

Methodik der statistischen Auswertung von Daten der Boden-Dauerbeobachtung

B. Ludwig

Fachgebiet Umweltchemie, Universität Kassel, Nordbahnhofstr. 1a, 37213 Witzenhausen

Inhalt

1. Boden-Dauerbeobachtung als Beobachtungsstudie	3
2. Statistische Grundlagen	3
2.1. Einführung in die grundlegende Methodik	3
2.1.1. Deskriptive Statistik.....	3
2.1.2. Inferentielle Statistik.....	4
2.1.3. Explorative Statistik.....	4
2.1.4. Weitere Verfahren.....	4
2.2. Allgemeines Vorgehen zum Aufbau und zur Auswertung wissenschaftlicher Studien.....	5
2.3. Anwendung des Studien-Vorgehensschemas für die Thematik des Kupfer-Gehalts im Königswasserextrakt der Boden-Dauerbeobachtung.....	5
2.3.1. Erkundungsphase	6
2.3.2. Theoretische Phase.....	12
2.4. Vorüberlegungen zur analytisch-statistischen Phase in der Boden-Dauerbeobachtung.....	13
2.4.1. Planung.....	13
2.4.2. Datenerhebung	14
2.4.3. Datenbeschreibung und -analyse	14
3. Eigenschaften der Boden-Dauerbeobachtung als Beobachtungsstudie im Vergleich zu kontrollierten Experimenten	16
3.1. Kontrolliertes Experiment	16
3.2. Beobachtungsstudie	16
3.3. Vorteile und Potentiale der Boden-Dauerbeobachtungsdaten bei der statistischen Auswertung	17
4. Fallkonstellationen der Boden-Dauerbeobachtung	18
4.1. Grundlegende Voraussetzungen der Daten.....	18
4.2. Fall I – zeitlich definierte Eintragsdynamik	18
4.3. Fall II – Aufdecken von zeitlich unabhängigen Beziehungen	19
4.4. Fall III – geringer Eintrag, geringe zeitliche Variabilität	19
5. Geeignete statistische Verfahren.....	19
5.1. Übersicht	19
5.1.1. Tests auf Normalverteilung und Varianzhomogenität.....	19
5.1.2. Bedingungen für Regressionen, Varianzanalysen und den Einsatz gemischter Modelle.....	19

5.1.3. Bedingungen für Mittelwert- und Median-Vergleiche.....	20
5.1.4. Bedingungen für Korrelationsberechnungen	20
5.2. Möglichkeiten und Grenzen der beschriebenen statistischen Verfahren	20
5.2.1. Charakterisierung des bisherigen Auswertungsschemas.....	21
5.2.2. Erweiterung des bisherigen Auswertungsschemas: Beispiele für „neue“ Hypothesen.....	22
5.3. Eignung der statistischen Verfahren für die Boden-Dauerbeobachtung.....	22
Zusammenfassung.....	25
Danksagung.....	26
Literatur	26

1. Boden-Dauerbeobachtung als Beobachtungsstudie

Die Boden-Dauerbeobachtung ist im statistischen Sinne eine Beobachtungsstudie und hat die komplexe Aufgabe, über lange Zeiträume Entwicklungen in Böden zu beobachten, z.T. ohne zu wissen, welche Einflussgrößen in Zukunft zu den bereits bestehenden hinzukommen bzw. welche neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse Nachbesserungen bei den derzeit schon durchgeführten Erhebungen nach sich ziehen könnten. Sie ist nicht im Hinblick auf die Kontrolle einzelner Faktoren angelegt und der Durchführungszeitraum ist nicht festgelegt. Die Rahmenbedingungen der Boden-Dauerbeobachtung bringen es mit sich, dass bei der statistischen Auswertung fortlaufend Anpassungen und damit Veränderungen in der Verwendung der möglichen Auswertungsmethoden entstehen können.

In verschiedenen Forschungsbereichen zur Erforschung von Einflussfaktoren, z.B. faktorielle Versuchsplanungen, werden randomisierte kontrollierte Experimente und Beobachtungsstudien unterschieden (Crawley 2012, Welham et al. 2014, Piepho & Edmondson 2018). Für die Aussagekraft einer Studie ist es von großer Bedeutung, welcher der beiden Fälle jeweils vorliegt.

Kontrollierte Experimente erfolgen unter fest definierten Rahmenbedingungen. Die Fragestellung ist i.d.R. eindeutig, der Durchführungszeitraum überschaubar und die Einflussgrößen sind bekannt. Schon bei der Planung eines solchen Experiments sollte feststehen, welche Hypothesen überprüft werden und welche statistischen Methoden in der Auswertung angewandt werden sollen. Danach richtet sich auch das Versuchsdesign.

Die Boden-Dauerbeobachtung versucht zielgerichtet und effektiv möglichst alle relevanten Größen und Parameter zu erfassen, um damit multikausale Zusammenhänge und Entwicklungen statistisch detektieren und belegen zu können. So kann sie bildlich als eine Vielzahl von zeitgleichen oder auch chronologisch aufeinander folgenden Einzelexperimenten verstanden werden, allerdings ohne dass **alle** Faktoren dieser „Einzelexperimente“ kontrollierbar sind.

Das in Barth et al. (2000) beschriebene Auswertungsschema betrachtet den Boden als „Black Box“ und ist insbesondere in der Initialphasen des Programms Boden-Dauerbeobachtung zweckmäßig gewesen. Für die Betriebsphase wird das Auswertungsschema erweitert, damit zukünftig auch spezifische bodenkundliche Hypothesen – aufbauend jeweils auf den bodenkundlichen Kenntnisständen und den quantitativen Belastungsfaktoren (z.B. LBEG 2015) – Berücksichtigung finden.

Sowohl die Beschreibung der statistischen Grundlagen mit Bezug auf die Boden-Dauerbeobachtung als auch nachfolgende Durchführungen statistischer Auswertungen sind nicht trivial, da eine sehr große Bandbreite möglicher Auswertungen existiert. Statistische Ansätze können einerseits in enger Anlehnung an landwirtschaftliche oder forstliche Versuchsplanung bei Berücksichtigung der zugrundeliegenden bodenkundlichen Prozesse, aber andererseits auch mechanisch, ohne Anlehnung an Versuchsplanung und Berücksichtigung bodenkundlicher Prozesse eingesetzt werden.

2. Statistische Grundlagen

2.1. Einführung in die grundlegende Methodik

2.1.1. Deskriptive Statistik

Ein Beispiel für grundlegende statistische Methoden, die sich gut in die Auswertung der Boden-Dauerbeobachtung integrieren lassen, ist die deskriptive Statistik. Sie beinhaltet die Themen der Datenvisualisierung (z.B. Boxplots, Streudiagramme und Histogramme) und der Berechnung wichtiger Kenngrößen wie Lage- und Streuungsmaße sowie Zusammenhangsmaße für die Korrelation zweier Variablen (z.B. Pearson-Korrelation oder Rangkorrelation nach Spearman).

2.1.2. Inferentielle Statistik

Die inferentielle Statistik behandelt Zusammenhänge zwischen Stichproben und Grundgesamtheiten und umfasst die Schätztheorie. In diesem Gebiet wird ein Schwerpunkt auf gegebene Hypothesen gelegt. Wichtige Themen hierbei sind u.a. Mittelwert- oder Medianvergleiche und Beispiele für wichtige Werkzeuge in diesem Gebiet sind parametrische und nicht-parametrische Einstichproben- und Zweistichproben-Tests. Zu diesem Gebiet gehören aber auch die wichtigen Schätzverfahren, die Methode der kleinsten Quadrate und die Maximum-Likelihood-Methode. Regressionen, die die genannten Schätzverfahren verwenden, werden zur optimalen Beschreibung der Antwortvariable(n) durch unabhängige Variablen (quantitative Prädiktoren oder nominal- oder ordinalskalierte Faktoren mit den jeweiligen Faktorstufen) eingesetzt. Gemischte Modelle, die feste und zufällige Effekte (unabhängige Variablen) berücksichtigen, sind insbesondere für hierarchische Versuchs- bzw. Beprobungsdesigns bedeutsam sowie beim Vorliegen von zeitlich wiederholten Messungen.

2.1.3. Explorative Statistik

Die explorative Statistik beinhaltet Analysen von Daten, von denen nur ein geringes Wissen über Zusammenhänge vorliegt. Ziel ist u.a., Hypothesen über die Ursache und den Grund der beobachteten Daten zu bilden. Daher sind neben der deskriptiven Statistik die explorativen Methoden ein gutes Mittel bei der Auswertung von Daten der Boden-Dauerbeobachtung. Sowohl optimierte Regressionen als auch Mustererkennungen können Methoden in diesem Gebiet sein. Eingesetzte Werkzeuge sind teilweise die gleichen, die auch in der inferentiellen Statistik eingesetzt werden. In der explorativen Statistik sind z.T. Modelltypen (gesättigtes, maximales, minimal adäquates und Nullmodell) und Modellvereinfachungen (Prinzip der Datensparsamkeit) bedeutsam. Zudem können Methoden der Dimensionsreduktion für die Mustererkennungen (u.a. durch Hauptkomponentenanalyse (PCA) und für die Regressionen (u.a. Hauptkomponentenregression (PCR) und Regression der partiellen kleinsten Quadrate (PLSR)) bedeutsam sein, jeweils mit dem Ziel der Extraktion latenter Informationen.

2.1.4. Weitere Verfahren

Nicht streng hierarchisch abgetrennt von den obigen Gebieten ist die multivariate Statistik mit dem Fokus auf strukturentdeckenden (u.a. PCA, Clusteranalysen, Faktoranalysen) und strukturprüfenden (u.a. Varianzanalyse, Strukturgleichungsmodelle, künstliche neuronale Netzwerke (KNN)) Verfahren, das Data-Mining und das maschinelle Lernen (u.a. Regressionsbäume, KNN, Support Vector Machine Regression) mit Fokussen auf Mustererkennungen und Training und Validierungen von Algorithmen. Zudem können in der bodenkundlichen Datenanalyse auch geostatistische Verfahren (z.B. Regression-Kriging) und Zeitreihenanalysen (z.B. ARMA (Auto-Regressive Moving Average)- und ARIMA (Auto-Regressive Integrated Moving Average)-Modelle) bedeutsam sein (Crawley 2012, Lantz 2019, Welham et al. 2014, Wehrens 2020); auch das Pooling ist hier anwendbar.

Da Bodenmonitoring inkl. adäquater Datenanalysen fundierte Kenntnisse in der Bodenkunde (Kenntnisse der Genauigkeit und Grenzen der Beprobungen, der Probenvorbehandlungen und der zugrundeliegenden bodenkundlichen Prozesse) und der statistischen Modellierungen benötigt und da das Fachwissen in Bodenkunde und Datenanalysen jährlich zunimmt, ist es vermutlich der Regelfall, dass nicht alle notwendigen fachlichen Teilaspekte im Bodenmonitoring adäquat berücksichtigt werden können, und dass regelmäßige bodenkundliche und statistische Fortbildungen der Bearbeiter und Bearbeiterinnen notwendig sind. Im Folgenden werden einige wichtige Grundlagen für die Planung und Datenanalysen für Boden-Dauerbeobachtungen diskutiert. Diese Grundlagen werden am Beispiel einer Messgröße des Boden-

Dauerbeobachtungsprogramms, dem Kupfer-Gehalt im Königswasserextrakt (Cu_{KW}), zur besseren Veranschaulichung erläutert.

2.2. Allgemeines Vorgehen zum Aufbau und zur Auswertung wissenschaftlicher Studien

Nach einer Definition der Royal Statistical Society beschränkt sich die statistische Analyse nicht auf die Datenauswertungen, sondern Statistik wandelt Zahlen in Information um. Statistik ist die Kunst und Wissenschaft, zu entscheiden, welche Daten zu erheben sind, wie sie effizient zu erheben sind und sie dann zu verwenden, um Fragen zu beantworten, Schlussfolgerungen zu ziehen und Lösungen zu finden. Diese Definition ist insbesondere deshalb bedeutsam, da sie betont, dass Statistik nicht nur die Datenauswertung erhobener Daten beinhaltet, sondern auch die Hypothesenbildung vor Durchführung der jeweiligen Studie und die Planung der Beprobungen umfasst (Welham et al. 2014). Im Einklang hiermit steht das Studien-Vorgehensschema von Weiß (2019) mit den Phasen

1. **Erkundungsphase** (Literaturstudium, Diskussion mit Fachleuten etc.)
- |
2. **Theoretische Phase** (Formulierung einer Hypothese, Einbetten in eine Theorie)
- |
3. **Analytisch-statistische Phase** (Planung, Datenerhebung, -beschreibung und -analyse)
- |
4. **Interpretation der Ergebnisse** (Entscheidung für oder gegen die Hypothese)

Die eigentliche statistische Auswertung erfolgt erst in der dritten Phase und ist abhängig von bereits formulierten Hypothesen und von der Datenerhebung, die u.a. vom Probenentnahmedesign abhängt.

Die vier Phasen gelten v.a. für die o.g. kontrollierten Experimente, die mit der zeitnahen Interpretation der Ergebnisse i.d.R. auch abgeschlossen werden können. Im Gegensatz dazu hat die Boden-Dauerbeobachtung kein festgelegtes Ende, weshalb die Auswertung kontinuierlich erfolgen muss. So können im Laufe der Zeit immer wieder neue Hypothesen entstehen, das Schema von Weiß (2019) muss also immer wiederkehrend angewandt werden, wobei eine Einflussnahme auf die Datenerhebung der Phase 3 nur eingeschränkt möglich ist, da in Dauerbeobachtungsprogrammen die Methoden aus Kontinuitätsgründen nicht beliebig variiert werden können.

2.3. Anwendung des Studien-Vorgehensschemas für die Thematik des Kupfer-Gehalts im Königswasserextrakt der Boden-Dauerbeobachtung

Im Folgenden soll das in Kapitel 2.2 dargestellte Schema in Bezug zu Boden-Dauerbeobachtung am Beispiel der Messgröße Cu_{KW} erläutert werden, welche nach HLUG (2002) bestimmt wird. Die auf den folgenden Seiten gegebenen Inhalte zu den obigen Phasen 1 bis 3 können allein schon aufgrund finanzieller Restriktionen nicht vollständig, sondern nur in sehr kleinen Teilen vom Cu-Bodenmonitoring berücksichtigt werden. Trotzdem ist es empfehlenswert, dass in regelmäßigen Abständen des Bodenmonitorings überprüft wird, ob die eingesetzten bodenkundlichen Methoden und mathematisch-statistischen Datenauswertungen weiterhin als angemessen angesehen werden. Zudem können die folgend dargestellten Inhalte möglicherweise enge Kooperationen zwischen den Bodenmonitoring-Beteiligten (u.a. Bereitstellung hervorragend dokumentierter Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF)) und bodenkundlicher Forschungseinrichtungen (u.a. Bereitstellungen aktueller spektroskopischer Expertisen und/oder Reaktions-Transport-Modellierungsexpertisen) weiter voranbringen.

2.3.1. Erkundungsphase

In dieser Phase ist ein bodenkundliches und stoffspezifisches Verständnis notwendig. Essenzielle Fragen hierbei sind: (i) was ist die Bedeutung des Cu als essenzielles Element und Schadstoff für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen in Böden und welche Reglementierungen der Cu-Einträge in Böden existieren? (ii) Welche Cu-Extraktionsverfahren können zur Cu-Gehaltsbestimmung in Böden eingesetzt werden und wie sind die quantitativen Beziehungen zwischen den Cu-Quantitäten (Gehalten) und Cu-Lösungskonzentrationen? (iii) Was sind wichtige Cu-Eintrags- und Austragspfade? (iv) Welche Cu-Formen liegen in Böden vor, wie hoch sind die Gehalte bzw. Vorräte und wie sind die Verteilungen in der Fläche und in Abhängigkeit der Tiefe? (v) Welches sind wichtige Variablen bzw. Steuergrößen der Cu-Dynamik in Böden? Im Folgenden werden wichtige bodenkundliche Grundlagen zur Cu-Thematik zusammengefasst.

(i) Bedeutung des Cu als essenzielles Element und Schadstoff für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen in Böden und Reglementierungen der Cu-Einträge

Cu als essenzielles Element und Schadstoff

Kupfer ist essenziell für alle Lebewesen, wobei sowohl Cu-Mangel als auch bei Überschuss Cu-Toxizität beschrieben sind (Amelung et al. 2018, Schlieper 2019). Ein erwachsener Mensch enthält ca. 80-100 mg Cu als Spurenelement, welches Bestandteil vieler Oxidasen ist und u.a. in der Atmungskette benötigt wird. Über die Nahrung nehmen Menschen zwischen 2 bis 5 mg Cu (Person Tag)⁻¹ auf. Cu-Intoxikation wird lediglich in Verbindung mit säurehaltigen Speisen, die in Kupfergeschirr aufbewahrt werden, beschrieben (Schlieper 2019). Für Nutztiere geben Amelung et al. (2018) an, dass für Rinder ein Cu-Gehalt im Futter von 5-6 mg kg⁻¹ als ausreichend angesehen wird, und dass bei Cu-Mangel Lecksucht auftritt.

Aufgrund der essenziellen Bedeutung des Cu sind bei unzureichenden Cu-Gehalten, z.B. < 1.5 mg (kg Trockensubstanz (TS))⁻¹ in den jüngsten voll entwickelten Getreideblättern, Mindererträge möglich. Cu-Gehalte der Pflanzen liegen ca. im Bereich von 2-20 mg (kg TS)⁻¹. Cu-Toxizität in Pflanzen und damit einhergehende erhebliche Mindererträge können auf stark Cu-belasteten Böden (s.u.) auftreten, da Cu-Überschuss in Pflanzen zu Fe-, Zn- und Mo-Mangel führen kann. Amelung et al. (2018) fassen zusammen, dass Cu-Toxizität für verschiedene Pflanzen bei Gehalten über ca. 20-35 mg Cu (kg TS)⁻¹ der Blätter berichtet wurde, und dass für Nährlösungen angegeben wurde, dass bereits bei Cu-Gehalten > 0.1 mg l⁻¹ toxische Wirkungen in Pflanzen auftreten können. Für Weinreben auf stark Cu-belasteten Weinanbauböden wurden Abnahmen des Wurzelwachstums, eine Inhibition der Nährstoffaufnahme (insbesondere P, Mg und Fe), eine Verminderung der Photosyntheseleistung und eine Zunahme der Vulnerabilität gegenüber Krankheiten berichtet (Toselli et al. 2009, Anatole-Monnier 2014).

Cu-Toxizität für Mikroorganismen wurden u.a. von Kandeler et al. (1996), Khan & Scullion (2000) und Zhou et al. (2011) beschrieben, die beobachteten, dass mit steigenden Cu-Gehalten in österreichischen, britischen und US-amerikanischen Böden ab 100, 164 bzw. 112-182 mg Cu kg⁻¹ die mikrobielle Biomasse, Enzymaktivitäten, die funktionale Diversität der Bodengesellschaften und der metabolische Quotient abnahmen. Amelung et al. (2018) berichten von einer Verminderung der Mikroorganismenaktivität ab 0.1 mg Cu (l Bodenlösung)⁻¹.

Reglementierungen der Cu-Einträge

Aufgrund der genannten Toxizitäten werden zur Vermeidung von Cu-Kontaminationen des Bodens und einer Gefährdung von Mensch und Umwelt Cu-Einträge in landwirtschaftlichen Böden beschränkt, was durch die Bioabfallverordnung (BioAbfV) und Klärschlammverordnung (AbfKlärV) geregelt ist. Der Grenzwert für Cu nach BioAbfV beträgt 70 bzw. 100 mg (kg Trockenmasse (TM))⁻¹ für Bioabfälle bei landwirtschaftlicher Verwertung in Abhängigkeit der Aufbringungsmengen. Für Klärschlämme beträgt der

maximal zulässige Gehalt $900 \text{ mg (kg TM)}^{-1}$ (Dittrich & Klose 2008, Agrolab 2019). Die Grenzfrachten nach BioAbfV und BBodSchV sind 667 und $360 \text{ g (ha a)}^{-1}$ (Armbruster & Wiesler 2019).

Gemäß der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) sind die Vorsorgewerte („Besorgnisschwelle“) für Cu 20 (Hauptbodenart Sand), 40 (Lehm/Schluff) bzw. 60 (Ton) mg kg^{-1} . Der Prüfwert (die „Belastungsschwelle“) hinsichtlich einer Wachstumsbeeinträchtigung im Ackerbau liegt für Cu, welches mit einer NH_4NO_3 -Lösung extrahiert wurde ($\text{Cu}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$), bei 1 mg kg^{-1} . Der Maßnahmenwert für den Schadstoffübergang im Hinblick auf Pflanzenqualität ist für Grünland auf $\text{Cu}_{\text{KW}} = 1300 \text{ mg kg}^{-1}$ festgelegt, bzw. bei Grünlandnutzung durch Schafe auf 200 mg kg^{-1} (LUFA-NRW 2019). Dittrich & Klose (2008) wiesen zudem auf die große Bedeutung der Frachtenbetrachtung für eine objektive Beurteilung einer möglichen Bodenbelastung hin.

(ii) Cu-Extraktionsverfahren zur Cu-Gehalts- bzw. Cu-Vorratsbestimmung in Böden und quantitative Beziehungen zwischen Cu-Quantitäten (Gehalten) und Cu-Lösungskonzentrationen

Unterscheidbar sind Extraktionsverfahren, deren Ziel es ist, (I) Cu-Gesamtgehalte in Böden zu bestimmen, (II) große Teile der Gesamtgehalte kostengünstig extrahieren (Pseudo-Cu-Gesamtgehalte) oder (III) mobiles bzw. pflanzenverfügbares Cu zu extrahieren. Für landwirtschaftliche und bodenkundliche Fragestellungen kann der mobile bzw. pflanzenverfügbare Anteil im Vordergrund stehen, da dieser Anteil direkte Beziehungen zur Versickerung bzw. zur Pflanzenaufnahme und damit zur Fütterung oder Ernährung aufweist.

I. Ein Extraktionsverfahren, mit dem Gesamtgehalte in Böden und Gesteinen ermittelt werden, ist der Vollaufschluss (Towett et al. 2013), bei dem z.B. Flusssäure, Salpetersäure und Perchlorsäure ($\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) eingesetzt werden, um u.a. Silikate und Oxide zu lösen.

II. Der Königswasseraufschluss (Cu_{KW}) und der Aufschluss mittels Salpetersäure sind Verfahren, die große Teile der Gesamtgehalte extrahieren. Die Gehalte, die so erhalten werden, werden auch Pseudo-Gesamtgehalte genannt (Groenberg et al. 2010, Dinic et al. 2019), da nicht vollständig bekannt ist, wie hoch der extrahierte Anteil von z.B. Cu_{KW} im Vergleich zum Vollaufschluss ist. Daher sind Informationen an Gesamtgehalten gegenüber Pseudo-Gesamtgehalten vorzuziehen. Der Vorteil der Bestimmung von Pseudo-Gesamtgehalten liegt in der Einfachheit und den geringeren Kosten im Vergleich zum Vollaufschluss sowie des Vorhandenseins von gesetzlichen Grenzwerten. Als Bestimmungsgrenzen für Cu_{KW} im Rahmen der Bodendauerbeobachtung gibt UBA (2004) für unterschiedliche Labore 0,2, 1, 1,3 und 2 mg kg^{-1} an.

III. Mobiles Cu kann mit einer ungepufferten Salzlösung (z.B. CaCl_2 ($\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$), NaNO_3 oder NH_4NO_3) extrahiert werden. Ungepufferte Salzlösungen extrahieren leicht lösliche Salze und Kationen, die an mineralischen Oberflächen gebunden sein und von anderen Kationen verdrängt werden können (Menzies et al. 2007). Da Pflanzen Cu(II) in Form anorganischer und wahrscheinlich auch niedermolekularer organischer Komplexe aus der Bodenlösung aufnehmen (Amelung et al. 2018), trägt mobiles Cu zum pflanzenverfügbaren Cu bei. Cu, das mittels einer gepufferten DTPA-TEA-Lösung (Diethylentriaminpentaessigsäure-Triethanolamin, Cu_{DTPA}) oder EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, Cu_{EDTA}) extrahiert wird, wird von Dinic et al. (2019) und Groenberg et al. (2006) als pflanzenverfügbar angesehen.

Es wird vermutet, dass pflanzenverfügbare und Gesamt- bzw. Pseudo-Gesamtgehalte bei Berücksichtigung von pH und den Gehalten an organischem C (C_{org}) und Ton in Beziehung stehen. Dinic et al. (2019) schlugen für 240 serbische Böden folgende Beziehung vor:

$$\log(\text{Cu}_{\text{DTPA}}) = -0.67 - 0.05 \log(\text{pH}) - 0.24 \log(\text{C}_{\text{org}}\text{-Gehalt}) - 0.03 \log(\text{Ton-Gehalt}) + 1.16 \log(\text{Cu}_{\text{KW}}).$$

Chaignon et al. (2003) untersuchten verschiedene Methoden zur Abschätzung der pflanzenverfügbaren Cu-Gehalte und fassten zusammen, dass die Wurzel-Cu-Konzentration von Tomaten, die im Labor auf den Testböden kultiviert wurden, ein erheblich sensitiverer Indikator als die Sproß-Cu-Konzentration war. Die

einfachen oben genannten chemischen Extraktionen (z.B. Gesamt-Cu und Cu_{EDTA}) waren angemessene Indikatoren der Cu-Pflanzenverfügbarkeit für homogene Datensätze (z.B. kalkhaltige Böden), aber nicht für heterogene Datensätze (z.B. saure und kalkhaltige Böden). Bei $pH < 5$ waren die Korrelationen zwischen Cu_{EDTA} , dem Cu-Gesamtgehalt, dem Cu-Gehalt in den Wurzeln und C_{org} nur schwach im Vergleich zu denen bei höheren pH-Werten, vermutlich weil bei niedrigen pH-Werten der austauschbare Cu-Anteil (extrahiert mit z.B. $CaCl_2$) und somit die Cu-Bioverfügbarkeit stark ansteigt.

In Böden mit hohen Cu-Gesamt- bzw. Pseudogesamtgehalten (z.B. Cu_{KW}), ist aufgrund der geringen Mobilität von Cu(II) in Böden, der mit $CaCl_2$ extrahierbare relative Anteil Cu_{CaCl_2} mit $\leq 1\%$ sehr niedrig (Komarek et al. 2008). In unbelasteten Böden kann dieser relative Anteil aber erheblich ansteigen (Berger et al. 2012). Fan et al. (2011) fanden für US-amerikanische Böden unter Zitrusfruchtanbau mit hohen Cu-Fungizidgaben enge Beziehungen zwischen Cu_{CaCl_2} und Pseudo-Gesamt-Cu (extrahiert mittels HNO_3 und H_2O_2) mit erhöhtem Regressionskoeffizient (0.014) für Pseudo-Gesamt-Cu bei $pH < 6.5$ und zehnfach niedrigerem Regressionskoeffizienten bei $pH > 6.5$.

Beziehungen zwischen Cu-Quantitäten (Gehalten) und Cu-Lösungskonzentrationen

Die oben vorgestellten Extraktionsverfahren wurden eingesetzt, um Quantitäts-Konzentrations- (Q-C)-Beziehungen (Q: Cu-Gehalt der Bodenfestphase in $mol\ kg^{-1}$, C: Cu-Konzentration der Lösungsphase in $mol\ l^{-1}$) aufzustellen. Groenenberg et al. (2010) bestimmten für 216 niederländische und britische Böden, die unterschiedliche Schwermetallbelastungsgrade aufwiesen, folgende Q-C-Beziehung mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0.83: $\log(C) = \alpha_0 + \alpha_1 \log(Q) + \sum_{i=2}^n \alpha_i \log(X_i)$, mit C: Cu^{2+} -Konzentration in der Lösung, Q: Pseudo-Cu-Gesamtgehalt in der Festphase, X_2 : pH-Wert und X_3 : C_{org} -Gehalt. Der Einsatz der Freundlich-van Bemmelen-Gleichung für die Q-C-Beziehung ($Q = K_f C^n$, mit K_f : Freundlich-Konstante, n: Exponent des Cu^{2+} -Konzentrationsterms), ebenfalls unter Berücksichtigung von C_{org} und pH ergab für den Datensatz ein höheres R^2 von 0.87.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Zan et al. (2013), die die Aktivität von Cu^{2+} -Ionen in 21 indischen Ackerböden, die mehrere Jahre Klärschlämme und Industrieabwässer erhielten, mit einer pH-abhängigen Freundlich-Isotherme beschrieben, die neben dem pH auch die Gehalte an C_{org} und Cu_{EDTA} berücksichtigte und mit diesem Modell ein Bestimmtheitsmaß R^2 von 0.56 erhielten.

(iii) Wichtige Cu-Eintrags- und Austragspfade

Der quantitativ wichtigste Cu-Eintrag in Böden erfolgt in Deutschland über Wirtschaftsdünger ($2302\ t\ a^{-1}$, UBA 2005). Die hierbei bedeutsamsten Formen sind Schweinegülle und Schweinemist (Aichberger und Spiegel 2006). Flächenbezogene Wirtschaftsdünger-Cu-Einträge in die Äcker sind ca. $150 - 300\ g\ (ha\ a)^{-1}$ (u.a. www.iva.de/iva-magazin/forschung-technik/kupfer-unter-beobachtung). Der Cu-Eintrag in Böden über Klärschlämme wurde von UBA (2005) für Deutschland auf $454\ t\ a^{-1}$ geschätzt. Zudem sind Cu-haltige Pflanzenschutzmittel mit fungizider/bakterizider Wirkung für Wein-, Obst- und Hopfengärten, für Feldgemüse-, Kartoffel-, Rüben- und Erdbeerflächen und für den Zierpflanzenanbau wichtige Eintragspfade ($295\ t\ a^{-1}$), die für die ökologische Landwirtschaft (ca. $2.5 - 3\ kg\ Cu\ (ha\ a)^{-1}$) bedeutsamer sind als für die konventionelle ($1.3\ kg\ Cu\ (ha\ a)^{-1}$), da in der konventionellen Landwirtschaft zusätzlich synthetische organische Präparate eingesetzt werden (www.iva.de/iva-magazin/forschung-technik/kupfer-unter-beobachtung). Wichtige Eintragsformen sind Kupferoxychlorid ($CuCl_2 \cdot 3\ Cu(OH)_2$), Kupferhydroxid ($Cu(OH)_2$), Kupfersulfat ($CuSO_4$) und Kupfernaphtenat ($C_{22}H_{14}O_4Cu$). Weitere landwirtschaftliche Eintragspfade erfolgen über Komposte ($73\ t\ a^{-1}$) und Mineraldünger ($61\ t\ a^{-1}$, UBA 2005, ca. $15 - 30\ g\ (ha\ a)^{-1}$, www.iva.de/iva-magazin/forschung-technik/kupfer-unter-beobachtung). LBEG (2015) schätzte für 20 Ackerstandorte der niedersächsischen Boden-Dauerbeobachtung (Referenz- und Belastungsflächen) Bilanzsalden für meist 10jährige Zeiträume (meist ab ca. Mitte der neunziger Jahre) für Cu (und andere Schwermetalle) unter Berücksichtigungen der Einträge über Dünge- und

Pflanzenschutzmittel und Deposition sowie Ernteentzüge) ab. Die Salden reichten von -26 bis 781 g Cu (ha a)⁻¹. Die quantitativ bedeutsamen Cu-Einträge erfolgten hierbei über Pflanzenschutzmittel und Gülle. Zudem ist ein Cu-Eintrag über Bremsbelagabrieb des Kfz-Verkehrs ebenfalls eine bedeutende Cu-Eintragsquelle (797 t a⁻¹, UBA 2005). Ein weiterer bedeutsamer Beitrag ist die atmosphärische Deposition (428 t a⁻¹, UBA 2005) Die Gesamt-Deposition betrug 1995 im Mittel 53 g Cu (ha a)⁻¹ und reichte von 12 – 170 g Cu (ha a)⁻¹ (Wilcke & Döhler 1995). Zusätzlich erfolgen noch Cu-Einträge über Trinkwasserleitungen (143 t a⁻¹), Oberleitungen (136 t a⁻¹) und Dachablaufwasser (17 t a⁻¹).

Neben den genannten Cu-Einträgen kann es zudem in der Umgebung von Kupfererz verarbeitenden Betrieben zu starken Kupferbelastungen der Böden und Sedimente (bis über 1000 mg kg⁻¹) kommen. Zudem können industrielle Abwässer zu Cu-Anreicherungen in fluvialen Sedimenten führen (Amelung et al. 2018).

Bei der Betrachtung der Cu-Wirkungen auf Pflanzenwurzeln und Mikroorganismen in Böden sind nicht nur die genannten quantitativen Cu-Einträge bedeutsam, sondern auch die eingetragenen Cu-Formen. Für den Vergleich des pflanzenverfügbaren Cu aus Klärschlamm-Einträgen im Vergleich zu reaktiven Cu-Salzen waren die Ergebnisse aber aufgrund der starken Cu-Homöostase in Pflanzen und der Interferenz durch gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) in den Wasser- und CaCl₂-Extrakten uneindeutig (Heemsbergen et al. 2010).

Aufgrund der geringen Mobilität von Cu (s.u.) sind die jährlichen Cu-Austräge deutlich niedriger als die Cu-Einträge in Böden. Sie nehmen in der Reihenfolge Cu-Austrag über Erosion (115 t a⁻¹), Eintrag ins Grundwasser (88 t a⁻¹), Oberflächenabfluss (47 t a⁻¹) und Dränagen (24 t a⁻¹) ab (UBA 2005). Für ein französisches Weinanbaugebiet mit einer mittleren Hangneigung von 15% wurde unter Einsatz stabiler Isotope abgeschätzt, dass der Cu-Export über Oberflächenabfluss 1% des zugefügten Cu in einem Zeitraum von Mai bis Juli betrug (Babcsanyi et al. 2016). Ein weiterer Austragspfad auf landwirtschaftlichen Flächen ist der Biomasseexport. Berger et al. (2012) schätzten ab, dass für landwirtschaftliches Erntegut die Cu-Abfuhr ca. 10 – 110 g (ha a)⁻¹ beträgt.

Insgesamt schätzt LBEG (2015) für die niedersächsische Bodendauerbeobachtung ab, dass bei Fortsetzung der aktuellen Einträge auf einigen Flächen bereits nach ca. 50 bis ca. 80 Jahren die Vorsorgewerte im Boden für Cu überschritten sein können.

(iv) Cu-Formen, Cu-Gehalte und Verteilungen in der Fläche und in Abhängigkeit der Tiefe

Cu ist ubiquitär in Böden, aber nur wenig mobil (Michel & Ludwig 2005, Michel et al. 2007), so dass Cu in den oberen Bodenschichten akkumuliert, wobei die Art und Intensität der Bodenbearbeitung in landwirtschaftlichen Böden die Verteilung erheblich beeinflusst (Berger et al. 2012). Die wichtigste Oxidationsstufe ist +II, weiterhin können noch die Cu-Oxidationsstufen +I und 0 (elementares Cu) in Böden vorkommen.

Cu-Formen in Böden können mit sequentiellen Extraktionen erfasst werden, für die unterschiedliche Laborprotokolle und berücksichtigte Fraktionen existieren (z.B. Bigalke et al. 2010b, Sun et al. 2019). Bigalke et al. (2010b) wendeten für verschiedene hydromorphe Böden das Schema nach Zeien und Brümmer (1989) an, welches die folgenden sieben Fraktionen mit zunehmender Stabilität quantifiziert: (i) leicht löslich und austauschbar, (ii) spezifisch adsorbiert und andere schwach gebundene Anteile, (iii) an Mn-Oxiden gebunden, (iv) an C_{org} gebunden, (v) an schlecht kristallinen Fe-Oxiden gebunden, (vi) an kristallinen Fe-Oxiden gebunden, und (vii) Residualfraktion. Für die untersuchten Horizonte variierten die Bedeutungen der Fraktionen (iii) bis (vii), während die Fraktionen (i) bis (iii) in allen Fällen nur von geringer quantitativer Bedeutung waren. Ältere Arbeiten betonen ebenfalls die Bedeutung von C_{org} und Fe- und Mn-Oxiden, aber auch von Tonmineralen für austauschbares Cu(II) in Böden (Lofts & Tipping 1998, Weng et al. 2001, Lair et al. 2007). Karthikeyan & Elliot (1999) fanden, dass bei pH-Werten < 6 die

organisch gebundene Fraktion sehr bedeutsam ist, während bei höheren pH-Werten die Bedeutung der oxidisch gebundenen Anteile steigt. Zudem kann Co-Präzipitation mit Eisenhydroxiden bedeutsam sein. Schwerlösliche Cu-Salze spielen in Böden nur selten eine Rolle aufgrund der großen Bedeutung der Sorption an C_{org} , Tonmineralen und Metallhydroxiden. Lediglich bei sehr hohen Cu-Gehalten in Böden, insbesondere in sorptionsschwachen sandigen Böden, können schwerlösliche Kupfersalze nachgewiesen werden (z.B. Malachit ($Cu_2[(OH)_2CO_3]$), Cuprit (Cu_2O) und Kupfer(I)sulfid (Cu_2S)). In carbonathaltigen Böden können Carbonate an der Retention von Cu(II) als $CuCO_3$ beitragen (Blotevogel et al. 2018). In Cu-Lagerstätten ist zudem Chalkopyrit ($CuFeS_2$) bedeutsam (Vink 2002, Groenenberg et al. 2006).

Cu-Gehalte

Im Bericht der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit werden mittlere Cu-Hintergrundgehalte von 6 – 25 mg kg^{-1} angegeben (EFSA 2008). In europäischen landwirtschaftlichen Böden, insbesondere in Weinanbauböden, können Cu-Gehalte aber deutlich höher sein, z.B. bis zu 1200-1500 mg kg^{-1} (Blotevogel et al. 2018). Eine Umwandlung stark Cu-belasteter Weinanbauböden für Ackerbau nach Rodung kann scheitern, da viele Kulturen im Gegensatz zu Wein nicht tief genug wurzeln und somit von den hohen Kupferkonzentrationen in den obersten Schichten des Bodens beeinträchtigt werden. (www.bioaktuell.ch/pflanzenbau/rebbau/kupferstop-de.html). Für deutsche Wein- und Hopfenanbaugebiete berichtete das Julius-Kühn-Institut, dass 2009 und 2010 die Cu-Gehalte in 80% der Analysen unter 150 mg kg^{-1} lagen (www.iva.de/iva-magazin/forschung-technik/kupfer-unterbeobachtung).

Auf 624 ausgewerteten BDF einer länderübergreifenden Auswertung der Daten seit Beginn des Programms bis 2003 waren die Cu_{KW} -Mediane für Forst-, Acker- und Grünlandnutzung 8, 11 bzw. 19 mg kg^{-1} (UBA 2004). Für die Acker- und Grünlandnutzung waren Median- Cu_{KW} -Gehalte im Oberboden differenziert nach Bodenarten-Hauptgruppen für Sand (7 und 5 mg Cu kg^{-1}) erwartungsgemäß kleiner als für Lehm (15 und 21), Schluff (17 und 23) und Ton (19 und 21). Für die forstliche Nutzung lag ein Cu_{KW} -Gradient von Ton (19) zu allen drei Hauptbodenarten (5 – 9 mg kg^{-1}) vor. Die Cu_{KW} -Boxplots in Abhängigkeit der Bodenarten-Hauptgruppen wiesen Rechtsschiefe auf (UBA 2004). Die Aufteilung nach Bodenausgangsgesteinsgruppen ergab keine auffälligen Muster. Insgesamt gab es eine Tendenz zu einem Nord-Süd-Gefälle. Das UBA (2008) fasst zusammen, dass in den BDF-Oberböden Cu_{KW} -Gehalte > 60 mg kg^{-1} nur vereinzelt auftreten und jeweils auf punktuelle metallurgische bzw. bergbauliche Quellen hinweisen könnten.

Cu-Verteilungen in der Fläche und in Abhängigkeit der Tiefe

Peralta et al. (2020) kartierten die Cu-Verteilung einer vor 40 Jahren aufgegebenen Weinanbaufläche in Katalonien mittels eines portablen Röntgenfluoreszenz (XRF)-Spektrometers und fanden Cu-Gehalte in den Oberböden von 70 – 128 mg kg^{-1} . Validierungen der Ergebnisse belegten die Bedeutung der sensorbasierten XRF-Kartierung für belastete Standorte im Vergleich zu den klassischen nasschemischen Punktmessungen an ausgewählten Probenahmepunkten, zeigten aber auch, dass die Bodenfeuchte die Genauigkeit der Abschätzungen erheblich beeinflusste.

Tiefenverläufe der Cu-Gesamtgehalte unbelasteter bis wenig belasteter Standorte können unterschiedliche Muster aufweisen. Z.B. beschreiben Bigalke et al. (2010b) für einen Luvisol, dass von 0 bis 120 cm die Cu-Gehalte kaum variierten, während bei einem Stagnic Cambisol im Unterboden deutlich erhöhte Cu-Gehalte auftraten. Für zwei weitere Profile wurden erhöhte Cu-Gehalte im Oberboden gefunden, die mit zunehmender Tiefe abnahmen. Solch ein Verlauf ist zudem typisch für anthropogen Cu-belastete Standorte. Beispielsweise wiesen stark anthropogen Cu-belastete US-amerikanische Böden unter Zitrusfruchtanbau mit langjährigen Cu-Fungizidgaben in den Profilen von 0 – 120 cm Tiefen oftmals

exponentielle Abnahmen der Cu-Pseudo-Gesamtgehalte mit zunehmender Tiefe auf, wobei der pH eine Schlüsselgröße für die Tiefenverteilung war (bei $\text{pH} > 6.5$ war das meiste Cu in 0-5 cm, Fan et al. 2011). Für die Ermittlung des Cu-Transports (durch Matrixfluss und präferentiellen Fluss, Meite et al. 2018) in Böden existieren unterschiedliche Methoden. Jones & Belling (1967) verwendeten radioaktives ^{67}Cu und berichteten, dass Cu maximal 5 cm tief in einem grobstrukturierten Boden nach 460 mm Wasserzugabe verlagert wurde. Der Einsatz stabiler Isotope (^{63}Cu , ^{65}Cu) für die Untersuchung des Cu-Transports wird kontrovers diskutiert (u.a. Bigalke et al. 2010a, Blotevogel et al. 2018). Ein Problem kann insbesondere die Variabilität von $\delta^{65}\text{Cu}$ von Cu-Pestiziden sein, welches Tracing erschwert.

Eine weitere Methode, Cu-Verlagerungen zu studieren, wurde von Sun et al. (2019) eingesetzt, die sandige Böden unter Zitrusfruchtanbau zunächst mit CuSO_4 -Lösung oberflächlich belegten (entsprechend 50 kg Cu ha^{-1}) und dann in Säulenexperimenten mit $1.5 \text{ ml Wasser min}^{-1}$ beregneten und nach einer Beregnung von insgesamt 910 mm die Böden in 5cm-Inkrementen analysierten. Bis zu 98% des Gesamt-Cu verblieben nach Beregnung in den oberen 0-5 cm. Eine ältere Beregnungsstudie von Wander (1954), ebenfalls mit sandigen Böden, zeigte die große Bedeutung des pH für die Cu-Verlagerungsgeschwindigkeit. Bei niedrigen pH-Werten von 4.2-4.5 wurde ein erheblicher Anteil des Cu bis zu 90 cm verlagert.

Bigalke et al. (2010a) setzten $\delta^{65}\text{Cu}$ -Isotopenmessungen zur Abschätzung einer mittleren Transportrate der Cu-Tiefenverlagerung in einem Cu-kontaminierten Boden ($\text{pH}(\text{KCl})$: 3.1 bis 4.1) nahe einer Cu-Verhüttungsanlage in der Slowakei ein und ermittelten eine scheinbare mittlere Cu-Transportrate von 0.66 cm a^{-1} . Eine Massenbilanzierungsberechnung unter Verwendung von Ti als invariantes Element ergab für italienische Böden (calcaric Cambisols und vertic Cambisols), die länger als 65 Jahre für Weinanbau genutzt wurden, dass $500 \text{ kg Überschuss-Cu ha}^{-1}$ bis in einer Tiefe von 60 cm Böden gespeichert waren. Für die kalkhaltigen Cambisols wurde eine scheinbare mittlere Cu-Transportrate von 0.92 cm a^{-1} abgeschätzt (Blotevogel et al. 2018), wobei die Autoren betonen, dass Transportraten u.a. von eingesetzten Cu-Gaben (Mengen und Verbindungen), meteorologischen Bedingungen und betrachteten Bodentiefen abhängen können. Ein Vergleich der Cu-Vorräte in den kalkhaltigen Cambisols zu denen in den vertic Cambisols des Weinanbaugebiets ergab zudem deutlich niedrigere Cu-Vorräte in den kalkhaltigen Cambisols. Höhere Cu-Transportraten wurden für ein 17jähriges Düngungs-Feldexperiment ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ -Gaben von $15 \text{ kg (ha a)}^{-1}$, entsprechend $3.8 \text{ kg Cu (ha a)}^{-1}$) auf chinesischen Lössböden unter Winterweizenanbau gefunden (Jahresniederschlag: 585 mm, Boden-pH: 8.1). Ein Vergleich der Cu-Vorräte der Cu-Behandlung mit der Kontrolle (jeweils $n=3$) ergab, dass 40% des zugegebenen Cu tiefer als 60 cm und ein Anteil sogar tiefer als 400 cm verlagert wurde (Xiarong et al. 2007).

Cu-Transport in Böden kann auch mit Ton-Eluvial-Prozessen gekoppelt sein, was z.B. durch Dränung induziert werden kann (Kusonwiriyawong et al. 2017).

(v) Steuergrößen der Cu-Dynamik

Die Mechanismen der Cu-Retention in Böden sind komplex und nicht vollständig verstanden (Blotevogel et al. 2018). Eine große Bedeutung von C_{org} für die Cu-Retention in Cu-belasteten Böden wird nicht nur durch die oben gezeigten Q-C-Beziehungen ersichtlich, sondern wurde zudem durch Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES), Röntgen-Absorptionsspektroskopie der kantennahen Feinstruktur (EXAFS) und Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung gezeigt (Jacobson et al. 2007, Strawn & Baker 2008, 2009). Weitere wichtige physikochemische Faktoren sind pH, Ionenstärke (Peakall & Burger 2003), Tongehalt (Dinic et al. 2019), Kationenaustauschkapazität, dithionit-extrahierbare Fe- und Al-Gehalte und oxalat-extrahierbarer Mn-Gehalt (Groenberg et al. 2010). Eine EXAFS-Studie eines belasteten Weinanbaubodens gab Hinweise auf präferentielle Bindungen von Cu und FeOOH -Phasen, die an C_{org} assoziiert waren (Sayen & Guillon 2010).

In sehr sauren Böden ist die Cu(II)-Dynamik hauptsächlich durch Adsorptions-/Desorptionsreaktionen kontrolliert. Unterhalb vom Grenz-pH-Wert von 4.5 nimmt die Cu(II)-Mobilität in Böden stark zu. Bei höheren pH-Werten ist Cu(II) nur in Anwesenheit von gelöster organischer Substanz (DOM) mobil (Hornburg & Brümmer 1993).

Sowohl Cu-Mobilität und Bioverfügbarkeit als auch Toxizität kann in Böden durch Alterungsprozesse abnehmen. Ein CuCl₂-Zugabeexperiment zu 19 europäischen Böden, gefolgt von zweijähriger Alterung, zeigte, dass verfügbare Cu-Gehalte in Abhängigkeit von pH und Zeit abnahmen, was sich durch eine empirische Gleichung gut beschreiben ließ (Ma et al. 2006). Studien mit Cu-Zugaben zu einem kalkhaltigen Boden, die Alterungsprozesse im Verlauf von bis zu 60 Tagen bei Einsatz von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM-EDS) untersuchten, zeigten die Zunahme der Cu-Retentionsfähigkeit der Böden mit zunehmender Alterungszeit. Cu an austauschbaren Bindungsplätzen wurden auf stärker bindende Plätze verteilt, an denen Eisenoxidhydroxide und Tonminerale beteiligt waren (Sayen et al. 2009).

Prozessmodellierungen der Cu-Dynamik berücksichtigten Kopplungen von chemischen und Transportprozessen. Beispielsweise setzten Mosai & Tutu (2018) die geochemische Software PHREEQC ein, um die Cu-Verlagerung bei Berechnungen mit Cu(II)-Lösungen (100 bzw. 300 mg Cu(II) l⁻¹) in einer Ackerbodensäule unter Berücksichtigung von Speziationen, Kationenaustausch nach dem Gaines-Thomas-Formalismus und der Advektions-Dispersions-Gleichung für ein-dimensionalen Transport zu beschreiben. PHREEQC kann zudem Ionenaktivitäts-Produkte und Oberflächenkomplexierungsreaktionen simulieren (Parkhurst & Appelo 2013). Für die Modellierungen relevante anorganische Cu-Spezies waren neben Cu²⁺ (vorherrschendes Ion für pH < 6.9), Cu(OH)₂⁰ (die wichtigste Spezies bei pH > 6.9), Cu(OH)⁺ und Cu₂(OH)₂²⁺. Modellerte Cu-Konzentrationen in 5 bzw. 10 cm-Tiefe in Abhängigkeit des ausgetauschten Porenvolumens wiesen eine deutlich pH-Abhängigkeit auf. Ein großes Potential detaillierterer Prozessmodellierungen der Cu-Dynamik wird für Oberflächenkomplexierungsmodelle angegeben, die unterschiedliche pH-abhängige Bindungsgruppen und verschiedene Bindungsstärken und elektrostatische Effekte berücksichtigten (Milne et al. 2003).

2.3.2. Theoretische Phase

In der theoretischen Phase (Welham et al. 2014, Weiß 2019) erfolgt unter Berücksichtigung des Stands des Wissens und den Zielen des Fachgebiets (i.e. des Bodenmonitorings) die Hypothesenformulierung und das Einbetten in eine Theorie. Als Ziele des Bodenmonitorings sind bei Barth et al. (2000) angegeben: I. Die Beschreibung des aktuellen Zustandes der Böden. II. Die langfristige Überwachung der Veränderungen der Böden und III. Die Ableitung von Prognosen der zukünftigen Entwicklung.

Bereits die Beschreibung des aktuellen Zustands der Böden und Anwendung der zugrundeliegenden bodenkundlichen Extraktions- und Analyseverfahren sind nicht trivial. Hypothesen können in Zusammenhang mit der Eignung der bodenkundlichen Verfahren gestellt werden. Auffällig bei der Betrachtung des Stands des Wissens sind die geringen Überschneidungen zwischen bodenkundlichen Fraktionierungsverfahren einerseits und den Ergebnissen spektroskopischer Verfahren (u.a. XANES und EXAFS). Auffällig zudem ist die geringe Anzahl an publizierten Cu-Flächenkartierungen (z.B. mit portablen XRF-Spektrometern, Peralta et al. 2020), die einen deutlichen Informationsgewinn pro BDF liefern würden. Weiterhin ist eine Diskrepanz zwischen den ermittelten scheinbaren mittleren Cu-Transportratenabschätzungen ersichtlich (worauf sind die hohen Cu-Verluste beim calcaric Cambisol in der Studie von Blotevogel et al. (2018) zurückzuführen?). Fragen, die sich ergeben können, sind u.a. wie hoch sind die mittleren Transportraten für verschiedene Bodentypen und Bodenarten? Wie hoch ist der Einfluss der Steuergrößen eingetragene Cu-Form, Boden-pH, C_{org}- und Tongehalt? Ist die Jahresniederschlagssumme eine wichtige Steuergröße oder ist die Anzahl der Starkregenereignisse bedeutsamer? Weitere grundsätzliche Fragen sind, wie geeignet das einzusetzende Cu-

Extraktionsverfahren und gegebenenfalls einzusetzende Fraktionierungsverfahren im Bodenmonitoring sind. Wie sensitiv und reproduzierbar sind die eingesetzten Laboranalysemethoden? Die genannten Fragen können unter Berücksichtigung des gezeigten Stands des Wissens jeweils in Hypothesen umgewandelt werden.

Ganz entscheidende Fragen für die Cu-Thematik des Bodenmonitorings sind zudem, ob die ausgewählten BDF-Standorte geeignet sind, um die wichtigen Einflussfaktoren der Cu-Dynamik zu untersuchen, also u.a., ob die Extremfälle, die besonders hoch-Cu-belasteten Flächen (z.B. unter langjährigem (ökologischen) Weinanbau) ausreichend berücksichtigt sind.

Für die langfristige Überwachung der Veränderungen der Böden können anhand des Stands des Wissens ebenfalls geeignete Hypothesen aufgestellt werden. Diese können in Zusammenhang mit den zu messenden jeweiligen Haupt-Cu-Eintragspfaden und Austragspfaden stehen. Hypothesen können wiederum zudem zur Thematik des Cu-Transports aufgestellt werden, wobei zudem die Alterung berücksichtigt werden kann. Insbesondere bei Vorliegen langer Zeiträume und erhöhter Cu-Eintragsraten können bei hoher Tiefenauflösung (z.B. Analysen in cm-Abschnitten) die Veränderungen hinsichtlich der Cu-Verlagerung in Böden gut studiert werden.

Für die Ableitung von Prognosen der zukünftigen Entwicklung können unter Berücksichtigung der Haupt-Cu-Eintrags- und Austragspfade insbesondere die Kopplungen von chemischen und Transportprozessen (z.B. mittels PHREEQC) in Modellierungen berücksichtigt werden. Hypothesen können insbesondere zur Eignung von einfachen Kationenaustauschreaktionen (Verwendung der Gaines-Thomas-Formulierung) in Hinblick von Cu-Alterungsprozessen und hinsichtlich der Parametrisierungen der Oberflächenkomplexierungsreaktionen in PHREEQC formuliert werden.

2.4. Vorüberlegungen zur analytisch-statistischen Phase in der Boden-Dauerbeobachtung

Die analytisch-statistische Phase beinhaltet die Planung, Datenerhebung, -beschreibung und -analyse unter der Berücksichtigung der Ziele und Hypothesen.

2.4.1. Planung

In einem idealen Bodenmonitoring der Cu-Dynamik in Böden ist die Planung von großer Bedeutung. Die Flächenauswahl unter Berücksichtigung typischer Standorte, aber auch extremer Standorte hinsichtlich des Cu-Eintrags, ist sehr bedeutsam. Einen Schwerpunkt kann die Unterscheidung zwischen (insbesondere anthropogen) eingetragenen und geogenem Cu bilden. Diese Thematik kann u.a. durch intensive initiale Gehalts- und Vorratskartierungen der Flächen (z.B. durch Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie) und Tiefenprofile inkl. der bodenkundlichen Standortparameter und mineralogischer Zusammensetzungen berücksichtigt werden, wobei von besonderem Interesse die Cu-Eintragsdaten (z.B. LBEG 2015) im Vergleich zu den Cu-Vorräten im Oberboden sind. Nachverfolgungen des eingetragenen Cu durch Massenbilanzierungen (Vorräte plus Einträge) bzw. durch Massenbilanzierungen unter Verwendung von z.B. Ti als invariantem Element können sehr bedeutsam sein. Für die Bodenbeprobungen kann die räumliche und zeitliche Auflösung den Einträgen und dem Cu-Transport jeweils angepasst sein (siehe abgeschätzte mittlere Cu-Transportraten). In diesem Zusammenhang sind auch Wasserhaushaltsgrößen der BDF bedeutsam (z.B. HLNUG 2016). Für die analytischen Bestimmungen der Festphase kann der Schwerpunkt (z.B. an ausgewählten Terminen) neben Cu_{Kw} -Gehalten auch auf Vollaufschlussgehalten, Bodenfraktionen und unterschiedliche mobile und pflanzenverfügbare Cu-Fraktionen und Sickerwasseranalysen gelegt werden.

Für die Planung ist zudem bedeutsam, die wichtigen oben genannten Einflussfaktoren (u.a. Gehalte an C_{org} , Ton, dithionit-extrahierbares Fe- und Al und oxalat-extrahierbares Mn, Kationenaustauschkapazität, pH für das Schwermetall-Monitoring) sowohl in den Bodentiefen als auch im Ausgangsgestein zu ermitteln.

Für die Detail-Planung kann es hilfreich sein, die BDF – insbesondere bei fehlender Möglichkeit der Aufschlüsselung in geogene und anthropogen bedingte Cu-Gehalte in den Böden – in gering belastete (z.B. Cu-Einträge nur über Deposition) und hoch belastete Flächen aufzuschlüsseln. Eine Monitoring-Frage kann dann sein, welche Variablen beschreiben die Cu-Gehalte/Vorräte in gering belasteten Böden? Diese Frage ist wichtig für die Planung des notwendigen Stichprobenumfangs für Regressionen. Der benötigte Stichprobenumfang hängt von der Varianz und von der nachzuweisenden Effektgröße ab. Field et al. (2012) geben für aussagekräftige Regressionen Faustzahlen von 10-15 Beobachtungen pro Prädiktor (die unabhängige Variable in einer Regression) an. Für hoch belastete Flächen ist in der Planung eine wichtige Frage, in welchem Zeitraum und in welchen Tiefen man Änderungen der Cu-Gehalte/Vorräte aufgrund bekannter Einträge erwartet. Wie hoch ist beispielsweise der erwartete quantitative Effekt von bekannten Einträgen (z.B. über die Düngung) auf die Cu-Gehalte/Vorräte (z.B. LBEG 2015)? Diese Frage ist u.a. wichtig für die Planung des notwendigen Stichprobenumfangs für Mittelwert/Median-Vergleichstests (Crawley 2012). Eine weitere Frage ist, ob es möglich ist, einen zeitlichen Trend der Cu-Gehalte/Vorräte zu beschreiben (Kalibrierungen bzw. Modelloptimierungen) oder zu prognostizieren (Crawley 2012). Diese Frage ist wiederum bedeutsam für die Planung des notwendigen Stichprobenumfangs für Regressionen.

2.4.2. Datenerhebung

Die Datenerhebungen müssen in geeigneten zeitlichen Abständen und der für Cu notwendigen Tiefenauflösung (mit Schwerpunkt auf den Horizonten, in denen sich Cu-Gehalte aufgrund der Einträge ändern) nach bodenkundlichen und analytischen Standardprotokollen erfolgen.

2.4.3. Datenbeschreibung und -analyse

Die Datenbeschreibungen und -analysen sollten in einem mehrstufigen Prozess durchgeführt werden. Rohdaten sollten nie ohne Plausibilitätskontrollen mit Signifikanztests ausgewertet werden und bodenkundliches Wissen sollte genutzt werden. Beispielsweise sind bei bekannten Cu-Eintragsquellen zuerst Effekte in oberen Horizonten zu erwarten. Scheinbar signifikante Änderungen in tieferen Bodenschichten helfen, die Genauigkeit des Ansatzes (räumliche Variabilität, Laboranalysegenauigkeit) für den jeweiligen Stoff kritisch einzuschätzen (z.B. HLNUG 2016). Wichtige Plausibilitätskontrollen sind u.a. Abgleich mit Stoffflussmessungsergebnissen (Bilanzierungen), Nachmessungen und Laborringversuche (LBEG 2015, HLNUG 2016, LUBW 2019). Jeweils überraschende – ausreißerverdächtige – Werte sollten nachgemessen werden. Eine mögliche Definition für einen ausreißerverdächtigen Wert ist, dass dieser Wert kleiner bzw. größer als das Eineinhalbfache des Interquartilsabstands (oft als IQR abgekürzt, der Abstand zwischen dem 1. Quartil (enthält 25% der Daten) und dem 3. Quartil (enthält 75% der Daten) der der Größe nach sortierten Stichprobe) ist.

Wichtige Datenbeschreibungen in der Vorauswertung können mit Boxplots und Histogrammen durchgeführt werden. Streudiagramme, Korrelationen und partielle Korrelationen geben erste Hinweise über mögliche Beziehungen der Messvariablen zueinander, wobei aber berücksichtigt werden sollte, dass selbst in Datensätzen mit Zufallszahlen enge Korrelationen – ohne bodenkundliche Bedeutungen – gefunden werden können. Eine partielle Korrelation ist die Korrelation von zwei Variablen unter Ausschluss einer oder mehrerer anderer Variablen (z.B. Ludwig et al. 2015).

In einem Folgeschritt der Datenauswertung können bodenkundlich begründete (siehe 2.3.1) mathematische Beziehungen zwischen den verschiedenen Messvariablen aufgestellt werden. In solch einer Vorauswertung können zunächst explorativ Regressionsbeziehungen zwischen z.B. Cu_{Kw} , mobilem Cu, pflanzenverfügbarem Cu, Cu-Fraktionen der sequentiellen Fraktionierungen und den genannten unterschiedlichen Prädiktoren für einzelne BDF in den jeweiligen Tiefenstufen aufgestellt werden. In

diesem Folgeschritt steht zunächst die Frage im Vordergrund, ob es für die betrachtete BDF-Tiefenstufe überhaupt Beziehungen mit gewissem Erklärungsgrad (z.B. Bestimmtheitsmaß $R^2 \geq 0.5$) gibt.

Sollen bodenkundliche Datenanalysen für Daten durchgeführt werden, für die wiederholte Messungen (also Messungen an verschiedenen Terminen) und für die gegebenenfalls hierarchische Beprobungsdesigns (z.B. gepoolte Auswertung von 6 sandigen Oberboden-BDF für vier Termine, für die jeweils pro Termin vier Beprobungen pro BDF durchgeführt wurden) vorliegen, so ist eine korrekte Berücksichtigung wiederholter Messungen und des hierarchischen Beprobungsdesigns in gemischten Modellen bedeutsam (Welham et al. 2014). Bevor solch eine Auswertung durchgeführt wird, ist eine zentrale bodenkundliche Frage aber, was die wiederholte Messung inhaltlich überhaupt bedeutet, also ob überhaupt eine kausale zeitliche Dynamik vorliegt oder ob zu verschiedenen Terminen lediglich die kleinskalige Heterogenität erfasst wird, so dass eine scheinbare zeitliche Dynamik lediglich ein Hintergrundrauschen widerspiegelt (siehe 4.3).

In finalen Auswertungsschritt können Modellvereinfachungen durchgeführt werden. Ein wichtiges Werkzeug für die Modellvereinfachung ist der Grundsatz der Sparsamkeit („Occam's razor: sich auf das Wesentliche beschränken). Ein Prädiktor (also eine quantitative unabhängige Variable) soll nur dann in einem Regressionsmodell mit z.B. einem Stoff-Gehalt als abhängige Variable berücksichtigt werden, wenn er die Modellanpassung substantiell verbessert. Dies bedeutet, solange die Anpassung zweier Modelle (ein Modell mit allen Prädiktoren und ein Modell, welches einen Prädiktor weniger enthält) ähnlich ist, bevorzugt man ein Modell mit $p-1$ Prädiktoren statt p Prädiktoren, ein lineares Modell statt einem Modell mit gekrümmtem Verlauf, ein Modell ohne Interaktionen (Interaktionen sind Produkte zweier unabhängiger Variablen, beispielsweise der Ton-Gehalt multipliziert mit dem C_{org} -Gehalt) statt mit Interaktionen zwischen den Variablen und ein Modell mit leicht zu messenden anstatt schwer oder teuer zu ermittelnden Prädiktoren (Crawley 2012). Der Grundsatz der Sparsamkeit ist nicht nur in der statistischen Modellierung bedeutsam, sondern auch bei dem Einsatz prozessorientierter Modelle. Hier gilt, dass ein Modell, welches mechanistische Prozesse anstatt empirischer Funktionen beinhaltet, bevorzugt ist, solange die Anpassung beider Modelle ähnlich ist (Crawley 2012).

Modellvereinfachungsprozeduren sind in allen wichtigen Statistikprogrammen etabliert. Beispielsweise ermöglicht der `step()`-Befehl im Programm R jeweils eine Modellvereinfachung nach dem Akaike-Informationskriterium (AIC, Akaike Information Criterion). Dieses Kriterium verwendet bei Modellen mit festen Effekten (also einfache Regressionsmodelle mit einem oder mehreren Prädiktoren), die mit der Methode der kleinsten Quadrate angepasst werden, die Summe der Fehlerquadrate der Residuen (SSE, Sum of Squares of Errors) und zusätzlich als Strafterm die Anzahl der verwendeten Parameter (d.h., je mehr Prädiktoren im Modell sind, desto größer wird der Strafterm, Crawley 2012). Im Allgemeinen ist das AIC die Devianz ($-2 \log$ Likelihood). Der Strafterm ist dann $+ 2 p$, wobei p die Zahl der Parameter ist (Burnham & Anderson 2002). Ein Modell, welches unter Verwendung des AIC vereinfacht wurde, muss gegebenenfalls noch weiter vereinfacht werden. Diese weitere Vereinfachung erfolgt schrittweise (sequentiell): zunächst erfolgen Entfernungen nicht-signifikanter Interaktionen der Prädiktoren, gefolgt von Entfernungen nicht-signifikanter Beiträge der Prädiktoren, sofern diese nicht zu signifikanten Interaktionen beitragen. Das finale Regressionsmodell soll nur noch signifikante Beiträge der Prädiktoren enthalten. Dies bedeutet, dass dann nur noch Prädiktoren im Modell verblieben sind, für die signifikant ($p \leq 0.05$) gefunden wurde, dass die wahre Steigung ungleich Null ist.

Ein „Lack-of-fit-Test“ (Test auf Fehlen der Anpassung) überprüft, ob quadratische und kubische Beiträge der Prädiktoren die Modellanpassung verbessern. Abschließend sind Residuenüberprüfungen (Überprüfungen der Differenzen aus gemessenen und modellierten Werten der Antwortvariablen) auf Normalverteilung und Varianzhomogenität notwendig. Bei Abweichungen von Normalverteilungen und/oder Varianzhomogenität können gegebenenfalls Transformationen der Antwortvariablen (gefolgt von den genannten Modellvereinfachungsschritten) zu Modellen führen, die die Bedingungen erfüllen. Eine

Überprüfung auf einflussreiche Datenpunkte kann mit Berechnungen der Cooks-Distanz und der Hebelwirkung (leverage) durchgeführt werden.

Der oben genannte Punkt von Crawley (2012), dass bei ähnlicher Anpassung zweier Modelle, ein Modell mit mechanistischen Prozessen statt empirischen Funktionen zu bevorzugen ist, unterstreicht zudem, dass im BDF-Programm auch Datenanalysen vielversprechend sein können, die nicht auf empirischen Regressionsgleichungen beruhen, sondern z.B. eine Kopplung von geochemischen und Transportprozessen wie im PHREEQC-Modell (Parkhurst & Appelo 2013) implementieren.

3. Eigenschaften der Boden-Dauerbeobachtung als Beobachtungsstudie im Vergleich zu kontrollierten Experimenten

3.1. Kontrolliertes Experiment

Das Ziel in randomisierten kontrollierten Experimenten ist es, bestimmte Verzerrungsquellen beim Testen des Einflusses von Faktoren (z.B. Gaben unterschiedlicher Cu-Pflanzenschutzmittel) mit den jeweiligen Faktorstufen (die einzelnen eingesetzten Cu-Pflanzenschutzmittel-Verkaufsformen) bzw. quantitativer Prädiktoren (z.B. Cu-Pflanzenschutzmittelmengen von 1, 2, 3 und 4 kg (ha a)⁻¹) auf die untersuchten Antwortvariablen (u.a. Cu_{KW}-Gehalte in den verschiedenen Tiefenstufen) zu reduzieren. Diese Verzerrungsquellen (u.a. Einfluss des Niederschlags, der Temperatur, der Bodenart, des Bodentyps, des C_{org}-Gehalts) werden reduziert, indem Experimente an einem (oder mehreren) Standort(en) durchgeführt werden und indem die einzelnen Versuchsvarianten randomisiert auf die Parzellen der Versuchsfläche verteilt werden. Randomisierte kontrollierte Studien ermöglichen es, einen kausalen Behandlungseffekt zu finden. Hierbei werden Rückschlüsse von den Stichproben auf eine Grundgesamtheit gezogen. Beispielsweise kann ein randomisiertes kontrolliertes Experiment Aussagen für eine Ackerfläche, mehrere Ackerflächen oder für bestimmte Bodentypen einer Region ermöglichen (Ludwig et al. 2021). Die Grundsätze der Versuchsplanung (Welham et al. 2014) sind die zwingend erforderliche Wiederholung für die Abschätzung der Fehlervarianz. Sie ist die Basis für Tests und Vertrauensintervalle. Einfache Messwiederholungen sind nur in solchen Studien als echte Wiederholungen zu betrachten, in denen z.B. zwei Analytik-Verfahren verglichen werden. Interessiert man sich in der Fragestellung z.B. für Aussagen für eine Feldskala, werden echte Feldwiederholungen, die randomisiert genommen wurden, zwingend benötigt. Eine adäquate Randomisation ist die Grundlage zur Betrachtung der Fehler e im linearen Modell $y = X\beta + e$ (mit y : Vektor der Antwortvariable, X : Matrix der Messwerte der Prädiktoren, β : Vektor der Regressionskoeffizienten und e : Vektor der Fehler) als stochastisch unabhängig. Bodenunterschiede und sonstige Umwelteinflüsse werden „gerecht“ verteilt. Blockbildung (Anordnung der Versuchseinheiten in Gruppen (Blöcken), die ähnlich sind) kann hilfreich sein, denn Störgrößen werden durch Blockbildung erfasst. Wichtige Versuchsanlagen in der Landwirtschaft sind u.a. eine vollständig randomisierte Anlage (CRD, completely randomized design), eine randomisierte vollständige Blockanlage (RCBD, randomized complete block design) und komplexere hierarchische Anlagen (z.B. Spaltanlagen, split plot design).

3.2. Beobachtungsstudie

In einer Beobachtungsstudie wie der Boden-Dauerbeobachtung kann es ebenso wie bei einem randomisierten kontrollierten Experiment das Ziel sein, Rückschlüsse von einer Stichprobe auf eine Grundgesamtheit zu ziehen. Ein Vorteil von Beobachtungsstudien ist, dass sie Informationen über die "reale Welt" liefern und oftmals praxisrelevant sind, da hier im Gegensatz zu kontrollierten Experimenten, kein Einfluss auf die jeweilige Art der Flächenbewirtschaftung genommen wird. Auch können die Wechselwirkungen verschiedener Faktoren unter realen Bedingungen untersucht werden. Der Klimawandel kann sich z.B. direkt über Witterungsbedingungen, aber auch indirekt über angepasste

Kulturen und Bewirtschaftungssysteme auf die Kohlenstoffgehalte der Böden auswirken. Mit der Beobachtungsstudie kann die kombinierte Wirkung erfasst werden. In summa, d.h. über alle untersuchten Faktoren hinweg betrachtet, können BDF deutlich kostengünstiger als randomisierte kontrollierte Experimente sein. Bei der Datenauswertung von Beobachtungsstudien sollte jeweils überprüft werden, ob argumentiert werden kann, dass Auswertungen analog zu hierarchischen randomisierten kontrollierten Experimenten z.B. aufgrund hierarchischer Probenahme (mehrere Probenentnahmepunkte pro BDF und Auswertungen für mehrere BDF) durchgeführt werden können. Der Einsatz eines gemischten Modells für ein bodenkundliches Experiment, bei dem ein hierarchisches Probenentnahmedesign vorliegt (z.B. es werden drei Standorte beprobt, wobei pro Standort randomisiert drei Probenahmepunkte beprobt werden) ist detailliert in Ludwig et al. (2021) beschrieben. Die dort durchgeführte Modellierung berücksichtigt zwei Prädiktoren (Gülle- und Pflanzenkohle-Gaben) und deren Interaktion als feste Effekte. Als zufällige Effekte wurden berücksichtigt: Blöcke (die jeweiligen Probenahmepunkte), die im Standort genestet sind (also der Haupteffekt Standort und die Interaktion Block:Standort) und die Interaktionen Behandlung:Standort (Pflanzenkohle:Standort, Gülle:Standort und Pflanzenkohle:Gülle:Standort). Eine Auswertung für Oberböden im BDF-Programm könnte annähernd analog erfolgen, da hier ebenfalls eine hierarchische Struktur vorliegt. Ein fester Effekt kann beispielsweise ein kumulativer Element-Eintrag sein. Zufällige Effekte können die Probenahmepunkte genestet in der jeweiligen BDF und die Interaktion(en) Behandlung:BDF sein.

3.3. Vorteile und Potentiale der Boden-Dauerbeobachtungsdaten bei der statistischen Auswertung

Aufgrund begrenzter finanzieller Ressourcen ist es nicht möglich, das Bodenmonitoring für jede zu untersuchende Stoffgruppe (z.B. Schwermetalle) oder gar für jedes zu untersuchende Element analog kontrollierten Experimenten zu optimieren. Beispielsweise sind für Cu die relevanten Eintragspfade, Interaktionen zwischen Pflanzenwurzeln und dem Metallkation und Transportgeschwindigkeit in Böden unterschiedlich zu z.B. Cadmium und Blei. Hieraus ergibt sich, dass bodenkundliche Expertise eingesetzt werden muss, um zu entscheiden, welche BDF sinnvoll gruppiert werden können, um z.B. mit reduziertem Aufwand ein Monitoring gering belasteter Böden bevorzugt in Oberböden zu studieren und z.B. auf einer oder wenige höher belastete BDF den Messaufwand in hoher räumlicher (Tiefenabschnitte im Zentimeterbereich) und zeitlicher Auflösung zu erfassen und hierfür zudem weitere Stoff-Fractionen zu bestimmen.

Ein großer Vorteil des Boden-Dauerbeobachtung-Programms ist dann gegeben, wenn sowohl Messungen der Element-Gehalte in den Böden vorliegen, als auch ein gleichzeitiges Monitoring der Element-Einträge erfolgt (z.B. LBEG 2015). Diese Beziehung ist nicht nur bedeutsam für bodenkundliche Plausibilitätskontrollen der Dynamik der Element-Gehalte und Vorräte, sondern kann auch den Schwerpunkt der Datenanalyse bilden, um den Tiefentransport zu verfolgen und weitere Pfade (u.a. Austrag über Erosion und Biomasseexport) abzuschätzen. Ein weiterer Vorteil des Boden-Dauerbeobachtung-Programms ist, dass multivariate Informationen (bodenkundliche Standardcharakterisierungen, Nährstoff- und Schadstoffgehalte) für die BDF vorliegen, so dass in Einzelfällen interaktive Effekte durch z.B. mehrere Belastungen auf Böden und Kulturpflanzen beobachtet werden können.

Ein großes Potential der Boden-Dauerbeobachtung liegt in einer sinnvollen Gruppierung der BDF für die jeweils betrachteten Elemente, für die jeweils der bodenkundliche Stand des Wissens bekannt sein muss. Hierbei können z.B. für königswasserextrahierbare Stoffe BDF mit nur sehr geringer Stoff-Belastung bevorzugt in Oberböden untersucht werden, während in hoch belasteten Böden eine hohe räumliche und

zeitliche Auflösung und auch ein erhöhter analytischer Aufwand (zentimeterweise Tiefenproben und Bestimmung mehrerer Fraktionen) weitere Erkenntnisse bringen kann.

4. Fallkonstellationen der Boden-Dauerbeobachtung

4.1. Grundlegende Vorauswertungen der Daten

Das statistische Programm R (derzeitige aktuelle Version: 4.1.1, R Core Team, 2021) wird hier für sämtliche Auswertungsschritte empfohlen. Die deskriptive Statistik ist sehr bedeutsam in der Vorauswertung. Übersichtsabbildungen, die Gehalte der Variablen in Abhängigkeit der Tiefe zeigen, können erstellt werden. Diese Abbildungen können zudem noch dahingehend erweitert werden, dass unterschiedliche Farbintensitäten in den Abbildungen Informationen zu den Probenahmeterminen geben. Hierfür kann z.B. das R-Paket `unikn` (Neth & Gradwohl, 2021) eingesetzt werden. Für die unterschiedlichen Bodentiefen bzw. Horizonte sollten anschließend Boxplots in Abhängigkeit der Probenahmetermine dargestellt werden und es sollte überprüft werden, ob zunehmende oder abnehmende Gehalte in Abhängigkeit der Zeit zu beobachten sind. Hierbei ist zudem bedeutsam, dass nicht nur automatisiert überprüft wird, ob Zunahmen oder Abnahmen stattfanden, sondern dass zusätzlich formuliert wird, welcher Zeitverlauf aufgrund der Ein- und Austräge und der bodenkundlichen Prozesse erwartet wurde – d.h., Hypothesen sollten explizit vorliegen und begründet werden. Zusätzlich sollten für wenige – nicht für alle – Termine 95%-Konfidenzintervalle der Mittelwertsdifferenz zwischen zwei Terminen (z.B. zu Beginn des Monitorings und zu einem aktuellen Termin) errechnet und dargestellt werden. Diese sind nicht nur aussagekräftiger als Tests, sondern liefern zudem auch den Test implizit mit: Enthält das Intervall für die Differenz nicht den Wert Null, ist die Differenz signifikant. Ob sie relevant ist, kann man dann anhand des Intervalls beurteilen. Bei multiplen Vergleichen (Vergleiche vieler Termine) können viele "Fehlalarme" aufgrund von Kumulationen des Fehlers 1. Art entstehen. Eine wichtige Bedingung ist, dass die Messwerte für die zu vergleichenden Termine an beiden Terminen normalverteilt sind. Dies kann entweder über Q-Q-Plots oder mit dem Shapiro-Wilk-Test überprüft werden. Anhand der Vorauswertungen kann entschieden werden, ob z.B. Fall I, II oder III (s.u.) vorliegt.

Die oben genannten Vorauswertungen sind sowohl für Einzel- als auch eventuell vorliegende Mischproben bedeutsam. Teilflächen von BDF können, vorausgesetzt es liegen genügen Beobachtungen vor, unabhängig voneinander ausgewertet werden. In den Folgeschritten (siehe 4.2 bis 4.4) sollte das Beprobungsdesign dann adäquat berücksichtigt werden.

Liegen für den jeweiligen Untersuchungszeitraum neben den bodenkundlichen Variationsquellen noch weitere Variationsquellen vor, so gibt es größere Unsicherheiten, die Interpretationen erschweren. Bei Vorliegen unterschiedlicher Einflussgrößen auf die Messwerte (z.B. Änderungen in Eintrittspfaden oder Umsetzungen in den Böden) und gleichzeitigem Labor- und Methodenwechsel gibt es keine Möglichkeit, dies in den Daten und Datenanalysen zu erkennen. In solchen Fällen werden zwingend zusätzliche Referenzdaten für einen Zeitraum (Einsatz beider Labore bzw. beider Methoden) benötigt. Haben sich im Untersuchungszeitraum Bestimmungs- und Nachweisgrenzen geändert, so kann es sinnvoll sein, zusätzliche Referenzdaten zu erheben. In Einzelfällen können auch Rangverfahren (siehe 5.1.3 und 5.1.4) eingesetzt werden.

4.2. Fall I – zeitlich definierte Eintragsdynamik

Ein zentrales Thema der Datenanalyse des BDF-Programms ist, was die Variable Zeit (es werden ja zeitliche Veränderungen der Gehalte und Vorräte untersucht) für die betrachteten Elemente und BDF bedeutet. Ein für die Datenanalyse günstiger Fall I ist, dass die Variable Zeit bedeutet, dass z.B. hohe (deutlich oberhalb der Nachweisgrenze) lineare kumulative Einträge eines Elements für einen Zeitraum vorliegen, dessen Anreicherung im Oberboden im Vergleich zur räumlichen Variabilität der

Elementverteilung innerhalb der BDF erhöht ist, so dass die Elementanreicherung im Boden mit zunehmender Zeit analytisch verfolgt werden kann. In diesem Fall I kann der kumulative Element- Eintrag als Prädiktor für Regressionen mit dem Elementgehalt bzw. Vorrat im Boden als Antwortvariable verwendet werden (siehe z.B. Fläche B021GROE mit einem mit einem Saldo von $781 \text{ g Cu (ha a)}^{-1}$, LBEG 2015). Ebenfalls zum Fall I könnte man einen starken Element-Pulseintrag (z.B. ^{137}Cs nach einem einmaligen Unfall mit anschließendem radioaktiven Zerfall oder Elementaustrag) oder einen gestoppten Eintrag (z.B. nach Anwendungs-/Ausbringungsverbot einer Substanz wie z.B. bleihaltiges Benzin) ansehen (LfU 2011). In all diesen Beispielen liegt eine klar definierte Eintragsdynamik vor.

4.3. Fall II – Aufdecken von zeitlich unabhängigen Beziehungen

Ein Fall II kann vorliegen, wenn die Variable Zeit keine ursächliche Bedeutung hat, sondern beispielsweise nur die kleinskalige Heterogenität eines Unterbodenhorizonts zu verschiedenen Terminen gemessen wird. Für diesen Fall könnten Messergebnisse verschiedener Termine gepoolt ausgewertet werden, um wichtige Beziehungen zwischen den Boden-Messvariablen (z.B. Cu_{KW} , pH, C_{org} , Tongehalt, etc.) zu erkennen. Diese Kenntnis kann die Interpretation im Fall I erleichtern.

4.4. Fall III – geringer Eintrag, geringe zeitliche Variabilität

Ein für die Auswertung schwieriger Fall III kann dann vorliegen, wenn Cu-Einträge nicht oder nur teilweise für manche Eintragspfade bekannt sind oder wenn zeitliche Lücken der Eintragsinformation vorliegen. Auswertungen sind auch dann erschwert, wenn der Cu-Eintrag gering ist und Unterscheidungen zu Eintragseffekten gegenüber einer kleinskaligen Heterogenität erschwert sind. Für tiefere Bodenhorizonte ergibt sich zudem die Problematik der Abschätzung der Tiefenverlagerung aus höheren Schichten durch Frachtabuschätzungen. Solch eine Dynamik benötigt einen deutlich höheren Stichprobenumfang als die Fälle I oder II. Grundsätzlich gilt für Regressionen, Varianzanalysen und den Einsatz gemischter Modelle, dass der benötigte Stichprobenumfang von der Varianz und von der nachzuweisenden Effektgröße abhängt.

5. Geeignete statistische Verfahren

5.1. Übersicht

5.1.1. Tests auf Normalverteilung und Varianzhomogenität

Die Voraussetzungen für den Shapiro-Wilk-Test (ein Test auf Normalverteilung) sind: Die Beobachtungen x_1, x_2, \dots, x_n der Stichprobe müssen unabhängig voneinander sein. Die Stichprobe darf nicht kleiner sein als $n = 3$ und nicht größer als $n = 5000$. Es muss ein metrisches Skalenniveau der Untersuchungseinheit der Stichprobe vorliegen. Der F-Test zum Vergleich von Varianzen zweier Stichproben besitzt als Voraussetzung Normalverteilung in den beiden Stichproben.

5.1.2. Bedingungen für Regressionen, Varianzanalysen und den Einsatz gemischter Modelle

Für Regressionen, Varianzanalysen und den Einsatz gemischter Modelle sind Residuenüberprüfungen jeweils sehr wichtig. Für diese Überprüfungen (Residuen erfüllen strenggenommen nicht die Unabhängigkeitsannahme) sind diagnostische Plots (z.B. Q-Q-Plots und Plots der Residuen gegen die modellierten Werte) sehr bedeutsam. In einem gemischten Modell können heterogene Varianzen zugelassen werden. Residuen sollten zudem hinsichtlich einflussreicher Datenpunkte untersucht werden. Bei fehlender Normalverteilung und/oder fehlender Varianzhomogenität können Datentransformationen durchgeführt oder generalisierte lineare Modelle verwendet werden. Zudem ist die Annahme vieler einfacher Ansätze wie Regressionen und Varianzanalysen die Unabhängigkeit der Beobachtungen. Ist

diese Annahme verletzt, so können gemischte Modelle bzw. generalisierte lineare gemischte Modelle eingesetzt werden.

Grundsätzlich von großer Bedeutung ist die adäquate Berücksichtigung des Versuchs- bzw. Beprobungsdesigns und ggf. ein Vorliegen von wiederholten Messungen. Gemischte Modelle mit festen und zufälligen Effekten können das geeignete statistische Werkzeug sein.

5.1.3. Bedingungen für Mittelwert- und Median-Vergleiche

Der Einstichproben-t-Test hat als Voraussetzungen das Vorliegen metrischer Daten, Normalverteilung und das Vorhandensein einer unabhängigen, zufällig gezogenen Stichprobe. Der Wilcoxon-Vorzeichen-Rangtest für eine Stichprobe benötigt metrische oder ordinalskalierte Daten und das Vorhandensein einer unabhängigen, zufällig gezogenen Stichprobe. Zudem ist die minimale notwendige Anzahl von Daten gleich 6, ansonsten kann mit dem Wilcoxon-Vorzeichen-Rangtest für eine Stichprobe kein signifikanter Unterschied gefunden werden.

Der Zweistichproben-t-Test für verbundene Stichproben benötigt metrische Daten, eine Normalverteilung der Differenzen und unabhängige, zufällig gezogene Stichproben mit zugeordneten Paaren (matched pairs) oder eine unabhängige, zufällig gezogene Stichprobe mit wiederholten Messungen. Der Wilcoxon-Vorzeichen-Rangtest für verbundene Stichproben besitzt die gleichen Bedingungen mit Ausnahme der Bedingung der Normalverteilung der Differenzen. Die minimale notwendige Anzahl von Daten ist wiederum 6 beim Wilcoxon-Vorzeichen-Rangtest für verbundene Stichproben, ansonsten kann kein signifikanter Unterschied gefunden werden. Zudem muss bei Rangtests mit kleinen Stichproben ($n \leq 25$) der exakte Test verwendet werden und nicht der asymptotische.

Der Zweistichproben-t-Test für unabhängige Stichproben benötigt metrische Daten, Normalverteilung und das Vorhandensein von unabhängigen, zufällig gezogenen Stichproben. Bei Vorliegen von Varianzhomogenität kann der klassische t-Test durchgeführt werden. Liegt keine Varianzhomogenität vor, kann der t-Test bei fehlender Varianzhomogenität (auch Welch-Test genannt) eingesetzt werden. Der Wilcoxon-Rangsummentest hat als Voraussetzungen das Vorliegen metrischer oder ordinalskalierter Daten, Varianzhomogenität und ebenfalls das Vorhandensein von unabhängigen, zufällig gezogenen Stichproben.

5.1.4. Bedingungen für Korrelationsberechnungen

Die Berechnungen von Pearson-Korrelationen r setzen voraus, dass die zu korrelierenden Variablen metrisch sind, beide Variablen normalverteilt sind, unabhängige Beobachtungspaare vorliegen, und dass der untersuchte Zusammenhang linear ist. Weiterhin ist zu beachten, dass Korrelationskoeffizienten, die auf einer Stichprobengröße kleiner als 25-30 basieren, dazu neigen, instabil zu sein. D.h., die Größenordnungen der Korrelationen können von Stichprobe zu Stichprobe erheblich variieren. Zudem können die Bereiche der zu korrelierenden Variablen r erheblich beeinflussen und Ausreißer können einen großen Einfluss auf r haben. Falls keine Normalverteilung(en) und/oder kein linearer Zusammenhang vorliegt, kann stattdessen die Rangkorrelation nach Spearman berechnet werden.

5.2. Möglichkeiten und Grenzen der beschriebenen statistischen Verfahren

Die in 5.1 beschriebenen Voraussetzungen gelten sowohl für die Auswertung der Untersuchungsergebnisse von Einzel- als auch von Mischproben. Ein Vorteil der Untersuchung von Mischproben ist, dass diese das Finden des wahren Mittelwerts der Grundgesamtheit erleichtert und Analysezeit und -kosten spart. Ein Nachteil ist aber, dass durch das Mischen die natürlich auftretende Variabilität verringert wird (siehe auch Ludwig et al. 2021), was z.B. für Toxizitätsstudien (z.B. Nitratauswaschung oder Schwermetallbelastung)

berücksichtigt werden muss, da stärker belastete Bereiche einer BDF durch Mischen mit unbelasteten Bereichen verdünnt werden.

Von großer Bedeutung ist die Inspektion der Rohdaten vor bodenkundlichen Datenanalysen: Sind die Daten aus bodenkundlicher (bzw. land- oder forstwirtschaftlicher) Sicht plausibel oder nicht? Beispielsweise diskutierten HLNUG (2016) und LUBW (2019) die wichtigen Plausibilitäten der zeitlichen Dynamik der Cu_{KW} -Vorräte in Bodenhorizonten im Vergleich zu den Cu-Einträgen und abgeschätzten Frachten in verschiedenen Bodentiefen. Wären diese Plausibilitätskontrollen nicht durchgeführt worden, hätten sich falsche Schlussfolgerungen ergeben.

Voraussetzungen für die unterschiedlichen Datenanalysen sind neben den Bedingungen (bestimmte Verteilungsvoraussetzungen und sonstige Modellannahmen), die erfüllt sein müssen, auch das Versuchs- bzw. Probenentnahmedesign (Crawley 2012, Field et al. 2012, Tompkins 1992, Welham et al. 2014).

Alle o.g. statistischen Verfahren weisen Unsicherheiten auf, da Rückschlüsse von Stichproben auf zugrundeliegende Grundgesamtheiten grundsätzlich mit Unsicherheiten verbunden sind (Fehler 1. und 2. Art, Kumulierungen des Fehlers 1. Art bei multiplen Mittelwertvergleichen, Crawley 2012), und da Abschätzungen von z.B. Regressionskoeffizienten in Regressionen unter Verwendung von Messwerten erfolgen, die mit Unsicherheiten verbunden sind. Diese genannten Unsicherheiten sind aber vermutlich sehr gering gegenüber den im Folgenden genannten.

Eine Unsicherheit der Ergebnisinterpretation des BDF-Programms liegt daran, dass jeweils für die betrachteten Stoffe (z.B. Cu_{KW}) eine Beobachtungsstudie vorliegt. Möglicherweise kann eine Auswertung analog zu landwirtschaftlichen oder bodenkundlichen Experimenten mit den dazugehörigen Hypothesen erfolgen, eine Einschränkung ist aber, dass direkt keine Kontrollvarianten und randomisierten Wiederholungen existieren.

Die Möglichkeiten und Grenzen der beschriebenen statistischen Verfahren hängen jeweils von den zugrundeliegenden Variationsursachen ab. In den jeweiligen Datenanalysen ist daher eine intensive Auseinandersetzung mit den zugrundeliegenden Variationsursachen notwendig. Zu beantwortende Fragen können hierbei sein: Welche Effekte (z.B. aufgrund erhöhter Cu-Einträge) werden für eine spezifische BDF (z.B. mit sandigem Boden, der einen niedrigen pH und einen kleinen C_{org} -Gehalt aufweist) erwartet? Wie groß sind die Unsicherheiten der Eintragsabschätzung? In einer bodenkundlichen bzw. landwirtschaftlichen oder forstwirtschaftlichen Studie können u.a. Vorexperimente zum Abschätzen der Größe der Variationen, der Einflussfaktoren und der benötigten Stichprobengrößen sehr bedeutsam sein. Bei der Boden-Dauerbeobachtung können stattdessen Ergebnisse der 1. Phase jeweils genutzt werden, um spezifisch für die unterschiedlichen Messvariablen (z.B. Cu_{KW}) im Laufe des Monitorings Datenerhebungen hinsichtlich räumlicher und zeitlicher Auflösungen und hinsichtlich der wichtigen Eintrags- und Austragspfade in regelmäßigen Abständen weiter zu optimieren. Zudem steht für die Möglichkeiten und Grenzen der Datenanalysen die Frage der geeigneten Laboranalytik, etwaiger Laborwechsel und weiterer Fehlerquellen im Vordergrund. Beispielsweise diskutierte LUBW (2019) die Bedeutung analytischer Offsets, Probenahmeartefakte/Bodenstörungen, Wiederholpräzision der Analytik und Probenaufbereitungsartefakte.

5.2.1. Charakterisierung des bisherigen Auswertungsschemas

Die Hypothesenbildungen nach Barth et al. (2000) können als "Black-Box"-Ansatz angesehen werden, in denen allgemeine stoff- (z.B. Cu_{KW}) oder stoffgruppen- (z.B. Schwermetalle) spezifische Hypothesen mit Schwerpunkt auf dem Monitoring der Bodenfestphase angenommen werden. Der Schwerpunkt des Ansatzes lag auf Überprüfungen von signifikanten Stoffgehaltsveränderungen, die z.B. durch parametrische oder nicht-parametrische Tests identifiziert werden sollen. Der Ist-Zustand der Hypothesenbildung ist damit für alle Stoffe des BDF-Programms z.B. (a) Nullhypothese: zwischen 2 (beliebigen) Terminen liegt kein Unterschied in einem Stoff-Gehalt vor. Alternative Hypothese: Es liegt

ein Unterschied vor. Oder (b) Nullhypothese: zwischen einem (beliebigen) Termin und der Startinventur liegt kein Unterschied im Stoff-Gehalt vor. Alternative Hypothese: Es liegt ein Unterschied vor. Oder (c) Nullhypothese: zwischen einem Stoff-Gehalt eines (beliebigen) Termins und einem Schwellengehalt (z.B. Prüfgröße) liegt kein Unterschied vor. Alternative Hypothese: Es liegt ein Unterschied vor.

Auswertungen sind bei dieser Ansatzvariante vollkommen automatisierbar und leicht durchführbar. Weiterhin ist das Thema "statistische Signifikanz" und "praktische Relevanz" (nicht nur die Frage nach einer signifikanten Änderung ist bedeutsam, sondern auch die Frage, ob die Änderung eine praktische bodenkundliche oder z.B. pflanzenbauliche Bedeutung hat) noch nicht ausreichend berücksichtigt. Deswegen ist es sinnvoll, gerade bei einfachen Vergleichen Vertrauensintervalle für Differenzen zu betrachten.

Die hier vorgestellte Vorgehensweise ist grundsätzlich als Vorauswertung sinnvoll (siehe auch 4.1 bis 4.4), insbesondere auch solange Zeitreihen noch kurz sind, Auswertungen sich selektiv auf bestimmte Parameter konzentrieren und die Frage im Vordergrund steht, ob überhaupt Veränderungen auftreten. Mit zunehmender Dauer des Programms ergeben sich erweiterte Auswertungsmöglichkeiten.

5.2.2. Erweiterung des bisherigen Auswertungsschemas: Beispiele für „neue“ Hypothesen

Die Formulierungen geeigneter Hypothesen bauen auf dem Vorgehensschema von Weiß (2019) und den Grundlagen experimenteller Planungen (Welham et al. 2014) auf. Dabei werden Hypothesen aufgestellt, die auf dem bodenkundlichen Kenntnisstand basieren und an den Zielen des Monitorings orientiert sind, die z.B. die BDF zunächst hinsichtlich ihrer Eignung für einen Erkenntnisfortschritt auswählen und gruppieren: Die wenigen höher belasteten BDF (UBA 2004, UBA 2008) können ggf. in höherer zeitlicher und räumlicher Auflösung bezüglich der jeweiligen Messvariablen beprobt werden, um Hypothesen hinsichtlich der Stoff-Verlagerung, die in höher belasteten BDF mit größerer Genauigkeit erfasst werden können, zu überprüfen. Diese können inhaltlich eng an gegebenenfalls publizierten mittleren Stoff-Transportraten angelehnt sein, wobei zudem z.B. die Einflussfaktoren pH und Bodenart bei den Auswertungen im Fokus stehen können. Für Teildatensätze der gering belasteten BDF kann nach Aufteilungen anhand von z.B. Bodenausgangsgesteinen, Bodenarten, Bodentypen oder Landnutzung überprüft werden, mit welcher Genauigkeit quantitative Beschreibungen (z.B. des königswasserextrahierbaren Stoff-Gehalts in Abhängigkeit der genannten Prädiktoren) möglich sind, i.e. mit der Hypothese, dass die Prädiktoren einen großen Anteil der Variation des königswasserextrahierbaren Stoff-Gehalts beschreiben. In einem Folgeschritt könnte neben diesem Kalibrierungsschritt überprüft werden, ob eine Aufteilung der BDF in einen Kalibrierungs- und einen Validierungsdatensatz dann ebenfalls erfolgreiche Regressionsmodelle ergibt.

Da Hypothesenbildung, Versuchs- bzw. Probenentnahmeplanungen und Datenanalysen inhaltlich zusammengehören, kann die Hypothesenbildung nicht unabhängig davon erfolgen. Liegen z.B. pro BDF für das untersuchte Bodencharakteristikum weiterführende Informationen vor, u.a. aufgrund von quantifizierten Stoff-Einträgen und Frachten in verschiedenen Tiefenstufen (z.B. LBEG 2015, HLNUG 2016, jeweils für Cu) und gemessenen Steuergrößen der Stoff-Dynamik in Böden (z.B. C_{org} -Gehalt, pH, Ionenstärke, Tongehalt, Kationenaustauschkapazität, dithionit-extrahierbare Fe- und Al-Gehalte und oxalat-extrahierbarer Mn-Gehalt), so können z.B. spezifische Hypothesen aufgestellt werden, die für unterschiedliche BDF bei Berücksichtigung der Steuergrößen erwartete Reihungen der Stoff-Tiefenverlagerungen angeben.

5.3. Eignung der statistischen Verfahren für die Boden-Dauerbeobachtung

Zeitreihenanalysen im statistisch strengen Sinne mit ARMA oder ARIMA-Modellen können bei Vorliegen von wenigen Daten in einer Zeitreihe, z.B. bei den Ergebnissen von Bodenuntersuchungen im Rahmen der Hauptinventuren (z.B. weniger als 30 wiederholte Messtermine; Metz 2010) nicht durchgeführt werden.

An den Intensiv-BDF werden allerdings auch höher zeitlich aufgelöste Daten gewonnenen (z.B. Bodentemperaturen, Sickerwasserkonzentrationen), und mit zunehmender Laufzeit der Programme können auch für Bodenparameter die Kriterien für Zeitreihenanalysen erfüllt sein.

Grundsätzlich können die Daten alternativ mit gemischten Modellen ausgewertet werden. Gemischte Modelle sind wichtige Werkzeuge für die Durchführung von Regressionen, wobei die Antwortvariable(n) durch unabhängige Variablen (quantitative Prädiktoren oder nominal- oder ordinalskalierte Faktoren mit den jeweiligen Faktorstufen) beschrieben wird. Neben den quantitativen Prädiktoren muss bei den Auswertungen zudem das jeweilige Probenentnahmedesign berücksichtigt werden. Viele Probenentnahmedesigns sind hierarchisch. Beispielsweise kann eine BDF so beprobt werden, dass wiederholte Ergebnisse von vier Quadranten vorliegen. Ein weiteres Beispiel für ein hierarchisches Probenentnahmedesign ist, wenn mehrere BDF, für die jeweils wiederholte Messungen vorliegen, in der Auswertung berücksichtigt werden. Werden z.B. fünf BDF in einer Auswertung berücksichtigt, für die jeweils sechs Datenpunkte erhoben wurden (z.B. durch Mehrfachbeprobung jeder BDF an einem Termin oder z.B. über verschiedene Termine), so liegen nicht $5 * 6 = 30$ unabhängige Datenpunkte vor, sondern nur fünf. Für Auswertungen bei Vorliegen wiederholter Messungen gibt es unterschiedliche Auswertungsansätze (z.B. Everitt & Hothorn 2011, Crawley 2012, Welham et al. 2014, Lantz 2019). Im Folgenden wird ein schrittweises Vorgehen vorgeschlagen.

Zentrales Thema für die Auswertungen ist – unabhängig von der betrachteten Skala – was die Variable Zeit bedeutet. Die Aussagekraft einer Regression kann z.B. erhöht werden, wenn die Variable Zeit unter Zuhilfenahme der Eintragsinformationen in einen kumulativen Element-Eintrag umgerechnet werden kann. Ein erster Vorauswertungsschritt könnte sich auf rein mathematische Beziehungen zwischen der Antwortvariablen und unterschiedlichen Prädiktoren (kumulativer Elementeintrag und z.B. den Messvariablen C_{org} , Ton, pH, Ionenstärke und unterschiedliche Fraktionen) fokussieren. Ziel dieses ersten Vorauswertungsschrittes ist es, grundsätzlich die Größenordnungen der Änderungen der Antwortvariablen zu verstehen.

In einem Folgeschritt können die korrekten Modelle in Abhängigkeit des möglicherweise hierarchischen Beprobungsdesigns unter Berücksichtigung wiederholter Messungen aufgestellt werden. Ein Ansatz hierbei ist grundsätzlich, zu versuchen, Auswertungen in Analogien zu den etablierten Designs (u.a. vollständig randomisiertes Design (CRD), randomisierte vollständige Blockanlage (RCBD), hierarchisches (nested) Design) durchzuführen. Die Argumentation für eine Höherkalibrierung wird – in Abhängigkeit der bodenkundlich relevanten Informationen (Bodentypen, Bodenausgangsgesteine, Bodenarten, Landnutzungen, Standortbedingungen, Flächenanteile) – als entscheidendes Kriterium den Zusammenhang zwischen vorhandener Stichprobe und nun herausgearbeiteter Grundgesamtheit berücksichtigen. Barth et al. (2000) diskutieren Landschaftsrepräsentanz, Bodenrepräsentanz, Nutzungsrepräsentanz und Belastungsrepräsentanz. Für jede einzelne Auswertungsstudie sollte jeweils diskutiert werden, inwieweit jeweils konkret eine Repräsentanz vorliegt und welche Einschränkungen sich aufgrund der (typischerweise) nicht vorhandenen Randomisation ergeben. Die Einzel-BDF wurden zwar randomisiert beprobt, aber die Auswahl der Flächen erfolgte aus unterschiedlichen Gründen explizit nicht randomisiert aus einer definierten Grundgesamtheit.

Auswertungen in diesem Folgeschritt können u.a. mit gemischten Modellen erfolgen, für die Crawley (2012), Everitt & Hothorn (2011) und Piepho & Edmondson (2018) mehrere Beispiele für unterschiedliche Versuchs- bzw. Beprobungsdesigns inklusive der Codierung in der statistischen Software R zeigen. Beispielhaft wird ein einfaches Beispiel eines gemischten Modells, in diesem Fall ein Random-Intercept-Modell, von Everitt & Hothorn (2011) für eine vereinfachte übergreifende hypothetische BDF-Auswertung unter Einsatz des kumulativen Cu-Eintrags von jeweils ca. $400 \text{ g (ha a)}^{-1}$ über Wirtschaftsdünger und Deposition auf den Cu_{KW} -Vorrat im Oberboden (0-5 cm) unter pflugloser

Bewirtschaftung dargestellt (das Original-Beispiel von Everitt & Hothorn (2011) beschreibt ein forstliches Experiment mit der Last in einer Klemme in Abhängigkeit der Rutschung für sieben Holz-Exemplare). Der Aufbau des Datensatzes ist als Ausschnitt für 7 BDF, an denen jeweils wiederholte 15 Messungen (also Messungen für 15 Jahre) durchgeführt wurden, in diesem hypothetischen Beispiel für den kumulativen Cu-Eintrag in g / (ha a) und CuKw-Vorrat in 0-5 cm in kg / ha:

Stichprobe	BDF Nr	kum. Cu Eintrag	Cu _{KW} Vorrat
1	BDF 1	0.0	23.5
2	BDF 2	0.0	23.4
3	BDF 3	0.0	233.6
4	BDF 4	0.0	23.3
5	BDF 5	0.0	23.3
6	BDF 6	0.0	23.8
7	BDF 7	0.0	23.7
8	BDF 1	410	23.9
9	BDF 2	380	23.8
10	BDF 3	430	24.1
...			
105	BDF 7	6000	29.5

Ein geeignetes Random-Intercept-Modell berücksichtigt die folgenden Gleichungen und Annahmen:

$$Cu_{KW_Vorrat_{ij}} = (a + u_i) + b \text{ kum. Cu Eintrag}_j + \varepsilon_{ij},$$

ε : Fehlerterm, i : jeweilige BDF 1 bis 7, j : jeweilige zeitlich wiederholte Messung 1 bis 15 an derselben BDF, u_i : BDF-spezifische Zufallskomponente, die konstant bei dem kumulativen Cu-Eintrag ist.

Es wird angenommen, dass u_i normalverteilt mit dem Mittelwert 0 und der Varianz σ_u^2 ist, und dass u_i und ε_{ij} unabhängig voneinander sind. Zudem ist eine Korrelationsstruktur für die wiederholten Messungen berücksichtigt. Die BDF-spezifischen Zufallskomponenten u_i erlauben es, dass für die Regressionsanpassung der BDF jeweils ein unterschiedlicher Achsenabschnitt pro BDF erhalten werden kann.

Die Einführung einer Korrelationsstruktur für die wiederholten Messungen ergibt: $\text{Var}(u_i + \varepsilon_{ij}) = \sigma_u^2 + \sigma^2$.

Die Kovarianz zwischen den Residuen zwischen zwei kumulativen Cu-Eintragsstufen j und j' ist:

$$\text{Cov}(u_i + \varepsilon_{ij}, u_i + \varepsilon_{ij'}) = \sigma_u^2.$$

Für die Korrelation zwischen Paaren wiederholter Messungen ergibt sich daraus:

$$\text{Cor}(u_i + \varepsilon_{ij}, u_i + \varepsilon_{ij'}) = \sigma_u^2 / (\sigma_u^2 + \sigma^2).$$

Annahmen hierbei sind, dass die Varianz jeder wiederholten Messung gleich ist, und dass die Kovarianz zwischen jedem Paar wiederholter Messungen gleich ist (Vorliegen einer "Compound Symmetry"-Struktur). Es können auch andere Kovarianzstrukturen angenommen werden.

Das Modell benötigt z.B. das Paket nlme (Linear and Nonlinear Mixed Effects Models, Pinheiro et al. 2020). Der Aufruf in der Software R lautet für das Beispiel bei Annahme einer "Compound Symmetry"-Struktur und Abschätzung unter Maximierung der restricted log-likelihood-Funktion (method="REML"):

```
require(nlme)
modell <- lme(CuKW_Vorrat ~ kum. Cu Eintrag, random=~1|BDF_Nr,data=dr,method="REML")
summary(modell)
```

Die Ausgabe zeigt Informationen über AIC, BIC und logLik (Akaike Information Criterion, Bayesian Information Criterion und log-likelihood bei Konvergenz). In der Ergebnisausgabe der Berechnung zeigt der Abschnitt "Random effects" die Abschätzung der Varianz, die durch den Zufallseffekt erklärt wird und der Abschnitt "Fixed effects" zeigt die Abschätzung des Achsenabschnitts und Regressionskoeffizienten.

Das Modell kann in Folgeschritten unter Berücksichtigung weiterer relevanter Prädiktoren (u.a. pH und Vorräte an C_{org} und Ton, siehe 2.3.1) erweitert werden. Die zu überprüfenden und das finale gemischte Modell spiegeln hierbei die zugrundeliegenden quantitativen Hypothesen wider.

Neben der Beantwortung von Fragestellungen für die das BDF-Programm konzipiert wurde, gibt es zudem die Möglichkeit, weitere Fragestellungen bei Verwendung der existierenden Daten mit z.B. multivariaten Ansätzen zu beantworten (z.B. UBA 2011, Lantz 2019, Wehrens 2020). Hierbei werden meist explorativ Werkzeuge verwendet, um Muster in den Daten aufzuzeigen und um neue bodenkundliche Hypothesen zu generieren. Ergebnisse können Anhaltspunkte für weitere Forschungen bzw. vertieftes Monitoring liefern. U.a. können PCAs, partitionierende (z.B. k-Means) und agglomerative Clusteranalysen für Mustererkennungen für die BDF eingesetzt werden. Zu berücksichtigende Variablen für die Mustererkennungen können die in 2.3.1 genannten Variablen sein oder BDF-Datensätze, die Gehalte sämtlicher Schwermetalle enthalten.

Zusammenfassung

Aufgrund der finanziellen Restriktionen kann im Bodenbeobachtungsprogramm nicht das Ideal eines randomisierten kontrollierten bodenkundlichen Experiments mit Identifikation von Kausaleffekten z.B. zur Cu-Dynamik erreicht werden. Ein großes Potential liegt aber in einer sinnvollen Gruppierung der BDF für die jeweils betrachteten Elemente, für die jeweils der bodenkundliche Stand des Wissens bekannt sein muss. Hierbei können z.B. für Cu_{Kw} BDF mit nur sehr geringer Cu-Belastung bevorzugt in Oberböden untersucht werden, während in hoch Cu-belasteten Böden eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung und auch ein erhöhter analytischer Aufwand (cm-weise Tiefenproben und Bestimmung mehrerer Fraktionen) empfohlen ist.

Das in Barth et al. (2000) angegebene Auswertungsschema (Betrachtung des Bodens als „Black box“), welches insbesondere in Initialphasen des BDF-Programms sehr bedeutsam war, könnte zukünftig zumindest in Teilen durch stoffspezifische bodenkundliche Hypothesen – aufbauend jeweils auf den bodenkundlichen Kenntnisständen, wie hier für Cu gezeigt, und den quantitativen Eintragungspfaden (z.B. LBEG 2015) - erweitert werden.

Für die Datenanalysen ist ein entscheidender Aspekt, was die Variable Zeit für die betrachteten Elemente und BDF bedeutet. Können beispielsweise den Messterminen kumulative Element-Einträge zugeordnet werden, so sollten diese Einträge als Prädiktor verwendet werden. Wichtige Auswertungswerkzeuge sind gemischte Modelle, bei denen die wiederholten Messungen und ggf. das hierarchische Beprobungsdesign adäquat berücksichtigt werden müssen.

Hat die Variable Zeit aber keine ursächliche Bedeutung, sondern es wird beispielsweise nur die kleinskalige Heterogenität eines Unterbodenhorizonts zu verschiedenen Terminen gemessen, so ist nicht vollständig klar, welchen Erkenntnisgewinn eine Regression in Abhängigkeit der Zeit für solch einen Fall bringen würde. Stattdessen könnten dann Messergebnisse verschiedener Termine gepoolt ausgewertet werden, um Beziehungen zwischen den Boden-Messvariablen (z.B. Cu_{Kw} , pH, Corg, Tongehalt, etc.) zu studieren.

Aufbauend auf einer sehr guten initialen Charakterisierung der BDF und der bekannten Eintragungspfade für z.B. Cu ergibt sich ein enormes Kooperationspotential mit bodenkundlichen Forschungseinrichtungen, die zu einer Vielzahl an Kooperationspublikationen und damit großem Wissenszuwachs z.B. zu Beschreibungen und Prognosen von Schadstoffbelastungen in deutschen Böden führen. Wichtige Kooperationen können hierbei u.a. auf den Gebieten moderner Strukturbestimmungsanalytik, flächendeckender und Tiefenprofil-Element-Kartierungen (z.B. mit portablen XRF-Spektrometern) und Prozessmodellierungen entstehen.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. H.P. Piepho (Univ. Hohenheim) für die kritischen Anmerkungen und konstruktiven Vorschläge.

Literatur

- Aichberger K., Spiegel H. 2006. Schwermetalle im landwirtschaftlichen Stoffkreislauf mit Berücksichtigung von Futtermitteln. In: Österreichische Lebensmittelchemikertage 2006, 12. – 14.09.2006. Schadstoffe in Lebensmitteln und Futtermitteln. Tagungsband, S 117-125. Universität Wien. ISBN 3 900 554 59 5.
- Agrolab. 2019. Information zur Klärschlammverordnung (AbfKlärV), Düngeverordnung (DüV) und Düngemittelverordnung (DüMV). www.agrolab.com/de/service/download/dokumente-suche/141-de-information-neue-abfklarv2017.html. Zugegriffen am 30.12.2020.
- Amelung, W., Blume, H.P., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Wilke, B.M. 2018. Scheffer/Schachtschabel - Lehrbuch der Bodenkunde, 17. Auflage. Springer Spektrum, Berlin.
- Anatole-Monnier, L. 2014. Effets de la contamination cuprique des sols viticoles sur la sensibilité de la vigne à un cortège de bio-agresseurs.
- Armbruster, M., Wiesler, F. 2019. Versuch zur Langfristwirkung der Klärschlammmanwendung. Landwirtschaftliches Wochenblatt 49, 23-27.
- Babcsányi, I., Chabaux, F., Granet, M., Meite, F., Payraudeau, S., Duplay, J., Imfeld, G. 2016. Copper in soil fractions and runoff in a vineyard catchment: Insights from copper stable isotopes. *Sci. Tot. Environ.* 557-558, 154-162.
- Barth, N., Brandtner, W., Cordsen, E., Dann, T., Emmerich, K.-H., Feldhaus, D., Kleefisch, B., Schilling, B., Utermann, J. (2000): Boden-Dauerbeobachtung. Einrichtung und Betrieb von Boden-Dauerbeobachtungsflächen. In: Rosenkranz, D., Bachmann, G., König, W., Einsele, G. (Hrsg.): Bodenschutz – Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser, Loseblattsammlung.
- Berger, E., Dersch, G., Dellantonio, A., Duboc, O., Manner, K., Möbes-Hansen, B., Stemmer, M. 2012. Kupfer als Pflanzenschutzmittel – Strategie für einen nachhaltigen und umweltschonenden Einsatz. Abschlussbericht. Forschungsprojekt Nr. 100537 (BMLFUW-LE.1.3.2/0131-II/1/2009). Wien.
- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., Wilcke, W. 2010a. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6801–6813.
- Bigalke, M., Weyer, S., Wilcke, W. 2010b. Stable Copper Isotopes: A Novel Tool to Trace Copper Behavior in Hydromorphic Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74, 2010.
- Blotevogel, S., Oliva, P., Sobanska, S., Viers, J., Vezin, H., Audry, S., Prunier, J., Darrozes, J., Orgogozo, L., Courjault-Radé, P., Schreck, E. 2018. The fate of Cu pesticides in vineyard soils: A case study using $\delta^{65}\text{Cu}$ isotope ratios and EPR analysis. *Chem. Geol.* 477, 35-46.
- Burnham, K. P., Anderson, D. R. 2002. Model Selection and Multimodel Inference. A Practical Information-Theoretic Approach, Second edition. New York: Wiley.
- Chaignon, V., Sanchez-Neira I., Herrmann P., Jaillard B., Hinsinger P. 2003. Copper bioavailability and ex-tractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environmental Pollut.* 123, 229-238.
- Crawley, M.J. 2012. The R Book. Second Edition. Wiley, West Sussex.
- Dinic, Z., Maksimovic, J., Stanojkovic-Sebic, A., Pivic, R. 2019. Prediction Models for Bioavailability of Mn, Cu, Zn, Ni and Pb in Soils of Republic of Serbia. *Agronomy* 9, 856; doi:10.3390/agronomy9120856.

- Dittrich, B., Klose, R. 2008. Schwermetalle in Düngemitteln. Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft 3.
- European Food Safety Authority (EFSA). 2008. Peer Review Report on Copper Compounds. 01 October 2008. 1-414.
- Everitt, B., Hothorn, T. P. 2011. An Introduction to Applied Multivariate Analysis with R. Springer, New York.
- Fan, J., He, Z., Ma, L.Q., Stoffella, P.J. 2011. Accumulation and availability of copper in citrus grove soils as affected by fungicide application. *J. Soils Sediments* 11, 639-648.
- Field, A., Miles, J., Field, Z. 2012. *Discovering Statistics using R*. Sage, Los Angeles.
- Groenenberg J.E., Römkens P.F.A.M., Comans R.N.J., Luster J., Pampura T., Shotbolt L., Tipping E., de Vries W. 2010. Transfer functions of solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivatisation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data. *European Journal of Soil Science*, 61, 58-73.
- Groenenberg J.E., Römkens P.F.A.M., de Vries W. 2006. Prediction of the long term accumulation and leaching of copper in Dutch agricultural soils: A risk assessment study. Wageningen. Alterra. Alterra-rapport 1278, 63 S.
- Heemsbergen, D.A., McLaughlin, M.J., Whatmuff, M., Warne, M.S.J., Broos, K., Bell, M., Nash, D., Barry, G., Pritchard, D., Penney, N. 2010. Bioavailability of zinc and copper in biosolids compared to their soluble salts. *Environ. Pollut.* 158, 1907-1915.
- HLNUG. 2016. Stoffdynamik an der Intensiv-Messstelle Frankfurt Flughafen. W. Borho. Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie. Böden und Bodenschutz in Hessen 13.
- HLUG. 2002: Handbuch Altlasten Band 7. Analysenverfahren - Fachgremium Altlastenanalytik - Teil 6 Arbeitshilfe – Angabe der Messunsicherheit bei Feststoffuntersuchungen aus dem Altlastenbereich. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden 2002.
- Hornburg, V., Brümmer, G.W. 1993. Verhalten von Schwermetallen in Böden. 1. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 156, 467-477.
- Jacobson, A.R., Dousset, S., Andreux, F., Baveye, P.C. 2007. Electron Microprobe and Synchrotron X-ray Fluorescence Mapping of the Heterogeneous Distribution of Copper in High-Copper Vineyard Soils. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6343–6349
- Jones, G.B., Belling, G.B. 1967. The movement of copper, molybdenum, and selenium in soils as indicated by radioactive isotopes. *Aust. J. Agric. Res.* 18, 733–740.
- Kandeler, E., Kampichler, C., Horak, O. 1996. Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities. *Biology and Fertility of Soils* 23, 299-306.
- Karthikeyan, K.G., Elliot, H.A. 1999. Surface complexation modelling of copper sorption by hydrous oxides of iron and aluminum. *J. Colloid. Interface Sci.* 220, 88-95.
- Khan, M., Scullion, J. 2000. Effect of soil microbial responses to metal contamination. *Environ. Pollut.* 110, 115-125.
- Komárek, M., J. Száková, M. Rohosková, H. Javorská, V. Chrastný, Balík, J. 2008. Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: a case study from the Czech Republic. *Geoderma* 147, 16-22.
- Kusonwiriawong, C., Bigalke, M., Cornu, S., Montagne, D., Fekiacova, Z., Lazarov, M., Wilcke, W. 2017. Response of copper concentrations and stable isotope ratios to artificial drainage in a French Retisol. *Geoderma* 300, 44-54.
- Lair, G.J., Gerzabek, M.H., Haberhauer G. 2007. Retention of copper, cadmium and zinc in soil and its textural fractions influenced by long-term field management. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 1145-1154.
- Lantz, B. 2019. *Machine Learning with R*. Packt Publishing, Birmingham.

- LBEG 2015. Schwermetallein- und -austräge niedersächsischer Boden-Dauerbeobachtungsflächen. D. Kamermann, H. Groh, H. Höper. Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, GeoBerichte 30, Hannover 2015.
- LfU 2011. Den Boden fest im Blick – 25 Jahre Bodendauerbeobachtung in Bayern. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU).
- Lofts, S., Tipping, E. 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2609-2625.
- LUBW. 2019. Inventurzeitreihen an Bodendauerbeobachtungsflächen in Baden-Württemberg. W. Borho. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg.
- Ludwig, B., Sawallisch, A., Heinze, S., Joergensen, R.G., Vohland, M. 2015. Usefulness of middle infrared spectroscopy for an estimation of chemical and biological soil properties – underlying principles and comparison of different software packages. *Soil Biol. Biochem.* 86, 116-125.
- Ludwig, B., Song, X., Gunina, A., Greenberg, I., Dippold, M.A., Piepho, H.P. 2021. Importance of sources of variability, scales and experimental design: A case study about the effects of biochar and slurry application on soil properties in agricultural silty loam soils. *Eur. J. Soil Sci.* DOI: 10.1111/ejss.13120
- LUFA-NRW. 2019. Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte für Boden gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999 (Stand: 27.09.2017). www.lwk.nrw.de/lufa/download/fachinfo/bodengarten/richtwerte-bbodschv.pdf. Zugegriffen am 30.12.2020
- Ma, Y., Lombi, E., Oliver, I.W., Nolan, A.L., McLaughlin, M.J. 2006. Long-term aging of copper added to soils. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6310-6317.
- Meite, F., Alvarez-Zaldívar, P., Crochet, A., Wiegert, C., Payraudeau, S., Imfeld, G. 2018. Impact of rainfall patterns and frequency on the export of pesticides and heavy-metals from agricultural soils. *Sci. Tot. Environ.* 617-617, 500-509.
- Menzies, N., Donn, M., Kopittke, P. 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environ. Pollut.* 145, 121-130.
- Metz, R. 2010. Zeitreihenanalyse. In Wolf, C., Best, H. (Hrsg.). *Handbuch der sozialwissenschaftlichen Datenanalyse*. Springer Fachmedien Wiesbaden.
- Michel, K., Ludwig, B. 2005. Modelling of seepage water composition from experiments with an acid soil and a calcareous sediment. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 33, 595-604.
- Michel, K., Roose, M., Ludwig, B. 2007. Comparison of different approaches for modelling heavy metal transport in the seepage of different soils. *Geoderma*, 140, 207-214.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H., Tipping, E. 2003. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37, 958-971.
- Mosai, A.K., Tutu, H. 2018. Modeling of sorption and transport of cadmium, copper and chromium on an agricultural soil impacted by mining activities. *Environ. Prog. Sustain.* 37, 2063-2072.
- Neth, H., & Gradwohl, N., (2021). unkn: Graphical elements of the University of Konstanz's corporate design. Social Psychology and Decision Sciences, University of Konstanz, Germany. Computer software (R package version 0.4.0, March 25, 2021). Retrieved from <<https://CRAN.R-project.org/package=unkn>>.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, pp. 497.
- Peakall, D., Burger, J. 2003. Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 56, 110–121.

- Peralta, E., Perez, G., Ojeda, G., Alcaniz, J.M., Valiente, M., Lopez-Mesas, M., Sanchez-Martin, M.J. 2020. Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence and single extraction procedures on former vineyard polluted soils. *Sci. Tot. Environ.* 726, 138670.
- Piepho, H.P., Edmondson, R.N. 2018. A tutorial on the statistical analysis of factorial experiments with qualitative and quantitative treatment factor levels. *J. Agro. Crop Sci.* 204, 429–455.
- Pinheiro J, Bates D, DebRoy S, Sarkar D, R Core Team. 2020. nlme: Linear and Nonlinear Mixed Effects Models. R package version 3.1-149, <https://CRAN.R-project.org/package=nlme>.
- R Core Team. (2021). R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. Retrieved from <https://www.r-project.org/>
- Sayen, S., Guillon, E. 2010. X-ray absorption spectroscopy study of Cu²⁺ geochemical partitioning in a vineyard soil. *J. Colloid Interface Sci.* 344, 611–615.
- Sayen, S., Mallet, J., Guillon, E. 2009. Aging effect on the copper sorption on a vineyard soil: Column studies and SEM–EDS analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 331, 47–54.
- Schlieper, C. 2019. *Grundfragen der Ernährung*. Verlag Dr. Felix Büchner, Handwerk und Technik, Hamburg.
- Strawn, D.G., Baker, L.L., 2008. Speciation of Cu in a Contaminated Agricultural Soil Measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF. *Environ. Sci. Technol.* 42, 37–42.
- Strawn, D.G., Baker, L.L., 2009. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Pollut.* 157, 2813–2821.
- Sun, Q., Li, T., Alva, A.K., Li, Y.C. 2019. Mobility and fractionation of copper in sandy soils, *Environ. Pollut. Bioavail.* 31, 18-23,
- Tompkins, C.A. 1992. Using and interpreting linear regression and correlation analyses: some cautions and considerations. *Clin. Aphasiol.* 21, 35–46
- Toselli, M., Baldi, E., Marcolini, G., Malaguti, D., Quartieri, M., Sorrenti, G., Marangoni, B., 2009. Response of potted grapevines to increasing soil copper concentration. *Aust. J. Grape Wine Res.* 15, 85–92. doi:10.1111/j.1755-0238.2008.00040.x
- Towett, E.K., Shepherd, K.D., Cadisch, G. 2013. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Sci. Total Environ.* 463–464, 374-388.
- UBA – Umweltbundesamt. 2004. Länderübergreifende Auswertung von Daten der Bodendauerbeobachtung der Länder (Huschek, G., Kregel, D., Kayser, M., Bauriegel, A., Burger, H.). Forschungsbericht 201 71 244. Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA – Umweltbundesamt. 2005. Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden - Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen (Hillenbrand, T., Toussaint, D., Böhm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A., Hoffmann, M., Kreißig, J., Kotz, C.). Forschungsbericht 202 242 20/02. Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA – Umweltbundesamt 2008. Ursachenforschung und Limitierungsstrategien für zunehmende Kupfergehalte in Bioabfällen (Reinhold, J.). Forschungsbericht 204 33 321. Umweltbundesamt, Dessau.
- UBA – Umweltbundesamt. 2011. Auswertung der Veränderungen des Bodenzustandes für Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) und Validierung räumlicher Trends unter Einbeziehung anderer Messnetze (Schilli et al., 2011) Texte Nr. 90/2011.
- Wander IW. 1954. The total manganese, copper and zinc content of soils used for citrus production in Florida. *Soil Sci Soc Fla Proc.* 14, 27–33.
- Wehrens, R. 2020. *Chemometrics with R*. Second Edition. Springer, New York.
- Weiß, C. 2019. *Basiswissen Medizinische Statistik*. 7. Auflage. Springer, Berlin
- Welham, S.J., Gezan, S.A., Clark, S.J., Mead, A. 2014. *Statistical Methods in Biology. Design and Analysis of Experiments and Regression*, CRC Press, Boca Raton.

- Weng, L., Temminghoff, E.J.M., Van Riemsdijk, W.H. 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4436-4443.
- Wilcke, W., Döhler, H. 1995. Heavy metals in agriculture. (In German.) KTBL-Arbeitspap. 217. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Darmstadt, Germany.
www.bioaktuell.ch/pflanzenbau/rebbau/kupferstop-de.html. Zugegriffen am 30.12.2020.
www.iva.de/iva-magazin/forschung-technik/kupfer-unter-beobachtung. Zugegriffen am 30.12.2020.
- Vink, J.P.M. 2002. Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implication for uptake by benthic organisms. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5130-5138.
- Xiaorong, W., Mingde, H., Mingan, S. 2007. Copper fertilizer effects on copper distribution and vertical transport in soils. *Geoderma* 138, 213-220.
- Zan, N.R., Datta, S.P., Rattan, R.K., Dwivedi, B.S., Meena, M.C. 2013. Prediction of the solubility of zinc, copper, nickel, cadmium, and lead in metal-contaminated soils. *Environ. Monit. Assess.* 185, 10015–10025.
- Zeien, H., Brümmer, G.W. 1989. Chemical extraction to determine the chemical forms of heavy metals in soils. (In German.) *Mitt. Dtsch. Bodenkund. Ges.* 59, 505–510.
- Zhou, X., He, Z.L., Liang, Z., Stoffella, P.J., Fan, J., Yang, Y.G., Powell, C.A. 2011. Long-term use of copper-containing fungicide affects microbial properties of citrus grove soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 75, 898-906.