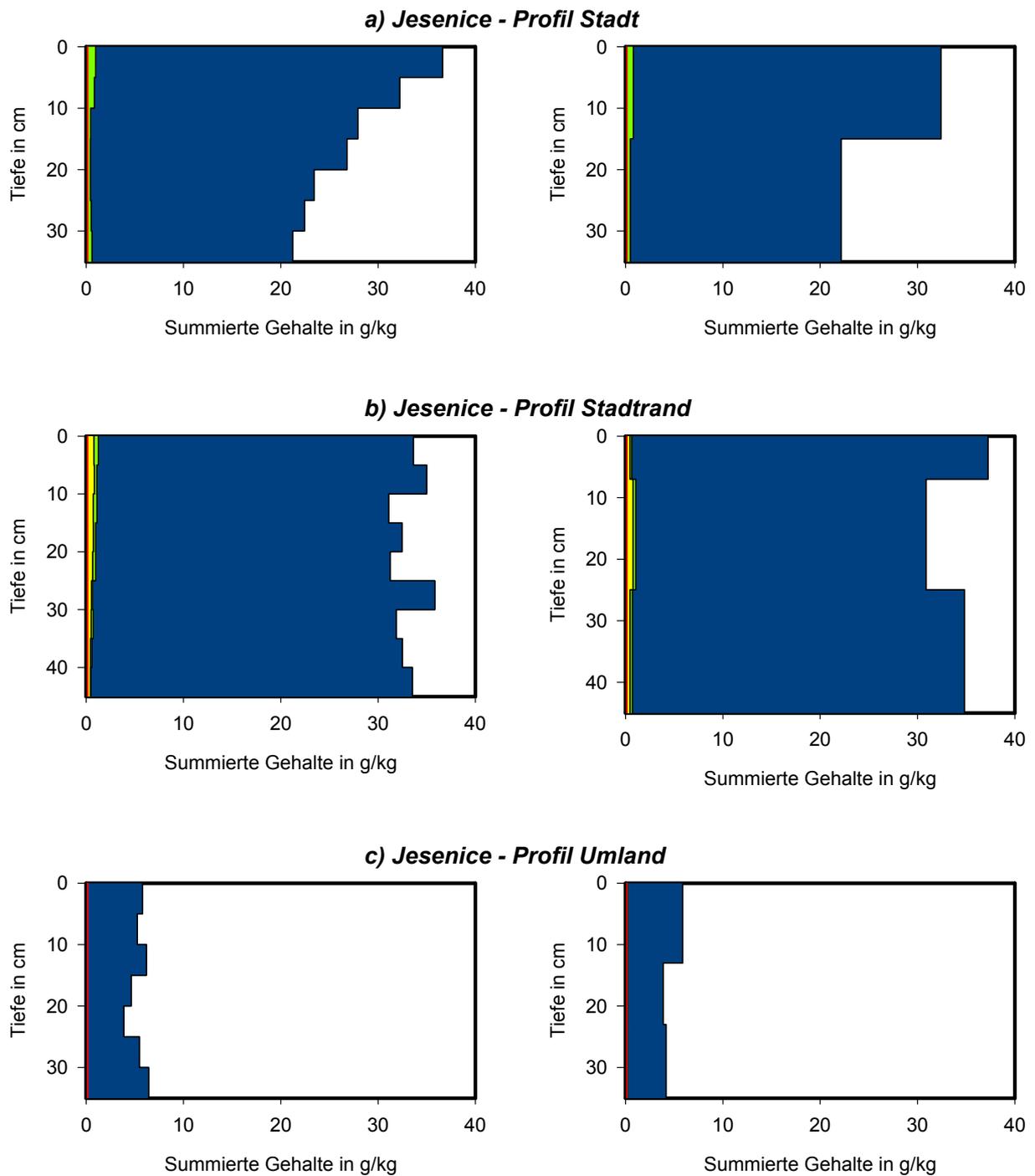
Abb. A-29 Summierte Cr-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Jesenice.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.



LEGENDE

- | | |
|--|--|
| ■ S1: leicht löslich, carbonatisch | ■ S3: leicht oxidierbar, organisch |
| ■ S2: leicht reduzierbare Fe- und Mn-Oxide | ■ S4: schwer löslich |

Abb. A-30 Summierte Cu-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Jesenice.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.



LEGENDE

- | | |
|--|--|
| ■ S1: leicht löslich, carbonatisch | ■ S3: leicht oxidierbar, organisch |
| ■ S2: leicht reduzierbare Fe- und Mn-Oxide | ■ S4: schwer löslich |

Abb. A-31 Summierte Fe-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Jesenice.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

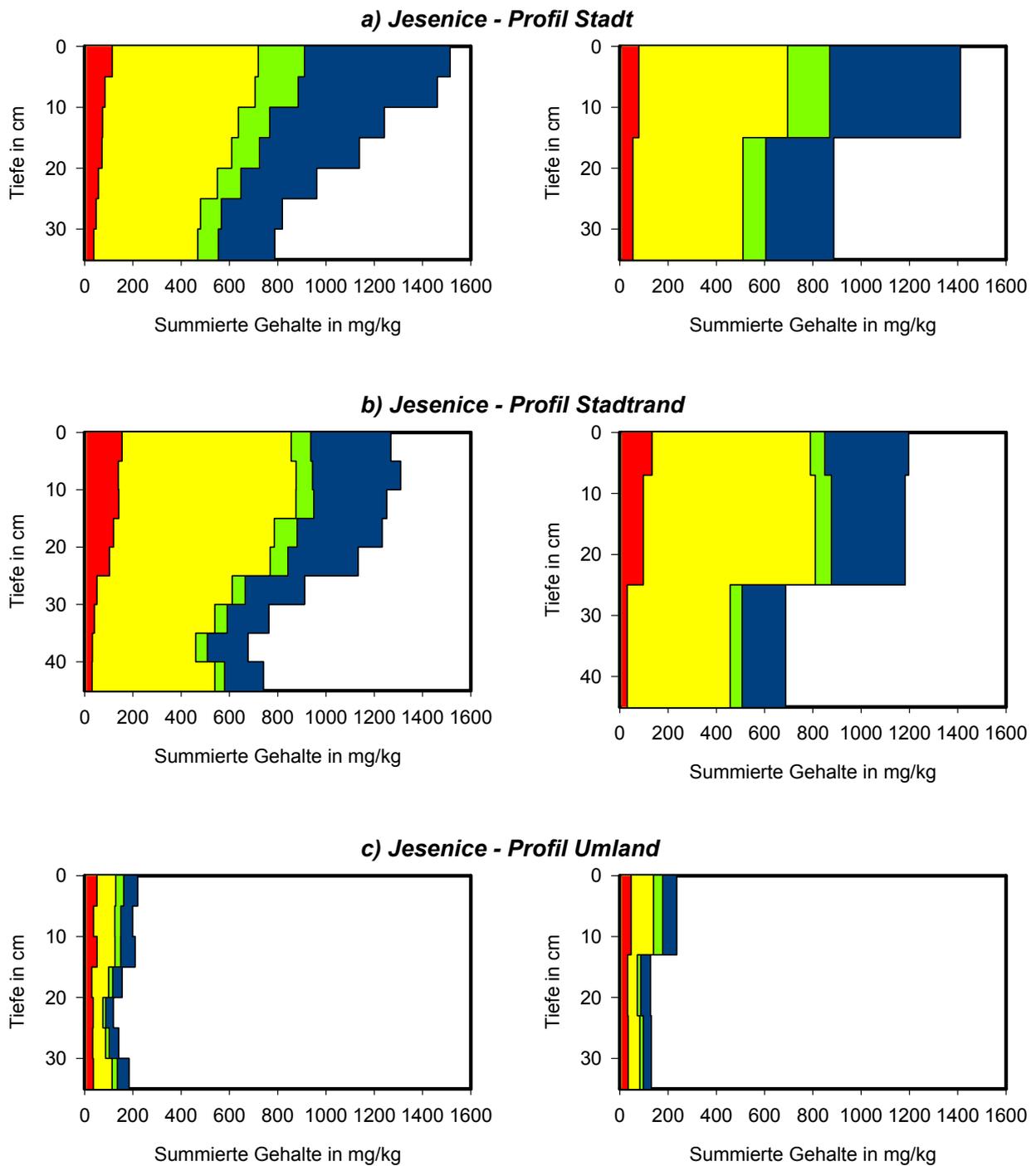
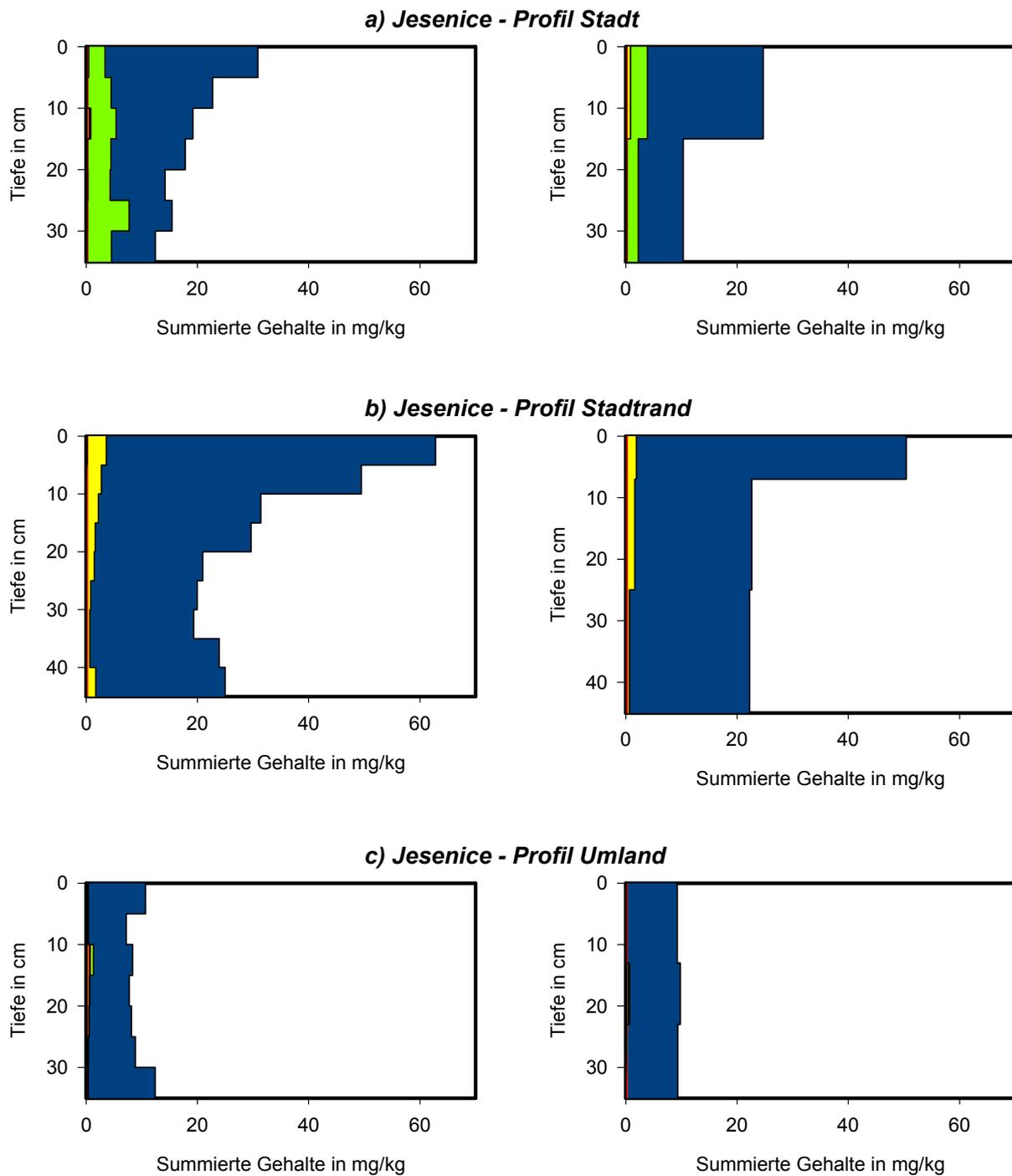


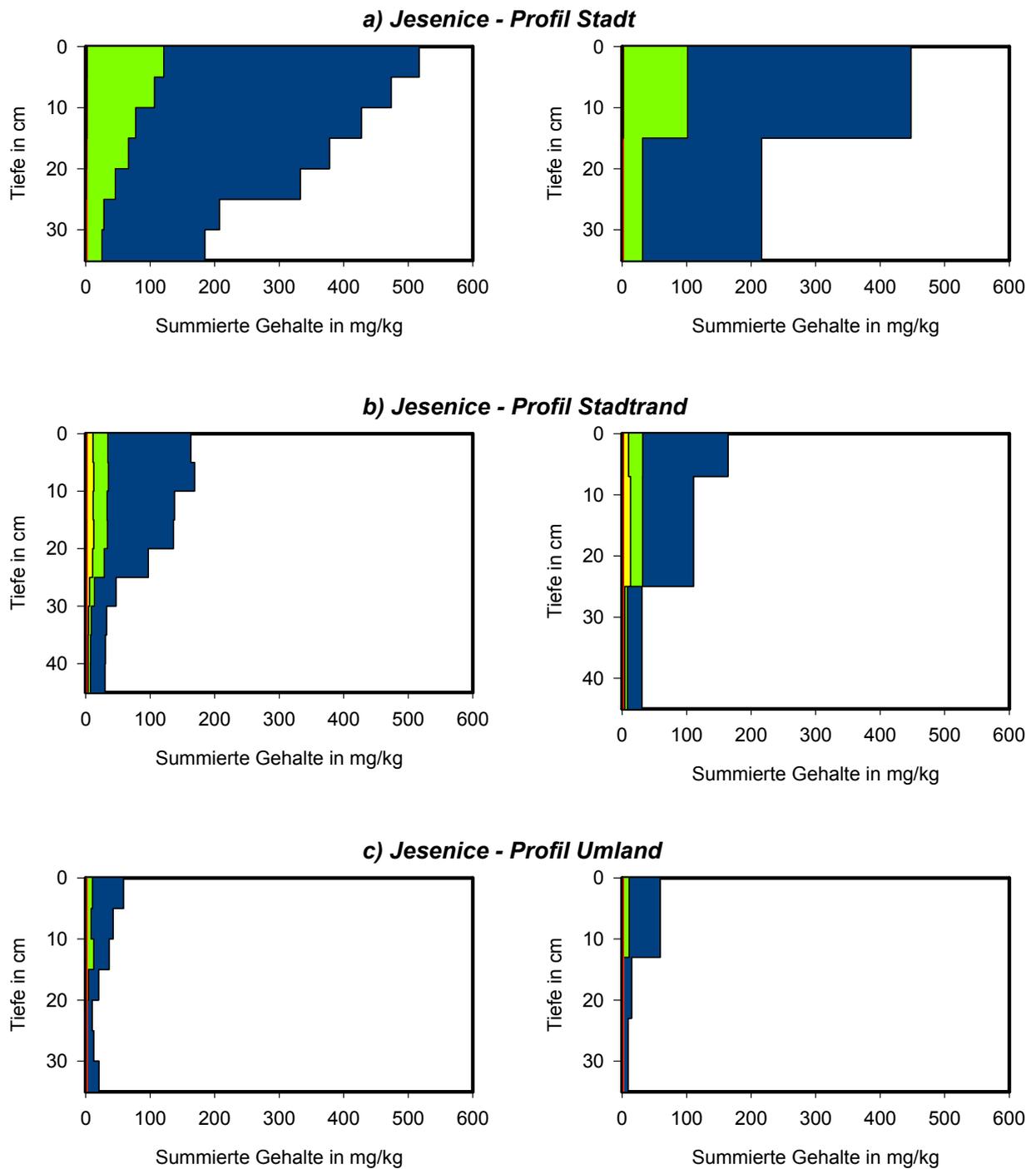
Abb. A-32 Summierte Mn-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Jesenice.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.



LEGENDE

- | | |
|--|--|
| ■ S1: leicht löslich, carbonatisch | ■ S3: leicht oxidierbar, organisch |
| ■ S2: leicht reduzierbare Fe- und Mn-Oxide | ■ S4: schwer löslich |

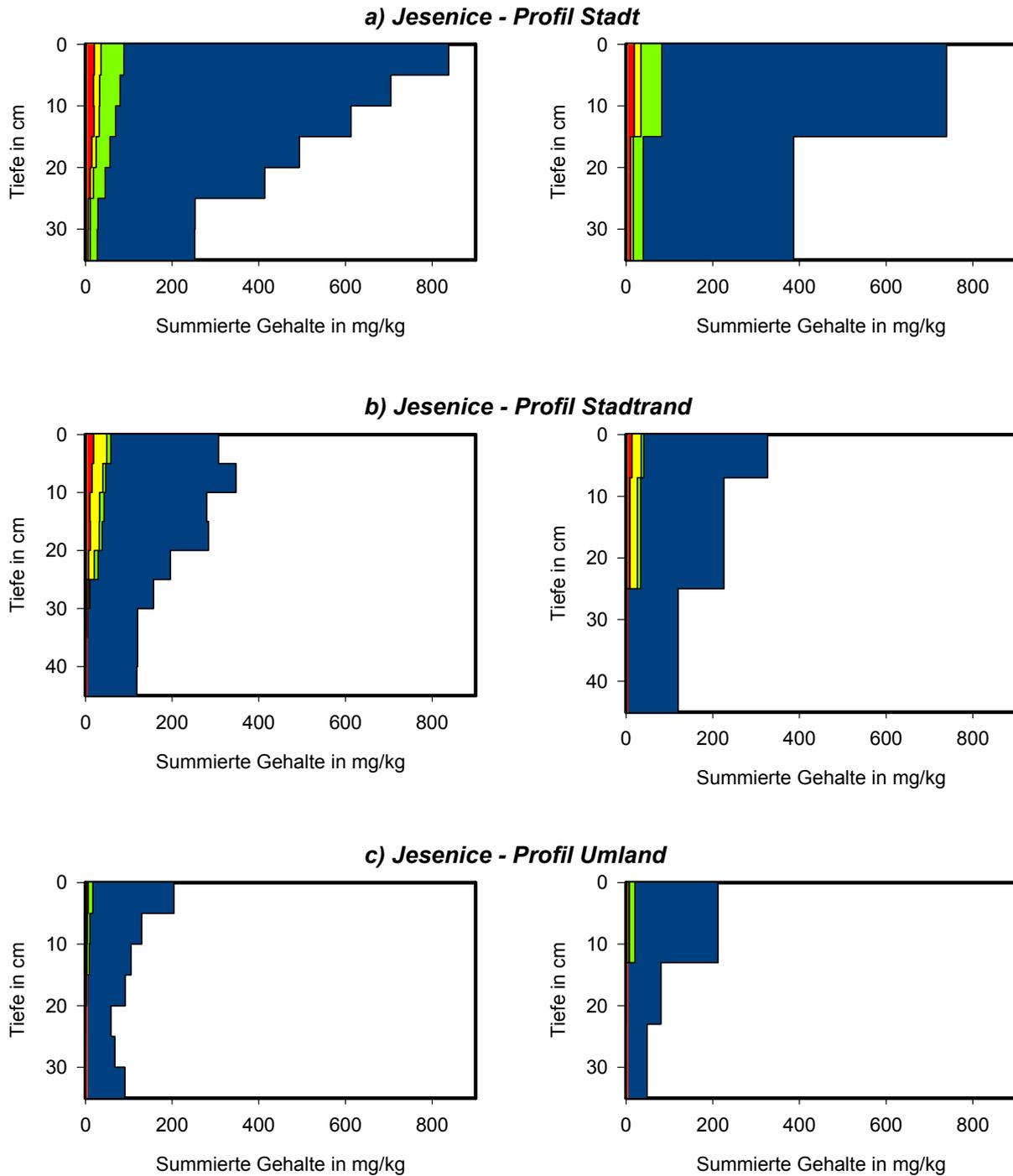
Abb. A-33 Summierte Ni-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Jesenice.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.



LEGENDE

- | | |
|--|---|
| ■ S1: leicht löslich, carbonatisch | ■ S3: leicht oxidierbar, organisch |
| ■ S2: leicht reduzierbare Fe- und Mn-Oxide | ■ S4: schwer löslich |

Abb. A-34 Summierte Pb-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Jesenice.
Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.



LEGENDE

- | | |
|--|--|
| ■ S1: leicht löslich, carbonatisch | ■ S3: leicht oxidierbar, organisch |
| ■ S2: leicht reduzierbare Fe- und Mn-Oxide | ■ S4: schwer löslich |

Abb. A-35 Summierte Zn-Gehalte der Stufen der sequenziellen Extraktion der Proben von Jesenice.
 Linke Seite: äquidistante Probennahme; rechte Seite: horizontbezogene Probennahme.

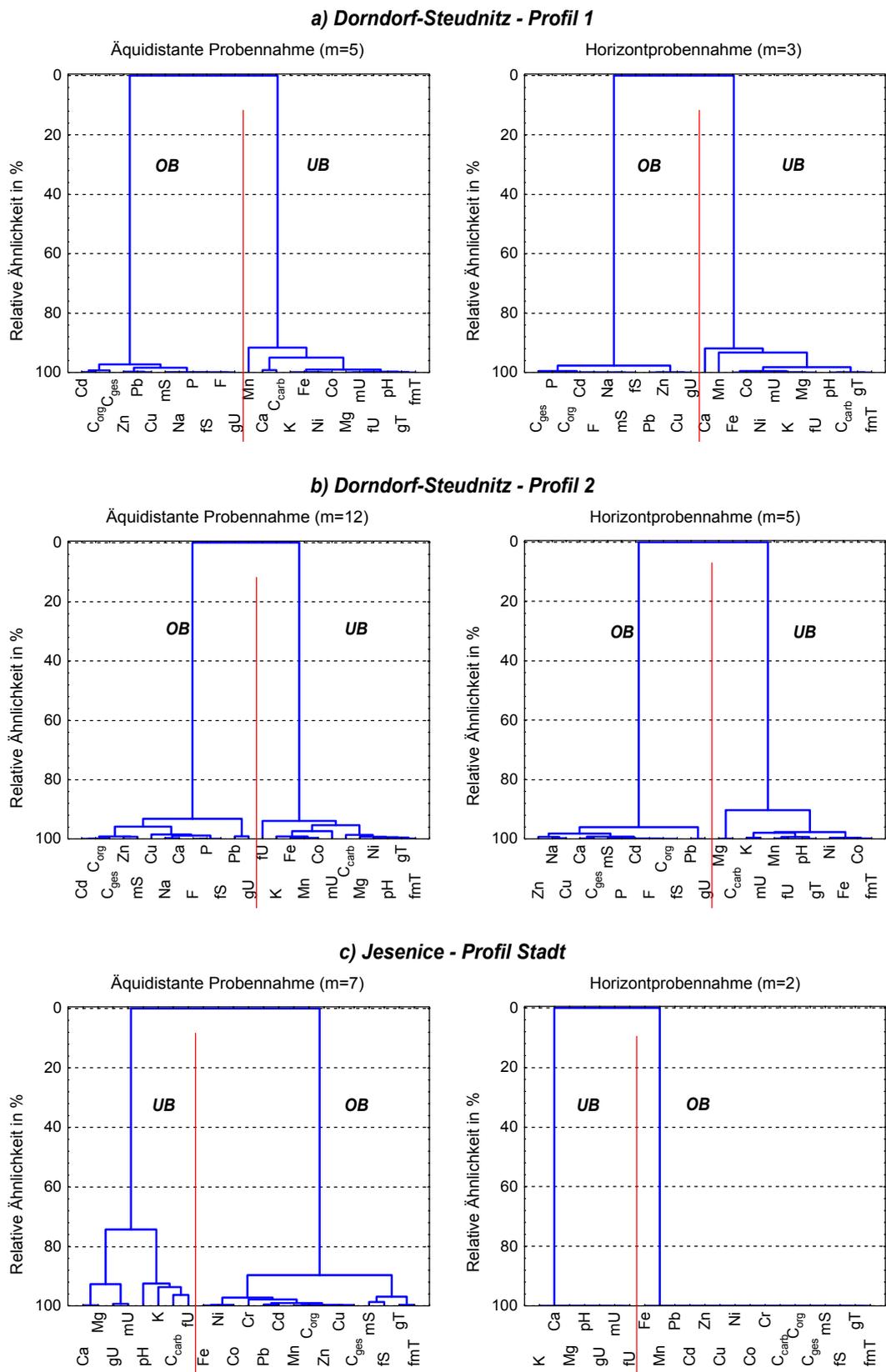


Abb. A-36 Dendrogramme der Clusteranalyse der Variablen für die übrigen Profile. m: Probenzahl der jeweiligen Clusteranalyse; OB: Oberbodenanreicherungen; UB: Unterbodenanreicherungen.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Jürgen W. Einax bin ich sehr verbunden für die Ermöglichung dieser Arbeit. Ich bedanke mich besonders für seine Geduld und sein Vertrauen während längerer „Durststrecken“, für seine Offenheit in fachlichen Fragen und für sein Verständnis in privaten Belangen.

Herrn Marko Zupan (Center for Soil and Environmental Science, Biotechnical Faculty, University of Ljubljana, Slovenia) danke ich sehr für die fachliche Beratung und organisatorische Unterstützung während meiner Probennahmekampagne in Jesenice.

Ich bedanke mich sehr bei Frau Ingeborg Tunger und Frau Brunhilde Dreßler für ihre Hilfe bei der Laborarbeit und ihre Unterstützung bei den Elementanalysen.

Herrn Dr. Michael Zierdt und Frau Karin Schulz (Institut für Geographie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) danke ich sehr für die Ermöglichung der Probenvorbereitung und die Durchführung der Korngrößenanalysen.

Vielen Dank an Frau Beate Lentvogt und Frau Heidrun Schönfeld für die Durchführung der Elementaranalysen der Proben.

Frau Dr. Corinna Kowalik, Frau Dr. Katharina Zehl und Herrn Dr. Jörg Kraft danke ich sehr für die entspannte und produktive Arbeitsatmosphäre.

Allen MitarbeiterInnen des Lehrbereichs Umweltanalytik danke ich für die gelungene Zusammenarbeit und die angenehme, gemeinsam verbrachte Zeit.

Ich danke allen KollegiatInnen und BetreuerInnen des DFG-Graduiertenkollegs für die gute Zeit, die ich als Kollegiat verbringen durfte.

Diese Arbeit wurde finanziert durch ein Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Graduiertenkolleg „Funktions- und Regenerationsanalyse belasteter Ökosysteme“ der Friedrich – Schiller – Universität Jena)

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 19.09.2005

Kerstin Sielaff

Lebenslauf

Kerstin Sielaff
24. 01. 1972
Wernigerode
verheiratet
2 Kinder

- 09/78 – 07/88 Polytechnische Oberschule
- 09/88 – 07/91 Berufsausbildung mit Abitur in der Betriebsberufsschule BUNA
des Kombinates VEB Chemische Werke BUNA, Schkopau
Abschluss: Chemikant mit Abitur
- 10/91 – 05/98 Studium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Hauptfach: Geographie
Nebenfächer: Geologie, Chemie
Abschluss: Diplom-Geograph
- 04/99 Aufnahme des Promotionsstudiums im Lehrbereich Umweltanalytik,
Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-
Schiller-Universität Jena
- 12/99 – 10/00 Mutterschutz und Erziehungsurlaub
- 11/00 Fortsetzung des Promotionsstudiums
- 11/02 – 12/04 Mutterschutz und Erziehungsurlaub
- 01/05 Fortsetzung des Promotionsstudiums

Jena, 19.09.2005

Kerstin Sielaff