

Dorit Zörner

**Prognose des Schwermetallhaushaltes von
Landschaften mit dem Modell ATOMIS**

veröffentlicht in

Boden und Landschaft

Schriftenreihe zu Bodenkunde, Landeskultur und
Landschaftsökologie

Band 53

Justus-Liebig-Universität

Gießen 2010

Die vorliegende Veröffentlichung ist zugleich die vom Fachbereich 09 „Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und Umweltmanagement“ der Justus-Liebig-Universität Gießen genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades „Dr. rer. Nat.“.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Stefan Gäth
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Peter Felix-Heninngsen
Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Hans-Georg Frede
Datum der Disputation: 13.11.2009

Dorit Zörner: Prognose des Schwermetallhaushaltes von Landschaften mit dem Modell ATOMIS

Herausgeber:
Prof. Dr. Peter Felix-Heninngsen, Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
Prof. Dr. Hans-Georg Frede, Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement
Prof. Dr. Stefan Gäth, , Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement
Prof. Dr. Tamás Harrach, Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
Prof. Dr. Annette Otte, Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement

Schriftleitung: PD Dr. Rolf-Alexander Düring
Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 26-32 (IFZ, B232)
D-35392 Gießen
Tel.:+49 641 99 37104
Fax:+49 641 99 37109
E-Mail: rolf-alexander.duering@umwelt.uni-giessen.de

ISBN 3-931789-52-7
ISSN 0949-8230

Boden und Landschaft	53	132 Seiten	29 Abb.	25 Tab.	Gießen 2010
-----------------------------	-----------	------------	---------	---------	-------------

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
Kurzfassung	IX
Abstract	X
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Modellierung von Schwermetallgehalten im Boden	4
2.2 Validierung von Modellen	6
2.2.1 <i>Definition</i>	6
2.2.2 <i>Gütekriterien</i>	7
2.2.3 <i>Unsicherheit</i>	8
2.2.4 <i>Sensitivität</i>	11
2.3 Vorarbeiten im SFB 299	12
2.4 Gesetzliche Grundlagen	13
3 Material und Methoden	15
3.1 Validierungsansatz	15
3.2 Validierungsstandorte	17
3.2.1 <i>Gebietscharakteristik</i>	17
3.2.2 <i>Untersuchungsstandorte</i>	18
3.2.3 <i>Bodenprobennahme</i>	18
3.2.4 <i>Analytik</i>	20
3.2.5 <i>Datenerhebung zur Bewirtschaftungsgeschichte der Standorte</i>	21
3.3 Das Modell ATOMIS	21
3.3.1 <i>Modellstruktur</i>	21
3.3.2 <i>Berechnung der Schwermetalleinträge</i>	23
3.3.3 <i>Berechnung der Schwermetallausträge</i>	25
3.4 Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse	27
3.4.1 <i>Verteilungsannahmen</i>	27
3.4.2 <i>Monte-Carlo-Simulation mit Latin-Hypercube-Sampling</i>	29
3.4.3 <i>Multiple lineare Regression</i>	29

4	Validierung des Schwermetall-Bilanzmodells ATOMIS	31
4.1	Datenbasis	31
4.1.1	<i>Bodenparameter</i>	31
4.1.2	<i>Schwermetallgesamtgehalte</i>	32
4.1.3	<i>Potenziell austauschbare Schwermetallfraktion</i>	34
4.1.4	<i>Leicht lösliche Schwermetallfraktion</i>	36
4.1.5	<i>Bewirtschaftungsdaten</i>	40
4.1.6	<i>Atmosphärische Schwermetall-Deposition</i>	42
4.1.7	<i>Sickerwasser- und Transpirationsraten</i>	43
4.2	Frachtenberechnung	44
4.3	Berechnung der Schwermetallgesamtgehalte	47
4.4	Berechnung der potenziell austauschbaren Schwermetallgehalte	55
4.5	Berechnung der gelösten Schwermetallgehalte	59
5	Anwendungsbeispiel: Entwicklung des Schwermetallstatus im Oberboden im südlichen Wettereinzugsgebiet (Hessen)	64
5.1	Entwicklung einer multifunktionalen Referenzlandschaft im ITE ² M-Modellverbund	64
5.2	Datenbasis	66
5.2.1	<i>Untersuchungsgebiet</i>	66
5.2.2	<i>Modell-Eingangsparameter</i>	67
5.3	Modellanwendung	76
5.3.1	<i>Schwermetallfrachten</i>	76
5.3.2	<i>Entwicklung der Schwermetallgehalte im Oberboden</i>	78
5.3.3	<i>Vergleichende Bewertung der Szenarien und Diskussion</i>	80
6	Zusammenfassende Diskussion	84
6.1	Bewertung der Validierungsergebnisse	84
6.2	Anwendungsmöglichkeiten	89
6.3	Forschungsbedarf	90
7	Zusammenfassung	92
8	Summary	95
9	Literaturverzeichnis	99
10	Anhang	109

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.2-1: Quellen für Variabilitäten und Unsicherheiten in der Modellierung (ASSELT UND ROTMANS 2002)	10
Abb. 3.2-1: SFB-Untersuchungsgebiet (Nidda-Einzugsgebiet/Hessen) und Lage der Validierungsstandorte (Probennahmepunkte)	19
Abb. 3.3-1: Beispiel einer ATOMIS-Inputdatei mit Eingangsparametern für den Standort S1	22
Abb. 3.3-2: Modellschema von ATOMIS zur Bilanzierung der Schwermetalle (SM) im Oberboden	23
Abb. 4.1-1: Körngrößenverteilung der Probensätze PS 14-17	31
Abb. 4.1-2: Wertebereich der EDTA-extrahierbaren Schwermetallfraktion im Oberboden an 24 Ackerstandorten (Cd 10-fach überhöht dargestellt)	35
Abb. 4.1-3: Gegenüberstellung von NH_4NO_3 - und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Schwermetallkonzentrationen	37
Abb. 4.1-4: Wertebereich der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Schwermetallkonzentrationen in Festphase (links) und in der Bodenlösung (rechts) im Oberboden an 24 Ackerstandorten (Zeichenerklärung vgl. Abb. 4.1-2, S.35)	38
Abb. 4.1-5: Anteil der NH_4NO_3 -extrahierbaren Schwermetallgehalte (C_{ls}) am Schwermetallgesamtgehalt (C_{tot}) in Abhängigkeit vom Boden-pH-Wert der Teilflächen	39
Abb. 4.2-1: Berechnete Austräge [$\text{g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$] aus dem Oberboden für Ni, Cu, Zn und Cd in Abhängigkeit vom Boden-pH-Wert an 24 untersuchten Standorten	46
Abb. 4.3-1: Modellierte Cu-Gesamtgehalte des Standortes S1 in Jahresschritten (Quadrat: Messwert 1994 = Modellstartwert, Dreieck: Messwert 2006 = Vergleichswert, Fehlerindikatoren = räumliche Variabilität der Messwerte)	48
Abb. 4.3-2: Fehlerquotienten ($\varepsilon = \text{Modellwert}/\text{Messwert}$) der berechneten und gemessenen Schwermetallgesamtgehalte an den Standorten S1-S24 ($\varepsilon > 1$: Überschätzung, $\varepsilon < 1$: Unterschätzung durch das Modell)	49
Abb. 4.3-3: Gemessene und simulierte Schwermetalländerungen im Bilanzierungszeitraum ($C_{\text{tot}} - C_{\text{start}}$ bzw. $C_{\text{mod}} - C_{\text{start}}$) an 24 Standorten in Abhängigkeit des Fehlerquotienten ε (= Modellwert / Messwert) mit $\varepsilon > 1$: Überschätzung und $\varepsilon < 1$: Unterschätzung durch das Modell	51
Abb. 4.3-4: Modellierte (weiß) und gemessene (grau) Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden am Ende und Startwert (Raute) zu Beginn des Bilanzierungszeitraums (S1: 14 a, S11: 9 a), Cd-Gehalte 100-fach überhöht dargestellt	52

Abb. 4.4-1: Fehlerquotienten ($\epsilon = \text{Modellwert/Messwert}$) der berechneten und gemessenen sorbierten Schwermetallgehalte an den Standorte S1-S24 ($\epsilon > 1$: Überschätzung, $\epsilon < 1$: Unterschätzung durch das Modell)	56
Abb. 4.4-2: Modellerte (weiß) und gemessene (grau) potenziell austauschbare Schwermetallgehalte im Oberboden am Ende des Bilanzierungszeitraums (S1: 14 a, S11: 9 a), Cd-Gehalte 10-fach überhöht dargestellt.....	57
Abb. 4.5-1: Fehlerquotienten ($\epsilon = \text{Modellwert/Messwert}$) der berechneten und gemessenen gelösten Schwermetallgehalte an den Standorte S1-S24 ($\epsilon > 1$: Überschätzung, $\epsilon < 1$: Unterschätzung durch das Modell)	60
Abb. 4.5-2: Modellerte (weiß) und gemessene (grau) Lösungskonzentrationen im Oberboden am Ende des Bilanzierungszeitraums (S1: 14 a, S11: 9 a), Cd-Gehalte 10-fach überhöht dargestellt.....	61
Abb. 5.2-1: Lage des südlichen Wetter-Einzugsgebietes (grau) im Nidda-Einzugsgebiet (vgl. Abb. 3.2-1 S. 19).....	67
Abb. 5.2-2: Schwermetallgeochemische Klassen im südlichen Wettereinzugsgebiet nach der Geologischen Übersichtskarte von Hessen (GÜK 300, HLUg 2007).....	68
Abb. 5.2-3: Zugeordnete Schwermetall-Hintergrundgehalte im Boden nach LABO (2003) für das südlichen Wettereinzugsgebiet.....	69
Abb. 5.2-4: Bodeneigenschaften nach HLUg (Digitale Bodenflächendaten von Hessen 2003), zugeordnet wurden die Klassenmittelwerte nach AG BODEN (2005).....	70
Abb. 5.2-5: Landnutzungskarten für Basis- (BS, links) und Multifunktionalitätsszenario (MS, rechts); BS - abgeleitet aus der „Nutzungskarte der Wetterau“ (Fa. EFTAS, Münster), MS - normatives Szenario (siehe Anhang F / CD).....	72
Abb. 5.2-6: Langjährige mittlere Sickerwasserrate aus dem Oberboden für Basis- (links) und Multifunktionalitätsszenario (rechts)	75
Abb. 5.2-7: Langjährige mittlere Evapotranspiration für Basis- (links) und Multifunktionalitätsszenario (rechts).....	76
Abb. 5.3-1: Berechnete jährliche Cu-Einträge für Basis- (BS, links) und Multifunktionalitätsszenario (MS, rechts).....	78
Abb. 5.3-2: Berechnete Cu-Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren Bewirtschaftung im Basis- (BS, links) und Multifunktionalitätsszenario (MS, rechts).....	80
Abb. 5.3-3: Differenzen (Basisszenario - Multifunktionalitätsszenario) der jährlichen Cu-Einträge (links) und der Cu-Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren (rechts).....	82
Abb. 6.1-1: Bewertungsmaße der Validierung von modellierten Schwermetallgesamtgehalten, sorbierten sowie gelösten Konzentrationen im Boden (GMER - geometrisches Mittel der Fehlerquotienten (Modellwert/Messwert) von 24 Standorten, GSDER - geometrische Standardabweichung des Fehlerquotienten.....	85

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.2-1: Übersicht über die beprobten Standorte.....	19
Tab. 3.4-1: Zugewiesene Verteilungen für variierte Parameter in der Unsicherheitsanalyse.....	28
Tab. 4.1-1: Mittelwerte (MW) und Wertebereiche (Minimum, Maximum) der gemessenen Bodenparameter über alle Standorte.....	32
Tab. 4.1-2: Gemessene Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden der Standorte S1-S24 (in Klammern: Hauptbodenart) zu Beginn (C_{start}) und Ende (C_{tot}) des Bilanzierungszeitraumes.....	33
Tab. 4.1-3: Vorsorgewerte der BBODSCHV (1999) differenziert nach Bodenart und pH-Wert, Grenzwerte der ABFKLÄRV (1992) differenziert nach pH-Wert.....	34
Tab. 4.1-4: Mittlere jährliche Applikationsmengen von Wirtschaftsdüngern, Klärschlamm und Mineraldüngern im Dokumentationszeitraum, zusammengefasst nach Probensätzen (Quelle: Landwirte, UD Umweltdienste Hessen).....	41
Tab. 4.1-5: Phosphor- und Schwermetallgehalte in organischen und mineralischen Düngern.....	42
Tab. 4.1-6: Atmosphärische Deposition an der Messstation Ulrichstein (HLUG 2001).....	43
Tab. 4.2-1: Mittlere Schwermetallfrachten von 24 Standorten (in Klammern: berechnete Minima und Maxima) und zulässige zusätzliche Frachten nach BBodSchV (1999).....	44
Tab. 4.2-2: Berechneter Schwermetallaustrag mit dem Sickerwasser und Literaturvergleich (in Klammern: berechnete Minima und Maxima, qS - Sickerwassermenge).....	47
Tab. 4.3-1: Bewertungsmaße der Validierung der Schwermetallgesamtgehalte (ε - mittlerer Fehlerquotient von 24 Standorten, GMER - geometrisches Mittel von ε , GSDER - geometrische Standardabweichung von ε , MAE - mittlerer Absolutfehler).....	50
Tab. 4.3-2: Unsicherheit (Variationskoeffizient CV in [%]) der modellierten Schwermetallgesamtgehalte für die Probensätze PS 14-17 und gemittelt über alle Probensätze (MW_{mod}) sowie für die Messwerte (MW_{obs}), Bestimmtheitsmaß (R^2) der Korrelation zwischen modellierter und gemessener Variation.....	53
Tab. 4.3-3: Ergebnisse (standardisierte Regressionskoeffizienten) der Sensitivitätsanalyse für den Standort S1 mit den abhängigen Variablen C_{tmax} (Schwermetallgehalt am Ende des Bilanzierungszeitraumes) und C_{delta} (Änderung des Schwermetallgehalts), n.s. - nicht signifikant ($p > 0,05$).....	54
Tab. 4.4-1: Bewertungsmaße der Validierung der potenziell austauschbaren Schwermetallgehalte (ε - mittlerer Fehlerquotient der Gehalte von 24 Standorten,	

GMER - geometrisches Mittel von ε , GSDER - geometrische Standardabweichung von ε , MAE - mittlerer Absolutfehler)	57
Tab. 4.4-2: Unsicherheit (Variationskoeffizient CV in [%]) der modellierten und gemessenen sorbierten Schwermetallgehalte, gemittelt über alle Standorte.....	58
Tab. 4.4-3: Ergebnisse (standardisierte Regressionskoeffizienten) der Sensitivitätsanalyse für den Standort S1 mit den abhängigen Variablen C_{tmax} (sorbiertes Schwermetallgehalt am Ende des Bilanzierungszeitraumes) und C_{delta} (Änderung des sorbierten Schwermetallgehalts), n.s. - nicht signifikant ($p > 0,05$).....	59
Tab. 4.5-1: Bewertungsmaße der Validierung der gelösten Schwermetallgehalte (ε - mittlerer Fehlerquotient der Gehalte von 24 Standorten, GMER – geometrisches Mittel von ε , GSDER - geometrische Standardabweichung von ε , MAE - mittlerer Absolutfehler).....	61
Tab. 4.5-2: Unsicherheit (Variationskoeffizient CV in [%]) der modellierten und gemessenen gelösten Schwermetallgehalte, gemittelt über alle Standorte	62
Tab. 4.5-3: Ergebnisse (standardisierte Regressionskoeffizienten) der Sensitivitätsanalyse für den Standort S1 mit den abhängigen Variablen C_{tmax} (gelöster Schwermetallgehalt am Ende des Bilanzierungszeitraumes) und C_{delta} (Änderung des gelösten Schwermetallgehalts), n.s. - nicht signifikant ($p > 0,05$).....	63
Tab. 5.1-1: Methodik zur Entwicklung eines normativen Szenarios zur Bewertung der Multi-funktionalität einer Landschaft (WALDHARDT et al. eingereicht, Anhang F / CD).....	65
Tab. 5.2-1: Zuordnung der Schwermetall-Hintergrundgehalte [mg kg^{-1}] im Boden (50 %-Perzentil) nach LABO (2003) zu den schwermetallgeochemischen Klassen der Geologischen Übersichtskarte von Hessen (GÜK 300, HLUK 2007).....	69
Tab. 5.2-2: Einteilung der Landnutzungsklassen im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS) und Flächenanteile im Untersuchungsgebiet.....	71
Tab. 5.3-1: Berechnete jährliche Schwermetalleinträge im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS) in [$\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$].....	77
Tab. 5.3-2: Änderung der Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden innerhalb 100 Jahren Bewirtschaftung im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS) [mg kg^{-1}]	79
Tab. 5.3-3: Differenzen (Basisszenario - Multifunktionalitätsszenario) der jährlichen Schwermetalleinträge F_{delta} [$\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$] und der Schwermetallgehalte im Oberboden nach 100 Jahren C_{delta} [mg kg^{-1}]	81

Abkürzungsverzeichnis

ATOMIS	Assessment Tool for Metals in Soils
a, b, c, d, e	Regressionskoeffizienten nach HORNBERG (1991)
β_0 , β_{H^+} , β_{KAK}	Regressionskoeffizienten der Freundlich-Sorptionsisothermen
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BD	Bodendichte bzw. Lagerungsdichte [kg/m^3]
BFD 50	Digitale Bodenflächendaten 1 : 50 000
BLV	Boden-/Lösungsverhältnis [g mL^{-1}]
BS	Basisszenario im Anwendungsbeispiel
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Calciumnitrat
Cd	Cadmium
C_{delta}	Änderung der Schwermetallkonzentration im Bilanzierungszeitraum [mg kg^{-1}]
C_{lsg}	Schwermetallkonzentration in Bodenlösung [mg L^{-1}]
C_{mod}	modellierter Schwermetallgesamtgehalt [mg kg^{-1}]
C_{org}	organischer Kohlenstoffgehalt [%]
C_{sorb}	sorbierter Schwermetallgehalt [mg kg^{-1}]
C_{start}	Startwert der Modellierung (gemessener Schwermetallgesamtgehalt) [mg kg^{-1}]
C_{tmax}	Modellierter Schwermetallgehalt [mg kg^{-1}] am Ende des Bilanzierungszeitraumes
C_{tot}	gemessener Schwermetallgesamtgehalt [mg kg^{-1}]
Cu	Kupfer
C/N	Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis
ε_i	i-ter Fehlerquotient (= Modellwert/Messwert)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
ET	Evapotranspiration
F_{delta}	Änderung der Schwermetall-Inputfrachten im Bilanzierungszeitraum [$\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$]
GMER	geometrischer Mittelwert der Fehlerquotienten ε_i
GS DER	geometrische Standardabweichung der Fehlerquotienten ε_i
GÜK 300	Geologische Übersichtskarte von Hessen 1 : 300 000
ICP-MS	Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
ITE ² M	Integrated Tool for Ecological and Economical Modelling
k. A.	keine Angabe
KAK_p	potentielle Kationenaustauschkapazität [$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$]

KW	Königswasser
KS	Klärschlamm
LF	Landwirtschaftliche Nutzfläche [ha]
m	Freundlich-Exponent [-]
M_i	i-ter Modellwert
MS	Multifunktionalitätsszenario im Anwendungsbeispiel
MW	Mittelwert
n	Anzahl der Datensätze
NH_4NO_3	Ammoniumnitrat
Ni	Nickel
n. s.	nicht signifikant ($p > 0,05$)
O_i	i-ter Messwert
Pb	Blei
PS	Probensatz
PSM	Pflanzenschutzmittel
PTF	Pedotransferfunktion
R	Korrelationskoeffizient nach Pearson
R^2	Bestimmtheitsmaß
S_i	i-ter Standort
SFB 299	Sonderforschungsbereich 299
SM	Schwermetall(e)
t_0	Zeitpunkt $t = 0$
TM	Trockenmasse
TP	Teilprojekt des SFB 299 (A2: Landschaftswasser- und -stoffhaushalt, B2.3: Landnutzungsabhängige Schadstoff-Belastung in Böden)
Zn	Zink

Kurzfassung

Das Modell ATOMIS (Assessment Tool for Metals in Soils) prognostiziert für die Schwermetalle Ni, Cu, Zn und Cd landnutzungsabhängig den Schwermetallhaushalt in landwirtschaftlich genutzten Oberböden. In dieser Arbeit wurde das Modell anhand von Messdaten aus einer intensiv ackerbaulich genutzten Region validiert und die Unsicherheit der Modellergebnisse abgeschätzt. Im Rahmen der Validierung wurde der Oberboden von 24 unterschiedlich bewirtschafteten Ackerstandorten in der Wetterau (Hessen) beprobt und hinsichtlich der Schwermetallgehalte und charakteristischer Bodeneigenschaften analysiert. Für diese Standorte liegen langfristige Dokumentationen zur Flächenbewirtschaftung (Düngemiteinsatz etc.) vor, welche als Eingangsdaten in der Modellierung mit ATOMIS berücksichtigt werden. Die Validierung erfolgte durch den Vergleich der simulierten Schwermetallgesamtgehalte am Ende des Bilanzierungszeitraumes mit den gemessenen Daten aus Königswasser-Extrakten. Des Weiteren wurden die Zwischenergebnisse der im Modell implementierten Pedotransferfunktionen geprüft. Hierbei wurde die simulierte sorbierte Schwermetallfraktion mit gemessenen EDTA-extrahierbaren Werten verglichen. Die berechneten Bodenlösungskonzentrationen wurden den Analyseergebnissen aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Extrakten gegenübergestellt.

Die Validierungsergebnisse zeigen, dass das Modell ATOMIS die Schwermetallgesamtgehalte für alle Elemente im Größenbereich der Messwerte der untersuchten Standorte berechnet. Dabei sind die Unsicherheiten der Modellergebnisse mit Variationskoeffizienten von $< 10\%$ bei Cu und $< 20\%$ bei Ni, Zn und Cd als niedrig einzuschätzen. Die modellierte Änderung der Schwermetallgesamtgehalte (Schwermetall-Akkumulation) im simulierten Zeitraum ist jedoch meist sehr gering und wird teilweise durch die Modellunsicherheiten überdeckt. Bei der Validierung der sorbierten und gelösten Schwermetallfraktion sind sehr hohe Unsicherheiten in der Bilanzierung mit ATOMIS festzustellen (insbesondere für Ni, Cu und Zn). Die potenziell austauschbaren Schwermetallgehalte werden durch das Modell zum Teil stark unterschätzt, insbesondere bei Ni. Dadurch werden auch die Bodenlösungskonzentrationen und damit der Schwermetallaustrag aus dem Boden deutlich unterschätzt. Die Bilanzierung von Cd ergab dagegen für beide Fraktionen gute Ergebnisse und geringere Unsicherheiten.

Schlagwörter: ATOMIS, Schwermetalle, Modell-Validierung, Unsicherheitsanalyse, Sensitivitätsanalyse, Pedotransferfunktionen

Abstract

ATOMIS (Assessment Tool for Metals in Soils) is a model that estimates site-specifically the long-term evolution of heavy metals (Ni, Cu, Zn, Cd) in top soils depending on land use and cultivation system. In this study, the model was validated on the basis of measured data from soils in an intensive agricultural used region called Wetterau (Hesse/Germany). Samples from the top soil were taken at 24 sites and analysed for heavy metal contents and characteristic soil properties. For the sample sites longtime management documentations (soil tillage, fertilization, etc.) were available. The validation of ATOMIS was accomplished by comparing the predicted total heavy metal contents with the measured values (aqua regia extracted) of the 24 sites. The model is based on two pedotransfer functions to calculate sorbed and solved heavy metal concentrations in the soil. These results were also considered in the validation process by comparing the simulations with measured contents in EDTA- and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extracts. Furthermore, the uncertainties of the different model outputs were assessed.

The results show good model predictions for total heavy metal contents depending on land management for almost all examined sites regarding Ni, Cu, Zn, and Cd. The uncertainty of the model results was very low. The coefficient of variation was less than 10 % for Cu and slightly higher (< 20 %) for Ni, Zn, and Cd. However the calculated rates for accumulation and decline of the metal contents in the soil were very low over the simulated time periods. In this way, the model uncertainties partially bracketed the changes of the metal contents in the calculated period. Consequently the considered time period was too short for some sites to achieve a clear concentration trend which limits the conclusions that can be drawn from the validation results. The validation of other heavy metal fractions showed high uncertainties of model results in predicting the potential exchangeable (sorbed) as well as solved metal concentrations in the soil. The model underestimated the measured data for Ni, Cu and Zn which leads to an under predicted and uncertain metal output estimation for these elements. In contrast, simulated solved Cd concentrations were in range of the observed values for most sites and the output uncertainty was lower compared to the other metals.

Key words: ATOMIS, heavy metals, model validation, uncertainty analysis, sensitivity analysis, pedotransfer functions

1 Einleitung

Böden bilden als Teilsphäre der Ökosysteme einer Landschaft wirkungsvolle Filter-, Puffer- und Transformatorsysteme für gelöste und suspendierte Nähr- sowie Schadstoffe (SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002). Eine wesentliche Quelle für den Eintrag von anorganischen und organischen Schadstoffen in den Boden stellt die landwirtschaftliche Nutzung dar, die langfristig zu unerwünschten Anreicherungen von persistenten Stoffen wie Schwermetallen führen kann (KÜHNEN UND GOLDBACH 2004, NICHOLSON et al. 2003, WILCKE UND DÖHLER 1995). Aus Sicht des Bodenschutzes soll trotz großflächiger Nutzung ein guter Bodenzustand erhalten werden und schädliche Bodenveränderungen, wie z.B. die Anreicherung von Schadstoffen, vermieden oder minimiert werden (BBodSchG 1998). Um mögliche Schadstoffanreicherungen durch verschiedene Landnutzungs- und Bewirtschaftungssysteme abschätzen zu können, werden verschiedene Bilanz- und Modellansätze angewandt. Einige dieser Ansätze gehen über die bloße Untersuchung und Gegenüberstellung der Schadstoffein- und -austräge hinaus, mit dem Ziel, zukünftige Entwicklungen prognostizieren zu können. Dies schafft die Möglichkeit, den Anforderungen an den flächenhaften und langfristigen Bodenschutz trotz eingeschränkter Datenverfügbarkeit auf regionaler Ebene gerecht zu werden. Die Verwendung von Stoffbilanzmodellen im Rahmen einer Risikoabschätzung setzt jedoch die Prüfung ihrer Zuverlässigkeit voraus, das heißt die Validierung der Modellergebnisse anhand unabhängiger Messungen und die Angabe der Unsicherheiten der Berechnungen (KELLER UND DESAULES 2004, MONTE 2009, PAPPENBERGER UND BEVEN 2006). Modelle sind vereinfachte Darstellungen der Realität, wobei nicht alle Prozesse genau abgebildet bzw. benötigte Parameter teilweise nur geschätzt werden können. Daraus ergeben sich Unsicherheiten in den Modellergebnissen, die sich auf Modell-, Input- und Parameterfehler zurückführen lassen (LOAGUE UND GREEN 1991). Der Einfluss der Variation jedes einzelnen Parameters auf die Änderung des Modellergebnisses kann durch eine Sensitivitätsanalyse verdeutlicht werden (SIEBER UND UHLENBROOK 2005).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Validierung des Modells ATOMIS (Assessment Tool for Metals in Soils) und die Prüfung der Übertragbarkeit in eine intensiv genutzte Agrarregion (Wetterau/Hessen). Die Arbeiten waren Teil des Sonderforschungsbereiches „Landnutzungskonzepte für periphere Regionen“ (SFB 299) der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der nach vier Projektphasen Ende 2008 abgeschlossen wurde. Die Validierung des in den vorangegangenen Projektphasen entwickelten Modells ATOMIS wird anhand von

schlagspezifischen Schwermetallbilanzen für unterschiedlich landwirtschaftlich genutzte Standorte durchgeführt. Um eindeutige Trends der Entwicklung des Schwermetallstatus im Oberboden modellieren zu können, sollten möglichst langfristige Dokumentationen zum Bewirtschaftungssystem vorliegen oder/ und vergleichsweise hohe Schwermetalleinträge (z.B. über Düngemittelinträge) stattgefunden haben. Für die Validierungsstandorte wird der Schwermetallstatus im Boden in Abhängigkeit der Standorteigenschaften und der Bewirtschaftungsdaten mit dem Modell ATOMIS in Jahresschritten berechnet. Zudem wird der Oberboden der ausgewählten Flächen repräsentativ beprobt und auf seine bodenchemischen Eigenschaften hin untersucht. Der Vergleich der simulierten Schwermetallgehalte am Ende der dokumentierten Zeitspanne mit den im Oberboden gemessenen Konzentrationen ermöglicht die Prüfung der Modelleffizienz durch Anwendung verschiedener Bewertungskriterien. Neben der Validierung der modellierten Schwermetallgesamtgehalte ist ein weiteres Ziel der Arbeit, einzelne Zwischenschritte der Modellbilanzierung, die auf den in den vorangegangenen Projektphasen entwickelten Pedotransferfunktionen beruhen, zu bewerten. Die über Pedotransferfunktionen berechneten potenziell austauschbaren und gelösten Schwermetallgehalte sollen hierzu, entsprechend den Vorarbeiten im SFB 299, den Messwerten verschiedener Bodenextrakte (EDTA, NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) gegenübergestellt werden. Sowohl bei der Validierung der Gesamtkonzentrationen als auch der sorbierten und gelösten Schwermetallgehalte werden die Unsicherheiten der modellierten Ergebnisse in die Betrachtungen mit einbezogen. Anschließend werden über eine Sensitivitätsanalyse die für die Modellergebnisse sensitiven Größen identifiziert, anhand derer gegebenenfalls die Unsicherheit des Modelloutputs verringern werden können.

2 Stand des Wissens

Eine Definition bzw. Eingrenzung der Elemente, welche zu den Schwermetallen zu zählen sind, ist international nicht einheitlich existent (UBA 2005, HODSON 2004). Im Allgemeinen werden Metalle mit einem spezifischen Gewicht von über 5 g cm^{-3} als Schwermetalle definiert (HORNBERG 1991, WILCKE UND DÖHLER 2005); nach anderen Quellen gelten bereits Metalle ab einer Dichte von $4,5 \text{ g cm}^{-3}$ (LFU 2003) bzw. erst ab einer Dichte von 6 g cm^{-3} (ALLOWAY 1995) als Schwermetalle. Übereinstimmung herrscht gemeinhin darüber, dass Schwermetalle bei Überschreiten eines element- und organismenspezifischen Schwellenwertes im Boden toxisch für Mikroorganismen, Bodentiere und Pflanzen wirken (LFU 2003). Über die Aufnahme von Schwermetallen durch Pflanzen und Tiere kann es zu einer Anreicherung der Elemente in der Nahrungskette und damit letztlich auch zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen bei Menschen kommen. Dies gilt in besonderem Maße für die Elemente Cadmium, Quecksilber und Blei. Andererseits führt eine zu geringe Verfügbarkeit der essentiellen Nährelemente unter den Schwermetallen (z.B. Cu, Mn, Ni, Mo, Zn) zu Mangelercheinungen bei vielen Pflanzen und Tieren (SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002). Aufgrund der unterschiedlichen Auffassungen einer Definition der Schwermetalle nach ihren chemischen Eigenschaften und des negativ behafteten Begriffes „Schwermetall“ schlägt ALLOWAY (1995) die Bezeichnung „potenziell toxische Elemente“ vor.

Aufgrund ihrer potenziellen Toxizität und Langzeitbeständigkeit sind die Schwermetalle nach wie vor Thema von Diskussionen und Forschungsarbeiten, insbesondere in Bezug auf Schwermetallverunreinigungen landwirtschaftlicher Produktionsflächen. Untersuchungen zeigten beispielsweise, dass einige Schwermetalle (z.B. Zink) bereits in Konzentrationen, die durch die übliche Klärschlammasbringung verursacht werden, die Aktivität der Bodenbiomasse deutlich hemmen und Mikroorganismen beeinträchtigen können (ALLOWAY 1995). Die Einträge über Düngemittel gelten neben der atmosphärischen Schwermetalldeposition als dominante Eintragspfade für Schwermetalle (DE VRIES et al. 2002, KELLER et al. 2001, NICHOLSON et al. 2003, TIKTAK et al. 1998). Insbesondere Phosphatdünger, Wirtschaftsdünger aus Intensivtierhaltung (wie Schweine, Geflügel) und Klärschlamm tragen demnach zur Anreicherung von Schwermetallen im Boden bei. Dass dies langfristig gesehen zu einem Problem des Bodenschutzes werden kann, zeigten Untersuchungen zu den Verweilzeiten einiger Schwermetalle. So werden für Cadmium im Boden 75-380 Jahre und für die stärker

sorbierten Elemente wie Kupfer, Nickel und Zink 1000-3000 Jahre angegeben (BOWEN in: ALLOWAY 1995).

Als Bestandteile der Erdkruste sind Schwermetalle im Ausgangsmaterial der Bodenbildung enthalten und besitzen daher eine natürliche, geogene Hintergrundkonzentration, die je nach Substrat beträchtliche Spannweiten aufweisen kann. Übersichten über die typischen Schwermetallgehalte in Ausgangsgesteinen und Böden sind beispielsweise in LFU (2003), LABO (2003) und ALLOWAY (1995) aufgeführt. REINMANN et al. (2003) publizierten die im Rahmen des Baltic Soil Survey erhobenen Elementgehalte für landwirtschaftlich genutzte Böden Nordeuropas.

2.1 Modellierung von Schwermetallgehalten im Boden

Die Simulation von Informationen, welche für die Vorhersage eines realen Systems genutzt werden können, ist das grundlegende Ziel der mathematischen Modellierung (LOAGUE UND GREEN 1991). Für die Schwermetallbilanzierung bedeutet dies, dass die Entwicklung von Schwermetallflüssen, in Abhängigkeit der natürlichen Gegebenheiten sowie anthropogener Einflüsse, in einem abgegrenzten System prognostiziert werden sollen. Schwermetallbilanzen, die ihre Systemgrenzen auf die Ebene eines landwirtschaftlichen oder Tierhaltungsbetriebes beziehen, sind zahlreich in der Literatur vertreten (KÜHNEN UND GOLDBACH 2004, KTBL 2005, REINER et al. 1996). Andere Arbeiten bilanzieren den Schwermetallhaushalt auf Schlagebene oder simulieren landwirtschaftliche Ökosysteme (MALBURG-GRAF 2003, KAYGORODOV 2004, GUSTAFSON et al. 2007). DE VRIES et al. (2002) stellen einen kombinierten Ansatz vor, der sowohl auf Feldskala als auch für Betriebsbilanzen anwendbar ist (vgl. auch MOOLENAAR UND LEXMOND 1998). Schwermetallbilanzen auf nationaler Ebene (DACH UND STARMANS 2005, ANDERSSON 1992, u.a.) liegen meist statische Konzepte zugrunde, welche Input- und Outputflüsse betrachten, jedoch keine dynamischen Flüsse (Beziehung zwischen Schwermetallgehalten im Boden und dem Schwermetallaustrag) berücksichtigen. FREIERMUTH (2006) integrierte die Schwermetallberechnung in das Ökobilanztool SALCA, in dem Schwermetallemissionen aus der Landwirtschaft auf Betriebs- sowie Parzellenebene berechnet werden. Die Vorteile von SALCA gegenüber anderen Modellierungsansätzen sind zum einen die Bewertung zahlreicher Elemente (Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn) und zum anderen die Berücksichtigung des Schwermetallaustrags über die Erosion. Nachteil dieses Bilanzmodells ist, dass ausschließlich die Netto-Einträge (Eintrag-

Austrag) im Boden, jedoch keine Konzentrationsänderungen simuliert werden können. Diejenigen Bilanzansätze, die über eine bloße Darstellung der Schwermetallein- und -austräge eines Systems hinausgehen und damit den Anspruch der Prognose des Schwermetallstatus von Standorten oder Regionen haben, basieren meist auf Pedotransferfunktionen zur Berechnung der Schwermetallflüsse. Unter anderen verwenden FILIUS (1993), STRECK (1993) und INGWERSEN (2001) die erweiterten Freundlich-Isothermen, welche die sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften mit einbeziehen, im Feldmaßstab bzw. auf räumlich begrenzter Ebene an, um aus Schwermetallgesamtgehalten im Boden die Lösungsgehalte und den Schwermetallaustrag zu berechnen. Auf regionaler Ebene simulierten beispielsweise TIKTAK et al. (1998) sowie KELLER UND SCHULIN (2003) die Schwermetallakkumulation im Boden ebenfalls über Freundlich-Sorptionsisothermen. SCHÜTZE et al. (2003) verwendeten Pedotransferfunktionen zur Risikoabschätzung der Cadmium-Belastung für Mensch und Umwelt infolge der Anwendung Cd-haltiger Düngemittel. Andere Modelle gehen darüber hinaus und integrieren neben verschiedenen Pedotransferfunktionen ein Speziierungsmodell, mit dem die Aktivitäten freier Metallionen und daraus die gelösten Konzentrationen abgeschätzt werden (DE VRIES et al. 2005, RÖMKENS et al. 2004, PAMPURA et al. 2007). Ein Nachteil von solchen, mit Speziierungsmodellen laufenden Simulationen, ist ein höherer Anspruch an Eingangsdaten, die auf regionaler Ebene selten verfügbar sind.

Das Modell ATOMIS, welches in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit näher betrachtet wird, ist ein auf Pedotransferfunktionen basierendes Schwermetallbilanzmodell (REIHER 2008). Als solches berücksichtigt es die Schwermetalleinträge über atmosphärische Deposition sowie Düngung und Schwermetallausträge durch Pflanzenentzug und Auswaschung mit dem Sickerwasser. Die Berechnung der Austräge erfolgt über zwei Pedotransferfunktionen: In einem ersten Schritt wird über einen Regressionsansatz nach HORNBERG (1991) die potenziell austauschbare Schwermetallfraktion aus den Gesamtkonzentrationen im Boden ermittelt. Mit der zweiten Gleichung, der erweiterten Freundlich-Isotherme, werden aus den potenziell austauschbaren Schwermetallgehalten die Bodenlösungsgehalte bestimmt. Derzeit sind die implementierten Pedotransferfunktionen für die Elemente Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium parametrisiert. Das Modell kann sowohl für Standortbilanzen (auf Schlagebene) als auch für die regionale Schwermetallbilanzierung in verschiedenen Rasterauflösungen eingesetzt werden. Ein wesentlicher Unterschied zu anderen, oben genannten, Modellen zur Schwermetallbilanzierung ist die Kopplung von ATOMIS an ein hochauflösendes ökohydrologisches Modell (SWAT) und das Landnutzungsmodell ProLand. Dadurch stehen szenarienabhängig

und räumlich hochaufgelöst Wasserhaushaltsgrößen, wie Sickerwasser aus dem Oberboden und Evapotranspiration als Eingangsdaten zur Verfügung. Andere Autoren (MALBURG-GRAF 2003) schlagen die aus dem hydrologischen Atlas Deutschland (HAD) entnommenen, mittleren jährlichen Sickerwasserraten aus dem Boden für die Verwendung in Schwermetallbilanzmodellen vor, die allerdings weniger gut räumlich aufgelöst sind (1 x 1 km²). Über ProLand werden standortspezifisch Pflanzenerträge und Phosphor-Düngemengen berechnet und müssen somit nicht aus Kommunalstatistiken oder anderen Literaturquellen geschätzt werden (vgl. KELLER et al. 2001, MALBURG-GRAF 2003). Die Kopplung von ATOMIS mit SWAT und ProLand und damit die Integration in den ITE²M-Modellverbund war wesentlicher Bestandteil des Sonderforschungsbereiches 299 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (siehe Abschnitt 2.3).

2.2 Validierung von Modellen

2.2.1 Definition

In der Literatur werden zahlreiche Ansätze zur Definition des Begriffs Validierung und zur Abgrenzung von Verifizierung, Evaluierung und Kalibrierung diskutiert (BECK et al. 1997, REFSGAARD UND HENRIKSEN 2004, TRUCANO et al. 2006). Für einige Autoren ist die Verwendung der Begriffe Verifizierung und Validierung unzulässig oder nur stark eingeschränkt statthaft (ORESKEs et al. 1994, KONIKOW UND BREDEHOEFT 1992), da sie zu einer falschen Interpretation in Bezug auf die Anwendbarkeit und Übertragbarkeit von „validen“ Modellen verleiten. Nach ADDISCOTT (1998) kann ein Modell nicht in dem Sinne validiert werden, dass es die Realität „richtig“ abbildet. Es kann jedoch gezeigt werden, wie gering die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Modell durch statistischen Vergleich mit Messwerten widerlegt werden kann (ADDISCOTT 1998). Die Tatsache, dass ein Modell prinzipiell auf seine Effizienz zur Erfüllung der gestellten Aufgaben geprüft werden sollte, ist ungeachtet der Definitionsschwierigkeiten unstrittig. PLENTINGER UND DE VRIES (2005) sehen die Modellevaluierung als umfassende Beurteilung der Modelleffizienz, welche sowohl die Prüfung der internen Konsistenz und Einheiten eines Modells beinhaltet als auch den Vergleich des Modelloutputs mit unabhängigen Messdaten. Ersteres (Konsistenz, Fehlerfreiheit, Widerspruchsfreiheit) wird dabei als interne Validierung oder Verifizierung bezeichnet. Die Prüfung der Modelleignung anhand gemessener Daten, die Validierung, soll generell auf eine bestimmte, abgegrenzte Anwendung bezogen werden und zudem eine Unsicherheitsanalyse berücksichtigen, um die Vorhersagegenauigkeit abschätzen zu können.

Auch für TRUCANO et al. (2006) ist die Validierung durch Vergleich berechneter mit experimentellen Daten als Quantifizierung des Vertrauens in die Vorhersagefähigkeit für eine gegebene Anwendung zu sehen. Für die vorliegende Arbeit wurden die von REFSGAARD UND HENRIKSEN (2004) genannten Kriterien zur Abgrenzung des Begriffes Validierung zugrunde gelegt, die auch von anderen Autoren wiederholt genannt wurden.

- (1) Die Prüfung des Modelloutputs auf Validität erfolgt anhand unabhängiger Messdaten.
- (2) Das Modell wird hinsichtlich einer spezifisch zgedachten Anwendung getestet.

Punkt (2) bedeutet, dass ein Modell nur in Bezug auf den in der Anwendung getesteten Output validiert wurde und die Validierungsergebnisse und Schlussfolgerungen nicht auf Modellanwendungen mit anderem Hintergrund übertragbar sind.

2.2.2 Gütekriterien

Eine erste Abschätzung der Modelleffizienz kann mit Hilfe vergleichender Statistik (Mittelwert, Standardabweichung) für vorhergesagte und beobachtete Werte erfolgen. In einem zweiten Schritt können über statistische Tests die Modell- und Messwerte verglichen werden. Des Weiteren ist die Analyse der Residualfehler (Differenz zwischen Mess- und Vorhersagewert) ein weit verbreiteter Ansatz zur Darstellung systematischer Unter- oder Überschätzung durch das Modell. Einen Überblick über Bewertungsmaße, welche die Modelleffizienz aufzeigen, geben LOAGUE UND GREEN (1991). Hier werden außerdem verschiedene graphische Methoden genannt, um Trends aufzuzeigen, Modellfehler zu charakterisieren und Verteilungsmuster zu erkennen. Es wird jedoch angemerkt, dass die Anwendung eines Bewertungsmaßes oder einer graphischen Darstellung in der Regel nicht ausreichend ist, um die Modellvalidität zufriedenstellend beurteilen zu können. Einzelne Validierungsmethoden sind meist aufgrund strikter Annahmen (z.B. Unabhängigkeit oder Normalität) nicht gleich gut für die Prüfung der Modelleffizienz unterschiedlicher Modell geeignet. REFSGAARD UND HENRIKSEN (2004) weisen darauf hin, dass das akzeptierte Level der Modellgüte von Fall zu Fall festgelegt werden muss. Daher sollte ein Modell nur dann als validiert betrachtet werden, wenn ein ganzes Set möglicher Bewertungskriterien zur Prüfung der Modelleffizienz angewandt wurde (LOAGUE UND GREEN 1991). WILLMOTT UND MATSUURA (2005) untersuchten die in der umweltwissenschaftlichen Literatur oft aufgeführten statistischen Maßzahlen Root Mean Square Error (RMSE) sowie mittlerer Absolutfehler (MAE) bezüglich ihrer Eignung zur vergleichenden Bewertung von

Vorhersage- und Messwerten. Der MAE gibt die durchschnittliche absolute Abweichung des prognostizierten vom beobachteten Wert an, wobei $MAE = 0$ Übereinstimmung und steigende Werte $MAE > 0$ zunehmende Differenzen zwischen Modellergebnissen und Messdaten anzeigen. Der RMSE beinhaltet die quadrierten absoluten Fehler, was zu einer überproportionalen Wichtung großer Abweichungen (Ausreißern) gegenüber kleineren führt. WILLMOTT UND MATSUURA (2005) zeigten außerdem, dass der RMSE stark variabel ist in Abhängigkeit sowohl von der Streuung der quadrierten Fehler als auch von den Absolutfehlern und dadurch tendenziell stärker als MAE ansteigt, wenn sich die Variabilität der Fehlerdifferenzen erhöht. Sie kamen daher zu dem Schluss, dass der RMSE und ähnliche Bewertungskriterien ohne zusätzliche Informationen keine eindeutige Interpretation der Modelleffizienz zulassen und keinesfalls zum Vergleich der mittleren Effizienz von zwei oder mehr verschiedenen Modellen genutzt werden sollte. Dagegen wird die durchschnittliche absolute Abweichung MAE als eindeutiges Maß der mittleren Fehlerabweichung empfohlen. LEGATES UND MCCABE (1999) fordern die Anwendung sowohl eines relativen (z.B. Nash-Sutcliffe-Index) als auch eines absoluten (RMSE oder MAE) Fehlermaßes und zusätzlich die Berücksichtigung weiterer statistischer Informationen (wie Vergleich der gemessenen und simulierten Mittelwerte und Standardabweichungen). Die Verwendung korrelationsbasierter Fehlermaße (z.B. Bestimmtheitsmaß R^2) wird für die Validierung der Modelleffizienz nicht empfohlen (LEGATES UND MCCABE 1999, KOBAYASHI UND SALAM 2000). Einen ersten Überblick über die Unter- bzw. Überschätzung eines Modells kann der Fehlerquotient ε nach TIETJE UND HENNINGS (1996) als Quotient aus Modell- und Vorhersagewert geben. Für die Einschätzung der Simulationsergebnisse mehrerer Standorte eignet sich der geometrische Mittelwert von ε (GMER), der für $GMER > 1$ eine Überschätzung und $GMER < 1$ eine Unterschätzung im Mittel über alle Standorte anzeigt. Die zusätzliche Berechnung der geometrischen Standardabweichung (GSDER) kann zur Abschätzung der Streuung der Fehlerindices um GMER und damit der Variabilität der Standorte herangezogen werden (HORN 2003, TIETJE UND HENNINGS 1996).

2.2.3 Unsicherheit

Für die Anwendung eines Modells im Hinblick auf die Risikoabschätzung und die Beratung von Entscheidungsträgern ist die Abschätzung der Unsicherheiten der Modellergebnisse notwendig (MONTE 2009, PAPPENBERGER UND BEVEN 2006). In der Schwermetallbilanzierung müssen insbesondere die räumlichen und zeitlichen Variationen in den

Bilanzdaten mit einbezogen werden, vor allem dann, wenn die Modellergebnisse für die Bewertung der Nachhaltigkeit eines Bewirtschaftungssystems und zur Durchsetzung von Vermeidungsstrategien genutzt werden soll (KELLER UND DESAULES 2004). Die Betrachtung der Variabilitäten der Eingangsdaten und der damit verbundenen Unsicherheiten ist daher ein wesentlicher Punkt zur Beurteilung der Modellergebnisse (z.B. TRUCANO et al. 2006, REFSGAARD UND HENRIKSEN 2004). PAPPENBERGER UND BEVEN (2006) fordern, dass die Unsicherheitsanalyse routinemäßiger Bestandteil jeder Modellierung wird (vgl. auch SALTELLI et al. 2000).

Nach LOAGUE UND GREEN (1991) können Fehler in den Modellergebnissen durch drei wesentliche Faktoren zustande kommen:

- (1) *Modellfehler* treten auf, wenn das Modell die abgebildeten Prozesse nur unzureichend vorhersagen kann.
- (2) Fehler in den *Eingangsdaten* entstehen beispielsweise während der Messung oder statistischen Aufbereitung der Daten. Ein wesentlicher Bestandteil der Unsicherheiten in den Inputdaten ist der Bodenprobenahme zuzuschreiben, die neben der Probenahmestrategie von der räumlichen Variabilität von Bodeneigenschaften (pH, Tongehalt, C_{org}) abhängen (vgl. auch ALTFELDER et al. 2007).
- (3) *Parameterfehler* resultieren zum einen aus starker gegenseitiger Abhängigkeit von Modellparametern und/oder zum anderen daraus, dass für physikalische und chemische Modellparameter infolge limitierter Punktmessungen die räumliche Verteilung nicht ausreichend repräsentiert wird.

Der Gesamtfehler eines Modells ergibt sich demzufolge aus Modell-, Input- und Parameterfehlern. Bei der Betrachtung der Unsicherheiten wird gemeinhin zwischen der räumlichen Variabilität der beprobten Eingangsdaten und der Unsicherheit, welche durch fehlendes Wissen über Teilprozesse natürlicher Systeme begründet ist, unterschieden (Abb. 2.2-1, ASSELT UND ROTMANS 2002, ALTFELDER et al. 2007, ISUKAPALLI UND GEORGOPOULOS 2001).

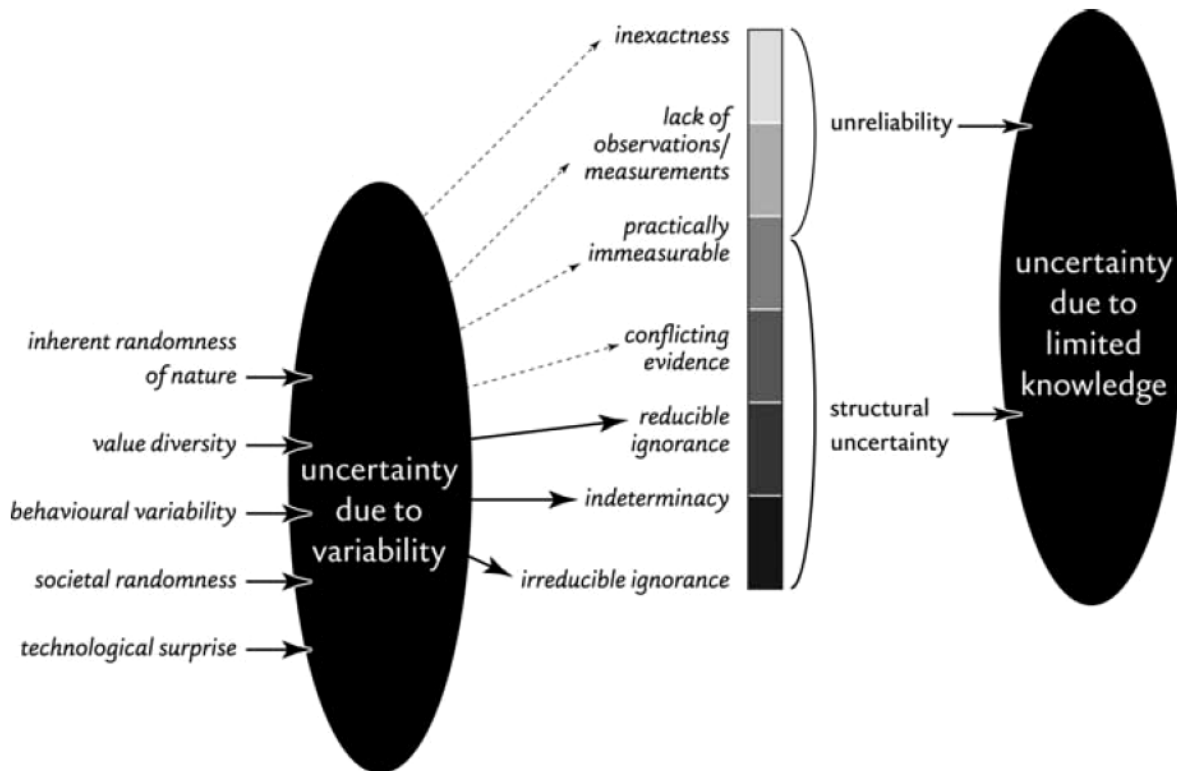


Abb. 2.2-1: Quellen für Variabilitäten und Unsicherheiten in der Modellierung (ASSELT UND ROTMANS 2002)

Um die Effekte der Unsicherheit und der räumlichen Variabilität separat untersuchen zu können, nutzten ALTFELDER et al. (2007) sowie UTERMANN et al. (2005) die Methode der zweidimensionalen Monte-Carlo-Analyse und konnten anhand der Ergebnisse die Verlagerung von Spurenstoffen im Sickerwasser beurteilen. Einen Ansatz zur Bestimmung der Vorhersagegenauigkeit, welche aus der Parametrisierung des Modells resultiert, stellten BEVEN UND BINLEY (1992) vor. Die sogenannte GLUE-Methode (Generalized Likelihood Uncertainty Estimation) beruht ebenfalls auf einer Monte-Carlo-Simulation und wird verbreitet für Unsicherheitsanalysen hydrologischer Modelle eingesetzt, aber z.B. auch in geochemischen Modellen (ZAK et al. 1997). CHRISTIAENS UND FEYEN (2002) stellten einen Überblick über die häufig angewandten Methoden für Unsicherheits- und Sensitivitätsanalysen zusammen und zeigen mögliche Vor- und Nachteile auf. Sie sehen Vorteile in der Anwendung der Latin-Hypercube-Methode gegenüber der Monte-Carlo-Simulation. Beide Ansätze betrachten die Modelleingangsgrößen als Zufallsvariablen, welche jeweils durch eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion charakterisiert werden. Aus diesen Verteilungen werden Parametervektoren gezogen und für jeden dieser Parametersätze das Prognosemodell gerechnet. Während bei der Monte-Carlo-Methode eine zufällige Beprobung aus dem ganzen Parameterraum erfolgt, wird beim Latin-Hypercube-Sampling stratifiziert ausgewählt

(MCKAY et al. 1979). Die empfohlene Anzahl der zu ziehenden Parametersätze und damit der durchzuführenden Modellläufe schwankt von dem 1,5 fachen (SIMLAB 2.2 2004) bis zum 2-5 fachen (CHRISTIAENS UND FEYEN 2002) der als unsicher betrachteten Parameter. Die Monte-Carlo-Methode und das Latin-Hypercube-Sampling stellen die am häufigsten angewandten Methoden der Unsicherheitsanalyse von Modellen dar, sind jedoch aufgrund der hohen benötigten Anzahl an Modellläufen oftmals auf einfachere Modelle beschränkt. Als eine effiziente Alternative für komplexe Modelle beschrieben ISUKAPALLI UND GEORGOPOULOS (2001) einen stochastischen Ansatz mit Reaktionsflächen (SRSM – Stochastic Response Surface Method). MONTE (2009) erweiterte den Ansatz der Equifinalität nach BEVEN UND BINLEY (1992) dahingehend, dass nicht nur unterschiedliche Parameterkombinationen, sondern auch verschiedene Modellstrukturen zu gleichwertigen Modellergebnissen führen können und bevorzugte einen Multi-Modell-Ansatz zur Abschätzung der Unsicherheiten von komplexen Modellen. Die meisten der genannten Methoden zur Abschätzung der Unsicherheiten in der Modellierung werden in Kombination mit einer Sensitivitätsanalyse angewandt (RATTO et al. 2001, SALTELLI et al. 2000, CHRISTIAENS UND FEYEN 2002, SIEBER UND UHLENBROOK 2005).

2.2.4 Sensitivität

Ziel einer Sensitivitätsanalyse ist die Beurteilung der Änderung des Modelloutputs bei der Variation eines Parameters, wobei bei einer starken Änderung des Modellergebnisses von einem sensitiven Parameter gesprochen wird (ISUKAPALLI UND GEORGOPOULOS 2001, SIEBER UND UHLENBROOK 2005). Die Bestimmung der Sensitivität eines Parameters kann einerseits darauf hinweisen, wo weitere Kalibrierungsschritte ansetzen können. Andererseits können auch gezielt Unsicherheiten sensitiver Parameter reduziert werden, um so die Unsicherheit des Modelloutputs zu verringern (TRUCANO et al. 2006). Die üblichen Methoden der Sensitivitätsanalyse lassen sich in deterministische (klassisch oder mittels Reaktionsflächen) und stochastische (GSA – Generalized Sensitivity Analysis) Ansätze gliedern (BÄSE 2005). Die klassische Sensitivitätsanalyse untersucht die Modellreaktion auf die Änderung eines einzelnen Parameters, wobei alle anderen Parameter konstant gehalten werden. Diese Methode ist bei komplexen Modellen mit zahlreichen Parametern aufwändig, jedoch einfach in ihrer Handhabung. Eine Sensitivitätsanalyse mittels Reaktionsflächen erlaubt zusätzlich zur klassischen Methode die Abschätzung der Interaktionen zwischen Parametern (BÄSE 2005). Dabei werden Reaktionsflächen aus zwei oder mehr Parametern erstellt, wobei

unterschiedliche Parameterpaare bzw. -kombinationen zu ähnlich guten Ergebnissen führen können (vgl. Equifinality nach BEVEN UND BINLEY 1992). Im Gegensatz zu den genannten deterministischen Ansätzen werden bei der generalisierten Sensitivitätsanalyse (GSA) möglichst viele und möglichst gleich verteilte Proben aus dem gesamten Parameterraum genommen. Für die Ziehungen der Parameterkombinationen eignet sich nach SIEBER UND UHLENBROOK (2005) besonders eine Kombination aus dem Latin-Hypercube-Sampling (MCKAY et al. 1979) und der Monte-Carlo-Methode. Um eine repräsentative Beprobung zu erreichen, wird von SIEBER UND UHLENBROOK (2005) die Verwendung von mehr als dem 10-fachen der untersuchten Parameter empfohlen. Auch die regressionsbasierte Sensitivitätsanalyse nutzt zufällig oder stratifiziert gezogene Parametersätze zur Identifikation der für die Modellunsicherheit sensitiven Parameter und Variablen (SALTELLI et al. 2004, SIEBER UND UHLENBROOK 2005). Hierbei wird eine multiple lineare Regression zwischen der simulierten Zielvariable (Modelloutput) und den Input- und Modellparametern (erklärende Variablen) durchgeführt. Als Maß für die Sensitivität einer Variablen können die standardisierten Regressionskoeffizienten herangezogen werden, wobei deren Absolutwerte auf den Einfluss einer Variablen auf das Modellergebnis hinweisen (SIEBER UND UHLENBROOK 2005). Neben den genannten Verfahren der Sensitivitätsanalyse gibt es etliche andere Methoden, die z.B. bei SALTELLI et al. (2000) nachgeschlagen werden können.

2.3 Vorarbeiten im SFB 299

Der Sonderforschungsbereich „Landnutzungskonzepte für periphere Regionen“ wurde 1997 als SFB 299 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) an der Universität Gießen eingerichtet und über vier Phasen bis Ende 2008 fortgesetzt. Das gemeinsame Ziel der verschiedenen Projektbereiche war die Entwicklung und Anwendung einer integrierten Methodik zur Erarbeitung und Bewertung von ökonomisch und ökologisch nachhaltigen, natur- und wirtschaftsräumlich differenzierten Optionen der regionalen Landnutzung. Mit dem Modellverbund ITE²M (Integrated Tool for Ecological and Economic Modelling) wurde ein Tool entwickelt, das auf Basis einer gemeinsamen Datenbank die Effekte von veränderten wirtschaftlichen, technischen, rechtlichen und/oder klimatischen Rahmenbedingungen der Landnutzung auf ausgewählte Bereiche der natürlichen Umwelt umfassend abbilden und bewerten kann (FREDE 2009). Das Schwermetallbilanzmodell ATOMIS (Assessment Tool for Metals in Soils, REIHER 2008) ist Bestandteil des ITE²M-Modellverbundes (REIHER et al. 2006a, REIHER et al. 2006b) und erlaubt im Rahmen dessen die Modellierung des

Schwermetallstatus im Oberboden in Abhängigkeit von Landnutzung und Bewirtschaftungssystem. In den ersten Phasen des SFB 299 wurden dafür zunächst Pedotransferfunktionen zur regionalen Bilanzierung von Schwermetallen entwickelt und durch experimentell erhobene Daten (Sorptionsexperimente) für die Elemente Cadmium, Blei und Zink parametrisiert (SCHUG et al. 2000, SCHUG et al. 1999, GÄTH et al. 1999, GÄTH UND SCHUG 2000). Durch die Arbeiten von HORN (2003) wurde in der zweiten Projektphase die Aussagekraft der Pedotransferfunktionen durch die Erweiterung des Datenbestandes für Cadmium, Blei und Zink weiter verbessert. Zur Optimierung der bestehenden Ansätze und zum Vergleich mit in der Literatur vorhandenen Modellen wurden verschiedene Varianten der Parametrisierung gegeneinander verglichen. Zudem wurden neue Sorptionsisothermen für Nickel und Kupfer erarbeitet und validiert (HORN et al. 2004, HORN et al. 2005, HORN et al. 2006). Zur Absicherung und unabhängigen Validierung dieser Pedotransferfunktionen für Nickel und Kupfer wurden durch REIHER (2008) in der dritten Projektphase zusätzliche Sorptions- und Extraktionsexperimente durchgeführt. Die parametrisierten Pedotransferfunktionen ermöglichten daraufhin die regionalisierte Berechnung der Entwicklung der Schwermetallgehalte von Oberböden für die Elemente Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium. Um die Unsicherheit der Modellergebnisse abschätzen zu können, wurde in ATOMIS eine auf dem Latin-Hypercube-Sampling basierende Monte-Carlo-Simulation implementiert.

2.4 Gesetzliche Grundlagen

Die stoffliche Belastung von Böden hat vielfältige Ursachen bzw. Quellen. Dazu zählen Emissionen aus Straßenverkehr, Privathaushalten und Industrie sowie zu einem nicht unerheblichen Maße auch die landwirtschaftliche Nutzung. Zur Erhaltung der natürlichen Funktionen des Bodens wurden auf nationaler und internationaler Ebene zahlreiche Gesetze und Verordnungen geschaffen, die bezüglich der Schwermetalle den Schadstoffeintrag (Frachten) und zulässige Gehalte im Boden begrenzen. Des Weiteren werden in der Gesetzgebung Aufbringungsbeschränkungen bezüglich der Mengen pro Flächeneinheit berücksichtigt.

In der BRD gelten durch das 1998 in Kraft getretene Bundes-Bodenschutzgesetz (BBODSCHG 1998) Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte für Schadstoffe im Boden. Darin enthalten ist der Gedanke zur Vorsorge vor schädlichen Bodenveränderungen, welcher in der Agenda 21 (Kap. 35 Abs. 3, UNCED 1992) festgelegt wurde. Die in der BBODSCHV (1999) aufgeführten Vorsorgewerte für Schwermetalle wurden vom Stoffgehalt natürlicher Böden abgeleitet und

sollen bei Einhaltung dieser Gehalte die natürlichen Bodenfunktionen sichern und Austräge aus dem Boden minimieren. Als vertretbare Schwermetallanreicherung ist nach SCHÜTZE (1998) die Spanne zwischen Hintergrundgehalt und Vorsorgewert zu sehen. Bei Überschreitung der festgelegten Vorsorgewerte durch erhöhte Schwermetallhintergrundgehalte des Bodensubstrates sind in der BBODSCHV (1999) zulässige zusätzliche Schwermetallfrachten, die in den Boden eingetragen werden dürfen, angegeben. Länderspezifische Hintergrundgehalte für Schwermetalle im Boden wurden differenziert nach Siedlungsstruktur (ländlich/verdichtet), Ausgangsgestein, Bodenhorizont (Ober-/Unterboden) und Nutzung (Acker/Grünland/Wald) von der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO 2003) abgeleitet.

Bezüglich der landwirtschaftlichen Verwertung organischer Abfälle geben DÜRING UND GÄTH (2002) einen Überblick über nationale, europäische und internationale Verordnungen und Gesetze. In Deutschland legt die ABFKLÄRV (1992) Grenzwerte für Schwermetallgehalte in Klärschlämmen und Böden fest und regelt außerdem die zugelassenen Applikationsmengen. Für die Verwertung von Komposten in der Landwirtschaft gelten die Grenzwerte der Bioabfallverordnung (BIOABFV 1998).

3 Material und Methoden

3.1 Validierungsansatz

Das Modell ATOMIS (REIHER 2008) ist ein Schwermetallbilanzmodell, welches auf der Eintragsseite Düngemittel (einschließlich Klärschlamm), Pflanzenschutzmittel und die atmosphärische Deposition berücksichtigt. Der Schwermetallaustrag erfolgt über das Sickerwasser und den Entzug durch Pflanzen. Die Gegenüberstellung der ermittelten Schwermetalleinträge und -entzüge ermöglicht in Jahresschritten die Bilanzierung des Schwermetallstatus im Oberboden über längere Zeiträume. Zur Validierung der von ATOMIS berechneten Schwermetallgesamtgehalte wurden 24 intensiv genutzte Ackerflächen (100 Teilflächen) herangezogen, für welche die erforderlichen Bodeneigenschaften und der Schwermetallstatus sowie die Bewirtschaftungshistorie untersucht wurden. Das Endjahr des Bilanzierungszeitraumes entsprach jeweils dem Jahr der Probenahme, was einen Vergleich der modellierten Schwermetallgehalte mit den aktuell gemessenen Konzentrationen ermöglicht. Als Startwerte für die Modellierung wurden in der Regel gemessene Schwermetallgesamtgehalte, welche aus früheren Analysen (vor Bilanzierungsbeginn) zur Verfügung standen, genutzt. Lagen keine älteren Untersuchungen vor, wurden die für die Region typischen Schwermetall-Hintergrundgehalte (SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002) eingesetzt. Die für die Validierung verwendeten, wesentlichen Eingangsgrößen und Modellannahmen werden in Kapitel 4.1 beschrieben. Neben der Validierung der berechneten Schwermetallgesamtgehalte sollten die einzelnen ATOMIS-Berechnungsschritte zur Bestimmung des Schwermetallaustrages geprüft werden. Dazu wurden die mittels Pedotransferfunktionen berechneten sorbierten und löslichen Schwermetallgehalte mit den gemessenen Konzentrationen verschiedener Bodenextrakte verglichen.

Zur Bewertung der Validierungsergebnisse wurde zunächst für jeden Standort der Fehlerquotient ε (TIETJE UND HENNINGS 1996) als Verhältnis von modellierten zu gemessenen Werten herangezogen. Ein Wert von $\varepsilon = 1$ zeigt dabei die Übereinstimmung von Modell- und Messwerten an. Bei $\varepsilon > 1$ überschätzt das Modell die beobachteten Schwermetallgehalte; $\varepsilon < 1$ bedeutet hingegen Unterschätzung durch das Modell. Des Weiteren wurden zur Betrachtung der mittleren Modellgüte über alle Standorte das geometrische Mittel der Fehlerquotienten (GMER) und die geometrische Standardabweichung (GSDER) verwendet (Gl. 3.1-1, 3.1-2). So konnte auch die Variabilität des Fehlerquotienten auf den verschiedenen Standorten

berücksichtigt werden. Nach TIETJE UND HENNINGS (1996) sowie HORN (2003) sind GMER und GSDER geeignete Größen zum Vergleich von modellierten mit gemessenen Festphasenkonzentrationen und können zur Bewertung der Modellprognose herangezogen werden. Erreichen beide Größen einen Wert von 1, stimmen die Modellergebnisse mit den Messwerten überein. Werte von $GMER > 1$ bzw. < 1 zeigen analog zu ε eine Überschätzung bzw. Unterschätzung des Modells an. Mit ansteigenden Werten von $GSDER > 1$ nimmt die Variation des Fehlerquotienten um das geometrische Mittel zu.

$$GMER = \exp \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{M_i}{O_i} \right) \right] \quad (\text{Gl. 3.1-1})$$

$$GSDER = \exp \left[\left(\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [\ln(\varepsilon_i) - \ln(GMER)]^2 \right)^{0.5} \right] \quad (\text{Gl.3.1-2})$$

mit: n – Anzahl der Datensätze (Standorte)
 M_i – i -ter modellierter Schwermetallgehalt
 O_i – i -ter beobachteter Schwermetallgehalt

Des Weiteren soll, wie von LEGATES UND MCCABE (1999) sowie WILLMOTT UND MATSUURA (2005) empfohlen, ein absolutes Bewertungsmaß in der Einheit der bewerteten Variablen betrachtet werden. Der mittlere Absolutfehler MAE gibt die durchschnittliche absolute Abweichung des prognostizierten vom beobachteten Wert an und wird entsprechend Gleichung 3.1-3 berechnet. Dabei bedeutet ein $MAE = 0$ Übereinstimmung von Modell- und Messwerten. Mit steigenden Werten > 0 wird eine zunehmende Differenz zwischen Modellergebnissen und Messdaten angezeigt.

$$MAE = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |M_i - O_i| \right] \quad (\text{Gl.3.1-3})$$

(Zeichenerklärung siehe Gl. 3.1-2)

3.2 Validierungsstandorte

3.2.1 Gebietscharakteristik

Ein wesentliches Ziel der vierten Phase des SFB 299 war die Übertragung des Modellverbundes ITE²M aus der vorwiegend extensiv bewirtschafteten Region der vorangegangenen Projektphasen (Land-Dill-Bergland/Hessen) in die intensiv landwirtschaftlich genutzte Region Wetterau (Hessen). Als äußere Begrenzung des Untersuchungsgebietes wurde das Einzugsgebiet der Nidda mit einer Größe von 1619 km² (bis Pegel Bad Vilbel, Abb. 3.2-1) festgelegt. Neben der Wetterau, welche den Kernbereich des Nidda-Einzugsgebietes bildet, gehören die naturräumlichen Einheiten des Vordertaunus, des Unteren und Vorderen Vogelberges und Randbereiche des Spessarts zum SFB-Untersuchungsgebiet.

Die Wetterau ist als Teil der Lößlandschaft im Rhein-Main-Tiefland die ertragsreichste Ackerlandschaft Hessens. Diese fruchtbare Region ist waldarm; Waldinseln sind lediglich in steileren Lagen und auf ertragsschwächeren Böden zu finden (DIES 1976). Zahlreiche, durch die Nidda und ihre Nebenflüsse gegliederte Rücken und Senken prägen die Wetterau, wobei die Höhenlage von 250 m ü. NN meist nicht überschritten wird (KLAUSING 1988). Die Wetterau bildet mit der Westhessischen Senke im Norden und dem Main-Taunus-Vorland im Südwesten die Hauptachse der Lößgebiete Hessens mit ca. 100 km Länge und 5-10 km Breite. Die Ablagerung von kalkhaltigem Löss fand jeweils in den Kaltzeiten im Pleistozän statt, wobei die Mächtigkeit der äolischen Sedimente in den Becken der Region sowie in Windschattengebieten der Gebirgskämme bis zu 30 Meter erreicht. Bei Lagen im Lee der Gebirge, mit Jahresniederschlägen von weniger als 600 mm und mittleren Jahrestemperaturen von etwa 8 °C, wurden die Böden teilweise nur wenig degradiert, wodurch Schwarzerden als Reliktböden des frühen Holozäns erhalten blieben (DIES 1976). In der Wetterau verbreitete Böden sind Parabraunerden und bei Jahresniederschlägen von 650-700 mm Übergänge zu pseudovergleyten Parabraunerde-Bodengesellschaften. In den teilweise breiten Auen der Nidda und ihrer Nebenflüsse sind häufig Auengleye aus holozänen Schluffen zu finden. Bei durch Ackernutzung stärker erodierten Lössböden bildeten sich flächenhaft verbreitet Pararendzinen und komplementär Kolluvisole heraus. In den Mittelgebirgen entwickelten sich zum einen basenreiche Braunerden im Bereich des Vogelberges, zum anderen meist basenarme Bodenformen im Vordertaunus.

Die Nutzung der fruchtbaren Böden der Wetterau erfolgt vorwiegend über den Anbau von Hackfrüchten und Getreide; insbesondere Zuckerrübe und Weizen spielen regional eine bedeutende Rolle. Der Anteil landwirtschaftlicher Nutzfläche liegt im Wetteraukreis bei 54 %, wobei der überwiegende Anteil ackerbaulich genutzt wird. Die Grünlandnutzung findet lediglich im Bereich der Auen und auf vorwiegend lössfreien Böden Anwendung.

3.2.2 Untersuchungsstandorte

Zur Validierung des Modells ATOMIS sollten intensiv agrarisch genutzte Standorte aus dem SFB-Untersuchungsgebiet herangezogen werden, dessen Bewirtschaftung möglichst langjährig dokumentiert war. Diese Daten sollten insbesondere Informationen zum Düngemiteleinsatz (Art und Menge) und zu ausgebrachten Pflanzenschutzmitteln enthalten, um eine detaillierte Bilanzierung der Schwermetalle im Oberboden durchführen zu können. Da bei einer Berechnung von Schwermetalländerungen in agrarisch genutzten Oberböden über kurze Zeiträume (wenige Jahre) nur geringfügige Variationen zu erwarten waren (REIHER 2008), sollten bevorzugt Standorte mit erhöhten Schwermetalleinträgen betrachtet werden. Die seit vielen Jahren übliche Klärschlammasbringung im Rahmen des sogenannten Wetterauer Modells bot diese Möglichkeit. Das Wetterauer Modell ist ein vertraglich geregeltes Konzept des Wetteraukreises und des Hessischen Bauernverbandes zur regionalen Verwertung von Klärschlämmen, welches durch Unternehmen wie die UD Umweltdienste Hessen GmbH oder die Oberrheinischen Recycling Dienste GmbH beratend begleitet und koordiniert wird. In Zusammenarbeit mit den UD Umweltdiensten Hessen konnten über dort vorliegende Schlagkarteien Flächen im Nidda-Einzugsgebiet ermittelt werden, welche mit hohen gesetzlich zulässigen Klärschlammgaben, insbesondere in den letzten 10 Jahren, beaufschlagt wurden. Zur Auswahl der Untersuchungsstandorte, anhand derer ATOMIS validiert werden sollte, wurden die entsprechenden Landwirte kontaktiert und nachfolgend in Abhängigkeit der Datenlage der Landwirte die zu beprobenden Flächen ausgewählt.

3.2.3 Bodenprobennahme

Die in den ersten drei Phasen des SFB aufgebaute Bodenprobendatenbank wurde durch weitere 100 Proben von 24 Standorten des TP B 2.3 ergänzt (Abb. 3.2-1). Diese wurden auf klärschlammgedüngten Ackerflächen von vier landwirtschaftlichen Betrieben im SFB-Untersuchungsgebiet entnommen und entsprechend in die Bodenprobendatenbank als Probensätze PS 14-17 eingefügt (Tab. 3.2-1). Auf den 24 Ackerstandorten wurden jeweils

4 - 6 Teilflächen von je 10 m x 10 m angelegt, wobei die mittlere Ackergröße etwa 1,8 ha betrug. Von jeder Teilfläche wurde der Oberboden (30 cm) mit 20 Bohrstockproben mittels Pürckhauer entnommen und daraus eine Mischprobe erstellt.

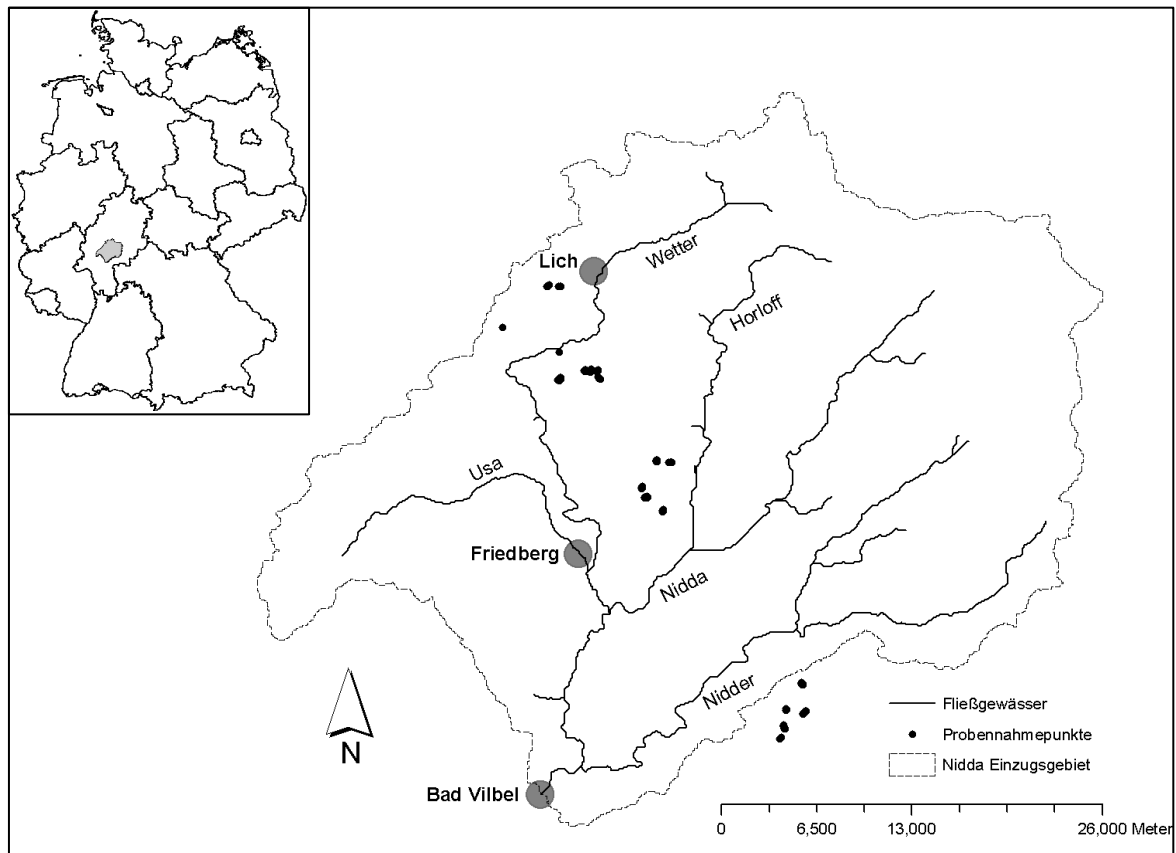


Abb. 3.2-1: SFB-Untersuchungsgebiet (Nidda-Einzugsgebiet/Hessen) und Lage der Validierungsstandorte (Probennahmepunkte)

Tab. 3.2-1: Übersicht über die beprobten Standorte

Proben-satz	Anzahl der Standorte	Lage (Gemarkung)	Dokumentations-zeitraum	Bodenprobe-nahme
14	4	Münzenberg, Dorf-Güll	1993 – 2006	Jun. 2006
15	6	Münzenberg	1995 – 2006	Nov. 2006
16	6	Reichelsheim, Echzell	1999 – 2007	Dez. 2006
17	8	Hammersbach	2000 – 2006	Feb. 2007

Alle beprobten Standorte befinden sich in der intensiv landwirtschaftlich genutzten Region Wetterau. Der Anteil der Landwirtschaftsflächen an den Gemeindeflächen lag bei mindestens 50 %, in einer Gemeinde (Reichelsheim, PS 16) sogar bei über 70 %. Im Gebiet dieser Gemeinde kommen mit Parabraunerden-Tschernosem und Tschernosem-Parabraunerden äußerst ertragreiche Böden vor (HLUG 2003), welche einer intensiven Nutzung unterliegen.

Auch die Böden der anderen Standorte sind meist durch Löss geprägt. Neben Parabraunerden und vergleyten Parabraunerden wurden Kolluvisole und Pararendzinen, aber auch zwei Braunerden beprobt (Bodentypen abgeleitet nach HLUG 2003).

Die Fruchtfolgen im dokumentierten Zeitraum enthielten als dominante Getreideart auf allen Äckern Winterweizen, aber auch Wintergerste, Sommergerste und Roggen wurden regelmäßig angebaut. Ebenso war Winterraps auf allen Standorten regelmäßig Teil der Fruchtfolge. Eine besondere regionale Bedeutung kommt der Zuckerrübe zu, die auf den ertragreichen Böden der Wetterau verbreitet angebaut wird und auf 13 der 24 untersuchten Standorte Teil der Fruchtfolge war.

3.2.4 Analytik

Die 100 Bodenproben der 24 Standorte wurden bei maximal 40 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend über ein Kunststoffsieb auf ≤ 2 mm gesiebt. Die weiteren Analysen zur Bestimmung der Bodencharakteristika pH-Wert, Carbonatgehalt, organischer Kohlenstoffgehalt und Tongehalt wurden am Feinboden durchgeführt. Die pH-Wert-Bestimmung erfolgte potentiometrisch mit 0,01 M CaCl_2 nach DIN 19684-1. Der C_{org} -Gehalt wurde als Differenz aus Kohlenstoff-Gesamtgehalt und Carbonatgehalt im Boden ermittelt. Dabei wurde der C-Gesamtgehalt mittels C/N-Analyser (NA 1500, Carlo Erba) nach DIN ISO 10694 bestimmt. Der Carbonatgehalt wurde mit Hilfe der SCHEIBLER-Apparatur (DIN 19684-5) analysiert. Die Körnungsanalyse zur Bestimmung der Tongehalte wurde mit dem Pipettverfahren nach Köhn (DIN18123) durchgeführt. Die Ergebnisse der Einzelanalysen der Teilflächen wurden für jede Ackerfläche gemittelt. Die ermittelten Variationskoeffizienten geben dabei die räumliche Variabilität einer Ackerfläche an.

Die Schwermetallgehalte im Oberboden (Ni, Cu, Zn und Cd) wurden für verschiedene Bodenfraktionen bestimmt. Neben der Untersuchung der Schwermetallgesamtgehalte im Königswasseraufschluss (DIN ISO 11466) wurden die im Boden potenziell austauschbaren Gehalte durch Extraktion mit 0,025 M Na_2 -EDTA (geändert nach ZEIEN 1995) sowie die leicht löslichen Konzentrationen durch Extraktion mit 0,01 M Calciumnitrat (geändert nach ZEIEN 1995) und 1 M Ammoniumnitrat (DIN 19730) analysiert. Die Messung der jeweiligen Schwermetallkonzentrationen erfolgte mittels ICP-MS (7500ce/Agilent). Dabei wurden sowohl die Schwermetalleextraktionen als auch die massenspektrometrischen Analysen mit

Doppelbestimmung durchgeführt. Die Analysen wurden durch zertifizierte Referenzmaterialien (CRM 7001/7003, CMI 1995) überprüft. Über die internen Standards ^{103}Rh und ^{193}Ir erfolgte die Driftkorrektur aller Messergebnisse. Die außerdem verwendeten internen Standards geringerer Massen (^{45}Sc und ^{89}Y) konnten nicht zur internen Driftkorrektur eingesetzt werden, da sie in messbaren Konzentrationen in den Bodenproben enthalten waren.

3.2.5 Datenerhebung zur Bewirtschaftungsgeschichte der Standorte

Die Dokumentationen der Landwirte zur Flächenbewirtschaftung enthielten Art und Menge der jährlich aufgebrauchten Dünge- und Pflanzenschutzmittel sowie die Fruchtfolgen und Ernteerträge. Die Schwermetallgehalte in mineralischen und Wirtschaftsdüngern waren nicht Bestandteil der Bewirtschaftungsdaten, daher wurden sie der Literatur entnommen (LABO 2000; UBA 2007). Nach eingehender Recherche der Inhaltsstoffe der angewandten Pflanzenschutzmittel (PSM) wurde, auch unter Berücksichtigung der ausgebrachten PSM-Mengen, der Eintrag von Schwermetallen über diesen Pfad als minimal angesehen und daher nicht in der Bilanzierung berücksichtigt. Über die UD Umweltdienste Hessen GmbH waren ausführliche Daten zu Menge, Zeitpunkt und Herkunft des auf einer Fläche aufgebrauchten Klärschlammes (KS) erhältlich. Zusätzlich standen hier auch Analysedaten der Kläranlagen zur Verfügung, welche die Klärschlämme regelmäßig untersuchen müssen. Für den Dokumentationszeitraum lagen jährlich zwei- bis drei KS-Untersuchungen für Schad- und Nährstoffe vor. Für den Großteil der 24 Standorte waren außerdem ältere Bodenanalyseergebnisse vorhanden. Der erhobene Zeitraum und damit der mögliche Bilanzierungszeitraum variierte je nach Datenlage der Landwirte von 7 bis 14 Jahren (Tab. 3.2-1). Für den Eintrag von Schwermetallen über die atmosphärische Deposition können gebiets- oder standortspezifische Daten aus der Literatur entnommen werden (HLUG 2001).

3.3 Das Modell ATOMIS

3.3.1 Modellstruktur

ATOMIS ist ein rasterbasiertes Modell mit variabler räumlicher Auflösung, welches die Entwicklung des Schwermetallstatus in Oberböden regional differenziert prognostizieren kann. Im Hinblick auf die Modellierung einzelner Standorte im Rahmen der Validierung wurde das Modell dahingehend angepasst, dass jeweils nur eine Rasterzelle, für welche alle Eingangsparameter über eine Textdatei eingelesen werden (Abb. 3.3-1 und Anhang B-1),

simuliert wurde. Diese Textdatei enthielt alle Standortdaten sowie die verschiedenen Düngemittel und deren applizierte Mengen.

S01	Auf den Hainbuchen
0.0	Skelettgehalt [Gew.-%]
22.58	Ton [Gew.-%]
1.455	Corg [Gew.-%]
1500.	BD [kg Boden/m ³]
6.194	pH
0.3	z (Tiefe) [m]
178.5	qS [mm/a] (Sickerwassermenge)
477.2	ET [mm/a] (Evapotranspiration)
1	lu (Landnutzung Acker)
28.	Ni Cstart [mg SM/kg Boden]
17.	Cu Cstart [mg SM/kg Boden]
57.	Zn Cstart [mg SM/kg Boden]
0.16	Cd Cstart [mg SM/kg Boden]
2.124	P SG [kg P/ha/a] (Schweinegülle)
0.	P RG [kg P/ha/a] (Rindergülle)
42.63	P SFM [kg P/ha/a] (Schweinefestmist)
0.	RFM [kg P/ha/a] (Rinderfestmist)
24.08	P KS [kg P/ha/a] (Klärschlamm)
0.	P NPK [kg P/ha/a] (NPK-Dünger)
0.	P SGÖ [kg P/ha/a] (ökologische Schweinegülle)
0.	P RGÖ [kg P/ha/a] (ökologische Rindergülle)
0.	P RP [kg P/ha/a] (Rohphosphat)
0.	P SJ [kg P/ha/a] (ökologische Schweinejauche)
0.	P RJ [kg P/ha/a] (ökologische Rinderjauche)
0.	P NP [kg P/ha/a] (NP-Dünger)
405.37	KAS [kg KAS/ha/a] (Kalkammonsalpeter)
0.	40er Kali [kg Kali/ha/a] (Kali-Salz)
0.	CK [kg CK/ha/a] (Carbokalk)
0.	HS [kg HS/ha/a] (Harnstoff)

Abb. 3.3-1: Beispiel einer ATOMIS-Inputdatei mit Eingangsparametern für den Standort S1

Mit der derzeitigen Modellversion kann die Entwicklung der Schwermetallgehalte im Oberboden für die Schwermetalle Ni, Cu, Zn und Cd berechnet werden. Die Mächtigkeit des Oberbodens wird in ATOMIS für Ackerstandorte mit 30 cm, für Grünland und Wald jeweils mit 10 cm angenommen. Sie kann jedoch, bei Vorhandensein von Geländeaufnahmen, manuell angepasst werden. Für die beprobten Ackerflächen ging die an den Standorten ermittelte Mächtigkeit des Pflughorizontes in die Berechnungen ein.

Die Änderung der Schwermetallgehalte wird für jeden Standort über einen Bilanzansatz aus dem Saldo von Schwermetalleinträgen (atmosphärische Deposition, Düngemittel) und Schwermetallausträgen (Sickerwasseraustrag, Pflanzenentzug) kalkuliert. Dies ist in Abb. 3.3-2 schematisch dargestellt. In Jahresschritten wird dieses Bilanzsaldo mit dem Schwermetallgesamtgehalt des Vorjahres verrechnet und ergibt am Ende des

Simulationszeitraumes einen veränderten Gesamtgehalt im Boden, der vom Modell ausgegeben wird. Dabei werden die Landnutzung und die Bewirtschaftung der Standorte als zeitlich konstant angenommen. Die fruchtfolgen-abhängigen Düngemittelgaben wurden über den gesamten Bilanzierungszeitraum gemittelt.

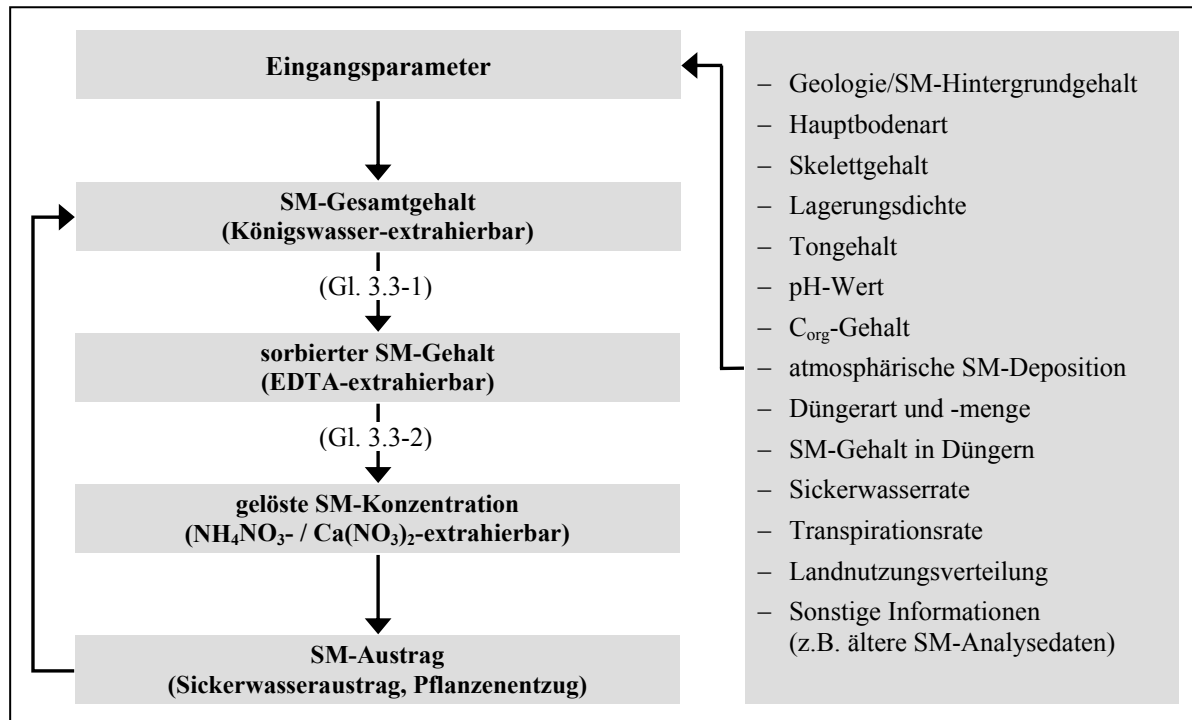


Abb. 3.3-2: Modellschema von ATOMIS zur Bilanzierung der Schwermetalle (SM) im Oberboden

Eine Regionalisierung der Schwermetallbilanzierung wird durch die implementierten Pedotransferfunktionen (Gl. 3.3-1, 3.3-2) möglich, welche den Schwermetallaustrag in Abhängigkeit der regional differenzierten Boden- und Standorteigenschaften berechnen. Die im Modell ATOMIS verwendeten Ansätze zur Berechnung der Schwermetallein- und -austräge sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Die ausführliche Darstellung der Modellstruktur und der integrierten Pedotransferfunktionen sowie deren Ableitung und Parametrisierung findet sich in REIHER (2008).

3.3.2 Berechnung der Schwermetalleinträge

Die Schwermetalleinträge ergeben sich als Summe aus der atmosphärischen Deposition von Schwermetallen und dem Eintrag über Düngemittel. Die zunächst mitbetrachteten Schwermetalleinträge aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) wurde in den weiteren Berechnungen

nicht berücksichtigt, da die auf den untersuchten Standorten angewandten PSM keine oder nur sehr geringe Schwermetallkonzentrationen aufwiesen bzw. auf diese Weise nur vernachlässigbare Schwermetallfrachten in den Boden gelangten.

Die Berechnung der Schwermetallzufuhr über Düngemittel wird in ATOMIS an die Phosphor-Düngung gekoppelt. Hierbei liegt die Annahme zugrunde, dass für eine nachhaltige Landwirtschaft, die langfristig das Ertragspotenzial eines Standortes aufrecht erhalten kann, eine Düngung auf Entzug vorausgesetzt (REIHER 2008). Demzufolge wurde die Zufuhr an P-Düngern in bisherigen Modellanwendungen auf regionaler Ebene entsprechend dem P-Entzug einer Fläche definiert. Für die Modellierung von Standorten können die realen P-Frachten verschiedener Düngemittel über eine Eingabedatei (Abb. 3.3-1) in das Modell eingelesen werden. In ATOMIS sind die Phosphor- und Schwermetallgehalte verschiedener P-Dünger (organische Düngemittel, NPK, NP) festgelegt, aus denen das Verhältnis von Schwermetallgehalten zu P-Gehalten (SM/P) gebildet wird. Durch Multiplikation der zugeführten P-Menge mit dem SM/P-Verhältnis der einzelnen Dünger wird der Schwermetalleintrag über P-Düngemittel berechnet.

Neben phosphorhaltigen Düngern werden in der landwirtschaftlichen Nutzung Mineraldünger eingesetzt, welche keinen oder nur sehr geringe Mengen an Phosphor enthalten (z.B. Kalkammonsalpeter und Kali-Salze). Die Möglichkeit der Düngung über nicht-P-haltige Düngemittel und damit verbundene Schwermetallein-träge wurden für die Validierung in das Modell implementiert, um alle realen Düngemittelinträge erfassen zu können. Über die in Abb. 3.3-1 gezeigte Eingabedatei werden die entsprechenden Düngemittelfrachten in ATOMIS eingelesen und direkt mit den Schwermetallgehalten multipliziert.

Daten für die atmosphärische Deposition von Schwermetallen wurden der Literatur entnommen. Für die Validierung wurden Messungen des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG 2001) in ATOMIS implementiert.

Der standortbezogene Gesamtschwermetalleintrag pro Jahr ergibt sich durch Addition der Einträge aus atmosphärischer Deposition, P- sowie nicht-P-haltiger Düngung.

3.3.3 Berechnung der Schwermetallausträge

Zur Berechnung der ausgetragenen Schwermetallfrachten wird zunächst über einen vereinfachten Regressionsansatz nach HORNBERG (1991) die potenziell austauschbare Schwermetallfraktion (C_{sorb}) aus dem vorliegenden Schwermetallgesamtgehalt (C_{KW}) ermittelt:

$$\log C_{\text{sorb}} = a + b \log H^+ + c \log C_{\text{org}} + d \log \text{Ton} + e \log C_{\text{tot}} \quad (\text{Gl. 3.3-1})$$

- mit: C_{sorb} – organisch sorbierter Schwermetallgehalt [mg kg^{-1}]
 C_{tot} – Schwermetallgesamtgehalt [mg kg^{-1}]
 a – intrinsischer Parameter
 b – Regressionskoeffizient für H^+ -Konzentration
 c – Regressionskoeffizient für C_{org} -Gehalt
 d – Regressionskoeffizient für Tongehalt
 e – Regressionskoeffizient für Schwermetallgesamtgehalt
 H^+ – Protonenkonzentration [$\text{mol H}^+ \text{L}^{-1}$]
 C_{org} – organischer Kohlenstoffgehalt [Gew.-%]
 Ton – Tongehalt [Gew.-%]

Aus der mit Gleichung 3.3-1 berechneten, sorbierten Schwermetallfraktion wird über eine weitere Pedotransferfunktion, die erweiterte Freundlich-Sorptionsisotherme, die Konzentration der Schwermetalle in der Bodenlösung (C_{lsg}) bestimmt:

$$\log C_{\text{lsg}} = (\log C_{\text{sorb}} - \beta_0 - \beta_{H^+} \log [H^+] - \beta_{\text{KAK}} * \log [\text{KAK}_{\text{pot}}]) * m^{-1} \quad (\text{Gl. 3.3-2})$$

- mit: C_{lsg} – Schwermetallkonzentration in Bodenlösung [$\mu\text{g L}^{-1}$]
 C_{sorb} – organisch sorbierter Schwermetallgehalt [mg kg^{-1}]
 β_0 – intrinsischer Parameter
 β_{H^+} – Regressionskoeffizient für H^+ -Konzentration
 β_{KAK} – Regressionskoeffizient für Kationenaustauschkapazität
 m – Regressionskoeffizient für Schwermetall-Lösungskonzentration
 H^+ – Protonenkonzentration [$\text{mol H}^+ \text{L}^{-1}$]
 KAK_{pot} – potenzielle Kationenaustauschkapazität [$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$]

Die potenzielle Kationenaustauschkapazität wurde dabei nach KROGH et al. (2000) aus dem organischen Kohlenstoffgehalt und dem Tongehalt im Boden bestimmt:

$$KAK_{pot} = 0,95 + 2,90 * 1,72 * C_{org} + 0,53 * Ton \quad (\text{Gl. 3.3-3})$$

mit: KAK_{pot} – potenzielle Kationenaustauschkapazität (pH 8,1) [$\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$]
 C_{org} – organischer Kohlenstoffgehalt [Gew.-%]
 Ton – gemessener Tongehalt [Gew.-%]
 1,72 – Faktor zur Berechnung des Humusgehaltes aus dem C_{org} -
 Gehalt nach AG BODEN (2005)

Die Parametrisierung der gezeigten Pedotransferfunktionen wurde von den vorangegangenen Arbeiten von HORN (2003) und REIHER (2008) übernommen.

Der Austrag von Schwermetallen wird in ATOMIS durch Auswaschung der Bodenlösungskonzentrationen mit dem Sickerwasser und Aufnahme durch Pflanzen mit dem Transpirationsstrom abgeschätzt. Dazu werden die mittleren langjährigen Sickerwasser- und Evapotranspirationsraten aus dem Modell SWAT (ARNOLD et al. 1998) genutzt. Die Berechnung des Schwermetallaustrages über Sickerwasser erfolgt durch Multiplikation der ermittelten Bodenlösungskonzentrationen mit der Sickerwassermenge aus dem Oberboden.

Die Bioverfügbarkeit von Schwermetallen im Boden bzw. der Schwermetallentzug durch die Aufnahme in Pflanzen kann über unterschiedliche Ansätze abgeschätzt werden (FRISCHE et al. 2003). Die verschiedenen Möglichkeiten der modellhaften Beschreibung des Schwermetallentzuges über Pflanzen wurden im Rahmen der dritten SFB-Projektphase dargestellt und diskutiert (REIHER 2008). Im Modell ATOMIS wurde ein Ansatz nach INGWERSEN et al. (1998) und INGWERSEN (2001) gewählt, der den Pflanzenentzug von Schwermetallen als Funktion der sich in der Bodenlösung befindlichen und über den Transpirationsstrom passiv aus dem Oberboden in die Pflanze gelangenden Elementkonzentrationen widerspiegelt. Als über die Pflanzen aufnehmbare und verlagerbare Schwermetallgehalte wurden dabei vereinfacht die Bodenlösungskonzentrationen angenommen. Der Transpirationsstrom wird in ATOMIS über einen landnutzungsabhängigen Faktor (WOHLRAB et al. 1992) aus der von SWAT berechneten Evapotranspiration (bezogen auf den Oberboden) bestimmt. Für Acker ist dabei ein Anteil der Transpiration an der Gesamtverdunstung von 55 % festgelegt, für

Grünland und Wald beträgt der Anteil jeweils 60 %. Durch Multiplikation der Lösungskonzentrationen im Boden mit der mittleren jährlichen Transpirationsmenge können die über Pflanzen entzogenen Schwermetallfrachten abgeleitet werden.

3.4 Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse

Die Analytik der Schwermetallgehalte und der Bodeneigenschaften, sowie alle weiteren Modelleingangsparameter sind ebenso wie die Modellierung mit empirisch abgeleiteten Parametern mit Unsicherheiten und Variabilitäten verbunden (ALTFELDER et al. 2007). Die Unsicherheit beschreibt dabei die Streuung der Modellparameter und der Analyseergebnisse. Als Variabilität wird die Streuung der regionalen Standorteigenschaften sowie der Schwermetallgehalte in Düngern und atmosphärischer Deposition erfasst. Für jede Variable und jeden Eingangsparameter wurde die Unsicherheit bzw. Variabilität (charakterisiert durch Streubreite oder Standardabweichung) im Rahmen einer auf der Monte-Carlo-Methode basierenden Unsicherheitsanalyse ermittelt. Die anschließende Sensitivitätsanalyse mittels einer multiplen linearen Regression sollte die für die Modellunsicherheit sensitiven Größen identifizieren.

3.4.1 Verteilungsannahmen

Voraussetzung für die Durchführung einer Monte-Carlo-Simulation sind spezifische Verteilungsannahmen (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen) für jeden eingehenden Parameter bzw. jede Variable. Die angenommenen Verteilungen der variierten Größen sind in Tab. 3.4-1 dargestellt und werden im Folgenden erläutert.

Die logarithmische Normalverteilung wurde analog zu anderen Arbeiten als geeignetes Verteilungsmodell für Stichproben von Spurenelementgehalten angesehen (KELLER et al. 2005, LABO 2003, REIHER 2008, SCHÖNWIESE 1992). Demnach wurde für die Schwermetallgehalte aller Düngemittel die Log-Normalverteilung zugrunde gelegt. Die Ableitung der Verteilungsparameter erfolgte mit Hilfe des Programms LOGNORM4 (STROM UND STANSBURY 2000) aus den in Literaturquellen (z.B. UBA 2007) angegebenen Mittelwerten und der Hälfte dieses Wertes als untere Grenze.

Die gemessenen Bodeneigenschaften pH-Wert, C_{org} - und Tongehalt wurden normalverteilt angenommen (gekennzeichnet durch Mittelwert und Standardabweichung), ebenso die

standortspezifische Sickerwasser- und Transpirationsrate. Die hydrologischen Variablen gehen als langjährige Mittelwerte in das Modell ein, wobei auch die standortbezogene Standardabweichung des langjährigen Zeitraums mit angegeben wurde. Für die Regressionskoeffizienten der Gleichungen 3.3-1 und 3.3-2 wurden die Verteilungsparameter aus ihren im Rahmen der Parametrisierung ermittelten Standardfehlern berechnet (SCHUG 2000, HORN 2003, REIHER 2008). Die Werte der normal- und lognormal-Verteilungen wurden unterhalb 2,5 % und oberhalb 97,5 % trunziert.

Die bodenkundlich stabilen Standorteigenschaften, welche den Digitalen Bodenflächendaten von Hessen (HLUG 2003) entnommen wurden (Lagerungsdichte und Skelettgehalt), gingen uniform verteilt in die Unsicherheitsanalyse ein. Jeder Wert innerhalb einer Klasse (Klassenbereiche nach AG BODEN 2005) kann demzufolge mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten. Die Spannweite mit Ober- und Untergrenze kennzeichnet dabei die uniforme Verteilung. Für die atmosphärische Schwermetall-Deposition sowie die eingetragenen Frachten von Düngemitteln wurden aufgrund fehlender Verteilungsangaben ebenfalls uniforme Verteilungen mit einer Spannweite von $\pm 20\%$ (Deposition) bzw. $\pm 10\%$ (Inputfrachten) angenommen.

Tab. 3.4-1: Zugewiesene Verteilungen für variierte Parameter in der Unsicherheitsanalyse

Variable	Verteilung	Quelle
Tongehalt	normal	TP B 2.3 (Messung)
Lagerungsdichte	uniform	HLUG (2003)
Skelettgehalt	uniform	HLUG (2003)
C _{org} -Gehalt	normal	TP B 2.3 (Messung)
pH-Wert	normal	TP B 2.3 (Messung)
Sickerwasserrate	normal	TP A 2 (SWAT)
Transpirationsrate	normal	TP A 2 (SWAT)
Schwermetalldeposition	uniform	HLUG (2001)
Schwermetallgehalt Düngemittel	lognormal	UBA (2001, 2007)
Fracht Düngemittel	uniform	TP B 2.3 (Landwirt)
a, b, c, d, e (Gl. 3.4-1)	normal	TP B 2.3 (Phasen 1-3)
$\beta_0, \beta_{H^+}, \beta_{KAK}, m$ (Gl. 3.4-2)	normal	TP B 2.3 (Phasen 1-3)

3.4.2 Monte-Carlo-Simulation mit Latin-Hypercube-Sampling

Insgesamt wurden für jedes Schwermetall und jeden Standort Verteilungsannahmen von 55 Parametern und Variablen definiert. Um die Rechenzeit bei dieser Anzahl von variierten Größen gering zu halten, wurden die Parameterkombinationen für die Monte-Carlo-Simulation nicht zufällig, sondern über ein stratifiziertes Verfahren gezogen. Dieses sogenannte Latin-Hypercube-Sampling (MCKAY et al. 1979) verkürzt die Rechenzeit gegenüber einer ausschließlich zufälligen Ziehung aus dem kompletten Parameterraum durch Ziehung der Werte aus zuvor eingeteilten Klassen. Dabei werden so viele Klassen gleicher Wahrscheinlichkeit gebildet wie Datensätze unterschiedlicher Wertekombinationen vorkommen, was der Anzahl der Einzelmodellläufe entspricht. Das Latin-Hypercube-Verfahren wurde mit dem Programm SIMLAB 2.2 (2004) durchgeführt, wobei eine Variation jeweils über die Zeit eines kompletten Modelllaufs konstant blieb. Aus den 55 Parameterräumen wurden für jedes Schwermetall 5000 Parameterkombinationen gezogen. Korrelationen verschiedener Variablen untereinander fanden keine Berücksichtigung. Entsprechend der Anzahl der Latin-Hypercube-Ziehungen wurden mit ATOMIS anschließend 5000 Modellläufe durchgeführt und die Streuung der Modellergebnisse analysiert.

3.4.3 Multiple lineare Regression

Die Sensitivitätsanalyse auf Grundlage eines multiplen linearen Regressionsmodells ermöglicht die Identifikation der für die Modellunsicherheit sensitiven Parameter und Variablen (SALTELLI et al. 2000, SALTELLI et al. 2004). Als unabhängige (Prädiktor-) Variablen wurden die bereits in die Unsicherheitsanalyse eingehenden Parameter und Variablen jedes Standortes genutzt. Die berechnete Schwermetallkonzentration am Ende des Modellierungszeitraumes stellte die abhängige Variable der Regressionsanalyse dar. Aufgrund der relativ kurzen Modellierungszeiträume von maximal 14 Jahren konnte von einer starken Sensitivität des Schwermetall-Ausgangsgehaltes (Startwert) auf die Ergebnisunsicherheit ausgegangen werden (vgl. REIHER 2008). Um die sensitiven Größen für die Unsicherheit von Schwermetall-Gehaltsänderungen auf einem Standort infolge von Bewirtschaftungsmaßnahmen abbilden zu können, wurde daher im Rahmen der Sensitivitätsanalyse neben der Endkonzentration zusätzlich auch die Gehaltsänderung innerhalb des bilanzierten Zeitraumes als abhängige Variable betrachtet. Die Sensitivitätsanalysen wurden für alle Standorte jeweils für die Schwermetalle Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium durchgeführt. Als Maß der Sensitivität einer Größe auf die Modellergebnisse wurden die standardisierten Regressionskoeffizienten

geprüft (SIEBER UND UHLENBROOK 2005). Diese standardisierten Regressionskoeffizienten nehmen Werte im Bereich von -1 bis 1 an und weisen mit zunehmender Annäherung an -1 bzw. 1 auf eine erhöhte Sensitivität einer Prädiktorvariablen auf die Modellunsicherheit hin. Dabei zeigen Werte von 0 - 1 eine positive Korrelation und Werte mit negativem Vorzeichen eine negative Korrelation an.

Mit der Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse wurde zunächst der Einfluss der Prädiktorvariablen auf die Berechnung der Schwermetallgesamtgehalte untersucht. Anschließend wurden die Analysen ebenfalls für die berechneten potenziell austauschbaren (EDTA-extrahierbaren) sowie für die gelösten (NH_4NO_3 - und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren) Gehalte durchgeführt. So konnten neben dem Modellenergebnis auch die einzelnen Berechnungsschritte in ATOMIS (Gleichungen 3.3-1 und 3.3-2) auf ihre Validität geprüft werden.

4 Validierung des Schwermetall-Bilanzmodells ATOMIS

4.1 Datenbasis

4.1.1 Bodenparameter

Eine detaillierte Auflistung der Laborergebnisse aller Standorte kann in der SFB-Bodenprobendatenbank im Anhang A (CD) nachgeschlagen werden. Zusammenfassend sind in Tab. 4.1-1 die Mittelwerte und der Wertebereich der relevanten Bodenparameter über alle 24 Standorte dargestellt. Aufgrund ähnlicher naturräumlicher Bedingungen und Bewirtschaftung an den untersuchten Standorten ist im Vergleich zu den Vorarbeiten im SFB 299 ein enges Spektrum an Bodeneigenschaften festzustellen. Die pH-Werte liegen vorwiegend im neutralen bis leicht sauren Bereich (5,6 – 7,5). Die C_{org} -Gehalten zeigen einen sehr engen Wertebereich auf geringem Niveau (0,95 - 1,84 Gew.-%). Die Tongehalte variieren stärker zwischen den Standorten mit Werten von 16,4 bis 38,0 Gew.-%. Die Korngrößenverteilung für die untersuchten Teilflächen verdeutlicht dies in Abb. 4.1-1. Für drei Standorte werden gemäß AG BODEN (2005) die Hauptbodenart Lehm, acht Standorte Schluff und 13 Standorte Ton zugewiesen (vgl. Tab. 4.1-2).

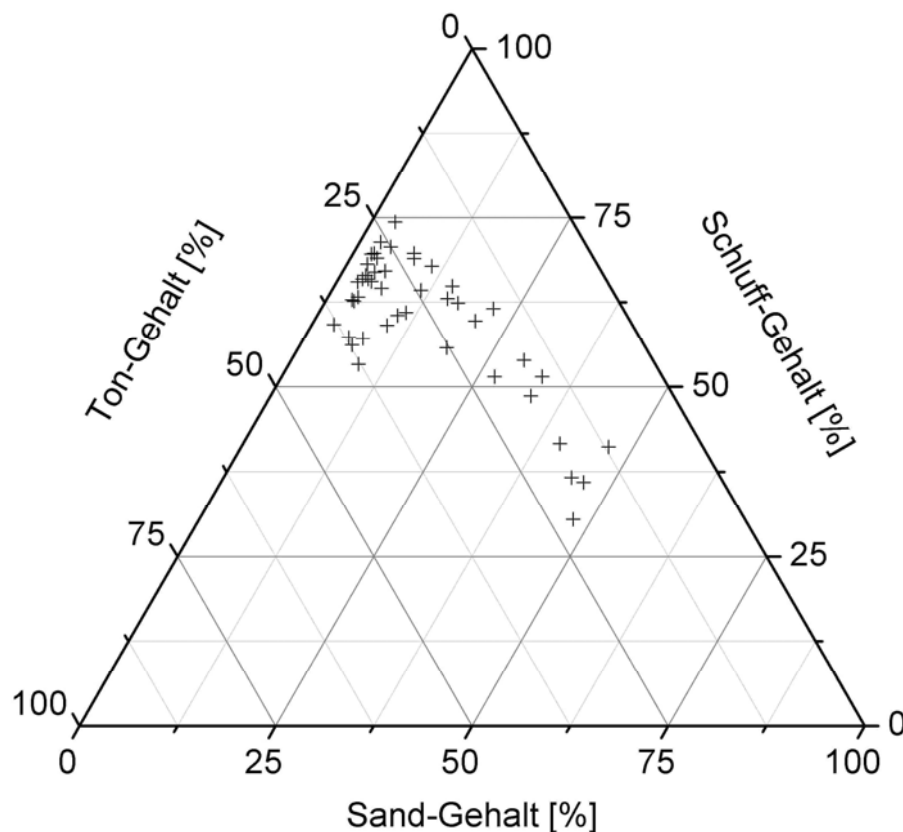


Abb. 4.1-1: Körngrößenverteilung der Probensätze PS 14-17

Tab. 4.1-1: Mittelwerte (MW) und Wertebereiche (Minimum, Maximum) der gemessenen Bodenparameter über alle Standorte

	MW	Min.	Max.
Tongehalt [Gew.-%]	26,50	16,39	37,96
C_{org}-Gehalt [Gew.-%]	1,368	0,954	1,842
pH-Wert [-]	6,65	5,59	7,45
KAK_{pot} [cmol_c kg⁻¹] (berechnet nach Gl. 3.3-3)	21,71	14,60	27,67

4.1.2 Schwermetallgesamtgehalte

Für die 100 beprobten Teilflächen wurden die Schwermetalle Cd, Cu, Ni und Zn in verschiedenen Bodenfraktionen untersucht. Zur Bestimmung der Schwermetallgesamtgehalte wurden die Konzentrationen in Königswasseraufschlüssen analysiert. Die in Tab. 4.1-2 gezeigten Werte der einzelnen Standorte stellen Mittelwerte der Analysenergebnisse der Teilflächen eines Ackers dar. Die Variation der gemessenen Schwermetallgehalte zwischen den Teilflächen geht als räumliche Variabilität in die Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse ein. Die mittleren Schwermetallgesamtgehalte (C_{tot}) der Standorte werden als Vergleichswert für die Modellierung am Ende des Bilanzierungszeitraumes zur Validierung von ATOMIS genutzt. Die älteren Messdaten, die jeweils den Anfangswert der Modellierung (C_{start}) darstellen, wurden den Dokumentationen der Landwirte und der UD Umweltdienste Hessen GmbH entnommen. Dabei wurden lediglich die Gesamtkonzentrationen verschiedener Schwermetalle, jedoch keine Messmethoden und Messungenauigkeiten bzw. Variabilitäten angegeben. Zudem lagen für die Standorte S17, S18 und S24 keine älteren Analysedaten vor. Daher wurden für diese Flächen die für Hessen angegebenen Hintergrundgehalte im Boden nach SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL (2002) als Ausgangsgehalte der Berechnung eingesetzt. Tab. 4.1-2 zeigt die gemessenen Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden jeweils zum Beginn und Ende des untersuchten Zeitraumes.

Die Flächen S1-S4 weisen in den aktuellen Schwermetallanalysen von allen untersuchten Äckern die höchsten Konzentrationen auf (Tab. 4.1-3). Zudem liegen die gemessenen Schwermetallgehalte hier deutlich höher als zu Beginn des Bilanzierungszeitraumes (C_{start}). Die Vorsorgewerte der BBODSCHV für Nickel werden auf den Flächen S2 (Ton, pH-Wert > 6) und S3 (Lehm, pH-Wert > 6) überschritten. Bei der Fläche S2 wurde auch für Zn ein sehr hoher Wert gemessen (177,5 mg kg⁻¹), der aber den Vorsorgewert von 200 mg kg⁻¹ nicht

übersteigt. Auffällig ist bei dieser Fläche, dass die Streuung aller Elementgehalte zwischen den vier Teilflächen sehr hoch ist (Bsp. Zn: 145,5 - 215,3 mg kg⁻¹). Die Fläche liegt nach GK 25 (HLUG 2006) auf einer Grenze zweier geologischer Einheiten. Die starke räumliche Variabilität der Messwerte deutet hier auf unterschiedliche Hintergrundgehalte hin.

Tab. 4.1-2: Gemessene Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden der Standorte S1-S24 (in Klammern: Hauptbodenart) zu Beginn (C_{start}) und Ende (C_{tot}) des Bilanzierungszeitraumes

Standort	Ni [mg kg ⁻¹]		Cu [mg kg ⁻¹]		Zn [mg kg ⁻¹]		Cd [mg kg ⁻¹]	
	C_{start}	C_{tot}	C_{start}	C_{tot}	C_{start}	C_{tot}	C_{start}	C_{tot}
S1 (U)	28,0	33,6	17,0	19,7	57,0	57,5	0,16	0,26
S2 (T)	48,0	79,1	24,0	36,3	72,0	177,5	0,21	0,50
S3 (L)	47,0	56,4	17,0	25,4	61,0	70,5	0,17	0,30
S4 (T)	37,0	51,8	16,0	25,3	59,0	76,5	0,11	0,30
S5 (U)	26,0	24,5	11,0	11,6	50,0	41,3	0,11	0,15
S6 (L)	22,0	23,3	10,0	11,9	46,0	41,7	0,10	0,17
S7 (U)	38,0	40,7	15,0	17,2	55,0	57,0	0,18	0,20
S8 (U)	27,0	26,4	14,0	14,7	63,0	51,9	0,13	0,19
S9 (T)	38,0	42,2	17,0	17,8	58,0	64,3	0,20	0,16
S10 (T)	38,0	41,9	17,0	19,1	59,0	63,2	0,23	0,19
S11 (T)	38,0	33,5	18,0	19,8	68,0	64,3	0,19	0,25
S12 (T)	37,0	29,8	20,0	18,9	74,0	60,8	0,25	0,22
S13 (T)	33,0	28,7	19,0	17,1	66,0	59,5	0,23	0,21
S14 (T)	31,0	27,1	19,0	17,8	63,0	60,9	0,27	0,17
S15 (T)	30,0	29,3	20,0	18,1	70,0	66,5	0,28	0,17
S16 (T)	28,0	26,4	19,0	16,5	68,0	59,4	0,29	0,16
S17 (U)	38,0	26,6	18,0	13,6	66,0	48,5	0,10	0,14
S18 (U)	38,0	22,3	18,0	13,1	66,0	42,7	0,10	0,17
S19 (U)	29,0	23,0	15,0	14,5	69,0	46,6	0,29	0,21
S20 (U)	33,0	26,4	15,0	14,6	71,0	52,9	0,26	0,19
S21 (L)	24,0	30,7	10,0	14,1	41,0	57,4	0,17	0,16
S22 (T)	33,0	28,5	18,0	16,5	64,0	111,3	0,28	0,19
S23 (T)	25,0	29,4	14,0	17,1	48,0	85,1	0,24	0,16
S24 (T)	38,0	28,2	18,0	15,9	66,0	50,4	0,10	0,14
Mittelwert	33,5	33,7	16,6	17,8	61,7	65,3	0,19	0,21

Für solche, durch hohe geologische Hintergrundgehalte geprägte Ackerstandorte, sind bei Überschreitung der Vorsorgewerte nach BBODSCHV (1999) zulässige zusätzliche Schwermetallfrachten festgelegt. Diese zulässigen zusätzlichen Frachten von 100 g ha⁻¹ a⁻¹ für Ni und 1200 g ha⁻¹ a⁻¹ für Zn werden auf S2 nicht überschritten. Allerdings übersteigt die gemessene Ni-Konzentration im Boden auch den Grenzwert der Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV 1992), wonach das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Böden

verboten ist, wenn ein Ni-Gehalt von 50 mg kg^{-1} überschritten wird. Die Grenzwerte der anderen Schwermetalle im Boden werden ebenso wie alle Grenzwerte für den Klärschlamm selbst eingehalten. Die Bodenuntersuchungen nach ABFKLÄRV (1992) sind im zehnjährigen Rhythmus vorgeschrieben. Im Wetterauer Modell (UD Umweltdienste Hessen GmbH) werden klärschlammgedüngte Flächen in kürzeren Abständen (dreijährige Intervalle) beprobt und analysiert. Voraussichtlich werden die deutlich erhöhten Schwermetallgehalte auf den Flächen S2-S4 demzufolge innerhalb der nächsten Jahre zum Verbot der Klärschlamm-aufbringung führen.

Tab. 4.1-3: Vorsorgewerte der BBODSCHV (1999) differenziert nach Bodenart und pH-Wert, Grenzwerte der ABFKLÄRV (1992) differenziert nach pH-Wert

BBODSCHV (1999)		Ni [mg kg ⁻¹]	Cu [mg kg ⁻¹]	Zn [mg kg ⁻¹]	Cd [mg kg ⁻¹]
Lehm/Schluff	pH > 6	50	40	150	1,0
	pH < 6	15 *		60 *	0,4
Ton	pH > 6	70	60	200	1,5
	pH < 6	50 *		150 *	
ABFKLÄRV (1992)	pH > 6		60	200	1,5
	pH < 6	50		150 *	

* Standorte mit pH-Werten < 6: S19, S20, S21 und S24

Auf den Standorten S5-S24 der Probensätze 15-17 werden die Vorsorgewerte der BBODSCHV (1999) auf einigen Lehm- bzw. Schluffstandorten mit pH-Werten < 6 überschritten. Der Vorsorgewert für Zn wird in den älteren Analysen der Standorte S19, S20 und S24 überschritten, in den aktuellen Untersuchungen liegen die Werte leicht darunter. Bei Ni treten sowohl in den älteren als auch in den derzeitigen Messungen Überschreitungen des Vorsorgewertes an allen vier Standorten mit pH < 6 auf (S19, S20, S21 und S24). Da jedoch alle Schwermetallgehalte der Standorte S5-S24 unter den Grenzwerten nach ABFKLÄRV (1992) liegen, ist eine weitere Klärschlammaufbringung gesetzlich erlaubt. Es ist aber anzumerken, dass teilweise deutliche Elementanreicherungen in den aktuellen Messungen gegenüber den älteren Analysen auftraten.

4.1.3 Potenziell austauschbare Schwermetallfraktion

Zur Bestimmung der potenziell austauschbaren (sorbierten) Schwermetallfraktion des Oberbodens wurden alle Bodenproben mit Na₂-EDTA extrahiert und anschließend die

Schwermetalle Ni, Cu, Zn und Cd mittels ICP-MS gemessen. Die Abb. 4.1-2 zeigt die Ergebnisse in Form von Boxplots für alle untersuchten Teilflächen der 24 Standorte.

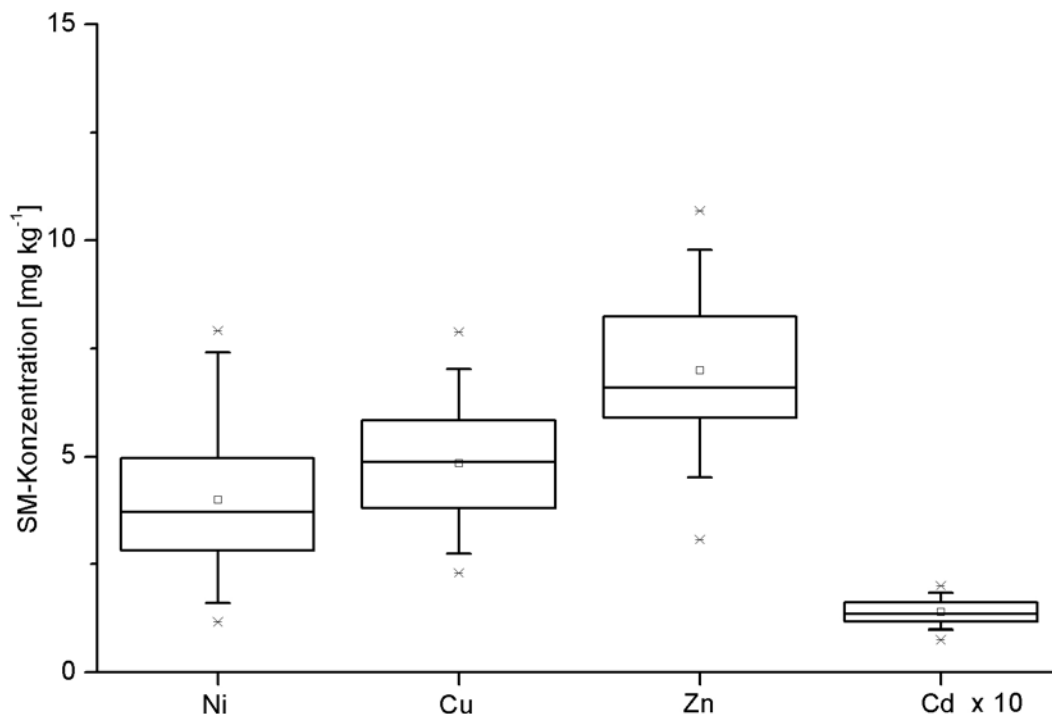


Abb. 4.1-2: Wertebereich der EDTA-extrahierbaren Schwermetallfraktion im Oberboden an 24 Ackerstandorten (Cd 10-fach überhöht dargestellt); (- = Minimum/Maximum, x = 1 %- bzw. 99 %-Perzentil, Whisker = 5 %- bzw. 95 %-Perzentil, Box = 25 %- bzw. 75 %-Perzentil, mittlerer Strich der Box = Median, Quadrat = Mittelwert)

Die gemessenen EDTA-extrahierbaren Konzentrationen an den Standorten sind vergleichbar mit Ergebnissen anderer Schwermetalluntersuchungen der Region. ENDER (1986) fand bei Lysimeterversuchen im Oberboden ähnliche Ni-, Cu- und Cd-Konzentrationen für Lössböden Hessens (Ni: 3,1 mg kg⁻¹, Cu: 5,4 mg kg⁻¹, Cd: 0,24 mg kg⁻¹). Dagegen waren die komplexierbaren Zinkgehalte bei ENDER (1986) sowohl in Lehm- als auch in Lössböden um etwa das 10-fache höher. Demgegenüber wiesen die von ELSPAß (1988) untersuchten Parabraunerden auf Löß (Acker) komplexierbare Zn-Gehalte von 5,1 mg kg⁻¹ im Oberboden auf, was in etwa dem 25 %-Perzentil der in dieser Arbeit ermittelten Zinkgehalte entspricht. Auch für die Schwermetalle Ni, Cu und Cd wurden durch ELSPAß (1988) etwas geringere Werte (Ni: 1,47 mg kg⁻¹, Cu: 2,5 mg kg⁻¹, Cd: 0,11 mg kg⁻¹) im Bereich des 25 %-Perzentils der in Abb. 4.1-2 gezeigten Messwerte bestimmt. Die Standorte mit erhöhten Ni-Gesamtgehalten (Tab. 4.1-2) zeigen in der EDTA-extrahierbaren Fraktion keine auffälligen Werte. Dies kann darin begründet sein, dass die EDTA-Extraktion die Fraktion an nichtsilikatisch gebundenem Nickel erfasst. Das in Ni-reichem Ausgangsgestein meist zu

hohen Anteilen in Silikaten gebundene und damit nicht für Pflanzen verfügbare Nickel wird mit diesem Extraktionsmittel demnach nicht erfasst.

Die potenziell austauschbare Schwermetallfraktion hat bei Cadmium einen sehr hohen Anteil von etwa 72 % am Cd-Gesamtgehalt. Bei Kupfer werden die Gesamtgehalte zu 27 % ausgeschöpft, bei Nickel und Zink etwas geringer zu 13 bzw. 9 %. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch die bereits erwähnten Autoren ENDER (1986) und ELSPAB (1988). Aufgrund der deutlich höheren gemessenen Zinkgehalte kam ENDER (1986) jedoch auf einen dementsprechend höheren Anteil der EDTA-extrahierbaren Gehalte an den Gesamtgehalten (54 %). KAYGORODOV (2004) ermittelte in Pflugschichten von Ackerböden Nordniedersachsens pflanzenverfügbare (EDTA-extrahierbare) Anteile am Schwermetallgesamtgehalt von 8-30 % für Zn und 19-48 % für Kupfer.

4.1.4 Leicht lösliche Schwermetallfraktion

Durch Extraktion der Bodenproben der Validierungsstandorte mit 1 M NH_4NO_3 - und 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde die „lösliche“ bzw. „leicht mobilisierbare“ Schwermetallfraktion im Boden ermittelt (SCHUG 2000, ZEIEN 1995). Um einen Vergleich mit den von ATOMIS berechneten Bodenlösungskonzentrationen zu ermöglichen, wurden die gemessenen Festphasengehalte über das Boden-/Lösungsverhältnis (NH_4NO_3 : 1:2,5 und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 1:10) in volumenbezogene Lösungskonzentrationen umgerechnet.

Mit den beiden Extraktionsmitteln wurden teilweise recht unterschiedliche Schwermetallkonzentrationen gemessen (vgl. Abb. 4.1-3). Meist sind die mittels NH_4NO_3 extrahierten Lösungskonzentrationen deutlich höher, was auf die methodisch bedingte schwächere Extraktion der 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegenüber 1 M NH_4NO_3 -Lösung zurückzuführen ist (ZEIEN 1995). Für die Validierung der mit ATOMIS berechneten Bodenlösungsgehalte (Gl. 3.3.-2, S. 25) werden die Messergebnisse aus den Extraktionen mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ herangezogen (vgl. Abb. 4.1-4). Da die Ableitung der in Kapitel 3.3.3 dargestellten Pedotransferfunktionen auf Messungen von Bodenlösungskonzentrationen in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Extrakten beruht (HORN 2003, REIHER 2008), gewährleistet dies die Vergleichbarkeit der methodischen Ansätze in Modellentwicklung und Modellvalidierung.

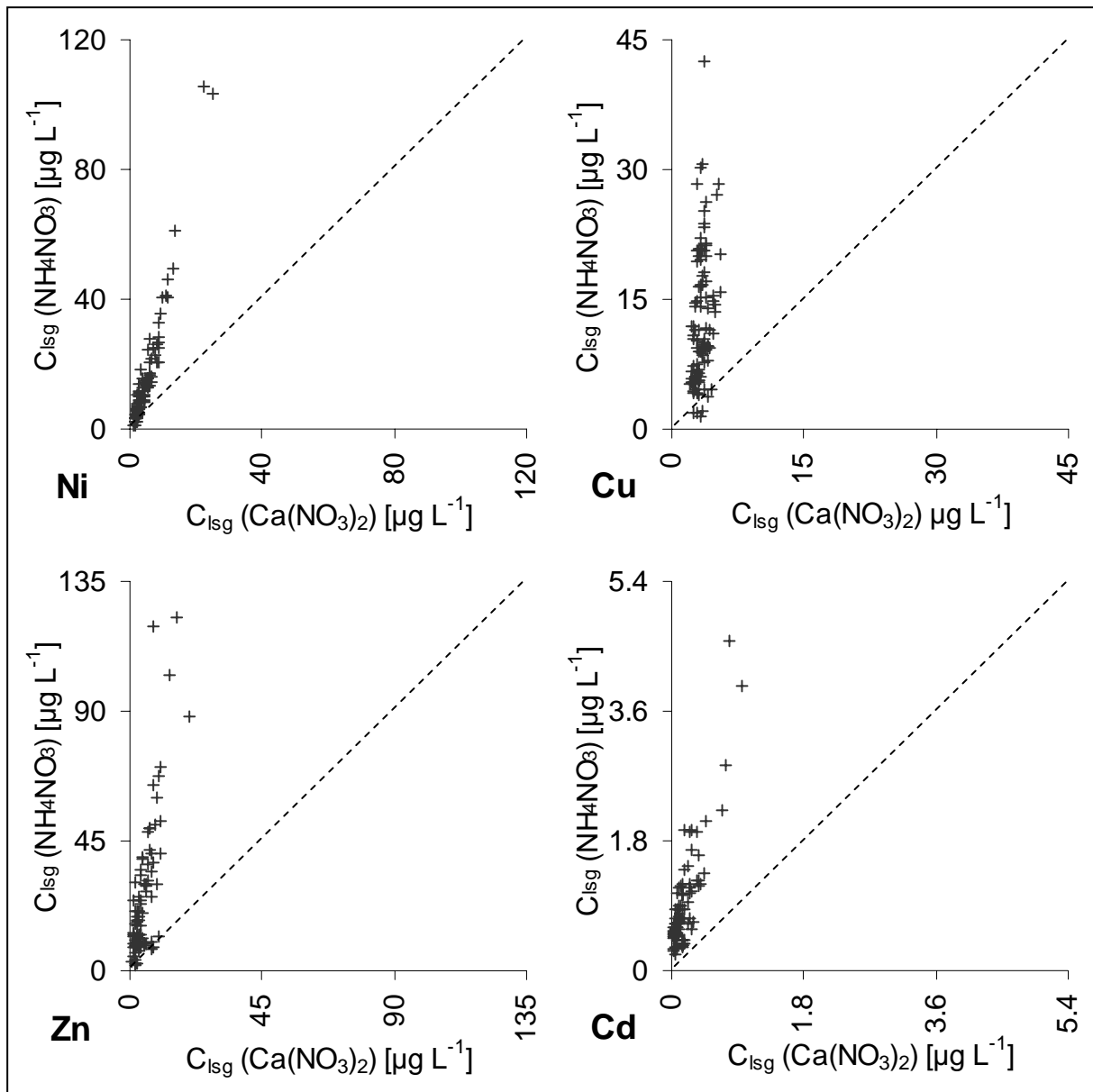


Abb. 4.1-3: Gegenüberstellung von NH_4NO_3 - und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Schwermetallkonzentrationen

Im Folgenden sollen die mittels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Extraktion ermittelten Schwermetallgehalte anhand vergleichbarer Untersuchungen eingeordnet werden. In Abb. 4.1-4 sind dazu die gemessenen löslichen Elementgehalte (in mg kg^{-1}) sowie die Bodenlösungskonzentrationen (in $\mu\text{g L}^{-1}$) dargestellt.

Die mobilen Cadmiumgehalte liegen mit $< 5 \mu\text{g kg}^{-1}$ im Boden bzw. $< 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ in Bodenlösung im Bereich gering oder nicht belasteter Böden (SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002); ebenso die Nickelgehalte mit $< 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ ($< 15 \mu\text{g L}^{-1}$). Der Median der gefundenen Ni-Gehalte ist vergleichbar mit dem von ELSPAß (1988) angegebenen Wert von $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ im Oberboden eines Ackers auf Löß (vgl. Abb. 4.1-4). Dagegen

ermittelte er in Cd-Extrakten etwas höhere lösliche Gehalte von $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$. Die Gehalte an Zink in der leicht verfügbaren Bodenfraktion liegen im Größenbereich von etwa $0,01$ bis $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ($1,3 - 9,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Die Werte für Kupfer erreichten maximal $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ($5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL (2002) geben für landwirtschaftlich genutzte Böden einen Bereich von $30-300 \text{ } \mu\text{g Cu L}^{-1}$ an. Die ermittelten Werte für Cu und Zn decken sich mit den Angaben von KAYGORODOV (2004) für Ackerböden Niedersachsens sowie mit den Angaben von ELSPAß (1988) für Ackerböden auf Löß in Hessen.

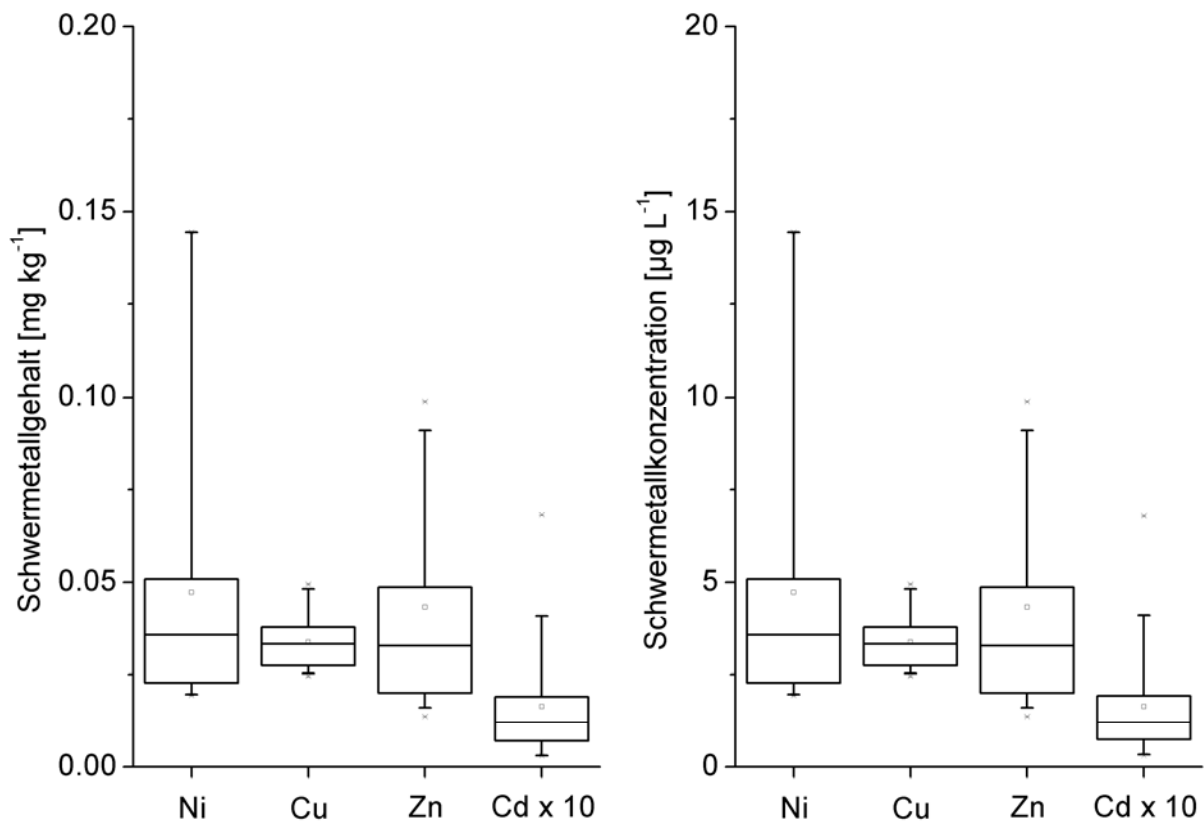


Abb. 4.1-4: Wertebereich der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Schwermetallkonzentrationen in Festphase (links) und in der Bodenlösung (rechts) im Oberboden an 24 Ackerstandorten (Zeichenerklärung vgl. Abb. 4.1-2, S.35)

Das Löslichkeitsverhalten der Schwermetalle ist stark abhängig vom pH-Wert des Bodens. Im neutralen pH-Bereich sind Schwermetalle in der Regel nur wenig löslich. Mit sinkender Bodenreaktion liegen die Schwermetalle zunehmend in der Bodenlösung vor. Bei den untersuchten Flächen konnte diese zunehmende Schwermetallverfügbarkeit ab pH-Werten $< 6,5$ für Ni, Zn und Cd nachgewiesen werden. In Abb. 4.1-5 wird gezeigt, dass der Anteil der leicht löslichen Schwermetallfraktion am Schwermetallgesamtgehalt mit abnehmendem pH-Wert exponentiell zunimmt. Auf den untersuchten Standorten lag dieser Anteil bei Nickel und

Zink meist deutlich unter 0,8 % und im Mittel über alle Standorte bei 0,1 %. Der lösliche Anteil der Cd-Fraktion erreichte maximal 9,2 % und lag im Mittel bei 1,2 %. Die Anteile der mobilen Fraktion an den Gesamtgehalten sind vergleichbar mit den von ELSPAß (1988) festgestellten Werten.

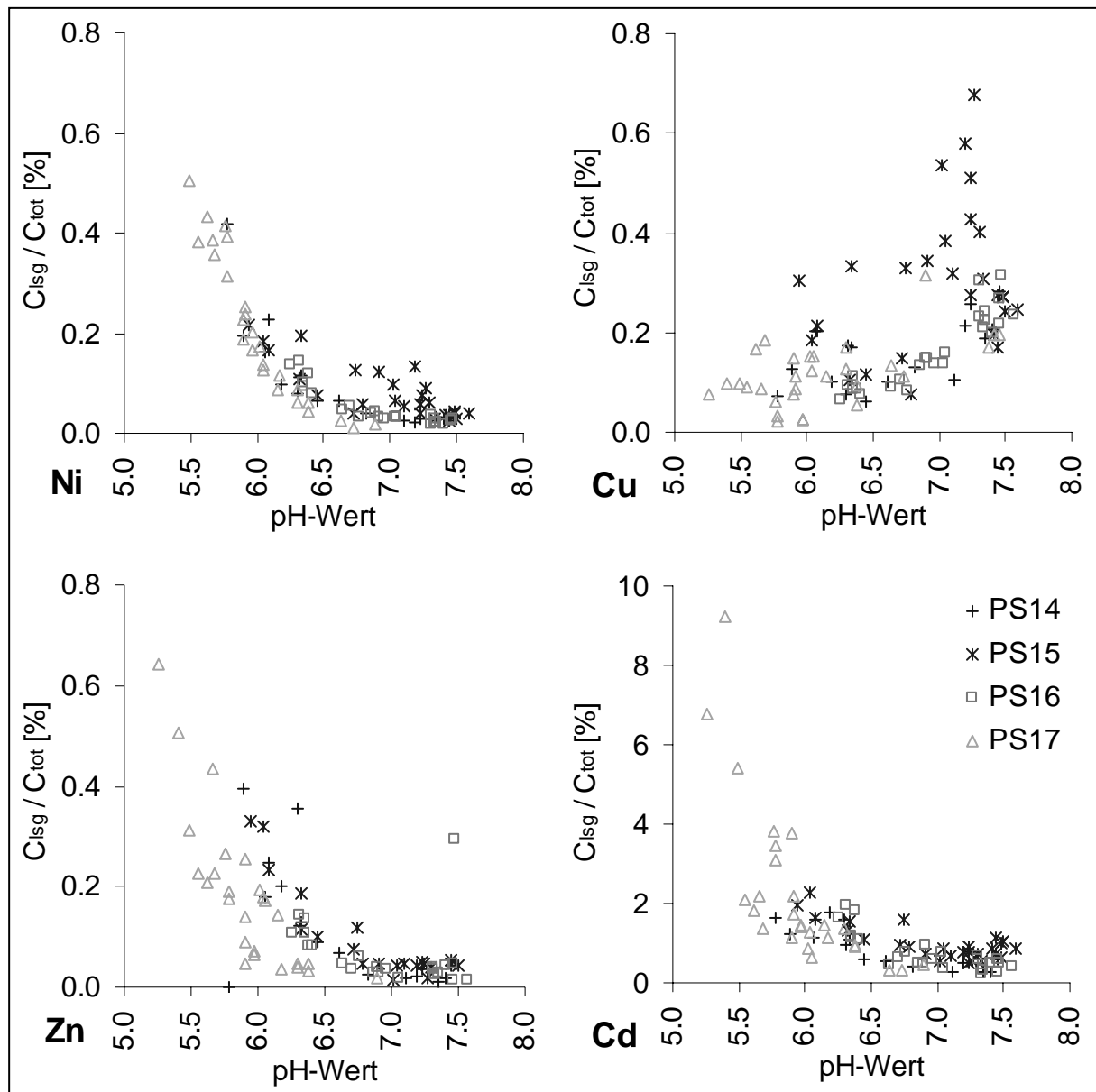


Abb. 4.1-5: Anteil der NH₄NO₃-extrahierbaren Schwermetallgehalte (C_{lsg}) am Schwermetallgesamtgehalt (C_{tot}) in Abhängigkeit vom Boden-pH-Wert der Teilflächen

Das Löslichkeitsverhalten von Kupfer zeigt eine entgegen gesetzte Entwicklung (Abb. 4.1-5): die höchsten, gelösten Cu-Konzentrationen sind auf Flächen im neutralen bis leicht alkalischen pH-Bereich festzustellen. Nach SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL (2002) wird die Löslichkeit von Kupfer wesentlich durch pH-abhängige Ad- und Desorptionsvorgänge sowie

durch Komplexierungsvorgänge in Abhängigkeit vom Gehalt an löslichen organischen Komplexbildnern bestimmt. LFU (2003) geben an, dass die Kupferlöslichkeit in Ammoniumnitratlösung oberhalb pH 6,0 mit ansteigendem pH-Wert zunimmt, da organische Cu-Verbindungen zunehmend gelöst werden und methodisch bedingt zunehmend lösliche Cu-Amminkomplexe bilden. In den parallel untersuchten Calciumnitratextrakten zeigen die Messwerte keine erhöhten Cu-Konzentrationen bei $\text{pH} > 6$ oder andere pH-Abhängigkeiten. Aufgrund des sehr unterschiedlichen Verhaltens organischer und anorganischer Cu-Spezies kann die Kupferkonzentration in der Bodenlösung als relativ gering vom pH-Wert beeinflusst angesehen werden (SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002). Eine deutliche Erhöhung der Kupferlöslichkeit ist erst ab pH-Werten $< 5,0$ zu erwarten, was bei den untersuchten Standorten jedoch nicht auftrat. Der Anteil der leicht löslichen Kupferfraktion an den Gesamtgehalten im Boden ist sehr gering und beträgt im Mittel nur 0,2 %.

4.1.5 Bewirtschaftungsdaten

Bei allen untersuchten Flächen handelt es sich um intensiv bewirtschaftete Ackerstandorte, welche sich aber durch die applizierten Düngerarten und -mengen unterscheiden. Insgesamt ist festzustellen, dass die Flächen eines Landwirtes und somit eines Probensatzes im Hinblick auf die Fruchtfolgen und Düngestrategien jeweils ähnlich bewirtschaftet werden. Zwar gab es in einzelnen Jahren deutliche Unterschiede, über den gesamten Bilanzierungszeitraum gesehen relativieren sich diese jedoch durch immer wiederkehrende Fruchtfolgen auf den Flächen eines Landwirtes. Aus diesem Grund werden zur übersichtlicheren Darstellung der angewandten Düngemittelmengen die Daten in Tab. 4.1-4 für die einzelnen Probensätze gemittelt. Für den Fall, dass ein Düngemittel nicht auf allen Standorten eines Probensatzes appliziert wurde, ist dies gekennzeichnet. Eine vollständige Auflistung der erhobenen Daten aller Standorte kann in Tab. B-2 im Anhang B eingesehen werden.

Wie in Tab. 4.1-4 zu sehen ist, wurde auf allen Flächen im betrachteten Zeitraum Klärschlamm appliziert. Die höchsten Ausbringungsmengen wurden für den Probensatz 15 dokumentiert, vor allem die Standorte S5 und S8 erhielten mit $1,48 \text{ t TM ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ bzw. $1,51 \text{ t TM ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ hohe Klärschlammgaben (gemittelt über den Dokumentationszeitraum). Die zugelassene Applikationsmenge nach der Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV 1992) von $5 \text{ t TM ha}^{-1} \text{ 3a}^{-1}$ bzw. $1,67 \text{ t TM ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ wurde hier annähernd ausgeschöpft.

Auf den Standorten S17-S24 (PS 17) wurden zwar im Mittel ebenfalls hohe Mengen an Klärschlamm appliziert, die Phosphor- und Schwermetallgehalte dieser Klärschlämme aus Markröbel waren allerdings deutlich geringer als in den anderen Probensätzen, woraus P-Einträge über Klärschlamm von nur 10,12 kg ha⁻¹ a⁻¹ resultierten (Tabelle der P- und Schwermetallgehalte der applizierten Klärschlämme siehe Tab. B-3 Anhang B).

Tab. 4.1-4: Mittlere jährliche Applikationsmengen von Wirtschaftsdüngern, Klärschlamm und Mineraldüngern im Dokumentationszeitraum, zusammengefasst nach Probensätzen (Quelle: Landwirte, UD Umweltdienste Hessen GmbH)

		PS 14	PS 15	PS16	PS 17
Anzahl der Standorte		4	6	6	8
Bilanzierungszeitraum	[a]	14	12	9	7
Organische Dünger					
Schweinegülle	[m ³ ha ⁻¹ a ⁻¹]	7,70	-	-	-
	[kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]	3,88	-	-	-
Schweinejauche	[m ³ ha ⁻¹ a ⁻¹]	3,33 ⁽³⁾	-	-	-
	[kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]	1,33	-	-	-
Schweinefestmist	[t ha ⁻¹ a ⁻¹]	0,50 ⁽²⁾	-	-	-
	[kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]	2,71	-	-	-
Rinderfestmist	[t ha ⁻¹ a ⁻¹]	-	-	1,67 ⁽¹⁾	-
	[kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]	-	-	3,48	-
Klärschlamm	[t TM ha ⁻¹ a ⁻¹]	0,75	1,27	1,01	1,29
	[kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]	22,56	37,81	18,83	10,12
Mineralische Dünger					
NPK (15/15/15)	[kg ha ⁻¹ a ⁻¹]	42,9	-	-	448,5
	[kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]	2,81 ⁽¹⁾	-	-	29,38
NP (18/46)	[kg ha ⁻¹ a ⁻¹]	-	-	-	18,30 ⁽²⁾
	[kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]	-	-	-	3,68
KAS	[kg ha ⁻¹ a ⁻¹]	437,5	594,5	300,8	365,6
Kali (40%)	[kg ha ⁻¹ a ⁻¹]	-	38,35 ⁽²⁾	-	-
Carbokalk	[kg ha ⁻¹ a ⁻¹]	-	583,3 ⁽²⁾	622,4 ⁽⁵⁾	-
Harnstoff	[kg ha ⁻¹ a ⁻¹]	-	-	201,7	-

(i) gibt die Anzahl der Standorte an, die mit genanntem Dünger beaufschlagt wurden, falls dies nicht auf allen Standorten eines Probensatzes erfolgte

Neben der Aufbringung von Klärschlamm wurden im betrachteten Zeitraum auf den Flächen des Probensatzes 14 (S1-S4) auch Schweine-Wirtschaftsdünger (Festmist, Gülle und Jauche) appliziert. Die Flächen S11 und S12 (PS16) erhielten zusätzlich zu Klärschlamm einmalig im untersuchten Zeitraum Rinderfestmistgaben. Auf den übrigen Standorten wurden in der

betrachteten Zeitspanne keine Wirtschaftsdünger verwendet. In der mineralischen Düngung kam an allen Standorten Kalkammonsalpeter (KAS) zur Anwendung. Auf den Flächen von PS 17 und auf einer Fläche von PS 14 wurde zudem NPK-Dünger eingesetzt. Weiterhin wurden bei einigen Standorten NP-Dünger, 40-er Kali, Carbokalk und Harnstoff als Mineraldünger genutzt.

Die Schwermetallgehalte in mineralischen und organischen Düngemitteln wurden (außer für Klärschlamm) der Literatur entnommen und in das Modell ATOMIS implementiert. Tab. 4.1-5 zeigt die verschiedenen Elementgehalte sowie für phosphorhaltige Dünger die jeweiligen P-Gehalte, da diese wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben in ATOMIS zur Berechnung der Schwermetalleinträge über P-Dünger benötigt werden.

Tab. 4.1-5: Phosphor- und Schwermetallgehalte in organischen und mineralischen Düngern

	P	Ni	Cu	Zn	Cd	Quelle
	[g kg ⁻¹ TM]	[mg kg ⁻¹ TM]				
Organische Dünger						
Schweinegülle	25,2	9,8	225,0	864	0,29	UBA (2007)
Schweinejauche	20,0	10,9	119,0	538,0	0,54	UBA (2007), SMUL (2003)
Schweinfestmist	21,7	5,20	231,0	491,0	0,36	UBA (2007)
Rinderfestmist	8,34	7,40	34,2	144,0	0,24	UBA (2007)
Klärschlamm	29,7	53,5	310,9	1117	1,32	UD (2007) *
Mineralische Dünger						
NPK (15/15/15)	65,5	10,90	11,3	116,0	3,78	UBA (2001)
NP (18/46)	200,7	16,40	4,6	121,0	7,80	UBA (2007)
KAS	-	2,30	4,0	32,2	0,17	UBA (2007)
Kali (40%)	-	1,50	2,9	3,7	0,08	LABO (2000)
Carbokalk	-	2,97	22,3	54,3	0,54	LABO (2000)
Harnstoff	-	0,26	0,4	1,7	0,03	UBA (2007)

* mittlere Schwermetallgehalte in Klärschlamm der Kläranlage Lich/Hessen (1994-2006), zur Verfügung gestellt von UD Umwelt-Dienste Hessen GmbH (Friedberg/Hessen)

4.1.6 Atmosphärische Schwermetall-Deposition

Die Daten zur atmosphärischen Deposition von Schwermetallen werden in Hessen durch das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie zur Verfügung gestellt. Als Referenzstation

wird wegen der räumlichen Nähe zu den Untersuchungsstandorten und der Lage im ländlichen Raum die Messstation Ulrichstein (Vogelsberg/Hessen) herangezogen. Da die Lufthygienischen Jahresberichte von Hessen (HLUG 2007) zwar die aktuelle Deposition von Nickel ($6,205 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$) und Cadmium ($0,365 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$) im Staubniederschlag angeben, jedoch keine Werte für Zink und Kupfer, werden die jährlichen Depositionen für die Schwermetalle Ni, Cu, Zn und Cd aus dem Staubniederschlagsbericht des Jahres 2001 verwendet (Tab. 4.1-6). Diese Werte werden für die Validierungsstandorte als konstant über den gesamten Bilanzierungszeitraum angenommen.

Tab. 4.1-6: Atmosphärische Deposition an der Messstation Ulrichstein (HLUG 2001)

	Deposition [$\text{g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$]
Ni	10,22
Cu	32,85
Zn	182,5
Cd	0,9638

Erhöhte Schwermetalleinträge über atmosphärische Deposition können durch die räumliche Nähe zu Verkehrswegen auftreten. Zwei der beprobten Ackerflächen liegen in unmittelbarer Nähe zu Autobahnen, was erhöhte Schwermetall-Depositionen auf diesen Flächen zur Folge haben könnte. Nach UBA (2005) werden Emissionen von Cu, Zn, Pb und Cd insbesondere durch den Abrieb von Reifen und Bremsbelägen, aber auch beispielsweise durch Korrosion metallischer Oberflächen und Lacke verursacht. Mehrere Untersuchungen zeigten, dass die Schwermetallgehalte in Böden beidseitig der Straßen bis zu einer Entfernung von 10 m stark erhöht sind und mit zunehmender Distanz stark absinken (SCHEFFER UND SCHACHTSCHABEL 2002, BUWAL 2002). Auf den beiden Untersuchungsflächen, welche direkt an eine Autobahn angrenzen, wurden die beprobten Teilflächen daher so angelegt, dass ein Mindestabstand von 50 m gegeben war und somit erhöhte Schwermetall-Depositionen aus dem Straßenverkehr nicht mehr zu erwarten waren.

4.1.7 Sickerwasser- und Transpirationsraten

Die standortspezifischen Sickerwasser- und Evapotranspirationen des Oberbodens wurden durch das öko-hydrologische Modell SWAT (ARNOLD et al. 1998) im Rahmen des SFB 299-Teilprojektes A 2 kalkuliert und als langjährige Jahresmittelwerte in ATOMIS

eingelezen. Für die untersuchten Standorte sind die Sickerwassermengen mit 125 bis 180 mm pro Jahr sehr gering (Anhang B1). Nach WOHLRAB et al. (1992) hängt die Sickerwassermenge an einem Standort maßgeblich von der jährlichen Niederschlagshöhe und den Bodeneigenschaften, aber auch von der Vegetation und Bewirtschaftung ab. Bei Niederschlagshöhen von ca. 600 mm jährlich in der Zentralwetterau ist folglich mit geringerer Absickerung zu rechnen als in den niederschlagsreicheren Randgebieten der Wetterau und den Mittelgebirgsregionen. Zudem wurde anhand von Lysimeterversuchen nachgewiesen, dass in Lehmböden, wie sie in der Wetterau vorkommen, signifikant weniger Sickerwasser auftritt als in Sandböden. Begründet wird dies mit der höheren Wasserkapazität der bindigeren Böden und damit einer potenziell stärkeren Bodenwasserausschöpfung durch die Vegetation (WOHLRAB et al. 1992).

Der Wertebereich der mittleren langjährigen Evapotranspiration an den untersuchten Standorten liegt nach den SWAT-Berechnungen im Bereich von 420 bis 510 mm pro Jahr (Anhang B1). Wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, wird in ATOMIS der Anteil der Transpiration an der Evapotranspiration landnutzungsabhängig über einen Faktor nach WOHLRAB et al. (1992) berechnet. Die berechneten Transpirationsmengen aus dem Oberboden betragen jährlich 230-280 mm. Die langjährigen Mittelwerte für Sickerwasser und Transpiration werden für den Berechnungszeitraum als konstant angenommen.

4.2 Frachtenberechnung

In Tab. 4.2-1 sind die gemittelten Ergebnisse der Frachtenberechnung mit dem Modell ATOMIS für Ein- und Austräge von Schwermetallen dargestellt (Einzelergebnisse der Standorte Tab. C-1 Anhang C).

Tab. 4.2-1: Mittlere Schwermetallfrachten von 24 Standorten (in Klammern: berechnete Minima und Maxima) und zulässige zusätzliche Frachten nach BBodSchV (1999)

	Ni [g ha ⁻¹ a ⁻¹]	Cu [g ha ⁻¹ a ⁻¹]	Zn [g ha ⁻¹ a ⁻¹]	Cd [g ha ⁻¹ a ⁻¹]
Gesamteintrag	72,2 (24 - 480)	275 (83 - 738)	1054 (446 - 2164)	2,51 (1,6 - 3,4)
Gesamtaustrag	0,28 (0,1 - 0,6)	1,83 (0,4 - 4,2)	8,05 (0,2 - 34)	1,57 (0,2 - 6,0)
zulässige zusätzliche Frachten (BBodSchV)	100	360	1200	6

Die eingetragenen mittleren Schwermetallfrachten, als Summe aus atmosphärischer Deposition und Düngemiteleinträgen, liegen für alle Standorte unter den zulässigen zusätzlichen Frachten der Bodenschutzverordnung (BBodSchV 1999). Die Variation zwischen den Standorten ist jedoch in Abhängigkeit der eingebrachten Düngemittelarten und Düngemengen beträchtlich (vgl. Minima/Maxima in Tab. 4.2-1), so dass auf einzelnen Standorten zum Teil deutliche Überschreitungen der zulässigen zusätzlichen Frachten erkennbar sind. Die berechneten eingetragenen Frachten sowie die großen Schwankungsbreiten wurden ähnlich auch in anderen Untersuchungen zu eingetragenen Schwermetallfrachten auf landwirtschaftlich genutzten Flächen gefunden (DE VRIES et al. 2002, KÜHNEN UND GOLDBACH 2004, UBA 2001).

Für den Austrag über Sickerwasser sowie Pflanzenentzug berechnete ATOMIS bei Ni, Cu und Zn deutlich geringere Werte als für den Eintrag. Bei Cd treten auf Flächen mit geringen Ausgangs-pH-Werten teilweise höhere Cd-Austräge als -Einträge auf. Dies ist auf die starke pH-Abhängigkeit der Schwermetalllöslichkeit im Boden zurückzuführen. In Abb. 4.2-1 sind die berechneten Schwermetallausträge über Sickerwasser und Pflanzenentzug in Abhängigkeit des pH-Wertes der Standorte dargestellt. Bei allen betrachteten Elementen ist der ein deutlicher Anstieg der ausgetragenen Frachten bei sinkendem pH-Wert festzustellen. Bei Cadmium zeigen sich hierbei hohe Austräge im Vergleich zu den Einträgen (Tab. 4.2-1).

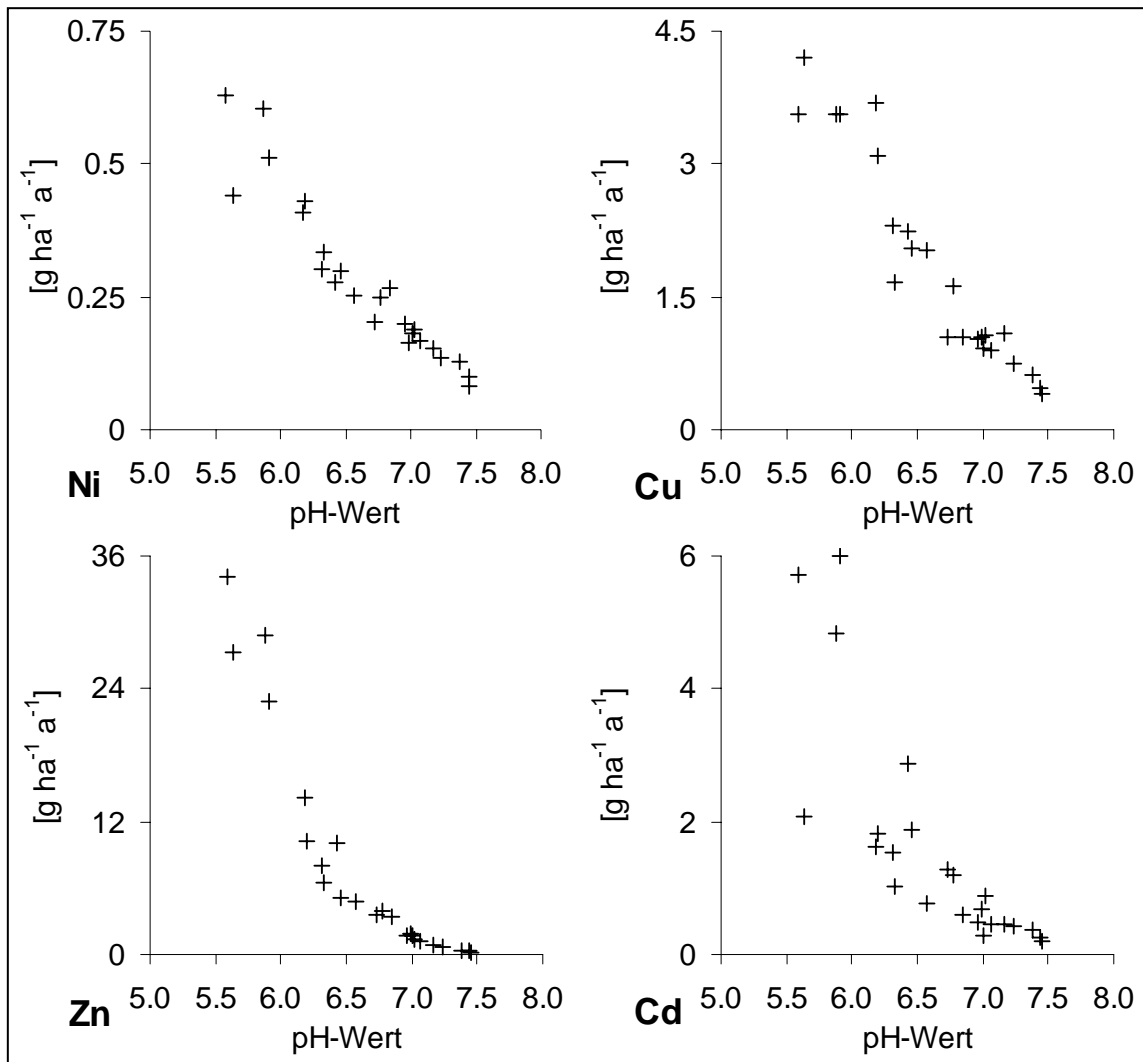


Abb. 4.2-1: Berechnete Austräge $[\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}]$ aus dem Oberboden für Ni, Cu, Zn und Cd in Abhängigkeit vom Boden-pH-Wert an 24 untersuchten Standorten

Bei genauerer Betrachtung des Sickerwasseraustrages zeigt sich, dass die kalkulierte Cadmium-Fracht im Sickerwasser vergleichbar mit in der Literatur dargestellten Daten ist (Tab. 4.2-2). Für Nickel, Kupfer und Zink werden mit ATOMIS hingegen deutlich geringere Frachten berechnet als in vergleichbaren Studien angegeben wird. Die ausgetragene Schwermetallfracht im Sickerwasser ist zum einen abhängig von der Stoffkonzentration (C_{solv}), welche wiederum stark vom pH-Wert beeinflusst wird. Zum anderen spielt die Sickerwassermenge eine entscheidende Rolle (vgl. UBA-Daten 2001 in Tab. 4.2-2). Daher ergeben sich natürlicherweise sehr weite Spannweiten für sickerwasserbürtige Schwermetallausträge (KTBL 2005). Die relativ geringen berechneten Schwermetall-Austräge für die untersuchten Standorte können folglich auf einerseits sehr geringe Sickerwassermengen ($< 200 \text{ mm a}^{-1}$) und andererseits standortspezifische Bodeneigenschaften (lehmige bis tonige Böden, pH-Werte im vorwiegend neutralen Bereich) zurückgeführt werden. Dennoch muss

berücksichtigt werden, dass die in ATOMIS implementierte Methode zur Berechnung der Schwermetallausträge aus dem Oberboden einen sehr vereinfachten Ansatz darstellt, in dem beispielsweise element- und pflanzenspezifische Charakteristika der Aufnahme in die Pflanze nicht berücksichtigt werden.

Tab. 4.2-2: Berechneter Schwermetallaustrag mit dem Sickerwasser und Literaturvergleich (in Klammern: berechnete Minima und Maxima, qS - Sickerwassermenge)

	Ni [g ha ⁻¹ a ⁻¹]	Cu [g ha ⁻¹ a ⁻¹]	Zn [g ha ⁻¹ a ⁻¹]	Cd [g ha ⁻¹ a ⁻¹]
berechneter Schwermetallaustrag	0,10 (0,03 - 0,23)	0,67 (0,14 - 1,52)	2,94 (0,07 - 12,3)	0,57 (0,07 - 2,17)
UBA (2001)				
qS 100 mm a ⁻¹	8,9	4	19	0,14
qS 200 mm a ⁻¹	17,8	8	38	0,28
ENDER (1986)¹	18,2	k. A.	k. A.	0,7
KTBL (2005)²	7,4 (0 - 26)	7,4 (0 - 78)	24 (0 - 200)	0,1 (0 - 0,6)

¹ Lysimeterversuche, Sickerwasserausträge für Löß unter Acker

² AROMIS-Bilanzen, Sickerwasserausträge für Ackerbaubetriebe

4.3 Berechnung der Schwermetallgesamtgehalte

Mit dem Bilanzmodell ATOMIS wurden die Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden von 24 Standorten berechnet, wobei die modellierte Zeitspanne dem Dokumentationszeitraum der Landwirte entspricht (vgl. Tab. 4.1-4). In Abhängigkeit der Schwermetalleinträge und -verluste bilanziert das Modell zunächst die Konzentrationen von Ni, Cu, Zn und Cd im Oberboden jedes Standortes in Jahresschritten. In Abb. 4.3-1 sind beispielhaft für den Standort S1 die berechneten Kupfer-Gesamtgehalte im Boden über einen Zeitraum von 14 Jahren dargestellt. Ein Messwert von 1994 (17 mg kg⁻¹) dient dabei als Startwert der Modellierung. Der Vergleich des Modellendwertes von 19,3 mg kg⁻¹, der nach den 14 Jahren erreicht wird, mit dem aktuellen Messwert von 19,7 mg kg⁻¹ zeigt für diese Fläche eine gute Übereinstimmung von Modell- und Messwert. Dies bestätigt auch der Fehlerindex ($\epsilon = \text{Modellwert} / \text{Messwert}$), der mit einem Wert von 0,98 nahe an 1,0 liegt.

Die Messunsicherheiten des Startwertes der Modellierung und des Vergleichswertes am Ende der simulierten Zeitspanne, die auf räumliche Variabilitäten zurückgeführt werden können, sind in Abb. 4.3-1 durch Fehlerindikatoren gekennzeichnet. Da für die älteren Messwerte (Startwerte) keine Angaben zur räumliche Variabilität oder Analyseunsicherheit vorliegen,

werden für diese Werte die gleichen Unsicherheiten wie in den Messdaten von 2006 angenommen.

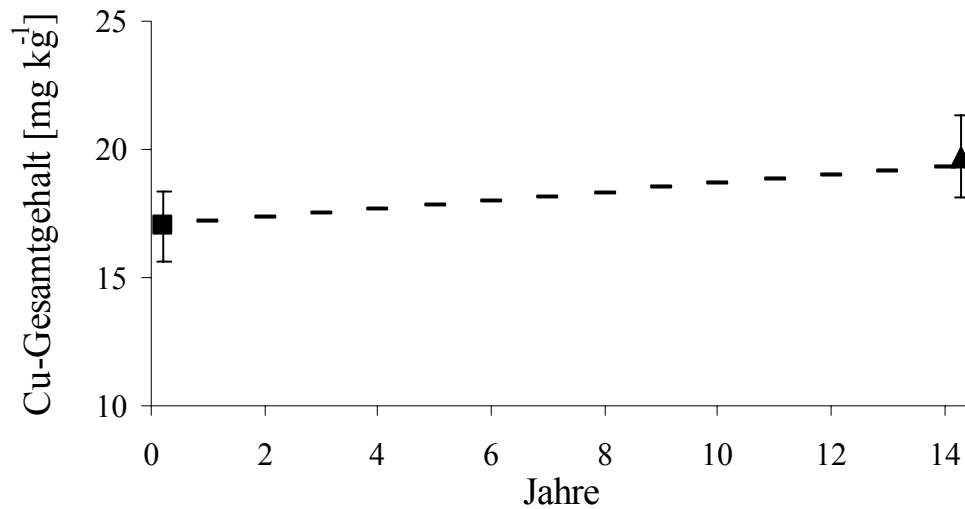


Abb. 4.3-1: Modellierte Cu-Gesamtgehalte des Standortes S1 in Jahresschritten (Quadrat: Messwert 1994 = Modellstartwert, Dreieck: Messwert 2006 = Vergleichswert, Fehlerindikatoren = räumliche Variabilität der Messwerte)

Für jeden der 24 Standorte wurden die Bilanzierung und der Vergleich mit den gemessenen Schwermetallkonzentrationen anhand des Fehlerquotienten ϵ für die Elemente Ni, Cu, Zn und Cd durchgeführt (Abb. 4.3-2 und Tab. C-2/C-3 Anhang C). Bei Nickel und Kupfer zeigen die Fehlerquotienten der einzelnen Standorte ein vergleichbares Bild; die Abweichungen von 1 sind meist nur gering. Für Zink und Cadmium sind in Abb. 4.3-2 größere Unterschiede in den Fehlerquotienten der 24 Standorte zu erkennen. Die mittleren Fehlerindizes (ϵ , Tab. 4.3-1) über alle Standorte für alle betrachteten Schwermetalle liegen nahe 1 und weisen damit auf eine hohe Übereinstimmung der Modellendwerte mit den gemessenen Konzentrationen hin. Der mittlere Fehlerquotient aus Modell- und Messwert liefert zwar einen Anhaltspunkt für die Güte der Simulation, er enthält jedoch keine Aussage über die Streuung der Fehlerindizes der einzelnen Flächen um diesen Mittelwert. Wie in Abb. 4.3-2 gezeigt wird, können teilweise deutliche Unterschätzungen ($\epsilon < 1$) oder Überschätzungen ($\epsilon > 1$) auf einzelnen Standorten auftreten. Für eine weitergehende Bewertung der Modellergebnisse wurden daher das geometrische Mittel (GMER) und die geometrische Standardabweichung (GSDER) der Fehlerquotienten nach TIETJE UND HENNINGS (1996) sowie der mittlere Absolutfehler (MAE) berechnet (Gleichungen in Kap. 3.1). In die Berechnungen wurden die Ergebnisse aller 24 Standorte einbezogen.

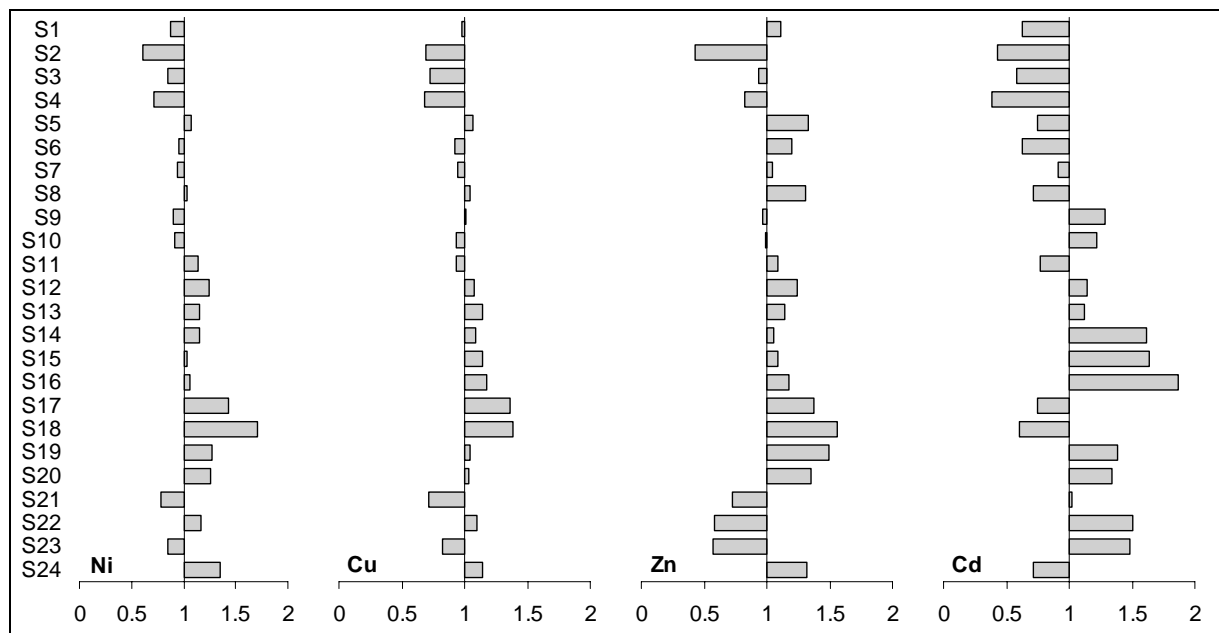


Abb. 4.3-2: Fehlerquotienten ($\epsilon = \text{Modellwert/Messwert}$) der berechneten und gemessenen Schwermetallgesamtgehalte an den Standorten S1-S24 ($\epsilon > 1$: Überschätzung, $\epsilon < 1$: Unterschätzung durch das Modell)

In Tab. 4.3-1 sind die verschiedenen Bewertungsmaße jeweils für die einzelnen Schwermetalle aufgelistet. Wie bereits die Fehlerquotienten andeuteten, weisen auch die Werte für GMER auf eine gute Übereinstimmung von Modell- und Messwerten bei allen Schwermetallen hin. Bei Nickel und Zink tritt tendenziell eine leichte Überschätzung der Gesamtgehalte durch das Modell auf ($\text{GMER} > 1$). Cadmium wird im Mittel geringfügig unterschätzt ($\text{GMER} < 1$) und für Kupfer weist der Wert $\text{GMER} = 0,99$ auf eine sehr gute Übereinstimmung der Modell- und Messwerte hin. Die größte Streuung um das geometrische Mittel der Fehlerquotienten kann bei Cadmium mit $\text{GSDER} = 1,56$ festgestellt werden. Für Nickel, Kupfer und Zink liegen die geometrischen Standardabweichungen zwischen 1,2 und 1,4. Im Vergleich zu anderen Untersuchungen, in denen Werte von teilweise deutlich über 1,5 gefunden wurden (z.B. HORN 2003, TIETJE UND HENNINGS 1996), sind die hier ermittelten Standardabweichungen eher als gering einzuschätzen. Die Ergebnisse für GSDER zeigen damit eine recht geringe Variabilität der Fehlerquotienten zwischen den Standorten an und weisen darauf hin, dass für einen Großteil der Standorte eine gute Übereinstimmung von Modell- und Messwerten erzielt wurde. Auch die mittlere absolute Abweichung der Modellwerte von den Messwerten (MAE, Tab. 4.3-1) ist als gering einzuschätzen. Für Nickel und Kupfer macht MAE weniger als 20 % der gemessenen Gesamtgehalte aus. Bei Zink und Cadmium liegt der Anteil bei 26 % bzw. 37 %.

Tab. 4.3-1: Bewertungsmaße der Validierung der Schwermetallgesamtgehalte (ε - mittlerer Fehlerquotient von 24 Standorten, GMER - geometrisches Mittel von ε , GSDER - geometrische Standardabweichung von ε , MAE - mittlerer Absolutfehler)

	ε	GMER	GSDER	MAE
	dimensionlos (n = 24)			mg kg ⁻¹
Ni	1,06	1,03	1,26	6,69
Cu	1,01	0,99	1,22	2,75
Zn	1,08	1,03	1,38	17,3
Cd	1,02	0,93	1,56	0,08

Einschränkend muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass für die untersuchten Flächen ein enger Wertebereich einiger standortspezifischer Eingangsparameter (z.B. C_{org} -Gehalte) festgestellt wurde (vgl. Tab. 4.1-1, S. 32), was zu einer geringen Variabilität der Modelleffizienz zwischen den Standorten beitragen kann.

Im Folgenden wird die An- bzw. Abreicherung von Schwermetallen in Abhängigkeit der Fehlerquotienten (ε) der Standorte betrachtet (Abb. 4.3-3). Dabei ist auf der x-Achse ε dargestellt und zeigt mit Werten > 1 eine Überschätzung, mit Werten von < 1 eine Unterschätzung der Messwerte durch das Modell an. Die Änderung der Schwermetallgesamtgehalte im bilanzierten Zeitraum ist auf der y-Achse dargestellt, wobei positive Werte einen Anstieg im Vergleich zum Ausgangsgehalt anzeigen (Anreicherung) und bei negativen Werten geringere End- als Anfangsgehalte auftraten (Abreicherung). Es sind hierbei sowohl die Differenzen zwischen gemessenen Endwert (C_{tot} - aktueller Messwert 2006) und Ausgangswert (C_{start} - alter Messwert) als auch die modellierten Schwermetalländerungen ($C_{\text{mod}} - C_{\text{start}}$) dargestellt.

Die Abbildung 4.3-3 verdeutlicht, dass bei einer Zunahme der Schwermetallgehalte in den gemessenen Daten ($C_{\text{tot}} - C_{\text{start}} > 0$) auch generell eine Anreicherung der Schwermetalle simuliert wird ($C_{\text{mod}} - C_{\text{start}} > 0$). Dagegen kann eine Verringerung der gemessenen Gesamtgehalte im betrachteten Zeitraum ($C_{\text{tot}} - C_{\text{start}} < 0$) für Nickel, Kupfer, Zink und in den meisten Fällen auch bei Cadmium nicht durch das Modell abgebildet werden. Es werden hier oftmals ebenfalls leichte Anreicherungen der Schwermetallgehalte modelliert ($C_{\text{mod}} - C_{\text{start}} > 0$). Des Weiteren ist festzustellen, dass die modellierten Gesamtgehalte bei einer Schwermetallanreicherung ($C_{\text{tot}} - C_{\text{start}} > 0$) meist unterschätzt ($\varepsilon < 1$) werden und bei negativen Schwermetalländerungen ($C_{\text{tot}} - C_{\text{start}} < 0$) eher eine Überschätzung ($\varepsilon > 1$) auftritt.

Zu berücksichtigen ist bei diesen Betrachtungen allerdings, dass der Modellierungszeitraum mit maximal 14 Jahren für die untersuchten Standorte mit vorwiegend geringen Schwermetallbelastungen möglicherweise eine zu kurze Zeitspanne darstellt, um klare Entwicklungen des Schwermetallstatus im Boden prognostizieren zu können. Abb. 4.3-3 zeigt deutlich, dass das Modell nur relativ geringe Schwermetalländerungen von maximal 20 % berechnet. In diesem Größenbereich liegen die in Tab. 4.3-1 aufgeführten Absolutdifferenzen (MAE) zwischen Modell- und Messwerten. Möglicherweise werden demnach die geringen Zu- bzw. Abnahmen der Schwermetallgehalte im Bilanzierungszeitraum durch die Unsicherheitsspannen der Mess- sowie Modellwerte überlagert.

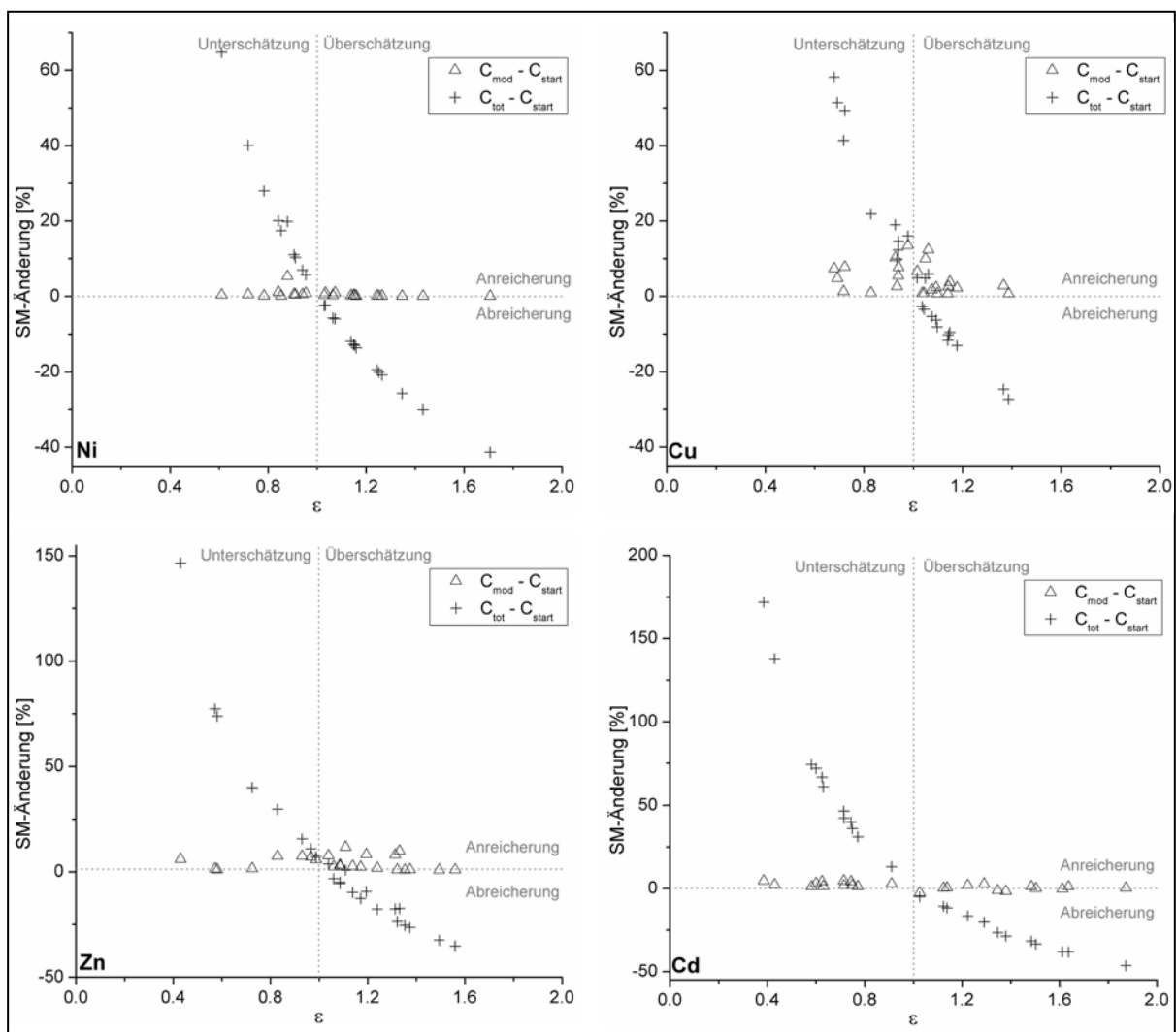


Abb. 4.3-3: Gemessene und simulierte Schwermetalländerungen im Bilanzierungszeitraum ($C_{\text{tot}} - C_{\text{start}}$ bzw. $C_{\text{mod}} - C_{\text{start}}$) an 24 Standorten in Abhängigkeit des Fehlerquotienten ϵ ($= \text{Modellwert} / \text{Messwert}$) mit $\epsilon > 1$: Überschätzung und $\epsilon < 1$: Unterschätzung durch das Modell

Im nächsten Schritt der Validierung sollen zur Bewertung der berechneten Schwermetallgehalte sowohl die Unsicherheit der Messwerte als auch die Modellunsicherheit berücksichtigt werden (vgl. Kap. 2.2-3). Es wird insbesondere auch betrachtet, ob die Modellergebnisse und deren Unsicherheiten im Bereich der Unsicherheit der gemessenen Vergleichswerte liegen. Um dies zu verdeutlichen, werden die Unsicherheiten der Modell- und Messwerte als 90 %-Konfidenzintervalle zwischen dem 5 %-Perzentil und dem 95 %-Perzentil für alle Standorte gegenübergestellt (Abb. C-1 Anhang C).

Abb. 4.3-4 zeigt die Ergebnisse beispielhaft für zwei Standorte. Dabei handelt es sich mit Standort S1 um eine stark durch die Anwendung von Wirtschaftsdüngern (Schweinegülle, -festmist) charakterisierte und mit Standort S11 um eine vorwiegend durch Mineraldüngung (Carbokalk, Harnstoff) geprägte Fläche. Auf beiden Äckern wurde im Bilanzierungszeitraum zudem Klärschlamm und Kalkammonsalpeter aufgebracht.

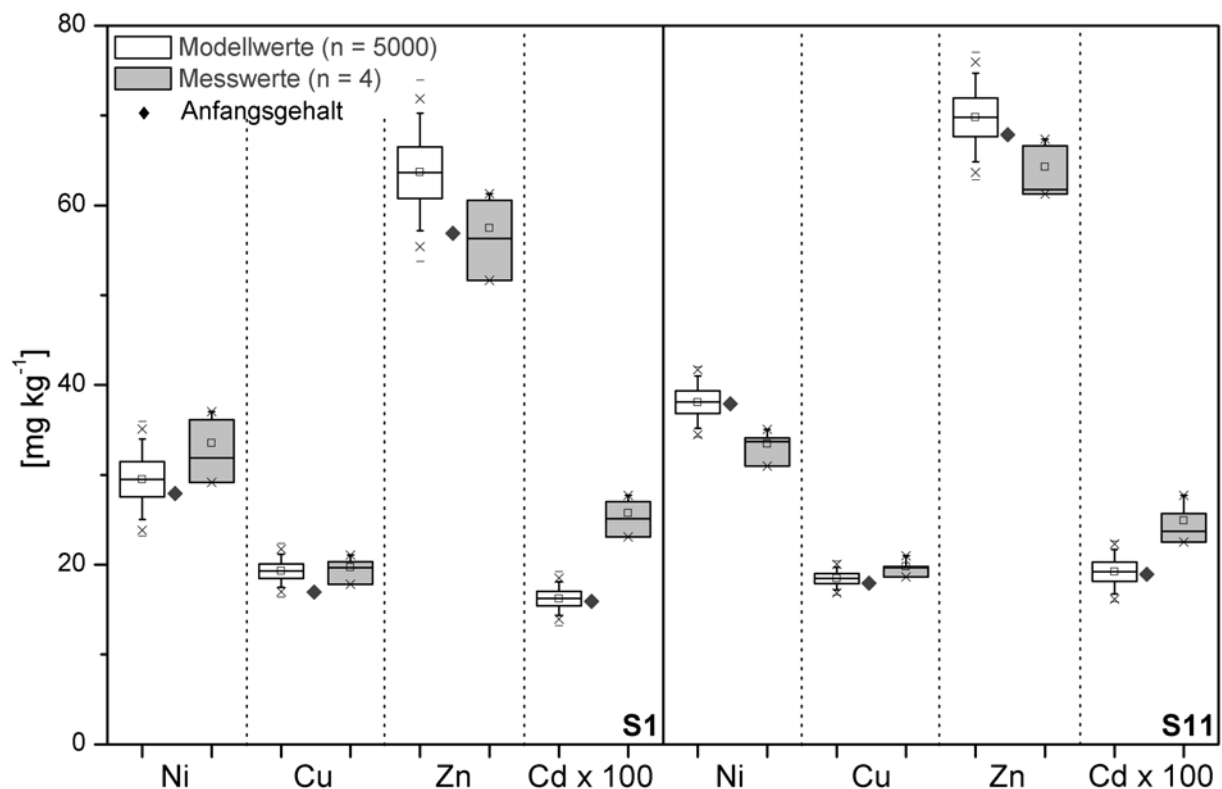


Abb. 4.3-4: Modellierete (weiß) und gemessene (grau) Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden am Ende und Startwert (Raute) zu Beginn des Bilanzierungszeitraums (S1: 14 a, S11: 9 a), Cd-Gehalte 100-fach überhöht dargestellt, (Zeichenerklärung der Boxen vgl. Abb. 4.1-2 S. 35)

Ausgehend von den Anfangsgehalten im Boden (Raute in Abb. 4.3-4) zeigt sich bei allen Schwermetallen sowohl in den Modell- als auch in den Messwerten für Standort S1 eine stärkere Anreicherung im Boden als für S11. Dies ist auf die deutlich höheren eingetragenen

Frachten an Standort S1 zurückzuführen. So wurden bei S1 aufgrund höherer Schwermetallgehalte in den Schweine-Wirtschaftsdüngern gegenüber Mineraldüngern für Nickel die zehnfachen und für Kupfer sowie Zink jeweils die doppelten Gesamtfrachten in den Boden eingebracht. Für Cadmium waren die Frachtenunterschiede in der dokumentierten Periode geringer. Zwar wurden durch starke Düngung mit Wirtschaftsdüngern auf S1 jährlich $2,6 \text{ g Cd ha}^{-1}$ eingetragen, da aber Mineraldünger ebenfalls erhöhte Cd-Gehalte aufweisen können, waren die Cd-Frachten auf S11 mit $2,0 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ähnlich hoch. Absolut betrachtet war die Cd-Anreicherung im bilanzierten Zeitraum auf diesem Standort sogar geringfügig höher; sie betrug $3,1 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ gegenüber $2,4 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ bei S1. Ein Grund dieser stärkeren Cd-Anreicherung bei S11 ist der höhere pH-Wert bei S1 und damit eine verringerte Cd-Löslichkeit und -auswaschung.

Die ermittelten Unsicherheiten der Modellergebnisse sind, ausgedrückt als Variationskoeffizienten, nach Probensätzen zusammengefasst in Tab. 4.3-2 dargestellt. Für alle Schwermetalle sind die Unsicherheiten teilweise deutlich kleiner als 20 %, bei Cu unter 10 %. Die mittleren Variationskoeffizienten über alle Standorte (MW_{mod}) verhalten sich sehr ähnlich zur beobachteten Unsicherheit der Messwerte (MW_{obs}). Eine einfache lineare Regression zeigt, dass die Modellunsicherheit fast ausschließlich durch die beobachtete Unsicherheit der Messwerte, d.h. der Variabilität zwischen den Teilflächen eines Standortes, erklärt werden kann (vgl. auch REIHER 2008). Das Bestimmtheitsmaß R^2 nimmt für alle Elemente Werte von größer als 0,9 an (Tab. 4.3-2). Aufgrund fehlender Angaben zu den Mess- und räumlichen Unsicherheiten der älteren Analysewerte gingen für diese Modellausgangswerte die gleichen Variationskoeffizienten in die Unsicherheitsanalyse ein wie sie in den aktuell gemessenen Daten (Vergleichswert 2006) vorlagen.

Tab. 4.3-2: Unsicherheit (Variationskoeffizient CV in [%]) der modellierten Schwermetallgesamtgehalte für die Probensätze PS 14-17 und gemittelt über alle Probensätze (MW_{mod}) sowie für die Messwerte (MW_{obs}), Bestimmtheitsmaß (R^2) der Korrelation zwischen modellierter und gemessener Variation

	PS 14	PS 15	PS16	PS 17	MW_{mod}	MW_{obs}	R^2
n	4	6	6	8	24	24	
Ni	14,15	13,47	4,13	6,37	8,88	10,55	0,9759
Cu	7,64	8,47	3,82	6,70	6,58	7,81	0,9969
Zn	10,58	8,54	4,21	11,78	8,88	10,58	0,9979
Cd	8,59	18,60	8,85	15,97	13,62	16,15	0,9992

Der starke Einfluss der Messwertvariabilität auf die Unsicherheit der Modellergebnisse wird durch die Sensitivitätsanalyse für die betrachteten Schwermetalle bestätigt. Die standardisierten Regressionskoeffizienten als Maß für die Sensitivität einer Variablen sind in Tab. 4.3-3 beispielhaft für den Standort S1 für alle Elemente dargestellt.

Tab. 4.3-3: Ergebnisse (standardisierte Regressionskoeffizienten) der Sensitivitätsanalyse für den Standort S1 mit den abhängigen Variablen C_{tmax} (Schwermetallgehalt am Ende des Bilanzierungszeitraumes) und C_{delta} (Änderung des Schwermetallgehalts), n.s. - nicht signifikant ($p > 0,05$)

Parameter	Ni		Cu		Zn		Cd	
	C_{tmax}	C_{delta}	C_{tmax}	C_{delta}	C_{tmax}	C_{delta}	C_{tmax}	C_{delta}
Modellstartwert	0.996	n.s.	0.951	n.s.	0.977	-0,003	0.986	-0.186
Ton	n.s.	n.s.	0.001	0.004	0.002	0.008	0.087	0.437
Corg-Gehalt	n.s.	n.s.	0.001	0,001	n.s.	n.s.	0.011	0.054
Lagerungsdichte	-0.021	-0.238	-0.083	-0.270	-0.065	-0.312	-0.007	-0.036
$[H^+]$	n.s.	n.s.	0.001	0.004	0.002	0.011	0.091	0.455
Koeffizienten Gl. 3.3-1 (S. 25):								
a	n.s.	n.s.	-0.002	-0.008	-0.004	-0.018	-0.045	-0.224
b	0,000	0,000	0.002	0.007	---	---	0.047	0.237
c	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-0.004	-0.019
d	---	---	---	---	-0.003	-0.013	---	---
e	0,000	0,000	-0,001	-0.004	-0.004	-0.017	0.020	0.101
Koeffizienten Gl. 3.3-2 (S. 25):								
β_0	n.s.	n.s.	0.003	0.011	0.003	0.012	0.040	0.202
β_{H^+}	0,000	0,000	-0.002	-0.007	-0.003	-0.014	-0.032	-0.161
β_{CECp}	0,000	0,000	0.002	0.006	0.002	0.007	0.032	0.162
m	n.s.	n.s.	n.s.	-0.004	-0,001	-0,002	-0.014	-0.071
Schwermetallgehalt in:								
Schweinegülle	n.s.	n.s.	0.009	0.029	0.009	0.045	0.002	0,010
Schweinefestmist	0.078	0.867	0.197	0.643	0.123	0.587	0.031	0.155
Klärschlamm	0.012	0.133	0.203	0.663	0.125	0.599	0.072	0.361
Schwermetallfracht in:								
Schweinegülle	0,000	0,000	0.003	0.010	0.003	0.014	n.s.	n.s.
Schweinefestmist	0.028	0.314	0.072	0.234	0.044	0.211	0.011	0.056
Klärschlamm	0.003	0.033	0.044	0.144	0.042	0.200	0.017	0.086

Mit Regressionskoeffizienten von $> 0,9$ hat der Schwermetallgehalt zu Beginn der Modellierung den bei weitem größten Einfluss auf die Berechnung der Schwermetallgesamtgehalte am Ende des Bilanzierungszeitraumes (C_{tmax}). Bei Kupfer und Zink sind die Schwermetallgehalte in Klärschlamm und Wirtschaftsdüngern geringfügig sensitiv. Die

Sensitivität der anderen untersuchten Variablen ist nicht signifikant ($p > 0,05$) bzw. vernachlässigbar gering.

Bei Betrachtung der Änderung der Schwermetallgesamtgehalte über den Bilanzierungszeitraum (C_{delta} , Tab. 4.3-3) zeigt sich dagegen, dass nicht mehr der Schwermetall-Ausgangsgehalt, sondern andere Variablen entscheidend für die Ergebnisunsicherheit sind. So sind für S1, ebenso wie für alle anderen betrachteten Standorte (Tab. D-1, D-2, D-3 Anhang D / CD), die Nickel-, Kupfer- und Zink-Gehalte in organischen Düngern (insbesondere in Klärschlamm) die sensitivsten Größen. Auf den beiden Standorten S1 und S3, welche beide mit Schweinefestmist beaufschlagt wurden, ist dessen Schwermetallkonzentration eine stark sensitive Größe zur Berechnung der Gehaltsänderungen von Ni, Cu und Zn. Bei Cadmium treten gleichwohl hohe standardisierte Regressionskoeffizienten beim pH-Wert und vereinzelt beim Tongehalt auf. Dies betrifft vor allem Flächen mit Ausgangs-pH-Werten im Boden kleiner 7 (Tab. D-4 Anhang D / CD). Ebenso stellt sich der pH-Wert auf Flächen mit $\text{pH} < 6$ als sensitive Größe auf die Zink-Gehaltsänderung heraus.

4.4 Berechnung der potenziell austauschbaren Schwermetallgehalte

Um einzelne Berechnungsschritte des Modells ATOMIS überprüfen zu können, wurden die Programmeinstellungen so gewählt, dass auch die potenziell austauschbaren (sorbierten) sowie die löslichen Schwermetallkonzentrationen am Ende des Bilanzierungszeitraumes einschließlich ihrer Unsicherheiten ausgegeben werden. Der Vergleich der berechneten sorbierten Gehalte mit den gemessenen, EDTA-extrahierbaren Gehalten ermöglicht die Validierung der im Modell integrierten Pedotransferfunktion nach HORNBERG (1991) (Gl. 3.3-1, S. 25). Die Bewertung der modellierten potenziell austauschbaren Schwermetallgehalte erfolgt wie bei Betrachtung der Gesamtgehalte zum einen durch Berechnung der Gütekriterien ϵ , GMER, GSDER und MAE (vgl. Kap. 3.1) und zum anderen durch Einbeziehung der Ergebnisse der Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse.

Die Ergebnisse der Berechnung der potenziell austauschbaren Schwermetallfraktion sind in den Tabellen C-4 und C-5 im Anhang C aufgeführt. Die in Abb. 4.4-1 dargestellten Fehlerquotienten weisen darauf hin, dass bei fast allen Standorten eine zum Teil starke Unterschätzung der Messwerte durch das Modell stattfindet.

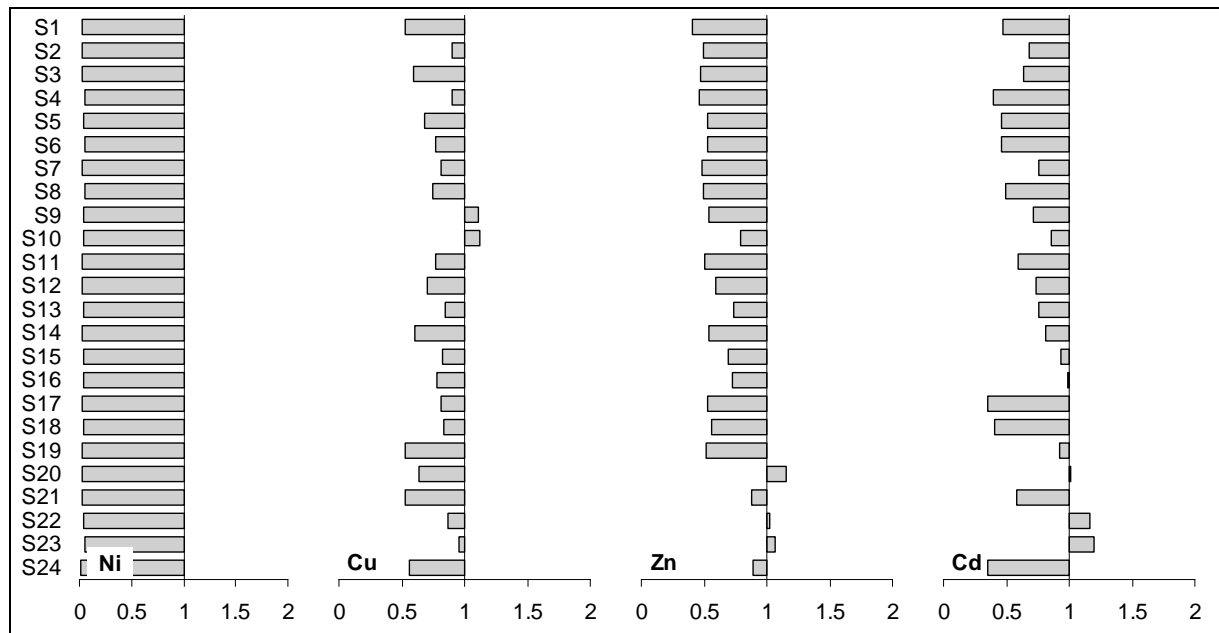


Abb. 4.4-1: Fehlerquotienten ($\epsilon = \text{Modellwert/Messwert}$) der berechneten und gemessenen sorbierten Schwermetallgehalte an den Standorte S1-S24 ($\epsilon > 1$: Überschätzung, $\epsilon < 1$: Unterschätzung durch das Modell)

Für Nickel zeigen sowohl die Fehlerquotienten der Standorte als auch dessen geometrisches Mittel (GMER, Tab. 4.4-1) eine sehr geringe Übereinstimmung der modellierten mit den gemessenen sorbierten Gehalten an. Daher ergibt sich auch für das Bewertungsmaß MAE ein vergleichsweise hoher Wert für Nickel, der eine große mittlere Absolutdifferenz der simulierten sorbierten Schwermetallgehalte von den Messwerten anzeigt. Der berechnete Wert für MAE liegt mit ca. 4 mg kg^{-1} im gleichen Größenbereich wie der mittlere gemessene Ni-Gehalt im EDTA-Extrakt ($4,1 \text{ mg kg}^{-1}$), wohingegen der mittlere modellierte Ni-Gehalt mit $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ nur etwa 3 % des Messwertes erreicht (vgl. Tab. C-4 im Anhang C).

Für die anderen Schwermetalle werden die Messwerte durch das Modell weniger stark unterschätzt. Die mittleren Fehlerquotienten liegen im Bereich von 0,6-0,8 und weisen mit $\text{GSDER} < 1,5$ relativ geringe Schwankungen zwischen den Standorten auf. Die mittleren Differenzen zwischen sorbierten Modell- und Messwerten (MAE) sind bei Cu, Zn und Cd geringer als bei Ni. Für Kupfer macht der Wert von $\text{MAE} = 1,18 \text{ mg kg}^{-1}$ in etwa 25 % des mittleren Messwertes ($4,6 \text{ mg kg}^{-1}$, Tab. C-4, C-5 Anhang C) aus, für Zink und Cadmium liegen die Anteile mit 42 bzw. 36 % etwas höher.

Tab. 4.4-1: Bewertungsmaße der Validierung der potenziell austauschbaren Schwermetallgehalte (ε - mittlerer Fehlerquotient der Gehalte von 24 Standorten, GMER - geometrisches Mittel von ε , GSDER - geometrische Standardabweichung von ε , MAE - mittlerer Absolutfehler)

	ε	GMER	GSDER	MAE
	dimensionlos (n = 24)			mg kg ⁻¹
Ni	0,03	0,03	1,33	3,96
Cu	0,77	0,75	1,24	1,18
Zn	0,65	0,62	1,35	2,27
Cd	0,70	0,65	1,45	0,05

Um die Unsicherheiten der Berechnung der potenziell austauschbaren Schwermetallgehalte mit ATOMIS zu verdeutlichen, werden analog zur Validierung der Gesamtgehalte die 90 %-Konfidenzintervalle der Modellergebnisse und der Messwerte vergleichend dargestellt. Die Ergebnisse für alle 24 Standorte können im Anhang in Abb. C-2 Anhang C eingesehen werden. Für die Standorte S1 und S11 werden die Ergebnisse der Unsicherheitsanalyse in Abb. 4.4-2 vergleichend für die berechneten und gemessenen sorbierten Schwermetallgehalte gezeigt.

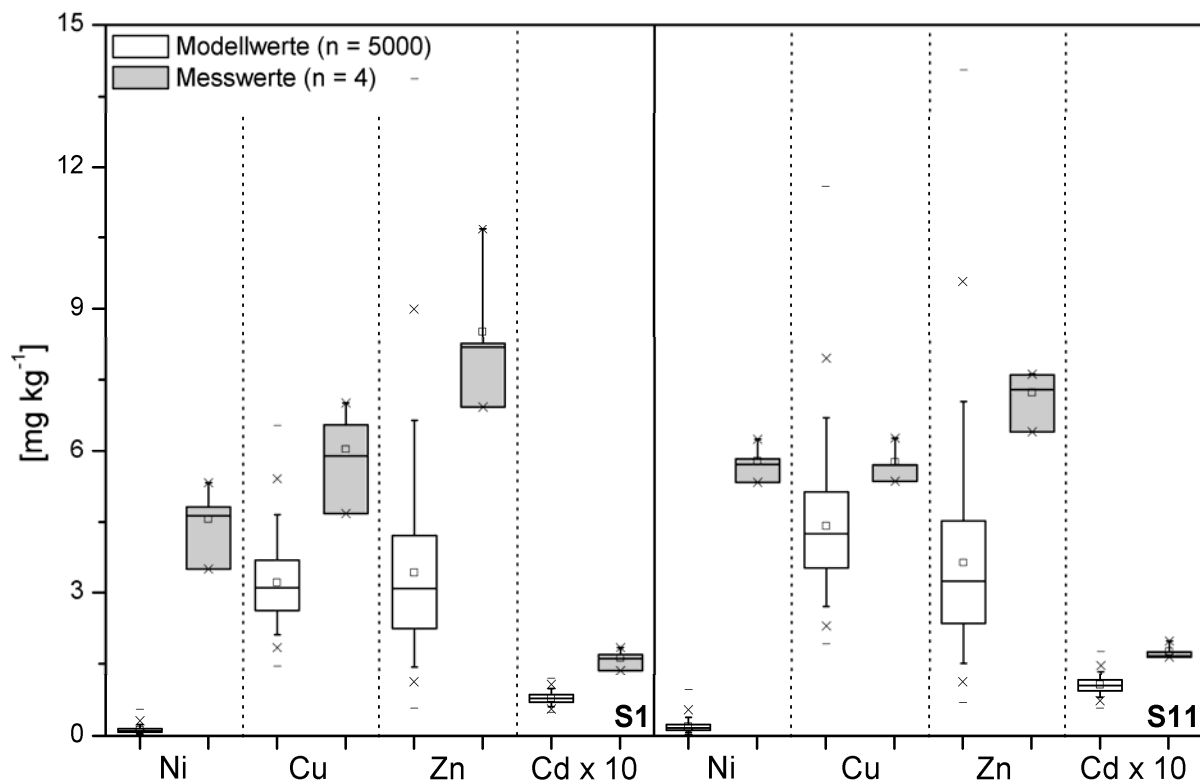


Abb. 4.4-2: Modellerte (weiß) und gemessene (grau) potenziell austauschbare Schwermetallgehalte im Oberboden am Ende des Bilanzierungszeitraums (S1: 14 a, S11: 9 a), Cd-Gehalte 10-fach überhöht dargestellt, (Zeichenerklärung vgl. Abb. 4.1-2 S. 35)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Modellunsicherheiten bei der Berechnung dieser Schwermetallfraktion sehr groß sind. Auch die Variationskoeffizienten (Tab. 4.4-2) zeigen die hohen Unsicherheiten der Modellierung an. Sie liegen für alle Elemente um das 2-3 fache über den Variationskoeffizienten der Messwerte.

Tab. 4.4-2: Unsicherheit (Variationskoeffizient CV in [%]) der modellierten und gemessenen sorbierten Schwermetallgehalte, gemittelt über alle Standorte

	Ni	Cu	Zn	Cd
CV (modelliert)	54,9	27,1	48,3	20,2
CV (gemessen)	17,1	14,6	18,1	11,0

Die Sensitivitätsanalyse für die Berechnung der potenziell austauschbaren Fraktion stellt bei allen Elementen die Koeffizienten der Pedotransferfunktion zur Ableitung dieser Schwermetallfraktion aus den Gesamtgehalten (Gl. 3.3-1, S. 25) als stark sensitive Größen heraus. Tab. 4.4-3 zeigt die Ergebnisse für den Standort S1; eine vollständige Auflistung der berechneten standardisierten Regressionskoeffizienten aller Standorte befindet sich in den Tabellen D-5 bis D-8 im Anhang D (CD). Für Nickel und Kupfer sind der intrinsische Parameter a und die Regressionskoeffizienten b (Koeffizient für H^+ -Konzentration) sowie e (Koeffizient für den Schwermetallgesamtgehalt) hoch sensitiv. Bei Zink zeigt neben den Koeffizienten a und e der Koeffizient für den Tongehalt (d) eine erhöhte Sensitivität. Der sorbierte Endgehalt (C_{tmax}) von Cadmium wird stark von den Koeffizienten a und b sowie vom Modellstartwert beeinflusst. Die Ergebnisse für den Standort S1 (Tab. 4.4-3) treffen gleichermaßen auf die anderen geprüften Standorte zu (Tab. D-5 bis D-8 Anhang D / CD).

Wie schon bei den Schwermetallgesamtgehalten wird auch für die sorbierte Fraktion die Konzentrationsänderung über den modellierten Zeitraum (C_{delta}) als abhängige Variable der Regressionsanalyse betrachtet. Neben den Regressionskoeffizienten der Pedotransferfunktion zeigt sich dabei, insbesondere für Kupfer, ein signifikanter Einfluss der Schwermetallgehalte in Düngemitteln auf die Gehaltsänderungen. Bei Cadmium sind ebenso der Tongehalt und der pH-Wert stark sensitive Größen.

Tab. 4.4-3: Ergebnisse (standardisierte Regressionskoeffizienten) der Sensitivitätsanalyse für den Standort S1 mit den abhängigen Variablen C_{tmax} (sorbiertes Schwermetallgehalt am Ende des Bilanzierungszeitraumes) und C_{delta} (Änderung des sorbierten Schwermetallgehalts), n.s. - nicht signifikant ($p > 0,05$)

Parameter	Ni		Cu		Zn		Cd	
	C_{tmax}	C_{delta}	C_{tmax}	C_{delta}	C_{tmax}	C_{delta}	C_{tmax}	C_{delta}
Modellstartwert	-0,027	0,209	0,122	-0,098	0,055	-0,060	0,463	-0,189
Ton	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-0,089	-0,066	0,038	0,440
Corg-Gehalt	0,102	-0,098	0,098	0,081	0,091	0,068	0,125	0,073
Lagerungsdichte	n.s.	0,068	-0,011	-0,127	0,038	-0,062	-0,004	-0,036
[H ⁺]	0,110	-0,113	0,164	0,138	0,038	n.s.	0,127	0,473

Koeffizienten Gl. 3.3-1 (S. 25):

a	0,609	-0,576	0,582	0,470	0,632	0,497	0,558	-0,146
b	-0,610	0,589	-0,661	-0,538	---	---	-0,576	0,153
c	0,049	-0,040	0,031	0,024	0,017	0,012	0,043	-0,011
d	---	---	---	---	0,438	0,342	---	---
e	0,371	0,244	0,359	0,462	0,524	0,665	-0,241	0,088

Koeffizienten Gl. 3.3-2 (S. 25):

β_0	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0,018	0,205
β_{H^+}	n.s.	n.s.	n.s.	-0,010	n.s.	n.s.	-0,014	-0,161
β_{CECp}	n.s.	n.s.	n.s.	0,011	n.s.	n.s.	0,013	0,163
m	n.s.	n.s.	0,005	n.s.	n.s.	n.s.	-0,005	-0,071

Schwermetallgehalt in:

Schweinegülle	n.s.	n.s.	n.s.	0,013	n.s.	0,016	n.s.	0,011
Schweinefestmist	n.s.	-0,262	0,023	0,301	n.s.	0,111	0,014	0,157
Klärschlamm	-0,011	-0,032	0,029	0,308	n.s.	0,110	0,030	0,359

Schwermetallfracht in:

Schweinegülle	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Schweinefestmist	n.s.	-0,100	n.s.	0,106	n.s.	0,043	-0,003	0,055
Klärschlamm	n.s.	-0,012	0,005	0,068	n.s.	0,039	0,006	0,085

4.5 Berechnung der gelösten Schwermetallgehalte

Zur Validierung der in ATOMIS implementierten erweiterten Freundlich-Sorptionsisothermen (Gl. 3.3-2, S. 25) werden die modellierten gelösten Schwermetallkonzentrationen der 24 Standorte mit den gemessenen, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Gehalten verglichen (Tab. C-6 und C-7 Anhang C). Die berechneten Gütekriterien zur Bewertung der Modellierung von Bodenlösungskonzentrationen sind in Abb. 4.5-1 und Tab. 4.5-1 dargestellt.

Die Fehlerquotienten der einzelnen Standorte zeigen bei Nickel und Kupfer generell und bei Zink für fast alle Standorte eine Unterschätzung der gemessenen Werte, wobei die geringsten Fehlerquotienten bei Nickel auftreten. Da die bereits stark unterschätzten sorbierten Nickel-Gehalte in die Sorptionsisothermen zur Berechnung der Lösungskonzentrationen eingehen, werden auch diese deutlich zu gering berechnet. Für Kupfer und Zink werden die Messwerte mit mittleren Fehlerquotienten von 0,13 und 0,38 weniger stark als bei Nickel, aber dennoch deutlich unterschätzt. Bei Cadmium liegen die Fehlerquotienten der Standorte meist im Bereich von 1 - 5 (Abb. 4.5-1), was eine Überschätzung der gemessenen Lösungskonzentrationen anzeigt.

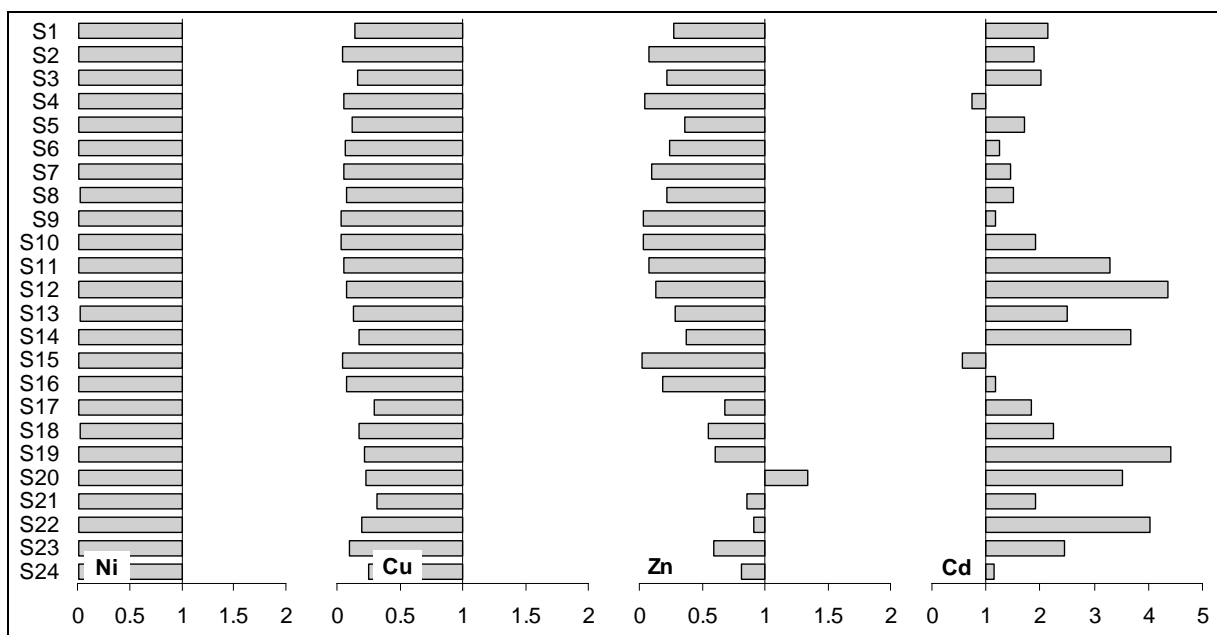


Abb. 4.5-1: Fehlerquotienten ($\epsilon = \text{Modellwert/Messwert}$) der berechneten und gemessenen gelösten Schwermetallgehalte an den Standorte S1-S24 ($\epsilon > 1$: Überschätzung, $\epsilon < 1$: Unterschätzung durch das Modell)

Die geometrischen Mittelwerte der Fehlerquotienten (Tab. 4.5-1) bestätigen die starke Unterschätzung bei Ni, Cu und Zn (GMER < 1) und die Überschätzung bei Cd (GMER > 1). Die geometrischen Standardabweichungen zeigen im Vergleich zu den Ergebnissen bei den Gesamtgehalten und der sorbierten Fraktion eine stärkere Variabilität zwischen den Standorten an, insbesondere für Zink war die Streuung um GMER (3,23) relativ hoch. Die Absolutdifferenzen zwischen den berechneten und gemessenen Gehalten liegen bei Nickel und Kupfer im Bereich der gemessenen Lösungskonzentrationen, bei Zink erreicht MAE etwa 60 % der Messwerte.

Tab. 4.5-1: Bewertungsmaße der Validierung der gelösten Schwermetallgehalte (ε - mittlerer Fehlerquotient der Gehalte von 24 Standorten, GMER - geometrisches Mittel von ε , GSDER - geometrische Standardabweichung von ε , MAE - mittlerer Absolutfehler)

	ε	GMER	GSDER	MAE
	dimensionlos (n = 24)			$\mu\text{g L}^{-1}$
Ni	0,02	0,02	1,36	4,67
Cu	0,13	0,11	1,99	2,95
Zn	0,38	0,22	3,23	2,62
Cd	2,21	1,94	1,72	0,21

Bei Einbeziehung der Unsicherheiten in den Vergleich der berechneten und gemessenen Lösungskonzentrationen ist für Nickel und Kupfer an keinem Standort eine Überschneidung der Unsicherheitsbereiche festzustellen (90 %-Konfidenzintervalle in Abb. C-3 Anhang C). Demnach berechnet das Modell für diese Schwermetalle systematisch zu geringe Konzentrationen. Für Zink zeigen sich bessere Ergebnisse, wobei jedoch bei einzelnen Standorten sehr große Unsicherheitsbereiche auftreten. Ein Beispiel ist der in Abb. 4.5-2 dargestellte Standort S1 mit einem sehr großen Wertebereich der modellierten Ergebnisse bei Zink.

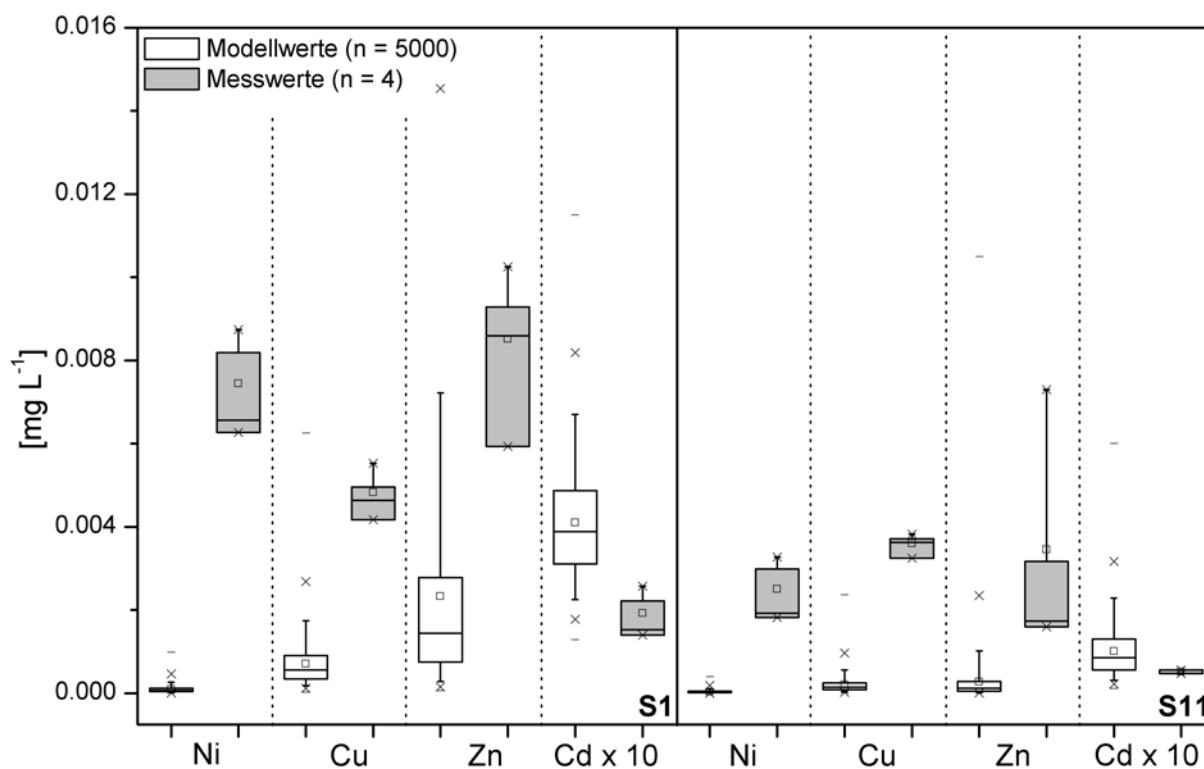


Abb. 4.5-2: Modellierte (weiß) und gemessene (grau) Lösungskonzentrationen im Oberboden am Ende des Bilanzierungszeitraums (S1: 14 a, S11: 9 a), Cd-Gehalte 10-fach überhöht dargestellt, (Zeichenerklärung vgl. Abb. 4.1-2 S. 35)

Die in Tab. 4.5-2 angegebenen mittleren Variationskoeffizienten über alle Standorte weisen für alle Elemente, besonders aber für Zink und Nickel, auf sehr hohe Unsicherheiten in der Modellierung der gelösten Elementkonzentrationen hin. Die geringsten Variationskoeffizienten treten bei der Berechnung der gelösten Cadmium-Konzentrationen auf. Für die Mehrzahl der 24 Standorte liegen die 90 %-Konfidenzintervalle der berechneten Cadmium-Konzentrationen im Unsicherheitsbereich der Messwerte (Abb. C-10 Anhang C).

Tab. 4.5-2: Unsicherheit (Variationskoeffizient CV in [%]) der modellierten und gemessenen gelösten Schwermetallgehalte, gemittelt über alle Standorte

	Ni	Cu	Zn	Cd
CV (modelliert)	102,5	85,5	146,1	57,2
CV (gemessen)	35,1	11,8	42,8	49,5

Um die sensitiven Parameter, welche den größten Einfluss auf die berechneten Lösungskonzentrationen und deren Unsicherheit haben, zu identifizieren, werden im Folgenden die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse mittels multipler linearer Regression betrachtet. Die Tabelle 4-5.3 zeigt einige Ergebnisse von Standort S1 (alle Standorte Tab. D-9 bis D-12 im Anhang D/CD).

Bei allen Standorten ist für Ni, Cu, Zn und Cd ein erhöhter Einfluss der Koeffizienten beider Pedotransferfunktionen (Gl. 3.3-1 und 3.3-2, S. 25) auf die Berechnung der Lösungskonzentrationen (C_{tmax}) festzustellen. Bei Cadmium und für einige Standorte auch bei Zink beeinflusst der pH-Wert stark die Modellergebnisse. Bei der Betrachtung der Änderung der Bodenlösungskonzentrationen über den Bilanzierungszeitraum (C_{delta}) als abhängige Variable der Sensitivitätsanalyse treten im Vergleich zu den Endgehalten (C_{tmax}) nur geringfügige Veränderungen in den Werten der standardisierten Regressionskoeffizienten auf.

Tab. 4.5-3: Ergebnisse (standardisierte Regressionskoeffizienten) der Sensitivitätsanalyse für den Standort S1 mit den abhängigen Variablen C_{tmax} (gelöster Schwermetallgehalt am Ende des Bilanzierungszeitraumes) und C_{delta} (Änderung des gelösten Schwermetallgehalts), n.s. - nicht signifikant ($p > 0,05$)

Parameter	Ni		Cu		Zn		Cd	
	C_{tmax}	C_{delta}	C_{tmax}	C_{delta}	C_{tmax}	C_{delta}	C_{tmax}	C_{delta}
Modellstartwert	-0,028	0,133	0,063	n. s.	0,048	n.s.	0,223	-0,174
Ton	-0,152	0,153	-0,211	-0,204	-0,200	-0,180	-0,527	0,327
Corg-Gehalt	0,047	-0,052	0,013	n.s.	0,019	n.s.	-0,063	0,040
Lagerungsdichte	n.s.	0,037	n.s.	-0,045	n.s.	-0,030	n.s.	-0,022
$[H^+]$	-0,107	0,108	-0,182	-0,173	-0,238	-0,215	-0,549	0,331
Koeffizienten Gl. 3.3-1 (S. 25):								
a	0,492	-0,507	0,299	0,287	0,413	0,376	0,271	-0,169
b	-0,488	0,515	-0,340	-0,330	---	---	-0,284	0,178
c	0,053	-0,045	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0,022	n.s.
d	---	---	---	---	0,283	0,259	---	---
e	0,310	0,033	0,171	0,252	0,340	0,417	-0,120	0,092
Koeffizienten Gl. 3.3-2 (S. 25):								
β_0	-0,254	0,269	-0,462	-0,446	-0,281	-0,254	-0,242	0,148
β_{H^+}	0,174	-0,184	0,372	0,359	0,243	0,224	0,195	-0,106
β_{CECp}	-0,158	0,155	-0,272	-0,260	-0,157	-0,144	-0,196	0,110
m	0,087	-0,089	0,127	0,106	0,061	0,043	0,087	-0,051
Schwermetallgehalt in:								
Schweinegülle	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Schweinefestmist	n.s.	-0,155	n.s.	0,123	n.s.	0,048	n.s.	0,148
Klärschlamm	n.s.	-0,016	n.s.	0,116	n.s.	0,054	0,018	0,331
Schwermetallfracht in:								
Schweinegülle	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Schweinefestmist	n.s.	-0,066	n.s.	0,033	n.s.	0,031	n.s.	0,051
Klärschlamm	n.s.	n.s.	n.s.	0,021	n.s.	0,021	n.s.	0,081

5 Anwendungsbeispiel: Entwicklung des Schwermetallstatus im Oberboden im südlichen Wettereinzugsgebiet (Hessen)

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches „Landnutzungskonzepte für periphere Regionen“ wurde das Schwermetallbilanzmodell ATOMIS in den Modellverbund ITE²M integriert, welcher eine umfassende Bewertung einer Landschaft hinsichtlich ökologischer, ökonomischer und sozialer Gesichtspunkte ermöglicht. Durch die Kopplung von ATOMIS an das Landnutzungsmodell ProLand und das öko-hydrologische Modell SWAT können unterschiedliche Landnutzungs- und -bewirtschaftungsszenarien bezüglich der Entwicklung des Schwermetallstatus geprüft werden. Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Validität der Modellergebnisse diskutiert wurde, sollen mit der folgenden Modellanwendung Einsatzmöglichkeiten von ATOMIS aufgezeigt werden. Als Beispielregion wird das gemeinsam von den ITE²M-Arbeitsgruppen bearbeitete, südliche Einzugsgebiet des Flusses Wetter herangezogen. Für dieses agrarisch intensiv genutzte Untersuchungsgebiet wurde durch Anwendung des ITE²M-Modellverbundes eine Bewertung des aktuellen Zustandes der ökologischen und ökonomischen Landschaftsfunktionen (wie Biodiversität, Bodenqualität, Wasser- und Stoffhaushalt) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser interdisziplinären Bearbeitung sowie einige Einzelergebnisse der in ITE²M integrierten Modelle können in WALDHARDT et al. (eingereicht, Anhang F / CD) nachgelesen werden. Die Anwendung von ATOMIS auf das Untersuchungsgebiet der südlichen Wetter und die Modellergebnisse werden in diesem Kapitel ausführlicher beschrieben. Zunächst wird unter 5.1 auf die Entwicklung des Referenzszenarios zur Bewertung des Ist-Zustandes in Bezug auf den Schwermetallstatus der Region eingegangen. Nachfolgend werden die für die flächenhafte Schwermetallbilanzierung relevanten Modell-Eingangsdaten charakterisiert und die Ergebnisse der Modellanwendung dargestellt.

5.1 Entwicklung einer multifunktionalen Referenzlandschaft im ITE²M-Modellverbund

Bei der Bewertung der Multifunktionalität einer Landschaft besteht die Schwierigkeit darin, dass eine multifunktionale Referenz-Landschaft als Bewertungsmaßstab in der Regel nicht vorliegt (SANTELMANN et al. 2004). Gemeinsam mit den ITE²M-Arbeitsgruppen des SFB 299 wurde daher eine Methodik zur Erstellung eines normativen Szenarios am Beispiel einer Teilregion (südliches Wetter-Einzugsgebiet) des SFB-Untersuchungsgebietes entwickelt. Dieser Ansatz umfasst fünf Teilschritte und liefert als Ergebnis ein sogenanntes

Multifunktionalitätsszenario (MS), welches als normatives Szenario zur Bewertung der Multifunktionalität von Landschaften herangezogen werden kann (Tab. 5.1-1). Im vorliegenden Beispiel wird dem entwickelten Multifunktionalitätsszenario der Ist-Zustand des untersuchten Einzugsgebietes als Basisszenario (BS) gegenübergestellt. Durch Simulation der beiden Szenarien mit den ITE²M-Modellen und dem Vergleich der Szenarienergebnisse sollen Defizite sowie positive Effekte der aktuellen Landnutzung auf die Multifunktionalität der Landschaft aufgezeigt werden.

Tab. 5.1-1: Methodik zur Entwicklung eines normativen Szenarios zur Bewertung der Multifunktionalität einer Landschaft (WALDHARDT et al. eingereicht, Anhang F / CD)

Teilschritt	Arbeitsanweisung
1	Dokumentation der aktuellen Landschaftsstruktur und Landnutzung auf der Skalenebene gleich genutzter Flächeneinheiten (Schläge)
2	Disziplinäre Identifizierung von funktionalen Defiziten der aktuellen Landnutzung auf Grundlage von Geländeerhebungen und weiteren Auswertungen
3	Interdisziplinäre Erarbeitung eines Katalogs von geeigneten Alternativ-Landnutzungen zur Minimierung der funktionalen Defizite
4	Regelbasierte Übertragung der geeigneten alternativen Landnutzungen in das aktuelle Landnutzungsmuster zur Erstellung eines normativen Szenarios
5	Vergleich der aktuellen Landnutzung mit dem normativen Szenario durch Anwendung des ITE ² M-Modellverbundes zur Bewertung der Multifunktionalität der aktuellen Landschaft

Das im SFB 299 entwickelte Multifunktionalitätsszenario enthält Bewirtschaftungsauflagen und Umnutzungen einzelner Flächen, wie beispielsweise die Ausweisung von Flächen für Ökolandbau auf 20 % der landwirtschaftlichen Nutzfläche (zufällig verteilt) oder von der Bewirtschaftung ausgeschlossenen Ackerrandstreifen. Unter Berücksichtigung der im Multifunktionalitätsszenario gestellten Anforderungen berechnet das Modell ProLand eine Landnutzungskarte, welche die Grundlage für die nachgeschalteten Modelle bildet. Von ATOMIS werden des Weiteren die von ProLand flächenspezifisch ausgegebenen Phosphor-Entzüge zur Berechnung der Schwermetalleinträge über Phosphor-Düngemittel verwendet (siehe Abschnitt 5.2.2).

Für die Schwermetallbilanzierung mit ATOMIS wurden neben den Anforderungen und Nutzungseinschränkungen anderer Teilprojekte (siehe Anhang F / CD) für das Multifunktionalitätsszenario folgende Annahmen getroffen:

- Der Düngemittelbedarf der bewirtschafteten Flächen wird neben Wirtschaftsdüngern und mineralischen Düngemitteln auch über die in der Wetterau übliche Applikation von Klärschlämmen gedeckt.
- Klärschlammdüngung wird ausschließlich auf konventionellen Ackerflächen implementiert. Entsprechend der Biolandverordnung von 2006 wurde die Applikation von Klärschlamm auf Ökolandbauflächen ausgeschlossen.
- Auf Flächen des Ökolandbaus werden neben Wirtschaftsdüngern auch Rohphosphate als mineralisches Düngemittel angewandt (Bioland 2006).
- Extensive Grünlandflächen sowie sonstige aus der Bewirtschaftung genommene Flächen (z.B. Ackerrandstreifen, Hecken) werden nicht gedüngt oder bearbeitet.
- Für alle Ackerflächen wird eine pfluglose Bearbeitung angenommen. In ATOMIS geht daher (wie für Grünland auch) eine Horizonttiefe von 10 cm für den Oberboden ein.

5.2 Datenbasis

5.2.1 Untersuchungsgebiet

Das Multifunktionalitätsszenario wurde im Rahmen des SFB 299 für den südlichen Teil des Wetter-Einzugsgebietes entwickelt. Dieses Untersuchungsgebiet liegt im nordwestlichen Bereich des Nidda-Einzugsgebietes und hat eine Fläche von ca. 166 km² (Abb. 5.2-1). Etwa 64 % der Gebietsfläche wird landwirtschaftlich genutzt, wobei 52 % (vorwiegend konventioneller) ackerbaulicher Nutzung unterliegen. Die intensive landwirtschaftliche Bearbeitung und Strukturarmut haben wesentliche Einschränkungen der Multifunktionalität des Gebietes zur Folge (siehe Arbeitsschritt 2 in Tab. 5.1-1). Unter anderem kann es dabei zur Reduzierung der Biodiversität, zu Wasserkontaminationen infolge Düngemiteleinsatz (Nitrat) sowie zur Anreicherung von Schadstoffen im Boden durch langjährige Klärschlammaufbringung kommen (WALDHARDT et al. eingereicht, Anhang F / CD). Damit ist diese intensiv bewirtschaftete Region sehr gut geeignet, um Defizite im Vergleich zu einer multifunktionalen Referenz-Landschaft aufzuzeigen. Mit ATOMIS werden dazu die in den Boden eingetragenen Schwermetallfrachten sowie die Schwermetallgehalte, welche sich bei den verschiedenen Nutzungsformen einstellen, vergleichend für den Ist-Zustand des Gebietes und das Multifunktionalitätsszenario betrachtet.

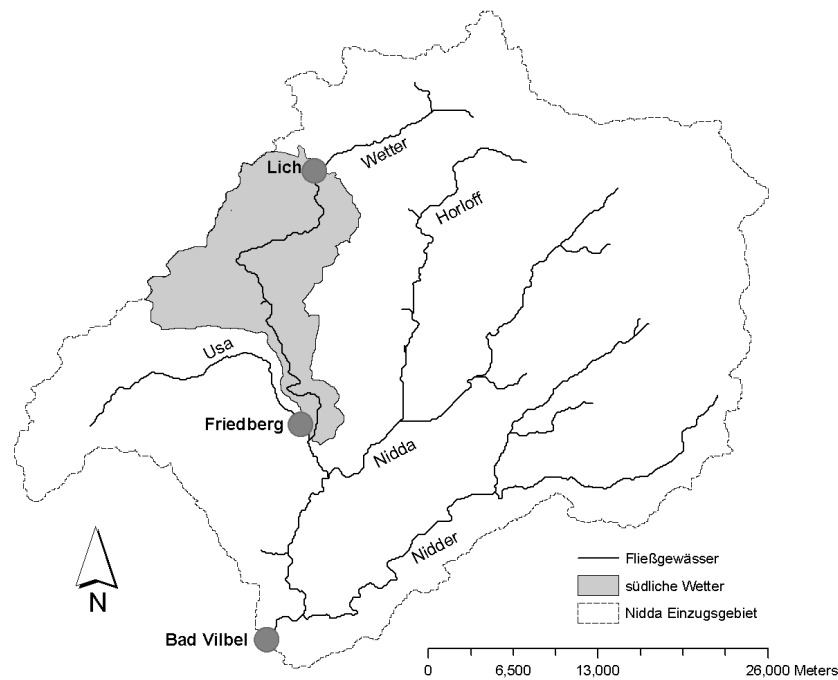


Abb. 5.2-1: Lage des südlichen Wetter-Einzugsgebietes (grau) im Nidda-Einzugsgebiet (vgl. Abb. 3.2-1 S. 19)

5.2.2 Modell-Eingangsparameter

Für die Berechnungen mit ATOMIS wurden für alle benötigten Eingangsparameter Rasterkarten mit einer Auflösung von 20 m x 20 m erstellt, welche in Form von ASCII-Dateien in das Modell eingelesen wurden. Die verwendete Datenbasis wird im Folgenden für die einzelnen Eingangsparameter beschrieben.

Schwermetall-Hintergrundgehalte

Die geologischen Daten zur Ableitung der Schwermetall-Hintergrundgehalte im Boden wurden aus der Geologischen Übersichtskarte von Hessen (GÜK 300, HLUG 2007) übernommen. Diese Daten im recht grobem Maßstab von 1 : 300000 wurden anstelle der Geologischen Karte 1 : 25000 (HLUG 2006) vorgezogen, weil in der GÜK 300 bereits Klassen nach schwermetallgeochemischen Gesichtspunkten getrennt vorlagen (Abb. 5.2-2).

Für das Untersuchungsgebiet wurden sechs geochemische Klassen unterschieden. Der zentrale Teil der Region ist durch Löss und tertiäre Sedimente geprägt, vereinzelt unterbrochen von quarz- und silicatreichen Sedimenten sowie kleinen Vorkommen von Carbonatgesteinen. Die Unterscheidung in quarz- oder silicatreiche Sedimentgesteine erfolgte in der GÜK 300 in Abhängigkeit des Massenverhältnisses von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (< 10 silicatreich,

> 10 quarzreich). Im nordöstlichen Bereich, der an den Vorderen Vogelsberg grenzt, herrschen basische Magmatite vor.

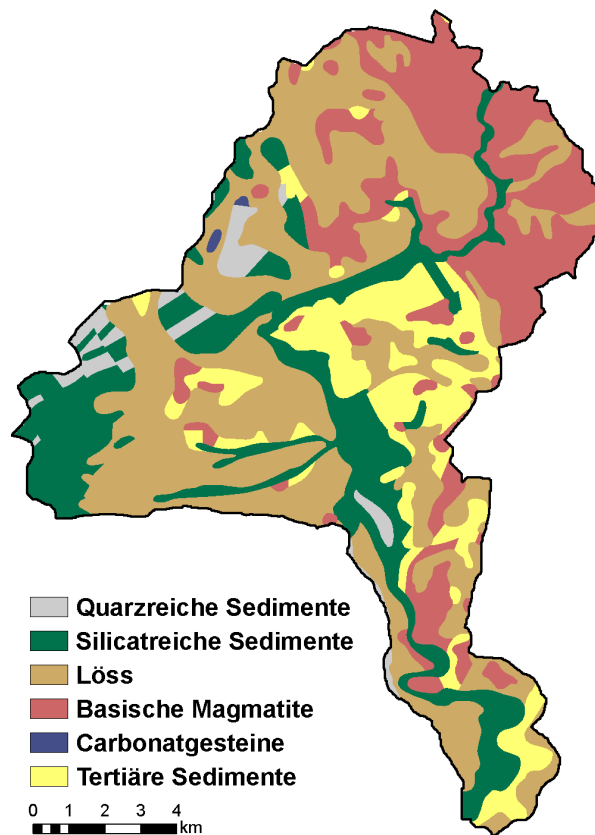


Abb. 5.2-2: Schwermetallgeochemische Klassen im südlichen Wettereinzugsgebiet nach der Geologischen Übersichtskarte von Hessen (GÜK 300, HLUg 2007)

Die in der GÜK 300 ermittelten geologischen Klassen für das Untersuchungsgebiet wurden daraufhin geeigneten Ausgangsgesteinsgruppen der Klassifizierung nach LABO (2003) zugeordnet (Tab. 5.2-1), um die Schwermetall-Hintergrundgehalte (50 %-Perzentil) für Oberböden zuweisen zu können (Abb. 5.2-3). Für vier der sechs im Untersuchungsgebiet vorkommenden schwermetallgeochemischen Klassen konnten entsprechende Schwermetallgehalte für Böden in Hessen zugewiesen werden. Dabei wurden die nach GÜK 300 vorgegebenen Klassen quarzreiches Sedimentgestein und silicatreiches Sedimentgestein in einer Klasse der Hintergrundgehalte zusammengefasst. Aufgrund fehlender Angaben zu den Schwermetall-Hintergrundgehalten in Carbonat- und tertiären Sedimentgesteinen wurden für diese Klassen die bundesweiten Werte bzw. die Werte für Rheinland-Pfalz zugeordnet (vgl. REIHER 2008).

Tab. 5.2-1: Zuordnung der Schwermetall-Hintergrundgehalte [mg kg^{-1}] im Boden (50 %-Perzentil) nach LABO (2003) zu den schwermetallgeochemischen Klassen der Geologischen Übersichtskarte von Hessen (GÜK 300, HLOG 2007)

ID	GÜK 300 (HLOG 2007)	LABO (2003)	Cd	Cu	Ni	Zn
10	Quarzreiche Sedimentgesteine	Sandstein, Quarzit, Grauwacke (H) ¹	0,10	13	28	86
20	Silikatreiche Sedimentgesteine					
30	Löss	Löss, Lösslehm, Kolluvium (H) ¹	0,40	17	25	64
40	basische/ultra-basische Magmatite und Vulkan- klastite	Basalt, Schalstein, Diabas (H) ¹	0,50	52	207	144
60	Vorwiegend Carbonatgesteine	Periglaziäre Deckschichten über Carbonatgestein (BRD) ²	0,31	21	32	70
70	Tertiäre Sedimentgesteine	Lockersedimente im Verbreitungsgebiet basischer magmatischer Festgesteine (RP) ³	0,43	23	51	129

¹ H - LABO-Werte für Hessen

² BRD - LABO-Werte für die Bundesrepublik Deutschland

³ RP - LABO-Werte für Rheinland-Pfalz

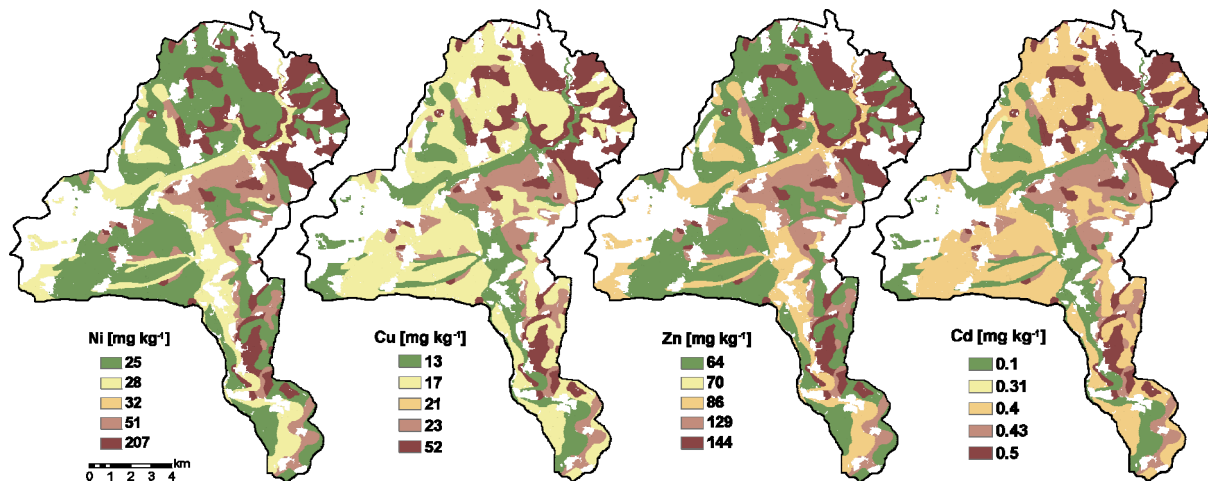


Abb. 5.2-3: Zugeordnete Schwermetall-Hintergrundgehalte im Boden nach LABO (2003) für das südliche Wettereinzugsgebiet

Bodenphysikalische Kenndaten

Die Bodeneigenschaften Lagerungsdichte, Bodenart und Skelettgehalt wurden den Digitalen Bodenflächendaten von Hessen (HLOG 2003) entnommen und gemäß der Bodenkundlichen

Karteieranleitung (KA 5, AG BODEN 2005) klassifiziert. Für die Tongehalte wurden die Klassenmittelwerte der jeweiligen Bodenart nach KA 5 eingesetzt (Abb. 5.2-4).

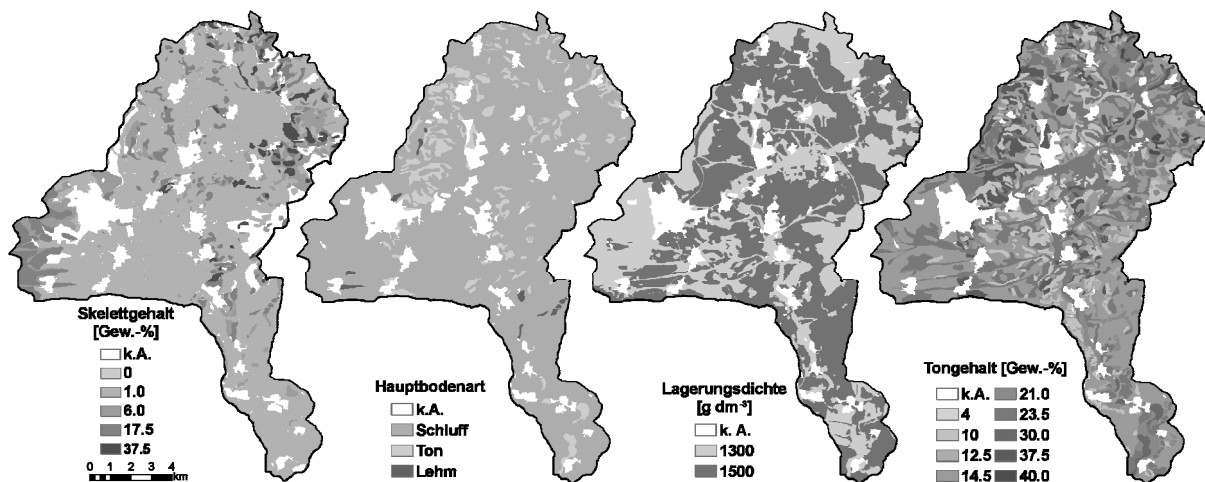


Abb. 5.2-4: Bodeneigenschaften nach HLUG (Digitale Bodenflächendaten von Hessen 2003), zugeordnet wurden die Klassenmittelwerte nach AG BODEN (2005)

pH-Wert

Die pH-Werte wurden als Ziel-pH-Werte in Abhängigkeit der Landnutzung (Acker, Grünland, Wald) und des Tongehaltes festgelegt (REIHER 2008, FÜRCHTENICHT et al. 1993). Der pH-Wert wurde über den Modellierungszeitraum als konstant betrachtet. Dabei wird angenommen, dass eine bodenrentenmaximale Landnutzung, wie sie von ProLand berechnet wird, eine optimale Kalkversorgung zur langfristigen Erhaltung dieser Bodenrente voraussetzt und somit die Bodenreaktion im Bereich des Ziel-pH-Wertes liegt.

C_{org}-Gehalt

Der C_{org}-Gehalt wird im Modell ebenfalls als zeitlich konstant angenommen. Abgeleitet von der Landnutzung wurden drei C_{org}-Gehaltsklassen zugewiesen, wobei Ackerboden als schwach humos (h2 nach KA 5, AG BODEN 2005), Grünland als mittel humos (h3) und Wald als stark humos (h4) eingestuft wurde. Über den Quotienten 1,72 erfolgte die Umrechnung der in der KA 5 angegebenen organischen Bodensubstanz (Humusgehaltsklassen h2-h4) in organische Kohlenstoffgehalte.

Atmosphärische Schwermetalldeposition

Schwermetalleinträge über die atmosphärische Deposition wurden den Staubbiederschlagsdaten des HLUG (2001) entnommen (Referenzstation für ländliche Gebiete, Messstation

Ulrichstein). Danach wurde die atmosphärische Cadmium-Deposition mit $0,6938 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ angenommen, den anderen Schwermetallen wurden die Werte Cu: $32,85 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$, Ni: $10,22 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ und Zn: $182,5 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ zugeordnet.

Landnutzung

Die Landnutzungskarten für Basis- und Multifunktionalitätsszenario wurden durch das Modell ProLand bereitgestellt. Das Basisszenario entspricht dabei dem Ist-Zustand des Untersuchungsgebietes und wurde von der „Nutzungskarte der Wetterau“ aus dem Jahr 2005 (Fa. EFTAS, Münster) abgeleitet. Die Landnutzungskarte des Multifunktionalitätsszenarios beinhaltet die von den ITE²M-Arbeitsgruppen festgelegten Bewirtschaftungsauflagen und Anforderungen zur Erstellung einer multifunktionalen Referenzlandschaft (vgl. Abschnitt 5.1). In Tab. 5.2-2 sind die für die Schwermetallbilanzierung abgeleiteten Nutzungsklassen aufgeführt. Die räumliche Verteilung der Landnutzungen beider Szenarien ist in Abb. 5.2-5 dargestellt.

Tab. 5.2-2: Einteilung der Landnutzungsklassen im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS) und Flächenanteile im Untersuchungsgebiet

ID_Nutz	Nutzung	BS [%]	MS [%]
11	Acker konventionell	52,1	34,7
12	Grünland intensiv	8,2	5,9
13	Brache	1,5	1,5
14	Acker ökologisch	0,0	8,7
15	Grünland extensiv	0,0	5,3
16	Grünland ökologisch	0,0	2,8
20	Wald	16,8	16,8
30	Oberflächengewässer	0,1	0,1
40	Siedlungs- und Verkehrsflächen	14,8	14,8
50	Sonstige Flächen (Blühflächen, Acker- und Gewässerrandstreifen, Streuobstwiesen, etc.)	6,5	9,4

Im Basisszenario lag für Grünland keine differenzierte Einteilung nach intensiver bzw. extensiver oder ökologischer Bewirtschaftung vor, daher wurden für ATOMIS alle Grünland- und Ackerflächen als intensiv bzw. konventionell bewirtschaftet angenommen. Die Klasse „Sonstige Flächen“ beinhaltet nicht gedüngte Flächen wie Blühflächen, Hecken, Ackerschonstreifen, Gras- und Krautsäume, gewässerbegleitende Vegetation, Streuobst-

wiesen, Obstplantagen sowie Feuchtbrachen. Die Siedlungs- und Verkehrsflächen wurden ebenso wie Wald und Oberflächengewässer in dieser ATOMIS-Modellanwendung nicht berücksichtigt, indem die Rasterzellen mit den entsprechenden ID-Nummern (20, 30, 40) beim Einlesen der Landnutzungskarten (Abb. 5.2-5) übersprungen wurden.

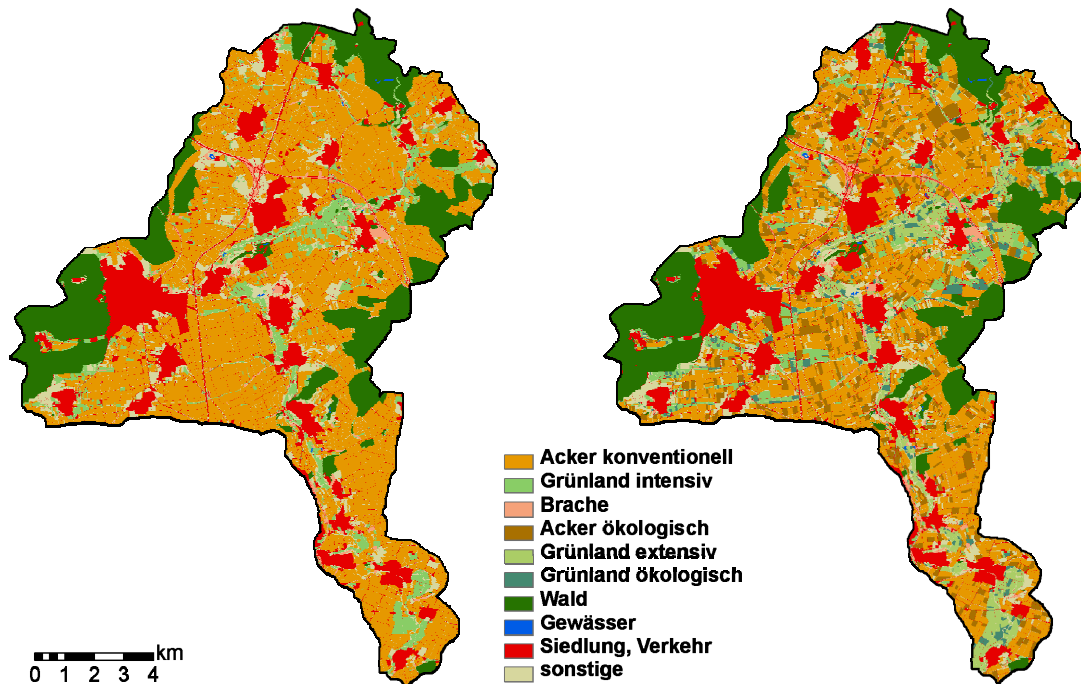


Abb. 5.2-5: Landnutzungskarten für Basis- (BS, links) und Multifunktionalitätsszenario (MS, rechts); BS - abgeleitet aus der „Nutzungskarte der Wetterau“ (Fa. EFTAS, Münster), MS - normatives Szenario (siehe Anhang F / CD)

P-Eintrag über Düngemittel

In ATOMIS wird der Schwermetalleintrag durch Düngemittel über die zugeführten Frachten an Phosphordüngern berechnet. Das Modell ProLand kalkuliert in Abhängigkeit des Ertragspotenzials bei bodenrentenmaximaler Landnutzung und unter Berücksichtigung der Restriktionen des Multifunktionalitätsszenarios schlagbezogen die Phosphorentzüge für beide Szenarien. Unter der Annahme, dass die P-Düngung auf landwirtschaftlichen Flächen auf Entzug erfolgt, werden die von ProLand ausgegebenen P-Entzüge dem P-Bedarf einer Fläche gleichgesetzt. In ATOMIS werden in der vorliegenden Anwendung zur Deckung des P-Bedarfs zunächst die organischen Düngemittel (Wirtschaftsdünger und Klärschlamm) angerechnet und der Restbetrag über mineralische P-Dünger aufgefüllt.

Zur Kalkulation der anfallenden Wirtschaftsdünger im Untersuchungsgebiet wurden Daten zu Viehbeständen aus dem Jahr 2003 (HSL 2004 und 2007) herangezogen. Aus den Rinder- und

Schweinebeständen der betreffenden Gemeinden wurde nach FÜRCHTENICHT et al. (S. 281, 1993) das jährliche Phosphoraufkommen aus Rinder- und Schweinehaltung berechnet. Die P-Düngemenge aus Viehbeständen (P_{Vieh}) ergibt sich demnach aus Addition der angefallenen P-Mengen aus Rinder- und Schweinehaltung bezogen auf die landwirtschaftliche Nutzfläche (Gl. 5.2-1). Die anfallenden Wirtschaftsdünger im Untersuchungsgebiet wurden für Basis- und Multifunktionalitätsszenario gleich hoch angesetzt. Da jedoch im Basisszenario ein deutlich größerer zur Verwertung geeigneter Flächenanteil (Ackerfläche + Intensiv-/Öko-Grünland) zur Verfügung steht, wurden bezogen auf die landwirtschaftliche Nutzfläche größere Wirtschaftsdüngermengen im Multifunktionalitätsszenario angenommen. Für P_{Vieh} im Basisszenario wurde ein Wert von $6,61 \text{ kg ha}^{-1} \text{ LF a}^{-1}$ berechnet, für das Multifunktionalitätsszenario ergaben sich $7,81 \text{ kg ha}^{-1} \text{ LF a}^{-1}$.

$$P_{\text{Vieh}} = N_{\text{Rind}} * f_{\text{Rind}} + N_{\text{Schwein}} * f_{\text{Schwein}} \quad \text{Gl. (5.2-1)}$$

mit: P_{Vieh} – über Wirtschaftsdünger gedeckter P-Bedarf [$\text{kg ha}^{-1} \text{ LF a}^{-1}$]
 $N_{\text{Rind/Schwein}}$ – Anzahl an Rindern/Schweinen bezogen auf die landwirtschaftliche Nutzfläche [$\text{ha}^{-1} \text{ LF}$]
 $f_{\text{Rind/Schwein}}$ – Umrechnungsfaktor nach FÜRCHTENICHT et al. (1993)
 mit: $f_{\text{Rind}} = 15,2838 \text{ kg P Rind}^{-1} \text{ a}^{-1}$ und $f_{\text{Schwein}} = 2,8384 \text{ kg P Schwein}^{-1} \text{ a}^{-1}$

Für die Phosphor-Düngung mit Klärschlamm wurden anteilmäßig die in der Landwirtschaft verwerteten Klärschlamm-mengen nach Daten des Hessischen Klärschlammberichts (WALPER UND SCHÄFER 2006) auf Landkreisebene bestimmt. Davon ausgehend konnten über die angegebenen Phosphorkonzentrationen im Klärschlamm die verfügbaren Klärschlamm-P-Frachten für die Landkreise berechnet werden. Die Deckung des P-Bedarfs mittels Klärschlamm erfolgte in beiden Szenarien ausschließlich auf konventionell bewirtschafteten Ackerflächen. Das Klärschlammaufkommen wurde dabei als konstant betrachtet, das heißt für beide Szenarien wurden die gleichen Klärschlamm-mengen landwirtschaftlich verwertet und eine zeitliche Entwicklung wurde nicht berücksichtigt. Die angenommenen Klärschlamm-Applikationsmengen lagen generell unterhalb des in der Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV 1992) angegebenen Grenzwertes von 5 t ha^{-1} innerhalb von drei Jahren. Des Weiteren wurden die Schwermetall-Hintergrundgehalte im Boden berücksichtigt, für die in § 4 Abs. 8 der Klärschlammverordnung Grenzwerte aufgeführt sind. Überschreitungen der angegebenen Werte lagen für die schwermetallgeochemischen Klassen 40 und 70 nach

Tab. 5.2-1 vor. Der Grenzwert für Nickel (50 mg kg^{-1}) wurde in Böden auf tertiärem Sedimentgestein geringfügig (51 mg kg^{-1}) und in Böden auf basaltischen Magmatiten (207 mg kg^{-1}) deutlich überschritten. Auf Ackerflächen, welche einer dieser beiden Klassen zugeordnet sind, wurde keine Klärschlamm Düngung zugelassen. Eine Überschreitung der in der Klärschlammverordnung festgelegten Schwermetallgrenzwerte für den Klärschlamm selbst trat nicht auf. Für das Basisszenario wurde für die konventionellen Ackerflächen, welche keine Überschreitung der Hintergrundgehalte aufwiesen, eine Deckung des P-Bedarfs über Klärschlamm von $P_{KS} = 5,24 \text{ t ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ berechnet, für das Multifunktionalitätsszenario ein Wert von $P_{KS} = 7,78 \text{ t ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$.

Die Differenz zwischen dem P-Bedarf (P_{bed}) einer Fläche und den bereits implementierten P-Düngemengen aus Viehhaltung (P_{Vieh}) und Klärschlamm (P_{KS}) wurde durch mineralische Phosphor-Düngung (P_{min}) gedeckt (Gl. 5.2-2).

$$P_{min} = P_{bed} - P_{Vieh} - P_{KS} \quad (\text{Gl. 5.2-2})$$

Als mineralische Düngemittel berücksichtigt ATOMIS in erster Linie NPK-Dünger (15/15/15). Für ökologisch bewirtschaftete Flächen wurden entsprechend der Bioland-Richtlinie (2006) Rohphosphate zur mineralischen Düngung vorgegeben. Die Schwermetallgehalte von mineralischen Düngemitteln sowie Wirtschaftdüngern wurden der Literatur entnommen (UBA 2001 und 2007, vgl. Tab. 4.1-5). Die mittleren Schwermetall- und Phosphorgehalte in Hessischen Klärschlämmen wurden von WALPER UND SCHÄFER (2006) übernommen. Die Berechnung der eingetragenen Schwermetallfrachten erfolgte in ATOMIS über das Schwermetall-Phosphor-Verhältnis (vgl. Kap. 3.3-2).

Sickerwasser- und Evapotranspirationsrate

Vom öko-hydrologischen Modell SWAT wurden innerhalb des ITE²M-Modellverbundes standortspezifische Sickerwasser- und Verdunstungsraten (bezogen auf den Oberboden) als langjährige Mittelwerte berechnet. Die über die Pedotransferfunktionen in ATOMIS berechneten Bodenlösungskonzentrationen der Schwermetalle werden durch Verrechnung mit der jährlichen Sickerwasserrate sowie der aus der Gesamtverdunstung abgeleiteten Transpiration in diejenige Schwermetallfracht umgerechnet, welche über Versickerung und Pflanzenentzug aus dem Boden ausgetragen wird (vgl. Kapitel 3.3.3).

In der Abb. 5.2-6 sind die Eingangsdaten für die jährliche Sickerwasserrate und die Evapotranspiration aus dem Oberboden für das Untersuchungsgebiet dargestellt. Wie bereits unter Abschnitt 4.1.7 beschrieben, sind die Sickerwassermengen in den Lössböden der Wetterau relativ gering. Im Untersuchungsgebiet liegen die Sickerungsraten flächenhaft unter 300 mm im Jahr, meist sogar deutlich darunter.

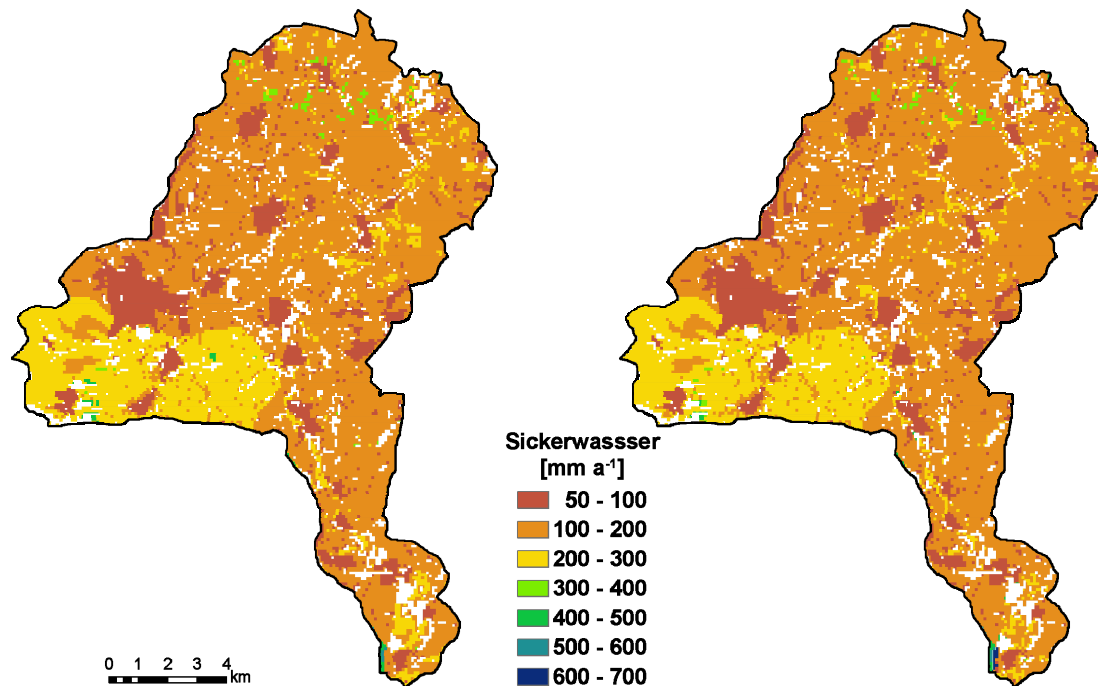


Abb. 5.2-6: Langjährige mittlere Sickerwasserrate aus dem Oberboden für Basis- (links) und Multifunktionalitätsszenario (rechts)

Die Evapotranspirationsraten liegen vorwiegend zwischen 400 und 600 mm (Abb. 5.2-7). Für die etwas niederschlagsreicheren Regionen in den westlichen und nördlichen Randgebieten des Wettereinzugsgebietes wurden erwartungsgemäß höhere Verdunstungsraten berechnet. Die Unterschiede zwischen den beiden Szenarien sind in Bezug auf die betrachteten Wasserhaushaltsgrößen sehr gering. Nach FREDE (2009) ist bei den im Einzugsgebiet vorherrschenden Böden und klimatischen Bedingungen ausreichend Wasser vorhanden, das System ist demnach nicht wasserlimitiert. Die Verdunstungsleistung und damit weitere Wasserhaushaltsgrößen wird viel eher über ein Defizit an Strahlung und Temperatur bestimmt und ist folglich energielimitiert.

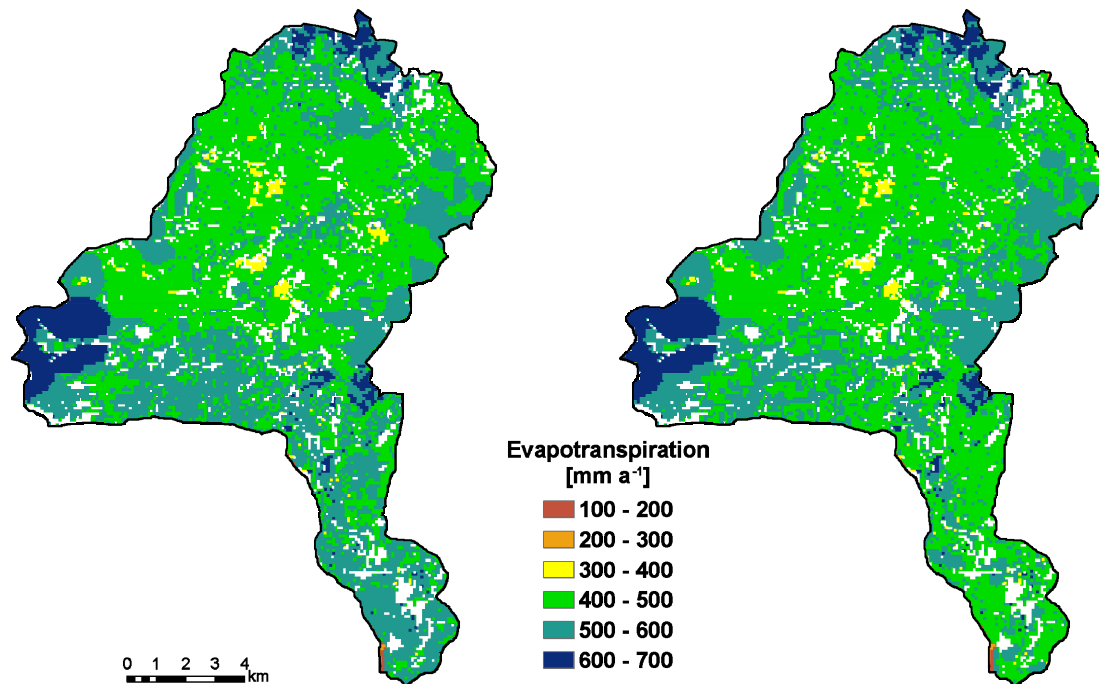


Abb. 5.2-7: Langjährige mittlere Evapotranspiration für Basis- (links) und Multifunktionalitätsszenario (rechts)

5.3 Modellanwendung

Für die beiden Szenarien (Ist-Zustand, multifunktionale Landschaft) wurde mit ATOMIS der Schwermetallstatus (Ni, Cu, Zn und Cd) im Oberboden berechnet. Die jährlichen Schwermetalleinträge als Summe aus atmosphärischer Deposition und Düngemittelintrag wurden über einen Zeitraum von 100 Jahren konstant gehalten, um eine langjährig gleichbleibende Bewirtschaftung unter den gegebenen Szenarien zu simulieren. Die Schwermetallkonzentrationen, die sich im Oberboden nach einer Simulationszeit von 100 Jahren im Basisszenario eingestellt haben, werden mit den Ergebnissen des Multifunktionalitätsszenarios verglichen, um den Ist-Zustand im Untersuchungsgebiet hinsichtlich seiner Schadstoffbelastung im Boden bewerten zu können. Dabei werden zunächst im Abschnitt 5.3.1 die berechneten jährlichen Schwermetallfrachten, welche in den Boden gelangen, dargestellt und anschließend die Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren Bewirtschaftung im Basis- bzw. Multifunktionalitätsszenario betrachtet.

5.3.1 Schwermetallfrachten

In Tab. 5.3-1 sind die jährlichen Schwermetallfrachten für beide Szenarien gemittelt nach Landnutzungstypen aufgelistet. Bei Betrachtung der eingetragenen Schwermetallfrachten fällt auf, dass die höchsten Einträge von Nickel, Kupfer und Zink für beide Szenarien bei

konventioneller Ackernutzung auftreten. Hier werden sowohl Wirtschaftsdünger als auch Klärschlamm und Mineraldünger aufgebracht, um den Phosphor-Bedarf der Flächen zu decken. Dagegen finden sich die höchsten Cadmium-Einträge auf intensiv bewirtschafteten Grünlandflächen. Für diese Flächen wird der P-Bedarf aufgrund des gesetzlichen Verbotes der Klärschlammverwertung auf Grünlandflächen (ABFKLÄRV 1992) über Wirtschafts- und Mineraldünger gedeckt.

Tab. 5.3-1: Berechnete jährliche Schwermetalleinträge im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS) in $[g\ ha^{-1}\ a^{-1}]$

Nutzung	Ni		Cu		Zn		Cd	
	BS	MS	BS	MS	BS	MS	BS	MS
Acker konventionell	21,9	24,6	127,7	152,5	652,0	717,5	3,20	2,87
Grünland intensiv	16,9	16,9	87,9	92,0	558,7	560,7	3,81	3,55
Acker ökologisch	-	14,8	-	91,0	-	453,5	-	1,61
Grünland extensiv	-	10,2	-	32,9	-	182,5	-	0,69
Grünland ökologisch	-	14,9	-	91,3	-	462,6	-	1,75
Sonstige Flächen *	10,2	10,2	32,9	32,9	182,5	182,5	0,69	0,69
Mittelwert	19,6	18,9	108,7	108,5	569,3	532,7	2,88	2,21

* Blühflächen, Acker- und Gewässerrandstreifen, Streuobstwiesen, etc.

Die im Verhältnis zu organischen Düngemitteln höheren Cadmium-Gehalte im NPK-Dünger verursachen die etwas höheren eingetragenen Cd-Frachten auf Grünlandflächen gegenüber Ackerflächen. Die Schwermetalle Nickel, Kupfer und Zink sind entgegengesetzt in organischen Düngemitteln stärker konzentriert und weisen daher auf stark organisch gedüngten Flächen höhere Frachten auf.

Die mittleren Frachten aller landwirtschaftlich genutzten Flächen im Untersuchungsgebiet sind im Multifunktionalitätsszenario etwas geringer als im Basisszenario. Für die konventionell gedüngten Flächen werden dagegen für den Ist-Zustand geringere Schwermetallfrachten berechnet, was dadurch hervorgerufen wird, dass die Flächen möglicher Klärschlammaufbringung (konventionelle Ackerflächen) im Multifunktionalitätsszenario gegenüber dem Basisszenario deutlich verringert sind (vgl. Tab. 5.2-2). Die Gesamt-Ausbringungsmenge im Gebiet bleibt jedoch konstant und hat höhere angenommene Klärschlammapplikationen auf weniger Fläche zur Folge, was wiederum zu erhöhten Ni-, Cu- und Zn-Frachten auf konventionell bewirtschafteten Ackerflächen führt. Dieser Effekt ist auch deutlich an den

überwiegend rötlich gefärbten Ackerflächen in Abb. 5.3-1 zu sehen, in der die berechneten Kupferfrachten für beide Szenarien dargestellt sind. Zwar zeigen im Multifunktionalitätsszenario gegenüber dem Basisszenario weniger Flächen (konventionelle Ackerflächen) hohe Cu-Einträge, aber die Absolutbeträge der Frachten sind hier höher.

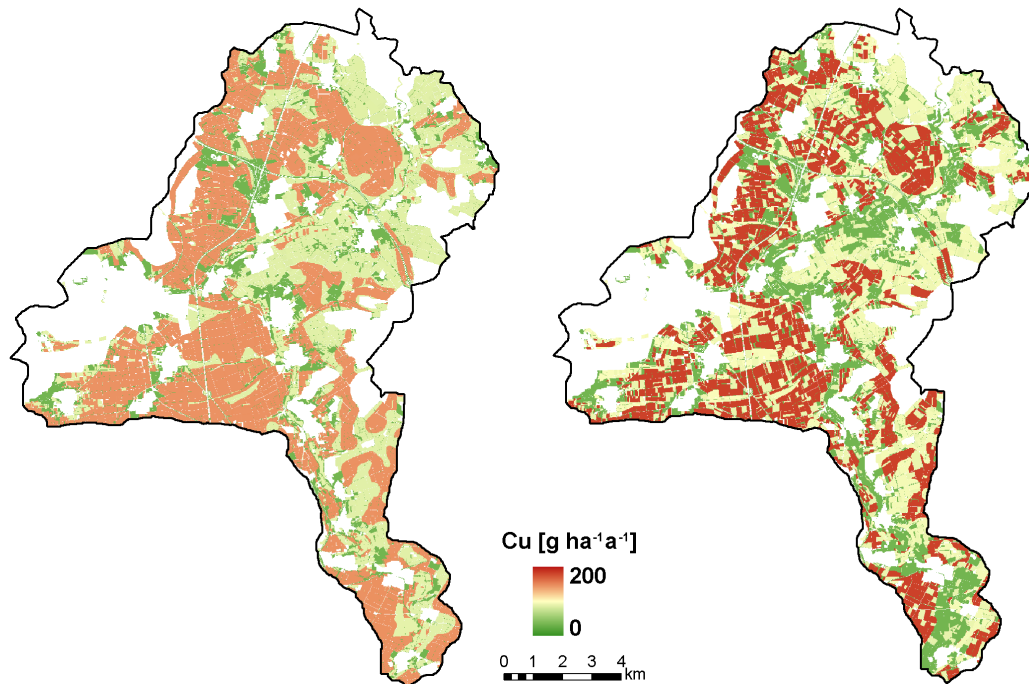


Abb. 5.3-1: Berechnete jährliche Cu-Einträge für Basis- (BS, links) und Multifunktionalitätsszenario (MS, rechts)

Im Multifunktionalitätsszenario zeigt sich außerdem bei allen Elementen, dass auf die ökologisch bewirtschafteten Acker- und Grünlandflächen jeweils geringere Schwermetallfrachten gelangten als auf konventionell bearbeiteten Flächen (Abb. 5.3-1). Für Flächen der Landnutzungsclass 50 (z.B. Blühflächen oder Krautsäume) und extensiv genutztes Grünland erfolgt der Schwermetalleintrag ausschließlich über den atmosphärischen Eintrag, da hier keine Düngung angenommen wurde. Diese Flächen befinden sich gehäuft entlang des Flusses Wetter und sind in der Karte grün (sehr geringe Frachten) gekennzeichnet. Die modellierten Frachtenkarten für die Elemente Nickel, Zink und Cadmium sind den Abbildungen E-3 bis E-6 im Anhang E dargestellt.

5.3.2 Entwicklung der Schwermetallgehalte im Oberboden

Die simulierten Schwermetallgehalte nach 100 Jahren gleichbleibender Landnutzung zeigen im Mittel aller betrachteten Landnutzungstypen in beiden Szenarien für Nickel, Kupfer und Zink eine Elementanreicherung, für Cadmium eine Abreicherung im Oberboden an (Tab.

5.3-2). Dabei ist die mittlere Änderung der Schwermetallgehalte über die simulierte Zeitspanne im Multifunktionalitätsszenario bei allen Elementen größer als im Basisszenario. In Bezug auf die unterschiedlichen Flächennutzungen zeigt sich, dass die ungedüngten Flächen (Extensivgrünland und sonstige Flächen) bei Nickel, Kupfer und Zink zwar jeweils Anreicherungen aufweisen, diese jedoch im Vergleich zu anderen Nutzungen deutlich geringer sind. Bei Cadmium ist die Abreicherung auf den „sonstigen Flächen“ (z.B. Krautsäume, Blühflächen, etc.) am größten.

Ein weiterer deutlicher Effekt im Basisszenario ist, dass bei Grünlandnutzung größere Schwermetalländerungen simuliert werden als unter Ackernutzung. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen angenommenen Bodentiefen unter Acker und Grünland zurückführen. Während im Modell für Acker ein Pflughorizont von 30 cm Tiefe angenommen wird, werden die Schwermetalle unter Grünland nur auf eine 10 cm mächtige Bodenschicht bezogen. Trotz geringerer Schwermetalleinträge über Dünger bei Grünland treten dadurch höhere Gehaltsänderungen innerhalb der betrachteten 100 Jahre auf. Dass dieser Effekt nicht im Multifunktionalitätsszenario zu sehen ist, liegt darin begründet, dass hier als äußere Randbedingung eine pfluglose Bodenbearbeitung angenommen wurde. Die Bezugstiefe des Bodens wurde daher für alle Landnutzungen gleich mit 10 cm angesetzt. Im Multifunktionalitätsszenario sind demnach die Unterschiede in den Gehaltsänderungen tatsächlich auf die Landnutzungsvarianten zurückzuführen.

Tab. 5.3-2: Änderung der Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden innerhalb 100 Jahren Bewirtschaftung im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS) [mg kg^{-1}]

Nutzung	Ni		Cu		Zn		Cd	
	BS	MS	BS	MS	BS	MS	BS	MS
Acker konventionell	0,51	1,70	2,93	10,4	15,1	49,3	-0,03	-0,06
Grünland intensiv	1,25	1,19	6,08	5,97	33,4	29,2	-0,16	-0,25
Acker ökologisch	-	1,02	-	6,14	-	30,9	-	-0,13
Grünland extensiv	-	0,82	-	2,64	-	14,7	-	0,06
Grünland ökologisch	-	1,08	-	6,20	-	25,1	-	-0,23
Sonstige Flächen *	0,71	0,71	1,65	1,69	-3,14	0,54	-0,28	-0,29
Mittelwert	0,62	1,32	3,08	7,31	14,0	33,g	-0,08	-0,12

* Blühflächen, Acker- und Gewässerrandstreifen, Streuobstwiesen, etc.

Bei den Elementen Ni, Cu und Zn ist deutlich zu erkennen, dass die konventionelle Ackernutzung zu einer stärkeren Schwermetallanreicherung führt als unterschiedlich genutztes

Grünland (intensiv, extensiv, ökologisch) sowie ökologisch bewirtschaftete Ackerflächen. Die aufgezeigten Effekte werden durch die Darstellung der Verteilung der modellierten Schwermetallgehalte im Untersuchungsgebiet verdeutlicht (Abb. E-3 bis E-6 im Anhang E). Beispielsweise heben sich die erhöhten Kupfergehalte von konventionellen Ackerflächen im Multifunktionalitätsszenario im Vergleich zum Basisszenario farblich von anderen Landnutzungen ab (Abb. 5.3-2). Deutlich treten in den Kartendarstellungen ebenfalls die Regionen mit erhöhten Schwermetall-Hintergrundgehalten im nordöstlichen Teil des Untersuchungsgebietes hervor (vgl. Abb. 5.2-3).

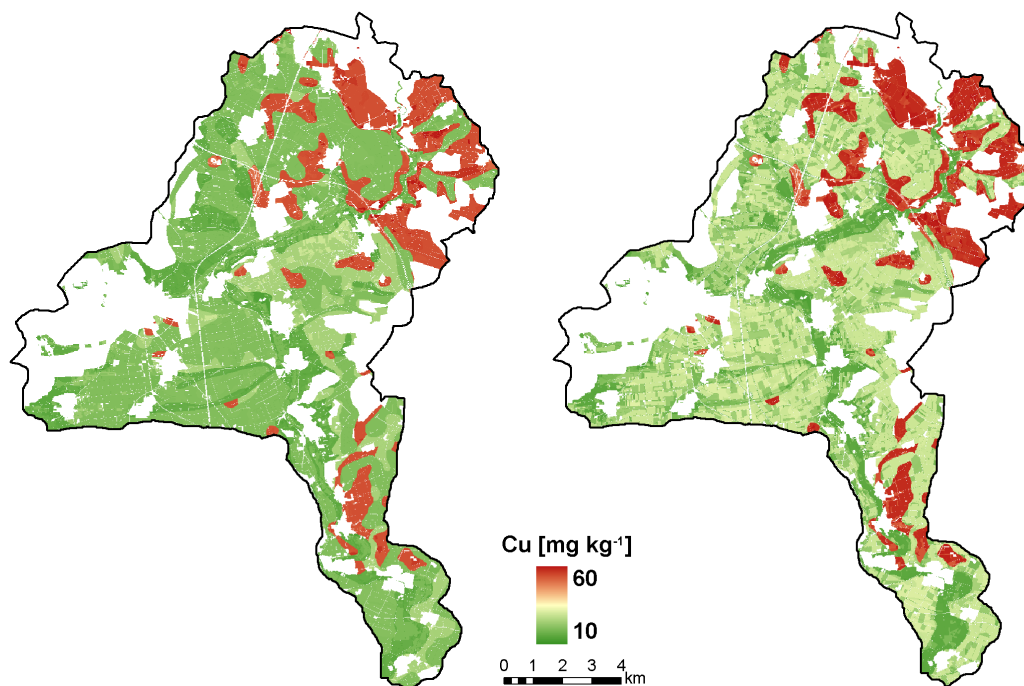


Abb. 5.3-2: Berechnete Cu-Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren Bewirtschaftung im Basis- (BS, links) und Multifunktionalitätsszenario (MS, rechts)

Die unterschiedliche Entwicklung des Schwermetallstatus zwischen den beiden Szenarien und eine anschließende Bewertung des Ist-Zustandes hinsichtlich der bodenchemischen Eigenschaften soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

5.3.3 Vergleichende Bewertung der Szenarien und Diskussion

Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen den beiden Szenarien Ist-Zustand (BS) und multifunktionale Landschaft (MS), sind in Tab. 5.3-3 und Abb. 5.3-3 die Differenzen der jährlich eingetragenen Schwermetallfrachten sowie der Schwermetallgehalte im Oberboden nach 100 Jahren zwischen den Szenarien (BS - MS) dargestellt. Negative Werte bedeuten dabei einen ökologischen Vorteil im Basisszenario (geringere Schadstoffanreicherung),

während positive Werte eine hinsichtlich möglicher Schwermetallanreicherung bessere Landnutzung im Multifunktionalitätsszenario anzeigen.

Die mittleren Frachten für das gesamte Untersuchungsgebiet werden im Multifunktionalitätsszenario gegenüber dem Basisszenario reduziert. Insbesondere die nicht als Acker genutzten Flächen (Grünland etc.) weisen positive Frachtendifferenzen und somit geringere Schwermetalleinträge in der simulierten multifunktionalen Landschaft auf. Die Frachtendifferenz der konventionellen Ackerflächen ist für Ni, Cu und Zn negativ, was durch die bereits erläuterte Verringerung der verfügbaren Ackerflächen und damit einhergehende Erhöhung organischer Düngemittelapplikationen zustande kommt. Dadurch erfolgt im Multifunktionalitätsszenario auch eine stärkere Anreicherung dieser Schwermetalle im Oberboden im Vergleich zum Basisszenario. Dies zeigt sich deutlich in den Differenzkarten der Schwermetallgehalte (Abb. 5.3-3 für Cu, Abb. E-2 Anhang E für Ni, Zn und Cd).

Tab. 5.3-3: Differenzen (Basisszenario - Multifunktionalitätsszenario) der jährlichen Schwermetalleinträge F_{delta} [$\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$] und der Schwermetallgehalte im Oberboden nach 100 Jahren C_{delta} [mg kg^{-1}]

Nutzung	Ni		Cu		Zn		Cd	
	F_{delta}	C_{delta}	F_{delta}	C_{delta}	F_{delta}	C_{delta}	F_{delta}	C_{delta}
Acker konventionell	-2,56	-1,19	-27,5	-7,55	-78,8	-35,0	0,26	0,02
Grünland intensiv	1,58	-0,33	8,34	-1,79	8,36	-9,56	-0,24	0,11
Acker ökologisch	6,99	-0,50	34,9	-3,25	188,7	-16,5	1,55	0,08
Grünland extensiv	7,71	0,16	64,2	2,30	379,3	11,5	2,66	-0,10
Grünland ökologisch	3,64	-0,20	10,1	-1,82	110,2	-3,20	1,55	0,15
Sonstige Flächen *	3,41	-0,02	27,7	0,48	138,2	3,92	0,75	0,08
Mittelwert	0,71	-0,69	0,15	-4,23	36,6	-19,4	0,67	0,04

* Blühflächen, Acker- und Gewässerrandstreifen, Streuobstwiesen, etc.

Bei Nickel sind die Unterschiede der Gehalte im Boden zwischen den beiden Szenarien bei allen Landnutzungen relativ gering (Tab. 5.3-3). Einen leicht positiven Effekt auf den Nickelgehalt im Boden hat die Umstellung auf Extensivgrünland, welches nicht gedüngt wird. Dies kann auch für Kupfer und Zink beobachtet werden. Die eingetragenen Nickelfrachten werden gegenüber dem Basisszenario stark reduziert, was zu einer geringeren Schwermetallanreicherung im Boden führt. Ebenso verhält es sich bei allen Elementen, wenn Flächen im Multifunktionalitätsszenario der Klasse „sonstige“ (Blühflächen, Streuobstwiesen, Krautsäume, etc.) zugeordnet wurden.

Negative Konzentrationsdifferenzen trotz positiver Frachtdifferenzen zwischen den Szenarien treten dann auf, wenn Ackerflächen des Basisszenarios mit einer angenommenen Oberbodenmächtigkeit von 30 cm im Multifunktionalitätsszenario anderen Flächennutzungen mit geringerer angenommener Bodenmächtigkeit (10 cm) zugeordnet wurden. Hier kommt es im Multifunktionalitätsszenario demnach zu einer stärkeren Schwermetallanreicherung aufgrund der geringeren Bezugstiefe.

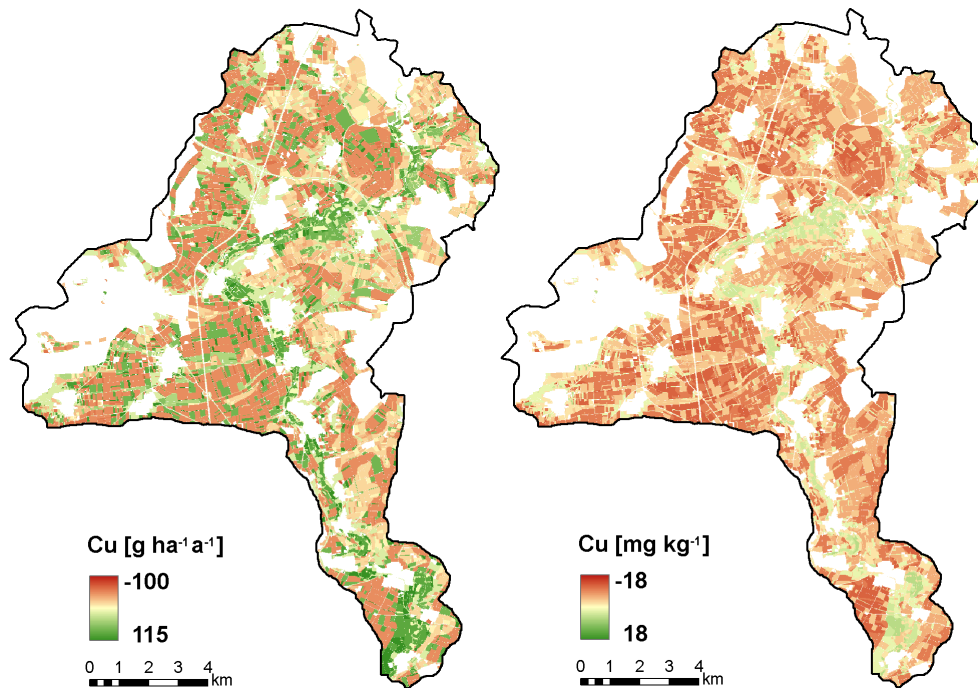


Abb. 5.3-3: Differenzen (Basisszenario - Multifunktionalitätsszenario) der jährlichen Cu-Einträge (links) und der Cu-Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren (rechts)

Die zahlreichen in das Multifunktionalitätsszenario einfließenden Maßnahmen und Bewirtschaftungsauflagen führen zu sehr differenzierten Ergebnissen der Entwicklung der Schwermetallbelastung im betrachteten Teileinzugsgebiet. Um eine Reduzierung der eingetragenen Kupfer- und Zink-Frachten infolge hoher Schwermetallgehalte in Wirtschaftsdüngern zu vermeiden, kann Ökolandbau als geeignete Landbewirtschaftung angesehen werden. Nach UBA (2007) weisen Öko-Wirtschaftsdünger geringere Cu- und Zn-Gehalte auf. Weiterhin verringern sich die Cu- und Zn-Frachten erheblich durch das Verbot der Klärschlammausbringung auf diesen Flächen. Obwohl hier Schwermetalleinträge vermieden werden, kommt es aufgrund gleicher Gesamtanfallmengen von Klärschlamm im Untersuchungsgebiet für beide Szenarien auf konventionellen Ackerflächen zur Erhöhung der Einträge im Multifunktionalitätsszenario. Für diese Flächen ist die konventionelle Bewirtschaftung im

Basisszenario folglich günstiger hinsichtlich der chemischen Bodenqualität (Ni, Cu und Zn). Allerdings zeigt sich auch, dass diese höhere Klärschlammdüngung auf konventionellen Ackerflächen geringere mineralische Düngung zum Erreichen des P-Bedarfs zur Folge hat. Mineraldünger sind oftmals stärker mit Cadmium angereichert als organische Dünger (vgl. DE MEEÛS et al. 2002, DE TEMMERMAN et al. 2003), was in der gezeigten Simulation zur Verringerung der Cd-Einträge und -Konzentrationen im Ackerboden führt. Dagegen zeigt sich, dass der vermehrte Einsatz der mineralischen Düngemittel auf Grünlandflächen aufgrund fehlender Klärschlammausbringung die Cadmium-Frachten in den Boden wesentlich erhöht. Das Weglassen jeglicher Düngung auf extensiv bewirtschafteten Grünland- sowie nicht gedüngten sonstigen Flächen führt zu einer Reduzierung der Schwermetalleinträge auf die atmosphärische Deposition und dadurch zu einer geringeren Schwermetallanreicherung innerhalb der 100 simulierten Jahre.

6 Zusammenfassende Diskussion

Das Modell ATOMIS erlaubt sowohl die Schwermetallbilanzierung einzelner Standorte als auch die Berechnung der regionalen Entwicklung des Schwermetallstatus von Oberböden. Um die Modelleffizienz und damit die Eignung für spezifische Modellanwendungen aufzeigen zu können, wurden die Modellergebnisse im Rahmen der Validierung kritisch geprüft, indem simulierte Ergebnisse mit unabhängigen Messdaten von 24 Standorten verglichen wurden. Es wurden sowohl die berechneten Schwermetallgesamtgehalte als auch die Ergebnisse der Pedotransferfunktionen (potenziell austauschbare und gelöste Schwermetallgehalte) einer Validierung unterzogen. Die Berücksichtigung der Unsicherheit der Modellergebnisse ermöglichte dabei die Abschätzung der Vorhersagegenauigkeit, was insbesondere hinsichtlich einer Risikobewertung von Bedeutung ist (siehe Kap. 2.2.3). Im Folgenden werden die Ergebnisse der Validierung von ATOMIS und die daraus folgenden Konsequenzen für eine Übertragbarkeit des Modells in andere Modellregionen und bezüglich der Einsatzmöglichkeiten bzw. -beschränkungen diskutiert.

6.1 Bewertung der Validierungsergebnisse

Vor dem Hintergrund, dass mit dem Modell ATOMIS die Entwicklung des Schwermetallstatus in Oberböden von Standorten und Landschaften abgebildet werden soll, stellt der berechnete Schwermetallgesamtgehalt (Ni, Cu, Zn, Cd) die wichtigste Outputgröße des Modells dar. Bei der Validierung von ATOMIS stand daher die Bewertung der modellierten Gesamtgehalte durch Vergleich mit unabhängigen Messdaten im Mittelpunkt der Arbeiten. Zusätzlich wurden weitere Ausgabegrößen des Modells zur Prüfung der Validität herangezogen. Als Zwischenschritte der Berechnung von Schwermetallausträgen wurden die Ergebnisse der im Modell integrierten Pedotransferfunktionen (potenziell austauschbare bzw. gelöste Elementgehalte) anhand gemessener Daten in EDTA- und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Extrakten bewertet. Zur Einordnung der für die Schwermetall-Bilanzierung in Jahresschritten berechneten Gesamtein- und -austräge wurde ein Vergleich mit Literaturdaten durchgeführt. Die vergleichende Bewertung der modellierten Schwermetallgehalte in den verschiedenen Fraktionen mit den gemessenen Schwermetallgehalten der Bodenextrakte erfolgte durch die Gütekriterien ε (Fehlerquotient = Modellwert/Messwert), GMER (geometrischer Mittelwert der Fehlerquotienten aller Standorte) und GSDER (geometrische Standardabweichung der

Fehlerquotienten) nach TIETJE UND HENNINGS (1996) sowie mit Hilfe des absoluten Bewertungsmaßes MAE (mittlere absolute Differenzen, vgl. Kap. 3.1).

Die Validierungsergebnisse (Kap. 4) zeigen, dass die Berechnung der Gesamtgehalte von Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium mit ATOMIS den Anforderungen an die Modellgüte genügt. Der geometrische Mittelwert der Fehlerquotienten ist für alle Elemente nahe 1, was auf eine gute Übereinstimmung der modellierten Gesamtgehalte mit den gemessenen Daten hinweist (Abb. 6.1-1). Die Variabilität der Fehlerquotienten zwischen den Standorten, ausgedrückt als GSDER, ist mit Werten von $< 1,6$ gering.

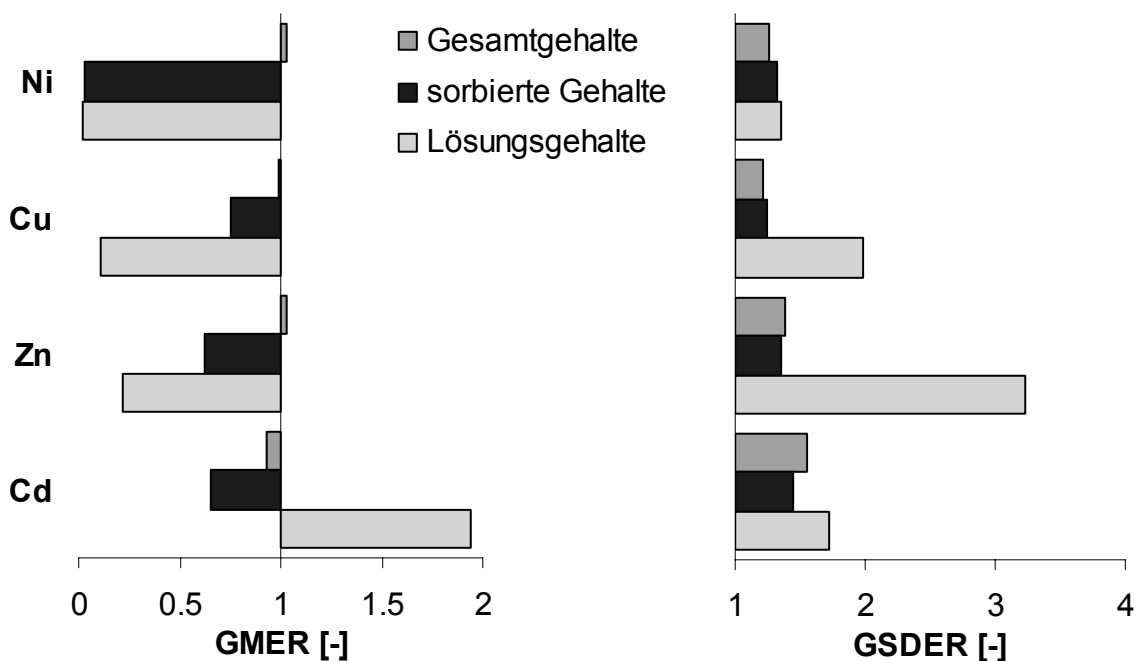


Abb. 6.1-1: Bewertungsmaße der Validierung von modellierten Schwermetallgesamtgehalten, sorbierten sowie gelösten Konzentrationen im Boden (GMER - geometrisches Mittel der Fehlerquotienten (Modellwert/Messwert) von 24 Standorten, GSDER - geometrische Standardabweichung des Fehlerquotienten)

Das Absolutmaß MAE zeigt ebenfalls für alle Elemente relativ geringe Differenzen zwischen den Modell- und Messwerten an. Die genauere Betrachtung der simulierten Schwermetalländerungen im bilanzierten Zeitraum macht jedoch deutlich, dass meist nur geringe Änderungen der Schwermetallgesamtgehalte modelliert werden und diese im Größenbereich der mittleren Absolutfehler (MAE) liegen.

Die im Rahmen der Unsicherheitsanalyse ermittelten Variationskoeffizienten der Modellergebnisse liegen bei Kupfer unter 10 % und für die anderen Elemente unter 20 %. Es zeigt sich, dass die Unsicherheiten der berechneten Schwermetallgesamtgehalte hauptsächlich durch die beobachtete Unsicherheit der Modellstartwerte bestimmt werden. Die Unsicherheit der älteren Messwerte, die als Ausgangswerte für die Bilanzierung eingesetzt wurden, wird durch die räumliche Variabilität an einem Standort verursacht. Die Sensitivitätsanalyse bestätigt mit standardisierten Regressionskoeffizienten von größer 0,9 für die Ausgangswerte von Ni, Cu, Zn und Cd deren hohe Sensitivität auf die Modellergebnisse. Der Einfluss aller anderen Modelleingangsparameter bzw. modellinterner Variablen ist für die Berechnung der Schwermetallgesamtgehalte vernachlässigbar gering, was durch den recht kurzen Modellierungszeitraum begründet werden kann (vgl. auch REIHER 2008). Die Betrachtung der Gehaltsdifferenzen der Schwermetalle innerhalb der modellierten Zeitspanne zeigt, dass die Schwermetallkonzentrationen der organischen Düngemittel einen starken Einfluss auf die An- oder Abreicherung von Nickel, Kupfer und Zink im Boden haben. Bei Cadmium sind zusätzlich der pH-Wert und der Tongehalt stark sensitive Variablen. Der kurze simulierte Zeitraum von maximal 14 Jahren und die damit verbundenen geringen Änderungen der Schwermetallgehalte im Oberboden beeinträchtigt jedoch erheblich die Aussagekraft der Validierungsergebnisse. Wünschenswert wären für die in dieser Arbeit untersuchten Standorte längere Zeitreihen, um klare Entwicklungen des Schwermetallstatus im Boden prognostizieren zu können. Dem entgegen steht allerdings die begrenzte Verfügbarkeit langfristiger Daten zur Bewirtschaftung einer Fläche. Ausführliche Dokumentationen von Landwirten waren für das hier untersuchte Gebiet der Wetterau nicht erhältlich und sind auch für andere Standorte und Landschaften nicht zu erwarten.

Als weitere Einschränkung für die Beurteilung der Validierungsergebnisse ist der enge Wertebereich einiger standortspezifischer Eingangsparameter zu sehen. Diese geringe Heterogenität hat sehr wahrscheinlich einen positiven Einfluss auf die Variabilitäten der Fehlerquotienten zwischen den Standorten und trägt zu guten Werten für das Gütemaß GSDER bei. Zwar kann ein Modell nicht für alle real vorkommenden Parameterkonstellationen validiert werden, da nicht alle realen Prozesse in hoher Detailschärfe repräsentiert werden. Es ist jedoch im Hinblick auf die Übertragbarkeit in andere Modellregionen erforderlich, die Validierung für einen möglichst großen Wertebereich entsprechend den zgedachten Modellanwendungen durchzuführen. Streng genommen wurde das Modell demnach für die in der Wetterau vorherrschend auftretenden Standortbedingungen

(Lössböden, Ackernutzung) überprüft. Es kann demnach nicht als generell validiert gelten und ohne weiteres in andere Regionen übertragen werden (vgl. LOAGUE UND GREEN 1991). Für das Modell ATOMIS spricht nichtsdestotrotz, dass zur Ableitung der Pedotransferfunktionen ein hoher Umfang an Bodenproben mit sehr heterogenen Bodeneigenschaften sowie unterschiedlicher Nutzungstypen (Acker, Grünland, Wald) eingeflossen ist (HORN 2003, REIHER 2008).

Für die Berechnung der potenziell austauschbaren und gelösten Schwermetallfraktionen zeigen die Gütemaße eine mittlere bis schlechte Modelleffizienz an (Abb. 6.1-1). Für Nickel unterscheiden sich die berechneten sorbierten sowie gelösten Gehalte deutlich von den gemessenen Werten der EDTA- und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Extrakte. Der Unsicherheitsbereich (90 %-Konfidenzintervall) der modellierten Werte liegt ein Vielfaches unter dem gemessenen Unsicherheitsbereich. Die Berechnung der Nickelgehalte dieser Fraktionen mit dem Modell ATOMIS wird daher für die untersuchten Standorte als unzureichend betrachtet. Die simulierten Kupfer-, Zink- und Cadmiumgehalte der potenziell austauschbaren Fraktion unterschätzen die Messwerte weniger stark und die mittleren Absolutdifferenzen sind geringer im Vergleich zu Nickel. Die relativ geringe Streuung der Fehlerquotienten um das geometrische Mittel (GSDER, Abb. 6.1-1) zeigt vergleichbar zu den Gesamtgehalten die geringe Variation zwischen den Standorten an. Die Unsicherheitsanalyse verdeutlicht dennoch die hohen Unsicherheiten in der Berechnung der sorbierten Gehalte, wobei die Koeffizienten der Pedotransferfunktion besonders sensitive Größen für die Modellunsicherheit darstellen. Bei der Berechnung der Bodenlösungskonzentrationen von Kupfer und Zink werden die Messwerte ebenfalls deutlich unterschätzt, während bei Cadmium im Mittel eine Überschätzung der gelösten Gehalte auftritt. Die Berechnung der geometrischen Standardabweichung (GSDER) zeigt zudem die hohe Variabilität der Bodenlösungskonzentrationen von Cu, Zn und Cd zwischen den einzelnen Standorten. Auch die mittleren Absolutdifferenzen zwischen den berechneten und gemessenen Konzentrationen (MAE) lassen für die Berechnung der gelösten Fraktion, insbesondere für Nickel und Kupfer, eine schlechte Modelleffizienz erkennen. Des Weiteren kann durch die Unsicherheitsanalyse festgestellt werden, dass sowohl die Messwerte als auch die Berechnung der gelösten Schwermetallkonzentrationen mit hohen Unsicherheiten behaftet sind. Das beste Validierungsergebnis bei Betrachtung der Lösungskonzentrationen wird für Cadmium erreicht. Trotz der Überschätzung durch das Modell liegen die berechneten Werte hier bei vielen Standorten im Bereich der Unsicherheiten der gemessenen Lösungskonzentrationen.

Die Unterschätzung der Bodenlösungskonzentrationen der Schwermetalle Nickel, Kupfer und Zink durch ATOMIS hat zur Folge, dass die daraus berechneten Schwermetallausträge aus dem Oberboden im Vergleich zu Literaturangaben (vgl. Tab.4-2.2, S. 47) für ähnliche Standorte deutlich geringer sind. Insbesondere der Sickerwasseraustrag, der in ATOMIS über einen vereinfachten Ansatz aus der Sickerwassermenge und den Schwermetallgehalten in der Bodenlösung berechnet wird, liegt für Ni, Cu und Zn unter den Angaben von beispielsweise UBA (2001), ENDER (1986) und KTBL (2005). Es zeigt sich, dass die simulierte Entwicklung der Gesamtgehalte dieser Elemente an den betrachteten Standorten übermäßig stark durch die Einträge (Düngemittelfrachten) beeinflusst wird und dagegen die Austräge vernachlässigbar gering sind. Die Sensitivitätsanalyse identifizierte die über organische Düngemittel (Klärschlamm, Schweine-Wirtschaftsdünger) eingetragenen Schwermetallfrachten als sensitivste Größen auf die Änderung der Schwermetallgesamtgehalte im bilanzierten Zeitraum. Die Änderung der Cd-Gesamtgehalte reagiert außerdem stark sensitiv auf den pH-Wert und teilweise den Tongehalt. Da diese Bodeneigenschaften in die Pedotransferfunktionen zur Bestimmung der Bodenlösungsgehalte eingehen, werden für Cadmium bei geringeren pH-Werten im Boden ($\text{pH} < 6$) vergleichsweise hohe gelöste Cd-Gehalte berechnet. Dies führt wiederum zu erhöhten bilanzierten Cd-Austrägen mit dem Sickerwasser sowie über Pflanzenentzug, die im Bereich der Ergebnisse anderer Studien liegen (Tab. 4.2-1 und 4.2-2, S. 44 und 47).

Der in ATOMIS implementierte, vereinfachte Ansatz zur Berechnung der Schwermetallausträge aus dem Oberboden erlaubt demnach insbesondere für Nickel, Kupfer und Zink nur eine grobe Abschätzung der über Sickerwasser und Pflanzenentzug ausgetragenen Schwermetallfrachten (vgl. REIHER 2008). Dagegen wird die Entwicklung der Gesamtgehalte im Boden auf den untersuchten Standorten zufriedenstellend durch das Modell wiedergegeben. Ungenauigkeiten in der Berechnung der Schwermetallausträge, welche in Jahresschritten von den Gesamtgehalten abgezogen werden, wirken nicht als sensitive Größen auf die Modellergebnisse. Aufgrund der Standorteigenschaften der untersuchten Ackerflächen (wie geringe Sickerwassermengen und neutraler pH-Bereich) waren nur sehr geringe Schwermetallausträge zu erwarten, was durch das Modell ebenfalls abgebildet wird. Für Standorte bzw. Regionen, bei denen der Austrag von Schwermetallen über Sickerwasser oder auch Pflanzenentzug in erhöhtem Maße zu erwarten ist, sollte das Modell unter speziell diesem Gesichtspunkt geprüft und gegebenenfalls angepasst werden. Ein Vorteil von ATOMIS gegenüber anderen Modellen ist die Kopplung an das ökohydrologische Modell SWAT im

Rahmen des Modellverbundes, wodurch hoch aufgelöste Daten von Sickerwasser- und Transpirationsraten sowohl für die einzelnen Validierungsstandorte als auch für das Untersuchungsgebiet der regionalen Modellierung zur Verfügung standen. Weitere Verbesserungen des Modells hinsichtlich der Berechnung der Schwermetallausträge sollten sich daher auf die exaktere Bestimmung der Bodenlösungsgehalte konzentrieren.

6.2 Anwendungsmöglichkeiten

Die Validierungsergebnisse für 24 Standorte zeigen, dass ATOMIS geeignet ist, um die Entwicklung der Schwermetallstatus im Oberboden in Abhängigkeit der Standortbedingungen und des Bewirtschaftungssystems zu bilanzieren und basierend darauf die Nachhaltigkeit von Landnutzungsoptionen zu bewerten. Die in Kap. 5 beschriebene regionale Modellierung verschiedener Landnutzungsszenarien ist ein Beispiel dafür, wie das Modell eingesetzt werden kann. In dieser Modellanwendung wird die aktuelle Landnutzung einem normativen Szenario gegenübergestellt, welches die Landnutzung für eine aus Sicht der Multifunktionalität optimal bewirtschaftete Landschaft abbildet. Mit ATOMIS konnten die Auswirkungen verschiedener Bewirtschaftungssysteme (wie extensive Grünlandbewirtschaftung, Ökolandbau usw.) auf die langfristige Entwicklung des Schwermetallstatus im Boden aufgezeigt werden. Insbesondere bei der Betrachtung unterschiedlicher Düngestrategien (Wirtschaftsdünger, Klärschlamm, Mineraldünger) erlaubt ATOMIS die Beurteilung des Risikos einer zukünftigen Schwermetallakkumulation im Boden und des Potenzials zur Auswaschung oder Anreicherung in Lebewesen. Die Absolutwerte der berechneten Schwermetallausträge sollten dabei nicht in eine Risikoabschätzung integriert werden, da die gelösten Schwermetallkonzentrationen durch ATOMIS nur unzureichend abgebildet werden können (vgl. Kap. 6.1). Der Hauptaufnahmepfad von Schwermetallen in die Pflanzen und Bodenorganismen erfolgt jedoch in gelöster Form aus der Bodenlösung (z.B. PAMPURA et al. 2007). Daher sollten beim derzeitigen Entwicklungsstand des Modells für die Bilanzierung des toxischen Potenzials für Lebewesen besser geeignete Modelle, beispielsweise mit integriertem Speziierungsmodul (DE VRIES et al. 2005, RÖMKENS et al. 2004, TIPPING et al. 2006), in Betracht gezogen werden. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn die Prozesse der Schwermetallauswaschung und der Aufnahme in Pflanzen eine stärkere Relevanz haben als auf den in dieser Arbeit untersuchten Standorten bzw. dann, wenn die Prüfung eines Nachhaltigkeitskriteriums auf Basis von Bodenlösungskonzentrationen eine genauere Abschätzung dieser Schwermetallfraktion erfordert.

6.3 Forschungsbedarf

Um die Übertragbarkeit des Modells ATOMIS in andere Modellregionen zu gewährleisten, ist die Validierung der für einen breiten Wertebereich von Bodeneigenschaften parametrisierten Pedotransferfunktionen anhand weiterer Standorte notwendig. Eine Prüfung der Modelleffizienz für verschiedene Nutzungstypen (Acker, Grünland, Wald) wäre dabei wünschenswert. Ein Auswahlkriterium für weitere Validierungsstandorte ist zudem eine ausführliche und vor allem langfristige Dokumentation von Bewirtschaftungsdaten, insbesondere des Düngemittleinsatzes. Die Datenreihen sollten deutlich länger (> 20 Jahre) als die in dieser Arbeit verfügbaren Bewirtschaftungspläne sein, um die Überlagerung der Unsicherheiten der Modellergebnisse mit möglichen Schwermetalländerungen im betrachteten Zeitraum zu vermeiden. Dafür können Daten aus Langzeituntersuchungen wie Bodendauerbeobachtungsflächen, Lysimeterstudien oder andere Gefäß- sowie Feldversuche herangezogen werden.

Die Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse zeigte, dass die Schwermetalleinträge über Düngemittel einen wesentlichen Einfluss auf die Änderung der Schwermetallgehalte im Oberboden hatten. Die aus der Literatur entnommenen Schwermetallgehalte in Düngern (UBA 2001 und 2007) stellen typische Gehalte für in der BRD verwendete Düngemittel dar und sollten durch Vor-Ort-Untersuchungen überprüft werden. Dadurch können voraussichtlich die Unsicherheiten dieser stark sensitiven Variablen verringert oder zumindest mit größerer Sicherheit abgeschätzt werden. Für die Berechnung der Schwermetallgesamtgehalte waren über den relativ kurzen simulierten Zeitraum die Ausgangsschwermetallgehalte im Boden die sensitivsten Größen. Die Streuung dieser Messdaten, die hauptsächlich von der räumlichen Variabilität an einem Standort charakterisiert wurde, beeinflusste erheblich die Unsicherheit der Modellergebnisse. Eine Reduzierung der räumlichen Unsicherheiten beispielsweise durch eine erhöhte Anzahl von Probenahmepunkten ist daher ein wesentlicher Schritt zur Verringerung der Unsicherheiten der Modellergebnisse. Ein weiterer Ansatz wäre, die Teilflächen eines Standortes als separate Validierungspunkte zu betrachten. Dies sollte dann praktiziert werden, wenn sich die Heterogenität von Bodeneigenschaften auf geologische oder substratspezifische Unterschiede zurückführen lassen.

Die standortbezogene Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse sollte auf regionaler Ebene wie bereits von REIHER (2008) begonnen, weitergeführt werden, um im Falle einer ökologischen Risikobewertung von Landschaften ebenfalls einen Unsicherheitsbereich der Modellergebnisse angeben zu können.

Zur Verbesserung der ATOMIS-Modellierung hinsichtlich der berechneten Schwermetallausträge sollten zwei wesentliche Punkte geprüft werden. Einerseits müssen beide Pedotransferfunktionen zur Berechnung der Bodenlösungsgehalte für weitere Standorte validiert, gegebenenfalls auch angepasst werden. Andererseits kann die Implementierung weiterer Ansätze zur Berechnung der Austräge aus Bodenlösungsgehalten und Sickerwasser- bzw. Transpirationsraten erprobt und der Mehraufwand sowie die Datenverfügbarkeit für komplexere Modellmodule geprüft werden. Ein solcher Ansatz könnte die Berücksichtigung der pflanzenarten-abhängigen Schwermetallaufnahme mit dem Transpirationsstrom sein (z.B. INGWERSEN et al. 1998, INGWERSEN UND STRECK 2005, KELLER et al. 2000). Dabei würde sich die Integration von ATOMIS in den ITE²M-Modellverbund als vorteilhaft erweisen, da die vom Modell ProLand ausgegebenen Fruchtfolgen und Ernteerträge als Eingangsparameter genutzt werden könnten. Dies schränkt den zusätzlichen Datenbedarf erheblich ein. Ein weiterer Ansatz ist die Implementierung eines komplexen Speziierungsmodells zur Bestimmung der Bodenlösungsgehalte, was allerdings aus Sicht der Datenverfügbarkeit auf regionaler Ebene kritisch zu sehen ist. Eine Verbesserung der Bilanzierung von Schwermetallgehalten verschiedener Fraktionen im Boden ist im Hinblick auf die Modellanwendung zur Risikobewertung wünschenswert, da die ausschließliche Betrachtung von Gesamtgehalten nicht immer eine ausreichende Aussage zum Gefährdungspotenzial eines Elements liefert und daher nur eine begrenzte Charakterisierung des ökologischen Zustandes eines Bodens erlaubt (INGWERSEN et al. 1998).

Eine Erweiterung des Modells ATOMIS im Hinblick auf die Einbindung weiterer Schwermetalle ist aufgrund der umfassenden, zur Verfügung stehenden Bodenprobendatenbank des SFB 299 möglich. Insbesondere für das Schwermetall Blei wurden bereits zahlreiche Untersuchungen (Sorptionsversuche) durchgeführt und Pedotransferfunktionen abgeleitet. Die bisherigen Ergebnisse können durch eine Validierung abgesichert oder falls notwendig verbessert werden. Die Integration weiterer Elemente in ATOMIS ist aufgrund des relativ einfachen Bilanzierungsansatzes denkbar und sollte geprüft werden.

7 Zusammenfassung

Das Schwermetallbilanzmodell ATOMIS berechnet in Abhängigkeit der Landnutzung und des Bewirtschaftungssystems regional differenziert den Schwermetallhaushalt in Oberböden. Es kann somit zur Abschätzung des Risikos von Schadstoffanreicherungen und der Beurteilung der Nachhaltigkeit von Landnutzungsoptionen angewandt werden. Auf der Eintragsseite berücksichtigt ATOMIS die Schwermetallzufuhr über organische und mineralische Düngemittel sowie die atmosphärische Deposition. Der Schwermetallaustrag erfolgt im Modell über Auswaschung der in der Bodenlösung vorliegenden Schwermetallfraktion mit dem Sickerwasser und deren Entzug durch Pflanzen (Transpirationssog). Dabei werden die Bodenlösungskonzentrationen standortspezifisch über Pedotransferfunktionen aus den Schwermetallgesamtgehalten abgeleitet. In Jahresschritten wird durch die Berechnung der Ein- und Austräge im Boden der Gesamtgehalt für die Elemente Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium bilanziert. Um die Validität dieser Modellergebnisse zu prüfen, wurden mit ATOMIS die schlagspezifischen Schwermetallbilanzen von 24 Standorten berechnet und den Vor-Ort gemessenen Schwermetallgehalten gegenübergestellt. Die untersuchten Standorte befinden sich in der intensiv landwirtschaftlich genutzten Region Wetterau (Hessen) und sind durch hohe Schwermetalleinträge über Düngemittel, insbesondere durch die Ausbringung von Klärschlamm, geprägt. Für die Modellierung der Standorte standen langjährige Bewirtschaftungsdaten (Art und Menge der Düngemittel, Fruchtfolge, Ernterträge, etc.) zur Verfügung. Schwermetallanalysen vom Beginn der jeweils dokumentierten Zeitspanne dienten im Modell als Anfangsgehalte für die Bilanzierung. Die berechneten Schwermetallgesamtgehalten am Ende des Bilanzierungszeitraumes wurden zur Validierung der Modellergebnisse mit den aktuell gemessenen Gehalten aus Königswasserextrakten verglichen. Des Weiteren wurden die Ergebnisse der beiden Pedotransferfunktionen zur Berechnung der Schwermetallausträge validiert. Die potenziell austauschbare (sorbierte) Fraktion wurde anhand der Messwerte aus EDTA-Extrakten geprüft. Die berechneten Bodenlösungsgehalte wurden $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Konzentrationen gegenübergestellt.

Alle in das Modell eingehenden Parameter und die Modellvariablen wurden zudem einer Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse unterzogen, um die Unsicherheit der Modellergebnisse und die dafür sensitiven Größen zu ermitteln. In die Analysen gingen für jedes betrachtete Schwermetall und jeden Standort 55 Parameter und Variablen mit charakteristischen Verteilungsannahmen ein. Über ein stratifiziertes Verfahren, das Latin-Hypercube-Sampling, wurden jeweils 5000 Parameterkombinationen ermittelt, für die mit dem Modell ATOMIS

5000 Modellläufe realisiert wurden. Die Streuung der modellierten Schwermetallgesamtgehalte sowie der sorbierten und gelösten Konzentrationen erlaubt die Abschätzung der jeweiligen Ergebnisunsicherheit. Durch Integration aller 55 variierten Parameter in eine multiple lineare Regression wurden die sensitiven Größen für die Berechnung der Schwermetallgehalte bestimmt. Neben den berechneten Endwerten wurde außerdem die Änderung der Schwermetallgehalte im modellierten Zeitraum (Differenz Endwert – Anfangsgehalt) als abhängige Größe der Regression betrachtet, um sensitive Faktoren für die An-/Abreicherung von Schwermetallen im Boden identifizieren zu können.

Die für die Bewertung der Modellergebnisse angewandten Gütekriterien zeigten eine gute Übereinstimmung der berechneten Gesamtgehalte von Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium mit den Messwerten der untersuchten Standorte an. Die mittleren Unsicherheiten der Bilanzierung sind dabei mit Variationskoeffizienten von $< 10\%$ bei Kupfer und $< 20\%$ bei Nickel, Zink und Cadmium als gering einzuschätzen. Als bei weitem sensitivste Größe für die Unsicherheiten in der Berechnung der Schwermetallgesamtgehalte wurden die Ausgangsgehalte der Modellierung identifiziert. Auf die Änderung der Schwermetallgehalte im bilanzierten Zeitraum, das heißt eine An- oder Abreicherung, hatten dagegen die Schwermetallgehalte in den eingebrachten organischen Düngemitteln einen großen Einfluss. Es bestätigte sich damit, dass der Schwermetallstatus des Bodens in kurzen Modellierungszeiträumen vom Ausgangsgehalt der Schwermetalle im Boden geprägt wird und dessen Variabilität die Unsicherheit der Modellergebnisse bestimmt. Die Prüfung der Modell-effizienz unter Berücksichtigung der Unsicherheiten zeigte weiterhin, dass die geringen Schwermetallanreicherungen an den Validierungsstandorten innerhalb der relativ kurzen simulierten Zeitspannen teilweise durch die Unsicherheiten in der Modellierung überlagert wurden und demzufolge die Aussagekraft der Validierungsergebnisse einschränken. Der relativ enge Wertebereich der Standorteigenschaften der untersuchten Ackerflächen ist ebenfalls als begrenzender Faktor für die Bewertung der Validierungsergebnisse zu sehen. Zwar wurde für die in der Wetterau vorherrschend auftretenden Standortbedingungen (Lössböden, Ackernutzung) eine gute Übereinstimmung der modellierten mit gemessenen Schwermetallgesamtgehalten erzielt. Vor dem Hintergrund einer Übertragbarkeit in andere Landschaften besteht jedoch die Notwendigkeit, das Modell sowohl für einen größeren Bereich an Standorteigenschaften als auch weitere Landnutzungen (Grünlandflächen, Wald) zu prüfen.

Bei der Bewertung der Ergebnisse der in ATOMIS implementierten Pedotransferfunktionen wurde deutlich, dass die potenziell austauschbaren Schwermetallgehalte der Untersuchungsstandorte für alle Elemente unterschätzt wurden. Bei Cu, Zn und Cd lagen die berechneten sorbierten Gehalte trotz der Unterschätzung meist im Bereich der Unsicherheiten der Messwerte, während die simulierten Nickelgehalte um ein Vielfaches zu gering ausfielen. Dadurch wurden auch die aus der sorbierten Fraktion abgeleiteten Bodenlösungskonzentrationen von Nickel deutlich zu gering berechnet und führten letztendlich zu vernachlässigbaren Ni-Austrägen aus dem Boden im Vergleich zu den Einträgen. Für die gelösten Cu- und Zn-Konzentrationen unterschätzte das Modell ebenfalls die gemessenen Werte der Calciumnitratextrakte. Nur für Cadmium wurden die Bodenlösungskonzentrationen in der Größenordnung der Messwerte berechnet und lagen bei den meisten Standorten im Bereich der Messunsicherheiten. Die Unsicherheitsanalyse zeigte jedoch, dass sowohl die Berechnung der sorbierten Schwermetallgehalte als auch der Lösungskonzentrationen durch hohe Unsicherheiten charakterisiert sind. Die Bewertung der Ergebnisse der Pedotransferfunktionen verdeutlicht, dass das Modell in Bezug auf die Schwermetallausträge aus einem System nicht als abschließend validiert und übertragbar in andere Modellregionen gelten kann.

Die Validierung des Schwermetallbilanzmodells ATOMIS und die anschließende Anwendung auf eine intensiv agrarisch genutzte Landschaft konnten zeigen, dass das Modell zur Prognose der Schwermetallgesamtgehalte von Oberböden und Schwermetalleinträge in Böden geeignet ist. In Abhängigkeit der Standortbedingungen und des Bewirtschaftungssystems kann mit Hilfe von ATOMIS die Nachhaltigkeit von verschiedenen Landnutzungsoptionen, vor allem im Hinblick auf unterschiedliche Düngestrategien, mit Bezug auf das Risiko von Schwermetallanreicherungen bewertet werden. Die Beurteilung des Potenzials zur Auswaschung von Schwermetallen (insbesondere für Ni, Cu und Zn) mit dem Sickerwasser oder der Anreicherung in Lebewesen erscheint beim derzeitigen Entwicklungsstand des Modells dagegen nicht angebracht bzw. sollte nur als grobe Schätzung angesehen werden.

8 Summary

The model ATOMIS (Assessment Tool for Metals in Soils) has been developed during the first three project phases of the Collaborative Research Centre “Land use options for peripheral regions” (SFB 299). It estimates the long-term behavior of the heavy metal status (Ni, Cu, Zn, Cd) in top soils depending on land use and cultivation system. Thus, the model allows the risk assessment concerning the accumulation of contaminants in soils. ATOMIS accounts for atmospheric deposition and fertilization as main sources of the heavy metal inputs into soils. The metal export through leaching and plant uptake is implemented as function of solved heavy metals in soil solution, percolation and transpiration rate of the top soil. The metal concentration in the soil solution is calculated with two pedotransfer functions. In the first step, total heavy metal contents were used to derive the potential exchangeable (sorbed) fraction in the soil. The second pedotransfer function is based on the extended Freundlich isotherm and calculates the soluble heavy metal concentration from the sorbed contents. Considering inputs and exports of heavy metals, the total concentration in the top soil is calculated using a contaminants-balance approach in annual time steps. The validity of the balance approach was tested under sites that differed in cultivation (field scale). For the investigated sites longterm management documentations (e.g. soil tillage, fertilization, crop rotation) were available. In total, 24 sites were selected as validation sites, all of them were located in Wetterau, an intensively cultivated region in Hesse, Germany and fertilized with sewage sludge. The measured total heavy metal contents (aqua regia extracted) of these sites were compared with the modeled metal contents at the end of the simulation period to examine the model efficiency. The predictions for sorbed and solved heavy metal concentrations were validated with measured contents in Na₂-EDTA and Ca(NO₃)₂ extracts. An uncertainty and sensitivity analysis accounts for the estimation of uncertainties in the model output and sensitive variables. In these processes all model parameters and input variables with their characteristic distribution functions were included. The parameter sets were derived by a Latin Hypercube sampling to generate 5000 parameter combinations. The results of the 5000 model runs with ATOMIS were analyzed statistically to account for output uncertainty. The sensitivity analysis was based on a multiple linear regression with the standardized regression coefficient as measure for the sensitivity of a variable. The dependent variable in the regression was the predicted heavy metal content on the one hand and the difference between the simulated heavy metal content and the initial value on the other hand.

All model parameters and input variables included in the uncertainty analysis were used as independent regression variables.

The evaluation of the model efficiency with regard to predicted total heavy metal contents (Ni, Cu, Zn, Cd) showed a good model performance. The applied validation criteria GMER (geometric mean of error ratio) and GSDER (standard deviation of error ratio) indicated an agreement of the predicted data with the observed contents on all sites. The quantified uncertainty of the model results is very low with values for the coefficient of variation for copper < 10 % and slightly higher (< 20 %) for nickel, zinc, and cadmium. The sensitivity analysis identified the model initial value of total heavy metal content as the most sensitive variable for the calculation and uncertainty of the model output. In contrast when using the heavy metal difference between initial and final value of the simulated period as dependent variable, the sensitivity analysis revealed an increasing influence of heavy metal contents in organic fertilizers on the model output. These results clarify the high importance of the initial contents and its uncertainty in modeling total heavy metal contents after short time periods, whereas an increase or decline of total contents are strongly influenced by fertilizer inputs into the soil.

Additionally the relatively short simulated time period leads to very low accumulation and decreasing rates of the total heavy metal contents in the soil. In this way, the model uncertainties partially bracketed the changes of the metal contents in the calculated period. The low heterogeneity of several soil characteristics of the observed sites (all agricultural and loess soils) furthermore limit the conclusions that can be drawn from the validation. With the underlying purpose of the evaluation of the model ATOMIS in respect to the application in other regions, there is still the need of the investigation of more validation sites with different soil characteristics and land use systems (grassland, forest). In this process, longer time series of site management would be helpful to simulate clear trends of the behavior of the heavy metal contents.

The quantification of the model performance for both transfer functions in ATOMIS demonstrates an under prediction of the potential exchangeable heavy metals (EDTA extractable fraction) for Ni, Cu, Zn and Cd. However, the modeled values for Cu, Zn and Cd were in the range of the observed values for the most sites. The results for the sorbed Ni contents were by far too low, resulting in a high model-measurement discrepancy. These underestimated sorbed Ni value were used in the extended Freundlich isotherm to assess the

heavy metal concentration in the soil solution, which also yields highly under predicted solvated Ni concentrations. For the solvated fraction of Cu and Zn the under prediction by the model was evident. Considering Cd, the results of the validation of pedotransfer functions were better than for the other elements. The prediction of the solvated cadmium concentrations were within the uncertainty range of the measured values for the most sites. Nevertheless, the uncertainty analysis showed high uncertainties of model results in calculating the potential exchangeable as well as solvated metal contents. With respect to the metal export from the soil, which is assessed depending on the concentrations in the soil solution, the model ATOMIS cannot be considered as finally validated and applicable for other regions.

The validation results, including an uncertainty and sensitivity analysis, show that the model delivers satisfying results for the prediction of total heavy metal contents (Ni, Cu, Zn, Cd) which are in the range of measured values almost on all examined sites. Nevertheless, the short simulation period leads to low content differences between initial and final value and the limited heterogeneity of some site parameters constrain the transferability of the validation results. The assessment of the metal leaching potential with percolation water or the uptake and accumulation in plants and animals, seems also not advisable for the current model version. Though, the example for regional modeling with the comparison of scenarios with different land use distributions in a region showed the capabilities for ATOMIS, at least for the validated region Wetterau. The model is a suitable prediction tool for the evolution of metal contents and input loads in top soils depending on land use and management system. Thus, ATOMIS can help to evaluate the sustainability of different land use options, particularly of various fertilization strategies regarding the metal input loads and the risk of metal accumulation in soil.

9 Literaturverzeichnis

- ABFKLÄRV (1992): Klärschlammverordnung (BGBl. I 1992, S.912).
- ADDISCOTT, T.M. (1998): Modelling concepts and their relation to the scale of the problem. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 50, 239-245.
- AG BODEN (2005): Bodenkundliche Kartieranleitung. Herausgegeben von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den Geologischen Landesämtern der BRD, 5. Auflage, Schweizerbart, Stuttgart.
- ALLOWAY, B.J. (1995): Heavy metals in soils. 2nd Edition, Blackie Academic & Professional, Glasgow.
- ALTFELDER, S., DUIJNISVELD, W.H.M., STRECK, T., MEYENBURG, G., UTERMANN, J. (2007): Quantifying the influence of uncertainty and variability on groundwater risk assessment for trace elements. *Vadose Zone Journal* 6, 668-678.
- ANDERSSON, A. (1990): Trace elements in agricultural soils: Fluxes, balances and background values, Report 4077. Swedish Environmental Protection Agency, Solna.
- ARNOLD, J., SRINIVASAN, R., MUTTLAH, R., WILLIAMS, J. (1998): Large area hydrologic modeling and assessment - Part 1: Model development, *Journal of the American Water Resources Association* 34, 73-89.
- BÄSE, F. (2005): Beurteilung der Parametersensivität und der Vorhersagesicherheit am Beispiel des hydrologischen Modells J2000. Geographisches Institut, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diplomarbeit.
- BBODSCHG (Bundesbodenschutzgesetz) (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten. BGBl I, S. 502.
- BBODSCHV (Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung) (1999): Verordnung zur Durchführung des Bundesbodenschutz-Gesetzes. BGBl I, S.1554.
- BECK, M.B., RAVETZ, J.R., MULKEY, L.A., BARNWELL, T.O. (1997): On the problem of model validation for predictive exposure assessments. *Stochastic Hydrology and Hydraulics* 11, 229-254.
- BEVEN, K.J. UND BINLEY, A.M. (1992): The future of distributed models: model calibration and uncertainty prediction. *Hydrological Processes* 6, 279-298.
- BIOABFV (1998): Bioabfallverordnung – Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden. BGBl. I 1998, S. 2955.

- BIOLAND (2006): Bioland-Richtlinien. Hrsg.: Bioland e.V. Verband für organischbiologischen Landbau, Mainz, Stand 27. November 2006.
- BOWLING, D.J.F. (1976): Uptake of ions by plant roots. Chapman and Hall, London, zitiert in INGWERSEN (2001).
- BUWAL (1992): Bodenverschmutzung durch Straßen und Schienenverkehr in der Schweiz. Schriftenreihe Umwelt, Nr. 185, Boden. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaftsbau (Hrsg.), Bern.
- CHRISTIAENS, K. UND FEYEN, J. (2002): Use of sensitivity and uncertainty measures in distributed hydrological modeling with an application to the MIKE SHE model. *Water Resources Research* 38 (9), 1169.
- CMI – CZECH METEOROLOGICAL INSTITUTE (1995): Certificate – Set of Czech certified reference materials 7001, 7002, 7003, 7004. Total element contents and contents of element extractable fraction. Brno.
- DACH, J. UND STARMANS, D. (2005): Heavy metals balance in Polish and Dutch agronomy: Actual state and previsions fort he future. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 107, 309-316.
- DE MEEÛS, C., EDULJEE, G.H., HUTTON, M. (2002): Assessment and management of risks arising from exposure to cadmium in fertilisers. I. *Science of the Total Environment* 291, 167-187.
- DE TEMMERMANN, L., VANONGEVAL, L., BOON, W., HOENIG, M., GEYPENS, M. (2003): Heavy metal content of arable soils in northern Belgium. *Water, Air, and Soil Pollution* 148, 61-76.
- DE VRIES, W., RÖMKENS, P.F.A.M., VAN LEEUWEN, T., BRONSWIJK, J.J.B. (2002): Heavy Metals. In: HAYGARTH, P.M. UND JARVIS, S.C. (eds.) (2002): *Agriculture, Hydrology and Water Quality*. CAB International.
- DE VRIES, W., SCHÜTZE, G., LOFTS, S., TIPPING, E., MEILI, M., RÖMKENS, P.F.A.M., GROENENBERG, J.E. (2005): Calculation of critical loads for cadmium, lead and mercury - Background document to a Mapping Manual on Critical Loads of cadmium, lead and mercury. Alterra-report 1104, Wageningen.
- DIES, K. (Hrsg.) (1976): Die Wetterau und ihre Randgebiete. Rhein-Mainische Forschungen 82, 256 S. Verlag W. Kramer, Frankfurt am Main.
- DIN ISO 10694 (1996): Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse). Beuth Verlag, Berlin.

- DIN ISO 11466 (1997): Bodenbeschaffenheit – Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente. Beuth, Berlin.
- DIN 18123 (1996): Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korngrößenverteilung. Beuth, Berlin.
- DIN 19684-1 (1977): Bodenuntersuchungen im landwirtschaftlichen Wasserbau. Chemische Laboruntersuchungen – Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs. Beuth, Berlin.
- DIN 19684-5 (1977): Bodenuntersuchungen im landwirtschaftlichen Wasserbau. Chemische Laboruntersuchungen – Bestimmung des Carbonatgehaltes im Boden. Beuth, Berlin.
- DIN 19730 (1997): Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung. Beuth, Berlin.
- DÜRING, R.-A. UND GÄTH, S. (2002): Utilization of municipal organic wastes in agriculture: where do we stand, where will we go? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165, 544-556.
- ENDER, R. (1986): Schwermetallbilanzen von Lysimeterböden – am Beispiel der Elemente Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium und Blei. *Marburger Geographische Schriften* 102.
- ELSPAß, R. (1988): Mobile und mobilisierbare Schwermetallfraktionen in Böden und Bodenwasser. *Marburger Geographische Schriften* 109.
- FILIUS, A. (1993): Schwermetall-Sorption und -Verlagerung in Böden. Technische Universität Braunschweig, Dissertation.
- FREDE, H.-G. (Hrsg.) (2009): Sonderforschungsbereich 299 “Landnutzungskonzepte für periphere Regionen” der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Abschlussbericht. Justus-Liebig-Universität Gießen.
- FREIERMUTH, R. (2006): Modell zur Berechnung der Schwermetall-Flüsse in der Landwirtschaften Ökobilanz – SALCA-Schwermetall. Agroscope FAL Zürich-Reckenholz
- FRISCHE, T., MEBES, K.-H., FILSER, J. (2003): Assessing the bioavailability of contaminants in soils: a review on recent concepts. UBA-Texte 66/03, Umweltbundesamt, Berlin.
- FÜRCHTENICHT, K., HEYN, J., KUHLMANN, H., LAURENZ, L., MÜLLER, S. (1993): Pflanzenernährung und Düngung. In: HYDRO AGRI DÜLMEN GMBH (Hrsg.) (1993): *Faustzahlen für Landwirtschaft und Gartenbau*. Landwirtschaftsverlag, Münster-Hiltrup, S. 254-295.
- GÄTH, S. UND SCHUG, B. (2000): Regionalisierung der Filter- und Verlagerungseigenschaften. *Bodenschutz* 1, 6-10.

- GÄTH, S., SCHUG, B., DÜRING, R.-A. (1999): Szenarien zur Bioabfallverwertung – Ansätze zur nachhaltigen Kreislaufwirtschaft im ländlichen Raum. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Landentwicklung* 40, 240-245.
- GUSTAFSON, G.M., SALOMON, E., JONSSON, S. (2007): Barn balance calculations of Ca, Cu, K, Mg, Mn, N, P, S and Zn in a conventional and organic dairy farm in Sweden. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 199, 160-170.
- HLUG (2001): Staubbiederschlagsmessprogramm Hessen – Messbericht für das Jahr 2001, Staubbiederschlag und Schwermetalle im Staubbiederschlag. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden.
- HLUG (2003): Digitale Bodenflächendaten von Hessen 1 : 50 000. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden.
- HLUG (2006): Digitale geologische Karte von Hessen 1 : 25 000. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden.
- HLUG (2007): GÜK 300 – Geologische Übersichtskarte von Hessen 1 : 300 000. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden.
- HLUG (2007): Lufthygienischer Jahresbericht 2007, Teil II: Staub und Staubinhaltsstoffe. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (Hrsg.), Wiesbaden.
- HODSON, M.E. (2004): Heavy metals – geochemical bogey men? *Environmental Pollution* 129, 341-343.
- HORN, A. (2003): Beiträge zur Parametrisierung und Validierung erweiterter Freundlich-Isotherme für die Beschreibung der Sorption von Cd, Zn, Ni und Cu im Boden. *Boden und Landschaft*, Band 38, Justus-Liebig-Universität Gießen, Dissertation.
- HORN, A.L., DÜRING, R.-A., GÄTH, S. (2004): Sorption of Cd in soils: Pedotransfer functions for the parameters of the Freundlich sorption isotherm. *Water, Air, and Soil Pollution* 4, 61-71.
- HORN, A.L., DÜRING, R.-A., GÄTH, S. (2005): Comparison of the prediction efficiency of two pedotransfer functions for soil cation-exchange capacity. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168, 372-374.
- HORN, A.L., REIHER, W., DÜRING, R.-A., GÄTH, S. (2006): Efficiency of pedotransfer functions describing Cadmium sorption in soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 170, 229-247.
- HORNBURG, V. (1991): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. *Bonner Bodenkundliche Abhandlungen*, Band. 2, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Dissertation.

- HSL (2004): Hessische Gemeindestatistiken. Hessisches Statistisches Landesamt, Wiesbaden.
- HSL (2007): Schweine- und Rindviehbestand am 3. November in Hessen. Hessisches Statistisches Landesamt, Wiesbaden.
- INGWERSEN, J. (2001): The Environmental Fate of Cadmium in the Soils of the Waste Water Irrigation Area of Braunschweig – Measurement, Modelling and Assessment. Technische Universität Braunschweig, Dissertation.
- INGWERSEN, J., STRECK, T., RICHTER, J. (1998): Verfahren zur regionalen Bewertung der Cadmumeinträge in die Böden des Abwasserverregnungsgebietes Braunschweig. *Bodenökologie & Bodengenese* 26, 1-11.
- INGWERSEN, J. UND STRECK, T. (2005): A Regional-Scale Study on the Crop-Uptake of Cadmium from Sandy Soils: Measurement and Modeling. *Journal of Environmental Quality* 34, 1026-1035.
- ISUKAPALLI, S.S. UND GEORGOPOULOS, P.G. (2001): Computational methods for the efficient sensitivity and uncertainty analysis for environmental and biologicamodells. National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-01-068.
- KAYGORODOV, R. (2004): Bilanzierung von Zink und Kupfer in ausgewählten Agrarökosystemen in Nordniedersachsen. Institut für Ökologie und Umweltchemie, Universität Lüneburg, Dissertation.
- KELLER A. UND DESAULES, A. (2004): Stoffbilanzen für Parzellen der Nationalen Bodenbeobachtung. *Agrarforschung* 11 (11.12), 498-503.
- KELLER A., ROSSIER, N., DESAULES, A. (2005): Schwermetallbilanzen von Landwirtschafts-Parzellen der nationalen Bodenbeobachtung. *Schriftenreihe der FAL, Reckenholz*, 54.
- KELLER A. UND SCHULIN, R. (2003): Modelling regional-scale mass balances of phosphorus, cadmium and zinc fluxes on arable and dairy farms. *European Journal of Agronomy* 20, 181-198.
- KELLER A., VON STEIGER, B., VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., SCHULIN, R. (2001): A stochastic empirical model for regional heavy-metal balances in agroecosystems. *Journal of Environmental Quality* 30, 1976-1989.
- KLAUSING, O. (1988): Die Naturräume Hessens. *Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Heft 67*, Wiesbaden.
- KOBAYASHI, K. UND SALAM, M.U. (2000): Comparing simulated and measured values using mean squared deviation and its components. *Agronomy Journal* 92, 345-352.

- KONIKOW, L.F. UND BREDEHOEFT, J.D. (1992): Ground-water models cannot be validated. *Advances in Water Resources* 15(1), 75-83.
- KROGH L., BREUNIG-MADSEN, H., GREVE, M.H. (2000): Cation-exchange capacity pedotransfer functions for Danish soils. *Acta Agriculturae Scandinavicae, Section B, Soil and Plant Science* 50, 1-12.
- KÜHNEN, V. UND GOLDBACH, H.E. (2004): Schwermetallbilanzen verschiedener Betriebstypen: Eintragswege, Flüsse, Minderungspotential. Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn, Schriftenreihe des Lehr- und Forschungsschwerpunktes USL, 118.
- KTBL (2005): Assessment and reduction of heavy metal input into agro-ecosystems (AROMIS). Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, KTBL-Schriften 432, Darmstadt.
- LABO (2000): Cadmiumanreicherung in Böden/einheitliche Bewertung von Düngemitteln, Bericht der UMK-AMK-LABO-AG (Arbeitsgemeinschaft der Umwelt- und Agrarministerkonferenz und der Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz).
- LABO (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz.
- LEGATES, D.R. UND MCCABE, G.J. (1999): Evaluating the use of „goodness-of-fit“ measures in hydrologic and hydroclimatic model validation. *Water Resources Research* 35 (1), 233-241.
- LFU (2003): Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Bodenschutz 14, Karlsruhe.
- LOAGUE, K. UND GREEN, R.E. (1991): Statistical and graphical methods for evaluating solute transport models: Overview and application. *Journal of Contaminant Hydrology* 7, 51-73.
- MALBRUG-GRAF, B. (2003): Schwermetallbilanzen als Indikatoren nachhaltiger landwirtschaftlicher Bodennutzung – Eine Untersuchung auf zwei räumlichen Ebenen in der Region Stuttgart (Baden-Württemberg). Universität Stuttgart, Dissertation.
- MCKAY, D.M., BECKMANN, R.J., CONOVER, W.J. (1979): A comparison of three methods selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. *Technometrics* 21, 239-245.
- MONTE, L. (2009): Multi-model approach and evaluation of the uncertainty of model results. Rationale and applications to predict the behaviour of contaminants in the abiotic components of the fresh water environment. *Ecological Modelling* 220, 1469-1480.

- MOOLENAAR, S.W. UND LEXMOND, T.M. (1998): Heavy-metal balances of agrosystems in the Netherlands. *Netherlands Journal of Agricultural Science* 46, 171-192.
- NICHOLSON, F.A., SMITH, S.R., ALLOWAY, B.J., CARLTON-SMITH, C., CHAMBERS, B.J. (2003): An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment* 311, 205-219.
- ORESQUES, N., SHRADER-FRECHETTE, K., BELITZ, K. (1994): Verification, Validation, and Confirmation of Numerical Models in the Earth Sciences. *Science* 263, 641-646.
- PAMPURA, T., GROENENBERG, J.E., LOFTS, S., PRIPUTINA, I. (2007): Validation of transfer functions predicting Cd and Pb free metal ion activity in soil solution as a function of soil characteristics and reactive metal content. *Water, Air, and Soil Pollution* 184, 217-234.
- PAPPENBERGER, F. UND BEVEN, K.J. (2006): Ignorance is bliss: Or seven reasons not to use uncertainty analysis. *Water Resources Research* 42, W05302.
- PLENTINGER, M.C. UND DE VRIES, F.W.T.P. (2005): CAMASE – Register of Agro-ecosystems Models. Version June 1996, DLO – Research Institute for Agrobiological and Soil Fertility, Wageningen.
- RATTO, M., TARANTOLA, S., SALTELLI, A. (2001): Sensitivity analysis in model calibration: GSA-GLUE approach. *Computer Physics Communications* 136, 212-224.
- REFSGAARD, J.C. UND HENRIKSEN, H.J. (2004): Modelling guidelines – terminology and guiding principles. *Advances in Water Resources* 27, 71-82.
- REIHER W. (2008): Entwicklung eines regionalisierten Modells zur Projektion des landnutzungsabhängigen Schwermetallstatus von Oberböden. *Boden und Landschaft*, Band 52, Justus-Liebig-Universität Gießen, Dissertation.
- REIHER W., BREUER L., WEINMANN B., POHLERT T., BACH M., DÜRING R.-A., GÄTH S., FREDE H.-G. (2006a). The integrated model network ITE²M: model set-up and assessment of agricultural land use and management options. In: VOINOV, A., JAKEMAN, A., RTIZZOLI, A. (eds). *Proceedings of the iEMSs Third Biennial Meeting: “Summit on Environmental Modelling and Software”*. International Environmental Modelling and Software Society, Burlington, USA, July 2006. CD ROM.
- REIHER, W., WEINMANN, B., DÜRING, R.-A., GÄTH, S. (2006b): Pricing opportunity costs to meet soil quality concepts in matters of heavy metal inputs into agricultural soils. In: Meyer, B.C. (Ed.), 2006. *Sustainable Land Use in Intensively Used Agricultural Regions*, Landscape Europe, Alterra Report No. 1338, S. 62-67.

- REINER, I., LAMPERT, C., PITERKOVA, M., BRUNNER, P.H. (1996): Stoffbilanzen landwirtschaftlicher Böden von ausgewählten Betriebstypen bei Verwendung von Klärschlamm und Kompost. BKKB 2 Endbericht, TU Wien.
- Reinmann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bityukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev (†), V.K., Matinian, N.N. UND Pasieczna, A. (2003): Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe / Staatliche Geologische Dienste in der Bundesrepublik Deutschland (Hrsg.). Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D – Mineralogie, Petrographie, Geochemie, Lagerstättenkunde, Heft SD 5, Schweizerbart, Stuttgart.
- RÖMKENS, P.F.A.M., GROENENBERG, J.E., BONTEN, L.T.C., DE VRIES, W., BRIL, J. (2004): Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions, Alterra Report 305, Wageningen.
- SALTELLI, A., CHAN, K., SCOTT, E.M. (2000): Sensitivity Analysis. Wileys, Chichester.
- SALTELLI, A., TARANTOLA, S., CAMPOLONGO, F., RATTO, M. (2004): Sensitivity Analysis in Practice – A Guide to assessing Scientific Models. Wileys, Chichester.
- Santelmann, M. V., White, D., Freemark, K., Nassauer, J. I., Eilers, J. M., Vache, K. B., Danielson, B. J., Corry, R. C., Clark, M. E., Polasky, S., Cruse, R. M., Sifneos, J., Rustigian, H., Coiner, C., Wu, J., Debinski, D. (2004): Assessing alternative futures for agriculture in Iowa, USA. *Landscape Ecology* 19, 357-374.
- SCHEFFER, F. UND SCHACHTSCHABEL, P. (2002): Lehrbuch der Bodenkunde. 15. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin.
- SCHÖNWIESE, C.-D. (1992): Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. 2. Auflage, Gebrüder Bornträger, Berlin.
- SCHUG, B. (2000): Entwicklung von Pedotransferfunktionen zur Regionalisierung des Retentionspotenzials von Böden für Cadmium, Blei und Zink. *Boden und Landschaft*, Band 30, Justus-Liebig-Universität Gießen, Dissertation.
- SCHUG, B., DÜRING, R.-A., GÄTH, S. (2000): Improved cadmium sorption isotherm by the determination of initial contents using the radioisotope ^{109}Cd . *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163, 197-202.
- SCHUG, B., HOß, T., DÜRING, R.-A., GÄTH, S. (1999): Regionalization of sorption capacities for arsenic and cadmium. *Plant and Soil* 213, 181-187.
- SCHÜTZE, G. (1998): Methodik zur Beurteilung von flächenhaften Einträgen von Blei und Cadmium in Böden. In: Rosenkranz, D., Bachmann, G., Einsele, G., Harreß, H.-M. (Hrsg.): *Ergänzbare Handbuch Bodenschutz* Nr. 5660, 27 S.

- SIEBER, A. UND UHLENBROOK, S. (2005): Sensitivity analyses of a distributed catchment model to verify the model structure. *Journal of Hydrology* 310, 216-235.
- SIMLAB 2.2 (2004): Software for Uncertainty and Sensitivity Analysis. Reference Manual, POLIS-JRC-ISIS.
- SMUL (2003): Düngewirkung von Gülle. Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft, Heft 8-8, Dresden
- STRECK, T. (1993): Schwermetallverlagerung in einem Sandboden im Feldmaßstab – Messung und Modellierung. Technische Universität Braunschweig, Dissertation.
- STROM, D.J. UND STANSBURY, P.S. (2000): Determining Parameters of Lognormal Distribution from Minimal Information. *American Industrial Hygiene Association Journal* 61, 877-880.
- TIETJE, O. UND HENNINGS, V. (1996): Accuracy of the saturated hydraulic conductivity prediction by pedo-transfer functions compared to the variability within FAO textural classes. *Geoderma* 69, 71-84.
- TIKTAK, A., ALKEMADE, J.R.M., VAN GRINSVEN, J.J.M., MAKASKE, G.B. (1998): Modelling cadmium accumulation at a regional scale in the Netherlands. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 50, 209-222.
- TIPPING, E., LAWLOR, A.J., LOFTS, S., SHOTBOLT, L. (2006): Simulating the long-term chemistry of an upland UK catchment: heavy metals. *Environmental Pollution* 141, 139-150.
- TRUCANO, T.G., SWILER, L.P., IGUSA, T., OBERKAMPF, W.L., PILCH, M. (2006): Calibration, validation, and sensitivity analysis: What's what. *Reliability Engineering and System Safety* 91, 1331-1357.
- UBA (2001): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden. BANNICK, C.G. und 36 weitere Autoren, UBA-Texte 59/01, Umweltbundesamt, Berlin.
- UBA (2005): Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden – Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen. HILLENBRAND, T. und acht weitere Autoren, UBA-Texte 19/05, Umweltbundesamt, Berlin.
- UBA (2007): Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft bei Düngung und Abfallverwertung. KÖRDEL, W. und neun weitere Autoren, UBA-Texte 30/07, Umweltbundesamt, Dessau.
- UNCED (1992): Agenda21. Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung, Rio de Janeiro.

- UTERMANN, J., MEYENBURG, G., ALTFELDER, S., GÄBLER, H.-E., DUIJNISVELD, W.H.M., BAHN, A., STRECK, T. (2005): Entwicklung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser auf der Grundlage chemischer und physikalischer Pedotransferfunktionen. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- VAN ASSELT, M.B.A. UND ROTMANS, J. (2002): Uncertainty integrated assessment modelling. *Climate Change* 54, 75-105.
- Waldhard, R., Bach, M., Borresch, R., Breuer, L., Diekötter, T., Frede, H.G., Gäth, S., Ginzler, O., Gottschalk, T., Julich, S., Köhler, W., Krumpholz, M., Kuhlmann, F., Otte, A., Reger, B., Reiher, W., Schmitz, K., Schmitz, P.M., Sheridan, P., Simmering, D., Weist, C., Wolters, V., Zörner, D.: Evaluating today's landscape multifunctionality and providing an alternative future: a normative scenario approach. *Ecology and Society* (eingereicht: 15.10.2009).
- WALPER, G. UND SCHÄFER, J. (2006): Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in Hessen 2006. Regierungspräsidium Kassel.
- WILCKE, W. UND DÖHLER, H. (1995): Schwermetalle in der Landwirtschaft. Wuellen, Flüsse, Verbleib. KTBL-Arbeitspapier 217, Darmstadt.
- WILLMOTT, C.J., ACKLESON, S.G., DAVIS, R.E., FEDDEMA, J.J., KLINK, K.M., LEGATES, D.R., O'CONNELL, J., ROWE, C.M. (1985): Statistics for the evaluation and comparison of models. *Journal of Geophysical Research* 90(C5), 8995-9005.
- WILLMOTT, C.J. UND MATSUURA, K. (2005): Advantages of the mean absolute error (MAE) over the root mean square error (RMSE) in assessing average model performance. *Climate Research* 30, 79-82.
- WOHLRAB, B., ERNSTBERGER, H., MEUSER, A., SOKOLLEK, V. (1992): Landschaftswasserhaushalt. Verlag Paul Parey, Hamburg Berlin.
- ZAK, S.C., BEVEN, K.J., REYNOLDS, B. (1997): Uncertainty in the estimation of critical loads. A practical methodology. *Water, Air, and Soil Pollution* 98, 297-316.
- ZEIEN, H. (1995): Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. *Bonner Bodenkundliche Abhandlungen*, Band 17, Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn, 284 S.

10 Anhang

Inhaltsverzeichnis Anhang

Anhang A: Bodendatenbank SFB 299.....	111
Anhang B: Eingangsdaten für das Modell ATOMIS.....	114
Anhang C: Modellergebnisse der ATOMIS-Anwendung.....	117
Anhang D: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse.....	125
Anhang E: Ergebnisse der Flächenmodellierung (Kap. 5).....	127
Anhang F: Gemeinsame Publikation der Arbeitsgruppen des ITE ² M-Modellverbundes (SFB 299).....	CD ¹

Abbildungsverzeichnis Anhang

Abb. C-1: Modellerte (Dreiecke) und gemessene (Rauten) Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden der Untersuchungsstandorte mit Unsicherheiten.....	122
Abb. C-2: Modellerte (Dreiecke) und gemessene (Rauten) potenziell austauschbare Schwermetallgehalte im Oberboden der Untersuchungsstandorte mit Unsicherheiten.....	123
Abb. C-3: Modellerte (Dreiecke) und gemessene (Rauten) gelöste Schwermetallkonzentrationen im Oberboden der Untersuchungsstandorte mit Unsicherheiten..	124
Abb. E-1: Differenzen Basisszenario (BS) – Multifunktionalitätsszenario (BS) der berechneten jährlichen Schwermetalleinträge in den Oberboden.....	127
Abb. E-2: Differenzen Basisszenario (BS) – Multifunktionalitätsszenario (BS) der berechneten Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren.....	128
Abb. E-3: Nickel: Inputfrachten und Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS).....	129
Abb. E-4: Kupfer: Inputfrachten und Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS).....	130
Abb. E-5: Zink: Inputfrachten und Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS).....	131
Abb. E-6: Cadmium: Inputfrachten und Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS).....	132

¹ Der CD-Anhang ist mit der Druckversion erhältlich.

Tabellenverzeichnis Anhang

Tab. B-2:	Jährliche Düngemittelapplikationen der Untersuchungsstandorte (gemittelt über den Dokumentationszeitraum),	115
Tab. B-3:	Herkunft, Phosphat- und Schwermetallgehalte der applizierten Klärschlämme an den Untersuchungsstandorten im Dokumentationszeitraum.....	116
Tab. C-1:	Berechnete jährliche Inputfrachten C_{in} und Outputfrachten C_{out} aus dem Oberboden der Untersuchungsstandorte in $[g\ ha^{-1}\ a^{-1}]$	117
Tab. C-2:	Nickel- und Kupfer-Gesamtgehalte der Untersuchungsstandorte in $[mg\ kg^{-1}]$ mit C_{start} - Startwert der Modellierung, C_{mod} - Modellwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot} - aktueller Messwert (Königswasseraufschluss); Fehlerindex $\varepsilon (= C_{mod} / C_{tot}) [-]$	117
Tab. C-3:	Zink- und Cadmium-Gesamtgehalte der Untersuchungsstandorte in $[mg\ kg^{-1}]$ mit C_{start} - Startwert der Modellierung, C_{mod} - Modellwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot} - aktueller Messwert (Königswasseraufschluss); Fehlerindex $\varepsilon (= C_{mod} / C_{tot}) [-]$	118
Tab. C-4:	Potenziell austauschbare Nickel- und Kupfer-Gehalte der Untersuchungsstandorte in $[mg\ kg^{-1}]$ mit C_{mod} - Modellwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot} - aktueller Messwert im EDTA-Extrakt; Fehlerindex $\varepsilon (= C_{mod} / C_{tot}) [-]$	119
Tab. C-5:	Potenziell austauschbare Zink- und Cadmium-Gehalte der Untersuchungsstandorte in $[mg\ kg^{-1}]$ mit C_{mod} - Modellwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot} - aktueller Messwert im EDTA-Extrakt; Fehlerindex $\varepsilon (= C_{mod} / C_{tot}) [-]$	119
Tab. C-6:	Nickel- und Kupfer-Bodenlösungskonzentrationen der Untersuchungsstandorte in $[mg\ L^{-1}]$ mit C_{mod} - Modellendwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot_1} - aktueller Messwert im NH_4NO_3 -Extrakt, C_{tot_2} - aktueller Messwert im $Ca(NO_3)_2$ -Extrakt; Fehlerindex $\varepsilon (= C_{mod} / C_{tot}) [-]$	120
Tab. C-7:	Gelöste Zn- und Cd-Gehalte von 24 Standorten (C_{mod} - Modellendwert, C_{tot_1} - aktueller Messwert im NH_4NO_3 -Extrakt, C_{tot_2} - aktueller Messwert im $Ca(NO_3)_2$ -Extrakt) in $[\mu g\ L^{-1}]$ und Fehlerindex $\varepsilon (= C_{mod} / C_{tot_2}) [-]$	121

Anhang A: Bodendatenbank SFB 299

In den vier Projektphasen des SFB 299 wurde eine umfangreiche Bodendatenbank erstellt und von HORN (2003) sowie REIHER (2008) veröffentlicht. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Laborergebnisse der erhobenen Probenätze 14 bis 17 wurden der Bodendatenbank hinzugefügt und auf der beigelegten CD¹ abgelegt (Stand der Bearbeitung: 12.08.2009).

Im Folgenden werden die in den Tabellen der Datenbank verwendeten Kürzel (Spaltenüberschriften) erläutert. Mit dem Zeichen -88 wurden Werte gekennzeichnet, welche unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

Tabelle: Basisdaten

main_key	datensatzübergreifender Schlüssel zur Probenidentifikation
exposit	Exposition
rechtswert	Rechtswert des Profils
hochwert	Hochwert des Profils
horizont	Horizont-Symbolik
horiz_nr	Nummer des Horizonts / der beprobten Tiefe im Profil
tief_oben	Obergrenze des Horizonts / der beprobten Tiefe im Profil [cm]
tief_unten	Untergrenze des Horizonts / der beprobten Tiefe im Profil [cm]
ob_vs_ub	Schlüssel für den Oberboden (1) und den Unterboden (0), Tiefenkriterium: Grenze bei 30 cm
B1Agg2geol	Geologie nach GK25_B1Agg2 (klassifiziert durch Teilprojekt B1/ SFB 299; Aggregierungsstufe 2):
	1 = Klastische Sedimente
	2 = Kieselschiefer
	3 = Tonschiefer
	5 = Schalstein
	7 = Kalkstein
	8 = Quarzit
	11 = Tertiäre Sedimente
	14 = Basalt und Diabas
	15 = Quartär
GK25B1geol	Geologie nach GK25_B1 (klassifiziert durch Teilprojekt B1/SFB 299):
	TS = Tonschiefer
	D = Diabas
	WKS = Wechselfolgen klastischer Sedimente
	Q = Quartär

¹ Der CD-Anhang ist mit der Druckversion erhältlich.

	Qz	= Quarzit
	KS	= Kieselschiefer
	KGS	= Kieselgallenschiefer
	SSt	= Schalstein
	MSWF	= magmatisch sedimentäre Wechselfolgen
nutzung		Nutzungstyp
Nutzungsart		Nutzungsart nach AG Boden (1994)
	A	= Acker
	G	= Grünland
	B	= Brache
	F	= Forst
	FL	= Laubwald
	FM	=Mischwald
	FK	=Nadelwald
	FB	=Blöße, Lichtung, Kahlschlag

Tabelle: Chemische Daten

main_key	Probeschlüssel
pH-Wert	pH-Wert der Probe in CaCl ₂ [-]
org_C	Gehalt an organischem Kohlenstoff [%] bzw. [g/100g]; bei Angaben der Art < XX% wurde der halbe Wert von XX eingetragen
CECp_Krogh	potenzielle Kationenaustauschkapazität bei pH 8,1 (cmol _c kg ⁻¹), berechnet nach KROGH et al. (2000)
Koewa_Ni	Nickel-Gehalt nach Königswasserextrakt [mg kg ⁻¹]
Koewa_Cu	Kupfer-Gehalt nach Königswasserextrakt [mg kg ⁻¹]
Koewa_Zn	Zink-Gehalt nach Königswasserextrakt [mg kg ⁻¹]
Koewa_Cd	Cadmium-Gehalt nach Königswasserextrakt [mg kg ⁻¹]
NaEDT_Ni	Nickel-Gehalt nach Natrium-EDTA-Extrakt [mg kg ⁻¹]
NaEDT_Cu	Kupfer-Gehalt nach Natrium-EDTA-Extrakt [mg kg ⁻¹]
NaEDT_Zn	Zink-Gehalt nach Natrium-EDTA-Extrakt [mg kg ⁻¹]
NaEDT_Cd	Cadmium-Gehalt nach Natrium-EDTA-Extrakt [mg kg ⁻¹]
CaNit_Ni	Nickel-Gehalt nach Calciumnitratextrakt [µg kg ⁻¹]
CaNit_Cu	Kupfer-Gehalt nach Calciumnitratextrakt [µg kg ⁻¹]
CaNit_Zn	Zink-Gehalt nach Calciumnitratextrakt [µg kg ⁻¹]
CaNit_Cd	Cadmium-Gehalt nach Calciumnitratextrakt [µg kg ⁻¹]
NH ₄ NO ₃ Ni	Nickel-Gehalt nach Ammoniumnitratextrakt [µg kg ⁻¹]
NH ₄ NO ₃ Cu	Kupfer-Gehalt nach Ammoniumnitratextrakt [µg kg ⁻¹]
NH ₄ NO ₃ Zn	Zink-Gehalt nach Ammoniumnitratextrakt [µg kg ⁻¹]
NH ₄ NO ₃ Cd	Cadmium-Gehalt nach Ammoniumnitratextrakt [µg kg ⁻¹]

Tabelle: Physikalische Daten

main_key	Probeschlüssel
bodenart	Bodenart nach AG Boden (1994)
sand	Sandanteil am Feinboden [Gew.-%]
schluff	Schluffanteil am Feinboden [Gew.-%]
ton	Tonanteil am Feinboden [Gew.-%]

Tabelle: Sorption SM-Datenpunkte

main_key	Probeschlüssel
Lfd_Nr	automatische Nummerierung innerhalb der Datenbank zur Unterscheidung der einzelnen Sorptionsstufen an einer Bodenprobe
zugabe	Zugabemenge an Cd zu einem einzelnen Batch (entspricht der Konzentrationsstufe) [mg]
SM_lsg	Konzentration von SM in der Lösung [mg L^{-1}]
SM_sorb	Konzentration von SM an der festen Phase (sorbiert) [mg kg^{-1}]

Tabelle: Sorption SM-Parameter

main_key	Probeschlüssel
Lfd_Nr	automatische Nummerierung innerhalb der Datenbank zur Unterscheidung der einzelnen Sorptionsstufen an einer Bodenprobe
K_f	Freundlich-Koeffizient [$\text{L}^n \text{mg}^{(1-n)} \text{kg}^{-1}$]
n	Freundlich-Exponent [-]
R2	Bestimmtheitsmaß der Regression [-]

Anhang B: Eingangsdaten für das Modell ATOMIS

Alle Eingangsparameter der Standorte wurden über Eingabedateien (.txt) in das Modell ATOMIS eingelesen. Im Anhang B-1 auf CD¹ sind diese Textdateien für alle Standorte abgelegt. Die Bewirtschaftungsdaten wurden den Dokumentationen der Landwirte entnommen. Die Quellen der Standorteigenschaften sind jeweils in Klammern angegeben.

Die Eingabedateien enthalten folgende Informationen:

S1...24	Standortnummer und Flurname
Skelett	Skelettgehalt in [Gew.-%] (Quelle: HLUG 2003)
Ton	Tongehalt in [Gew.-%] (Quelle: Messwert)
Corg	organischer Kohlenstoffgehalt in [Gew.-%] (Quelle: Messwert)
BD	Lagerungsdichte in [kg Boden/m ³] (Quelle: HLUG 2003)
pH	pH-Wert [-] (Quelle: Messwert)
z	Mächtigkeit des Oberbodens (Pflughorizont) [m] (Quelle: Messwert)
qS	langjähriges Mittel der Sickerwassermenge aus dem Oberboden in [mm a ⁻¹] (Quelle: Modell SWAT)
ET	langjähriges Mittel der Evapotranspiration aus dem Oberboden [mm a ⁻¹] (Quelle: Modell SWAT)
lu	Landnutzungs-ID (1 = Akker)
Ni C _{geol}	Nickel-Startwert für ATOMIS in [mg kg ⁻¹] (Quelle: Landwirt)
Cu C _{geol}	Kupfer-Startwert für ATOMIS in [mg kg ⁻¹] (Quelle: Landwirt)
Zn C _{geol}	Zink-Startwert für ATOMIS in [mg kg ⁻¹] (Quelle: Landwirt)
Cd C _{geol}	Cadmium-Startwert für ATOMIS in [mg kg ⁻¹] (Quelle: Landwirt)
PB C _{geol}	Blei-Startwert für ATOMIS in [mg kg ⁻¹] (Quelle: Landwirt)
P SG	Phosphoreintrag über Schweinegülle in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P RG	Phosphoreintrag über Rindergülle in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P SFM	Phosphoreintrag über Schweinefestmist in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P RFM	Phosphoreintrag über Rinderfestmist in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P GFK	Phosphoreintrag über Geflügelkot in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P KS	Phosphoreintrag über Klärschlamm in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P BAK	Phosphoreintrag über Bioabfallkompost in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P NPK	Phosphoreintrag über NPK-Dünger in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P SGÖ	Phosphoreintrag über Schweinegülle ökologischer Tierhaltung in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P RGÖ	Phosphoreintrag über Rindergülle ökologischer Tierhaltung in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P RP	Phosphoreintrag über Rohphosphat in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P SJ	Phosphoreintrag über Schweinejauche in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P RJ	Phosphoreintrag über Rinderjauche in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]
P NP	Phosphoreintrag über NP-Dünger in [kg P ha ⁻¹ a ⁻¹]

¹ Der CD-Anhang ist mit der Druckversion erhältlich.

KAS	Applikationsmenge von Kalkammonsalpeter in [kg ha ⁻¹ a ⁻¹]
40er Kali	Applikationsmenge von 40-er Kali-Dünger [kg ha ⁻¹ a ⁻¹]
Carbokalk	Applikationsmenge von Carbokalk (CK) [kg ha ⁻¹ a ⁻¹]
Harnstoff	Applikationsmenge von Harnstoff-Dünger (HS) [kg ha ⁻¹ a ⁻¹]

Tab. B-2: Jährliche Düngemittelapplikationen der Untersuchungsstandorte (gemittelt über den Dokumentationszeitraum), Quelle: Landwirte

Standort	SG	SJ	SFM	RFM	KS	NPK	NP	KAS	Kali	CK	HS
	[m ³ ha ⁻¹ a ⁻¹]		[t ha ⁻¹ a ⁻¹]			[kg ha ⁻¹ a ⁻¹]					
S1	4,214	-	7,857	-	0,810	-	-	405,4	-	-	-
S2	6,714	1,357	-	-	0,624	-	-	430,0	-	-	-
S3	8,857	6,929	2,143	-	0,683	42,9	-	430,4	-	-	-
S4	-	1,714	-	-	0,900	-	-	484,3	-	-	-
S5	-	-	-	-	1,483	-	-	685,5	-	-	-
S6	-	-	-	-	0,971	-	-	599,2	-	583,3	-
S7	-	-	-	-	1,241	-	-	527,3	51,70	-	-
S8	-	-	-	-	1,516	-	-	620,0	25,00	583,3	-
S9	-	-	-	-	1,197	-	-	567,3	-	-	-
S10	-	-	-	-	1,197	-	-	567,3	-	-	-
S11	-	-	-	1,667	0,966	-	-	291,0	-	667,0	205,2
S12	-	-	-	-	0,712	-	-	291,0	-	667,0	205,2
S13	-	-	-	-	1,097	-	-	307,8	-	-	207,3
S14	-	-	-	-	0,966	-	-	291,0	-	667,0	205,2
S15	-	-	-	-	1,362	-	-	312,0	-	555,6	193,8
S16	-	-	-	-	0,891	-	-	312,0	-	555,6	193,8
S17	-	-	-	-	1,631	424,3	-	350,7	-	-	-
S18	-	-	-	-	1,246	421,4	-	350,7	-	-	-
S19	-	-	-	-	1,157	430,7	-	402,1	-	-	-
S20	-	-	-	-	1,166	430,7	-	409,3	-	-	-
S21	-	-	-	-	1,363	437,1	-	357,9	-	-	-
S22	-	-	-	-	1,245	444,3	-	338,6	-	-	-
S23	-	-	-	-	1,237	506,4	18,3	357,9	-	-	-
S24	-	-	-	-	1,237	493,3	18,3	357,9	-	-	-

Abkürzungsverzeichnis zu Tab. B2:

SG	Schweingülle	KAS	Kalkammonsalpeter
SJ	Schweinejauche	Kali	40-er Kali-Dünger
SFM	Schweinefestmist	CK	Carbokalk
RFM	Rinderfestmist	HS	Harnstoff-Dünger
KS	Klärschlamm		
NPK	Stickstoff-Phosphor-Kalium-Dünger		
NP	Stickstoff-Phosphor-Dünger		

Tab. B-3: Herkunft, Phosphat- und Schwermetallgehalte der applizierten Klärschlämme an den Untersuchungsstandorten im Dokumentationszeitraum, zur Verfügung gestellt von: DU Umweltdienste Hessen/Friedberg

Standort	Herkunft Klärschlamm (Kläranlage)	P ₂ O ₅	Ni	Cu	Zn	Cd
		[% TM]	[mg kg ⁻¹]			
S1	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S2	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S3	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S4	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S5	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S6	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S7	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S8	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S9	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S10	Lich	6,812	53,48	310,9	1117	1,316
S11	Lich, Lonsdorf *	6,600	53,65	306,1	1101	1,298
S12	Lich, Alsbach *	6,770	52,69	314,3	1122	1,312
S13	Lich, Ober-Bessingen, Fernwald-Steinbach*	5,770	54,79	255,4	1030	1,199
S14	Lich, Lonsdorf *	5,660	54,35	259,4	1044	1,232
S15	Giessen, Alsbach, Lonsdorf *	4,800	51,01	289,8	1149	1,484
S16	Lich, Alsbach, Fernwald *	6,030	52,97	281,5	1075	1,286
S17	Markröbel	1,804	30,88	140,4	404,3	0,608
S18	Markröbel	1,804	30,88	140,4	404,3	0,608
S19	Markröbel	1,804	30,88	140,4	404,3	0,608
S20	Markröbel	1,804	30,88	140,4	404,3	0,608
S21	Markröbel	1,804	30,88	140,4	404,3	0,608
S22	Markröbel	1,804	30,88	140,4	404,3	0,608
S23	Markröbel	1,804	30,88	140,4	404,3	0,608
S24	Markröbel	1,804	30,88	140,4	404,3	0,608

* Für Standorte, auf denen Klärschlämme verschiedener Kläranlagen appliziert wurden, gingen die gemittelten Elementgehalte in die Modellierung ein.

Anhang C: Modellergebnisse der ATOMIS-Anwendung

Tab. C-1: Berechnete jährliche Inputfrachten C_{in} und Outputfrachten C_{out} aus dem Oberboden der Untersuchungsstandorte in $[g\ ha^{-1}\ a^{-1}]$

Standort	Ni		Cu		Zn		Cd	
	C_{in}	C_{out}	C_{in}	C_{out}	C_{in}	C_{out}	C_{in}	C_{out}
S1	480,3	0,429	738,1	3,090	2164	10,30	2,603	1,813
S2	47,13	0,152	269,4	1,093	1036	0,870	1,669	0,445
S3	167,8	0,303	427,7	2,303	1480	8,070	2,213	1,523
S4	63,36	0,180	378,8	0,914	1430	1,662	2,082	0,292
S5	93,27	0,334	513,2	1,665	1885	6,474	2,822	1,024
S6	66,72	0,266	361,0	1,055	1335	3,434	2,433	0,603
S7	79,69	0,134	434,7	0,738	1607	0,600	2,473	0,420
S8	96,71	0,198	536,8	1,017	1954	1,673	3,177	0,490
S9	77,27	0,080	420,6	0,401	1558	0,192	2,415	0,187
S10	77,29	0,101	420,5	0,466	1558	0,265	2,415	0,248
S11	49,81	0,166	257,4	0,898	975,8	1,194	2,037	0,447
S12	37,44	0,163	196,0	1,039	742,9	1,930	1,725	0,678
S13	49,89	0,250	219,8	1,614	919,5	3,953	1,618	1,189
S14	46,92	0,300	214,5	2,051	877,4	5,127	1,899	1,876
S15	57,58	0,126	302,0	0,626	1230	0,370	2,388	0,369
S16	43,35	0,187	212,7	1,071	839,3	1,426	1,805	0,892
S17	27,37	0,407	101,0	3,689	494,1	14,24	2,960	1,611
S18	24,06	0,254	86,37	2,018	451,1	4,839	2,883	0,767
S19	23,46	0,513	83,29	3,559	445,7	22,91	2,919	5,993
S20	23,56	0,603	83,68	3,572	446,9	28,76	2,922	4,824
S21	25,16	0,629	91,03	3,565	468,7	34,06	2,976	5,706
S22	24,14	0,276	86,53	2,238	457,2	9,994	2,985	2,872
S23	24,77	0,202	87,09	1,042	474,7	3,562	3,415	1,293
S24	24,70	0,442	86,94	4,196	470,9	27,35	3,355	2,071

Tab. C-2: Nickel- und Kupfer-Gesamtgehalte der Untersuchungsstandorte in $[mg\ kg^{-1}]$ mit C_{start} - Startwert der Modellierung, C_{mod} - Modellwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot} - aktueller Messwert (Königswasseraufschluss); Fehlerindex $\varepsilon (= C_{mod} / C_{tot}) [-]$

Standort	Ni				Cu			
	C_{start}	C_{mod}	C_{tot}	ε	C_{start}	C_{mod}	C_{tot}	ε
S1	28	29,50	33,55	0,879	17	19,29	19,72	0,978
S2	48	48,20	79,07	0,610	24	25,14	36,33	0,692
S3	47	47,53	56,44	0,842	17	18,32	25,38	0,722
S4	37	37,19	51,82	0,718	16	17,17	25,30	0,679
S5	26	26,24	24,45	1,073	11	12,36	11,65	1,061
S6	22	22,19	23,25	0,954	10	11,03	11,89	0,927
S7	38	38,21	40,65	0,940	15	16,16	17,18	0,940
S8	27	27,25	26,36	1,034	14	15,39	14,67	1,049
S9	38	38,20	42,19	0,905	17	18,12	17,83	1,016
S10	38	38,17	41,91	0,911	17	17,93	19,08	0,940
S11	38	38,09	33,46	1,138	18	18,49	19,78	0,935

Standort	Ni				Cu			
	C _{start}	C _{mod}	C _{tot}	ε	C _{start}	C _{mod}	C _{tot}	ε
S12	37	37,07	29,80	1,244	20	20,34	18,92	1,075
S13	33	33,09	28,71	1,153	19	19,48	17,06	1,142
S14	31	31,08	27,06	1,149	19	19,38	17,80	1,088
S15	30	30,11	29,26	1,029	20	20,55	18,09	1,136
S16	28	28,08	26,39	1,064	19	19,38	16,51	1,174
S17	38	38,04	26,57	1,432	18	18,51	13,56	1,366
S18	38	38,03	22,30	1,706	18	18,12	13,07	1,386
S19	29	29,03	22,95	1,265	15	15,12	14,48	1,044
S20	33	33,03	26,38	1,252	15	15,12	14,59	1,036
S21	24	24,04	30,70	0,783	10	10,13	14,13	0,717
S22	33	33,03	28,49	1,160	18	18,12	16,53	1,097
S23	25	25,04	29,36	0,853	14	14,13	17,06	0,828
S24	38	38,04	28,23	1,347	18	18,12	15,89	1,140
Mittelwert	33,5	33,69	33,72	1,06	16,6	17,34	17,77	1,01

Tab. C-3: Zink- und Cadmium-Gesamtgehalte der Untersuchungsstandorte in [mg kg⁻¹] mit C_{start} - Startwert der Modellierung, C_{mod} - Modellwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot} - aktueller Messwert (Königswasseraufschluss); Fehlerindex ε (= C_{mod} / C_{tot}) [-]

Standort	Zn				Cd			
	C _{start}	C _{mod}	C _{tot}	ε	C _{start}	C _{mod}	C _{tot}	ε
S1	57	63,69	57,45	1,109	0,16	0,162	0,257	0,630
S2	72	76,35	177,5	0,430	0,21	0,215	0,500	0,430
S3	61	65,56	70,51	0,930	0,17	0,172	0,296	0,581
S4	59	63,41	76,51	0,829	0,11	0,115	0,299	0,385
S5	50	54,97	41,30	1,331	0,11	0,115	0,154	0,744
S6	46	49,80	41,69	1,194	0,10	0,104	0,167	0,626
S7	55	59,25	57,02	1,039	0,18	0,185	0,204	0,910
S8	63	68,09	51,87	1,313	0,13	0,136	0,191	0,714
S9	58	62,13	64,34	0,966	0,20	0,206	0,160	1,290
S10	59	62,44	63,18	0,988	0,23	0,235	0,192	1,222
S11	68	69,78	64,25	1,086	0,19	0,192	0,249	0,772
S12	74	75,33	60,82	1,239	0,25	0,251	0,221	1,138
S13	66	67,73	59,54	1,138	0,23	0,231	0,205	1,124
S14	63	64,58	60,94	1,060	0,27	0,269	0,167	1,612
S15	70	72,28	66,55	1,086	0,28	0,283	0,173	1,637
S16	68	69,53	59,40	1,171	0,29	0,291	0,155	1,873
S17	66	66,70	48,53	1,374	0,10	0,102	0,136	0,750
S18	66	66,65	42,71	1,560	0,10	0,103	0,172	0,600
S19	69	69,61	46,58	1,494	0,29	0,285	0,207	1,380
S20	71	71,60	52,91	1,353	0,26	0,257	0,191	1,345
S21	41	41,63	57,39	0,725	0,17	0,166	0,162	1,026
S22	64	64,65	111,3	0,581	0,28	0,280	0,186	1,504
S23	48	48,69	85,10	0,572	0,24	0,243	0,164	1,484
S24	66	66,64	50,40	1,322	0,10	0,102	0,142	0,716
Mittelwert	61,7	64,21	65,32	1,08	0,19	0,196	0,206	1,02

Tab. C-4: Potenziell austauschbare Nickel- und Kupfer-Gehalte der Untersuchungsstandorte in [mg kg⁻¹] mit C_{mod} - Modellwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot} - aktueller Messwert im EDTA-Extrakt; Fehlerindex ϵ (= C_{mod} / C_{tot}) [-]

Standort	Ni			Cu		
	C _{mod}	C _{tot}	ϵ	C _{mod}	C _{tot}	ϵ
S1	0,115	4,566	0,025	3,209	6,036	0,532
S2	0,178	5,404	0,033	5,311	5,919	0,897
S3	0,110	5,094	0,022	3,198	5,376	0,595
S4	0,187	3,505	0,053	4,221	4,701	0,898
S5	0,112	2,905	0,038	2,454	3,602	0,681
S6	0,142	2,752	0,052	2,700	3,495	0,772
S7	0,151	4,779	0,032	3,777	4,647	0,813
S8	0,148	3,020	0,049	3,431	4,577	0,750
S9	0,185	5,022	0,037	4,559	4,113	1,109
S10	0,208	4,589	0,045	4,794	4,260	1,125
S11	0,183	5,785	0,032	4,422	5,762	0,767
S12	0,157	5,381	0,029	4,283	6,084	0,704
S13	0,155	4,232	0,037	3,992	4,702	0,849
S14	0,131	5,025	0,026	3,558	5,854	0,608
S15	0,211	5,280	0,040	5,096	6,187	0,824
S16	0,170	4,766	0,036	4,244	5,414	0,784
S17	0,087	2,936	0,030	2,763	3,400	0,813
S18	0,105	2,580	0,041	3,153	3,774	0,836
S19	0,090	3,462	0,026	2,416	4,561	0,530
S20	0,112	4,001	0,028	2,694	4,225	0,638
S21	0,071	3,190	0,022	1,627	3,056	0,533
S22	0,110	3,097	0,035	3,137	3,632	0,864
S23	0,138	2,933	0,047	3,066	3,206	0,956
S24	0,073	4,087	0,018	2,388	4,232	0,564
Mittelwert	0,139	4,099	0,03	3,521	4,617	0,77

Tab. C-5: Potenziell austauschbare Zink- und Cadmium-Gehalte der Untersuchungsstandorte in [mg kg⁻¹] mit C_{mod} - Modellwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot} - aktueller Messwert im EDTA-Extrakt; Fehlerindex ϵ (= C_{mod} / C_{tot}) [-]

Standort	Zn			Cd		
	C _{mod}	C _{tot}	ϵ	C _{mod}	C _{tot}	ϵ
S1	3,419	8,513	0,402	0,0770	0,162	0,475
S2	3,714	7,523	0,494	0,1160	0,170	0,683
S3	3,377	7,163	0,471	0,0817	0,129	0,632
S4	3,615	7,882	0,459	0,0624	0,159	0,394
S5	2,906	5,496	0,529	0,0528	0,114	0,462
S6	2,873	5,409	0,531	0,0506	0,110	0,460
S7	2,959	6,138	0,482	0,0928	0,122	0,760
S8	3,240	6,517	0,497	0,0676	0,136	0,496
S9	2,954	5,485	0,539	0,1095	0,154	0,710
S10	3,366	4,237	0,794	0,1299	0,152	0,856

Standort	Zn			Cd		
	C_{mod}	C_{tot}	ε	C_{mod}	C_{tot}	ε
S11	3,637	7,231	0,503	0,1042	0,176	0,593
S12	3,680	6,187	0,595	0,1293	0,176	0,734
S13	3,454	4,698	0,735	0,1177	0,154	0,763
S14	3,335	6,167	0,541	0,1322	0,163	0,813
S15	3,577	5,161	0,693	0,1565	0,167	0,937
S16	3,351	4,633	0,723	0,1506	0,153	0,987
S17	3,018	5,779	0,522	0,0445	0,127	0,351
S18	2,877	5,158	0,558	0,0470	0,115	0,408
S19	3,203	6,200	0,517	0,1258	0,137	0,918
S20	3,938	3,404	1,157	0,1231	0,122	1,013
S21	2,336	2,664	0,877	0,0676	0,117	0,579
S22	2,807	2,738	1,025	0,1282	0,110	1,166
S23	2,447	2,284	1,071	0,1163	0,097	1,199
S24	2,777	3,111	0,893	0,0429	0,122	0,352
Mittelwert	3,202	5,407	0,65	0,097	0,139	0,70

Tab. C-6: Nickel- und Kupfer-Bodenlösungskonzentrationen der Untersuchungsstandorte in $[\text{mg L}^{-1}]$ mit C_{mod} - Modellendwert (am Ende des Simulationszeitraumes), C_{tot_1} - aktueller Messwert im NH_4NO_3 -Extrakt, C_{tot_2} - aktueller Messwert im $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Extrakt) ; Fehlerindex $\varepsilon (= C_{\text{mod}} / C_{\text{tot}})$ [-]

Standort	Ni				Cu			
	C_{mod}	C_{tot_1}	C_{tot_2}	ε	C_{mod}	C_{tot_1}	C_{tot_2}	ε
S1	0,097	20,07	7,442	0,013	0,701	14,74	4,825	0,145
S2	0,034	10,15	3,280	0,010	0,243	22,70	4,952	0,049
S3	0,080	20,03	6,340	0,013	0,611	9,121	3,791	0,161
S4	0,045	9,515	3,572	0,013	0,230	21,14	4,017	0,057
S5	0,084	11,47	5,093	0,017	0,419	7,834	3,532	0,119
S6	0,069	10,91	4,122	0,017	0,273	19,75	3,865	0,071
S7	0,035	12,98	2,714	0,013	0,190	32,94	3,327	0,057
S8	0,051	6,897	2,254	0,023	0,261	16,86	3,211	0,081
S9	0,020	5,332	1,966	0,010	0,102	15,74	2,811	0,036
S10	0,026	6,727	2,279	0,011	0,119	20,25	3,293	0,036
S11	0,038	4,558	2,505	0,015	0,205	13,73	3,603	0,057
S12	0,037	4,629	2,239	0,017	0,237	12,00	3,309	0,072
S13	0,057	5,666	2,758	0,021	0,368	8,421	2,706	0,136
S14	0,068	11,60	3,848	0,018	0,467	6,994	2,735	0,171
S15	0,029	1,854	1,939	0,015	0,143	16,14	3,473	0,041
S16	0,043	4,717	2,559	0,017	0,244	13,15	3,344	0,073
S17	0,093	12,10	4,853	0,019	0,840	5,512	2,878	0,292
S18	0,058	3,864	2,187	0,026	0,460	8,666	2,564	0,179
S19	0,117	20,80	6,669	0,018	0,811	7,620	3,777	0,215
S20	0,137	26,16	7,303	0,019	0,814	9,680	3,505	0,232
S21	0,143	61,18	14,44	0,010	0,812	5,669	2,530	0,321
S22	0,063	14,74	4,201	0,015	0,510	5,743	2,651	0,192
S23	0,046	8,773	4,655	0,010	0,237	6,047	2,458	0,097

Standort	Ni				Cu			
	C_{mod}	C_{tot_1}	C_{tot_2}	ε	C_{mod}	C_{tot_1}	C_{tot_2}	ε
S24	0,101	57,53	14,45	0,007	0,956	2,931	3,793	0,252
Mittelwert	0,066	14,68	4,736	0,02	0,427	12,64	3,373	0,13

Tab. C-7: Gelöste Zn- und Cd-Gehalte von 24 Standorten (C_{mod} - Modellendwert, C_{tot_1} - aktueller Messwert im NH_4NO_3 -Extrakt, C_{tot_2} - aktueller Messwert im $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Extrakt) in [$\mu\text{g L}^{-1}$] und Fehlerindex $\varepsilon (= C_{\text{mod}} / C_{\text{tot}_2}) [-]$

Standort	Zn				Cd			
	C_{mod}	C_{tot_1}	C_{tot_2}	ε	C_{mod}	C_{tot_1}	C_{tot_2}	ε
S1	2,335	37,98	8,518	0,274	0,411	1,215	0,193	2,131
S2	0,194	12,16	2,688	0,072	0,099	0,606	0,052	1,892
S3	2,142	63,16	9,891	0,217	0,404	1,136	0,200	2,018
S4	0,419	22,45	8,523	0,049	0,073	1,048	0,100	0,735
S5	1,630	26,37	4,450	0,366	0,258	0,886	0,150	1,717
S6	0,890	14,99	3,642	0,244	0,156	0,598	0,126	1,238
S7	0,154	10,26	1,648	0,094	0,108	0,648	0,074	1,454
S8	0,430	12,63	1,985	0,216	0,126	0,738	0,084	1,496
S9	0,049	9,248	1,603	0,030	0,048	0,582	0,040	1,183
S10	0,067	0,400	2,138	0,031	0,063	0,529	0,033	1,918
S11	0,272	7,534	3,452	0,079	0,102	0,377	0,031	3,296
S12	0,440	5,882	3,272	0,134	0,154	0,394	0,035	4,373
S13	0,901	15,91	3,097	0,291	0,271	0,720	0,108	2,512
S14	1,168	22,10	3,151	0,371	0,427	1,062	0,116	3,679
S15	0,084	10,61	3,463	0,024	0,084	0,362	0,150	0,560
S16	0,325	24,72	1,712	0,190	0,203	0,449	0,174	1,169
S17	3,244	24,20	4,773	0,680	0,367	1,032	0,199	1,847
S18	1,102	8,534	2,000	0,551	0,175	0,400	0,078	2,252
S19	5,220	47,46	8,667	0,602	1,365	0,960	0,310	4,407
S20	6,552	28,42	4,870	1,346	1,099	0,826	0,313	3,513
S21	7,758	66,06	9,091	0,853	1,300	2,574	0,677	1,921
S22	2,277	16,98	2,509	0,907	0,654	0,737	0,162	4,034
S23	0,812	9,404	1,370	0,593	0,295	0,501	0,120	2,459
S24	6,230	62,69	7,701	0,809	0,472	2,526	0,412	1,145
Mittelwert	1,862	23,34	4,342	0,38	0,363	0,871	0,164	2,21

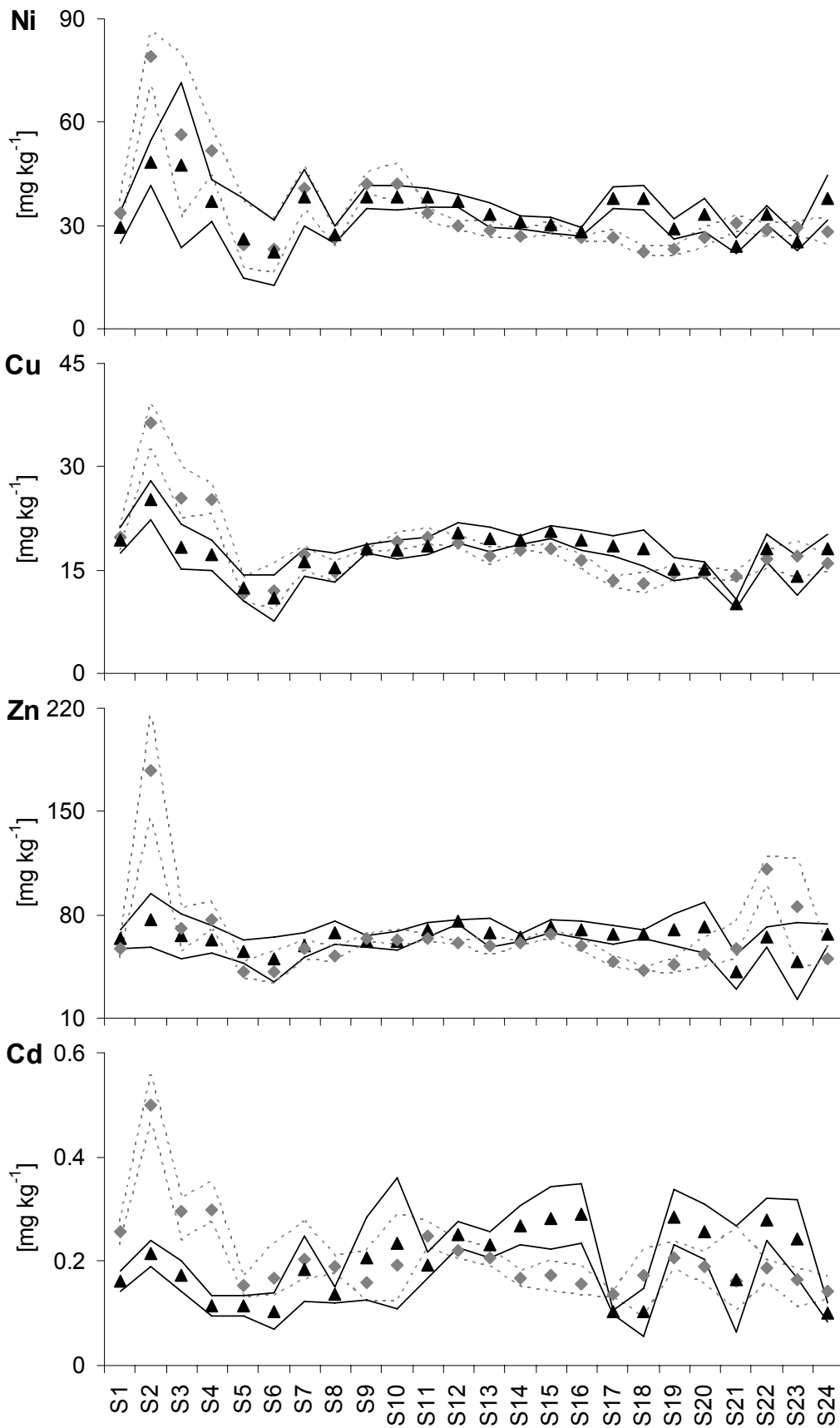


Abb. C-1: Modellierte (Dreiecke) und gemessene (Rauten) Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden der Untersuchungsstandorte mit Unsicherheiten (Linien: 90%-Konfidenzintervall der Modell (schwarz)- und Messwerte (grau))

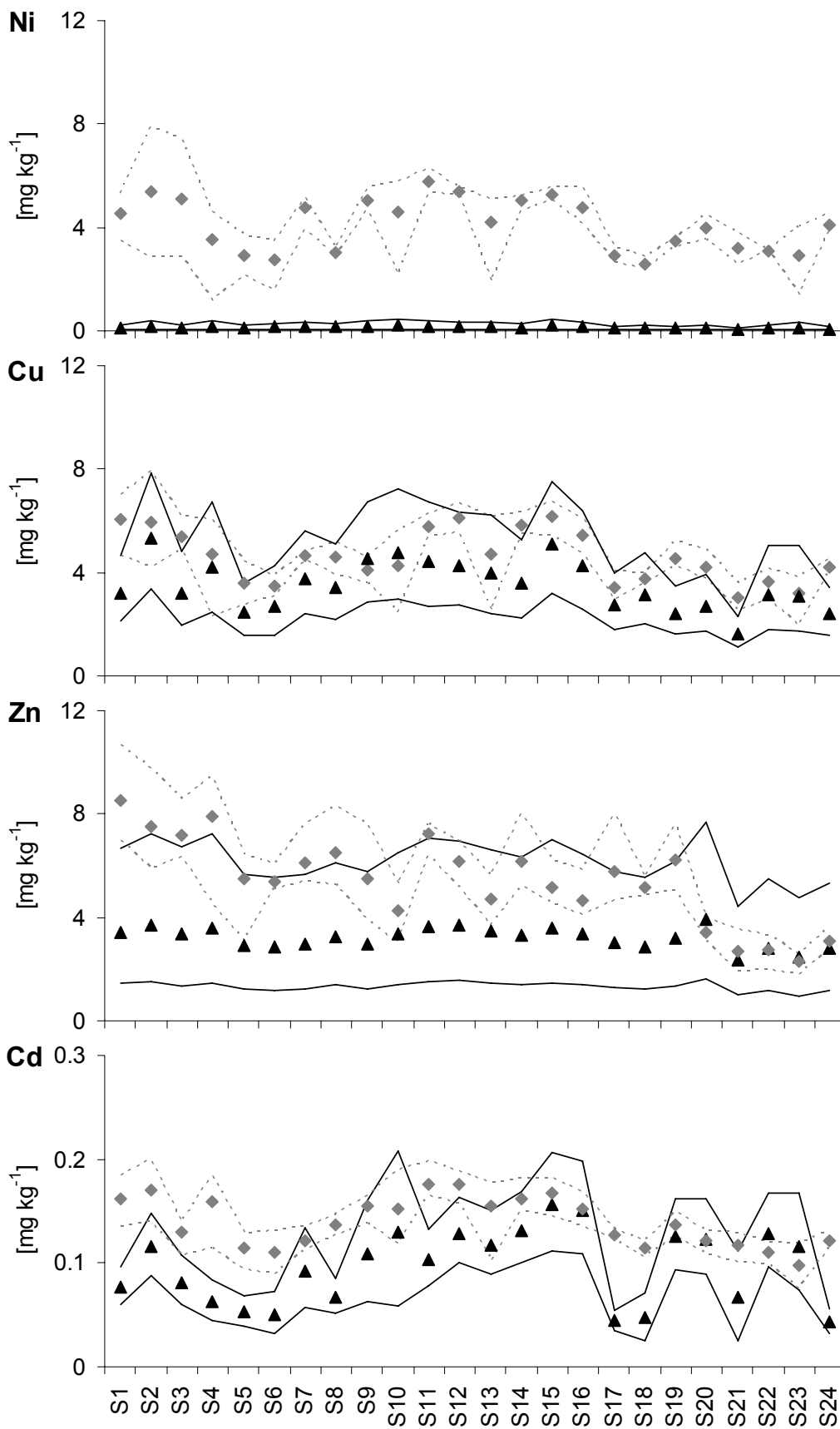


Abb. C-2: Modellierte (Dreiecke) und gemessene (Rauten) potenziell austauschbare Schwermetallgehalte im Oberboden der Untersuchungsstandorte mit Unsicherheiten (Linien: 90%-Konfidenzintervall der Modell (schwarz)- und Messwerte (grau))

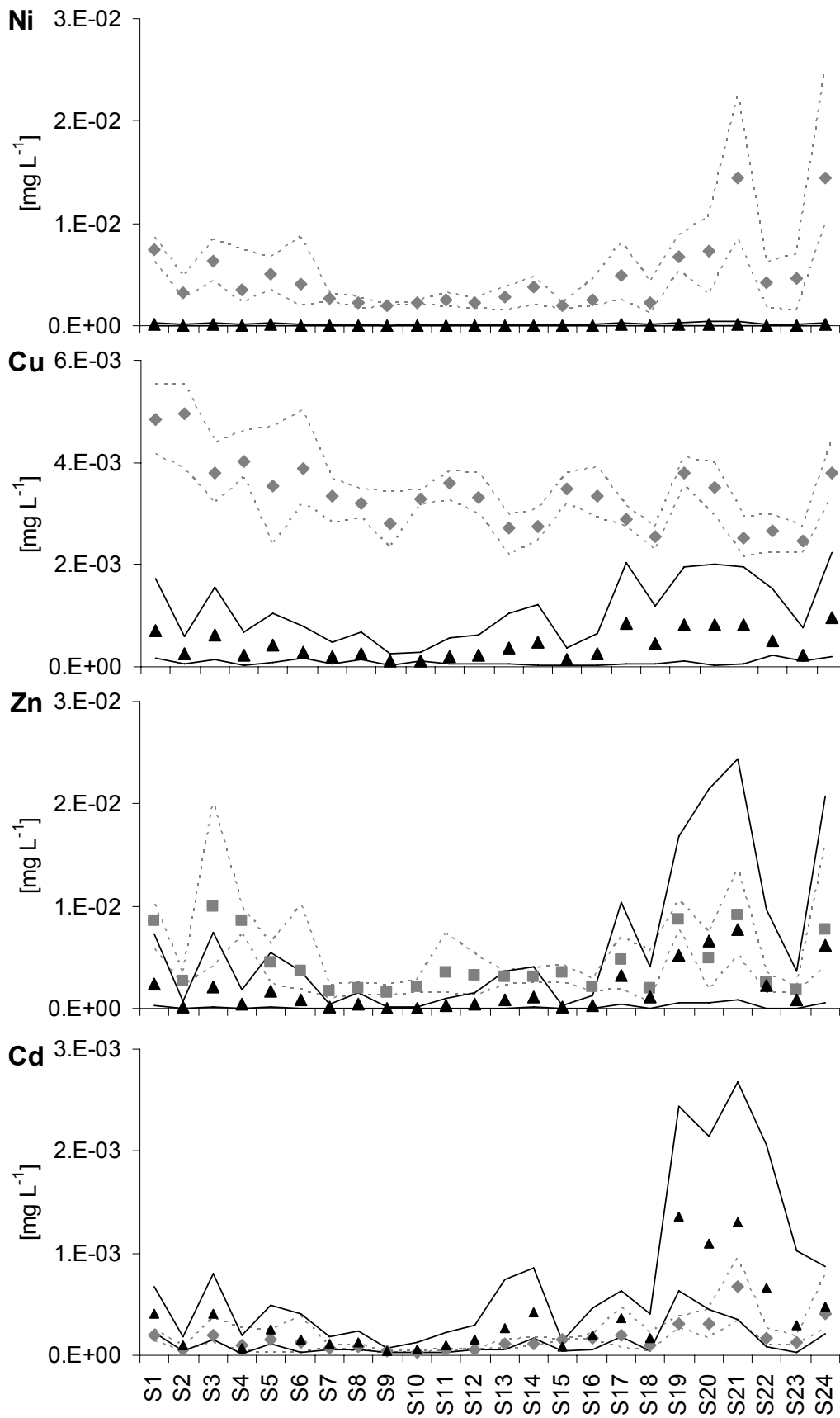


Abb. C-3: Modellierte (Dreiecke) und gemessene (Rauten) gelöste Schwermetallkonzentrationen im Oberboden der Untersuchungsstandorte mit Unsicherheiten (Linien: 90%-Konfidenzintervall der Modell (schwarz)- und Messwerte (grau))

Anhang D: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse

Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse von ATOMIS wurden als Maß für die Sensitivität einer Variablen die standardisierten Regressionskoeffizienten durch multiple lineare Regression berechnet. Im Anhang D auf der beiliegenden CD¹ sind in den Tabellen D1 bis D12 die standardisierten Regressionskoeffizienten für alle variierten Größen aufgelistet. Eine Datei enthält jeweils zwei Tabellenblätter: für die Ergebnisse der Regression mit der abhängigen Variable C_{max} (berechneter Schwermetallgehalt am Ende des Simulationszeitraumes) sowie die Regressionsergebnisse mit der abhängigen Variable C_{delta} (Änderung der Schwermetallgehalte innerhalb des Simulationszeitraumes). Die Dateinamen geben jeweils das untersuchte Schwermetall sowie die betrachtete Schwermetallfraktion im Boden an (gesamt - Schwermetallgesamtgehalte, sorbiert - potenziell austauschbare Gehalte, gelöst - Bodenlösungskonzentrationen).

Abkürzungsverzeichnis der Tabellen D1 bis D12:

Ctot_t0	Startwert der Modellierung (Schwermetall-Ausgangsgehalt)
Skelett	Skelett-Gehalt
Ton	Ton-Gehalt
SOC	Gehalt organischer Substanz
BD	Lagerungsdichte
pH	pH-Wert
Tiefe_z	Mächtigkeit des Oberbodens
qS	Sickerwassermenge
T	Transpirationsmenge
depoHM	atmosphärische Deposition
konst	Koeffizient a (HORNBURG 1991)
pHcoeff	Koeffizient b (HORNBURG 1991)
SOCcoeff	Koeffizient c (HORNBURG 1991)
Toncoeff	Koeffizient d (HORNBURG 1991)
hmcoeff	Koeffizient e (HORNBURG 1991)
b0	Koeffizient β_0 (Freundlich-Isotherme)
bH	Koeffizient β_{H^+} (Freundlich-Isotherme)
bCECp	Koeffizient β_{CECp} (Freundlich-Isotherme)
m	Koeffizient m (Freundlich-Isotherme)
HMP1	Schwermetallgehalt in Schweingülle
HMP3	Schwermetallgehalt in Schweinefestmist
HMP4	Schwermetallgehalt in Rinderfestmist
HMP6	Schwermetallgehalt in Klärschlamm
HMP8	Schwermetallgehalt in NPK-Dünger

¹ Der CD-Anhang ist mit der Druckversion erhältlich.

HMP12	Schwermetallgehalt in Schweinejauche
HMP14	Schwermetallgehalt in NP-Dünger
HMNP1	Schwermetallgehalt in Kalkammonsalpeter
HMNP2	Schwermetallgehalt in 40-er Kali-Dünger
HMNP3	Schwermetallgehalt in Carbokalk
HMNP4	Schwermetallgehalt in Harnstoff-Dünger
Pload1	applizierte Phosphorfracht Schweingülle
Pload3	applizierte Phosphorfracht Schweinefestmist
Pload4	applizierte Phosphorfracht Rinderfestmist
Pload6	applizierte Phosphorfracht Klärschlamm
Pload8	applizierte Phosphorfracht NPK-Dünger
Pload12	applizierte Phosphorfracht Schweinejauche
Pload14	applizierte Phosphorfracht NP-Dünger
NPload1	applizierte Fracht Kalkammonsalpeter
NPload2	applizierte Fracht 40-er Kali-Dünger
NPload3	applizierte Fracht Carbokalk
NPload4	applizierte Fracht Harnstoff-Dünger

Anhang E: Ergebnisse der Flächenmodellierung (Kap. 5)

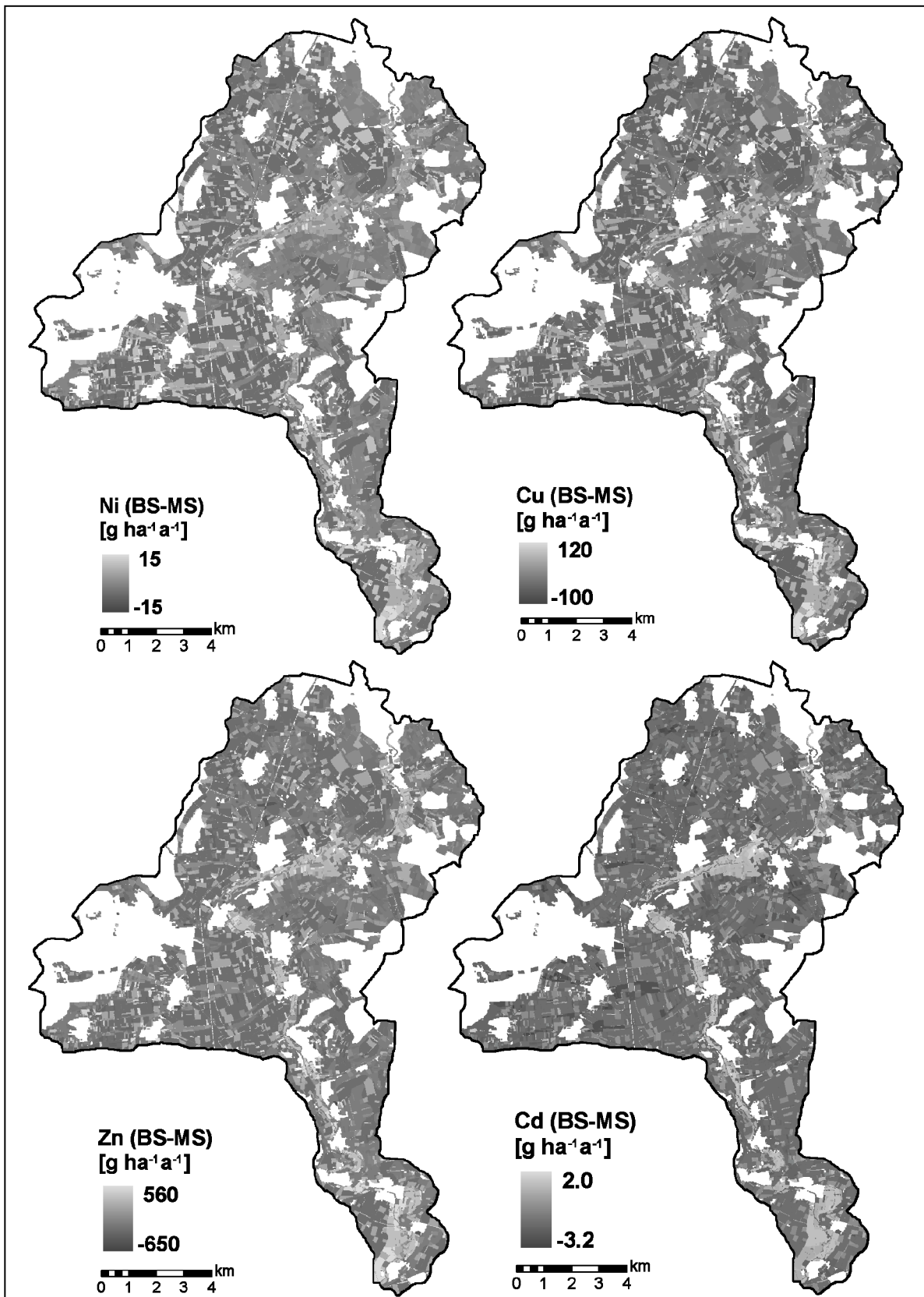


Abb. E-1: Differenzen Basisszenario (BS) – Multifunktionalitätsszenario (BS) der berechneten jährlichen Schwermetalleinträge in den Oberboden

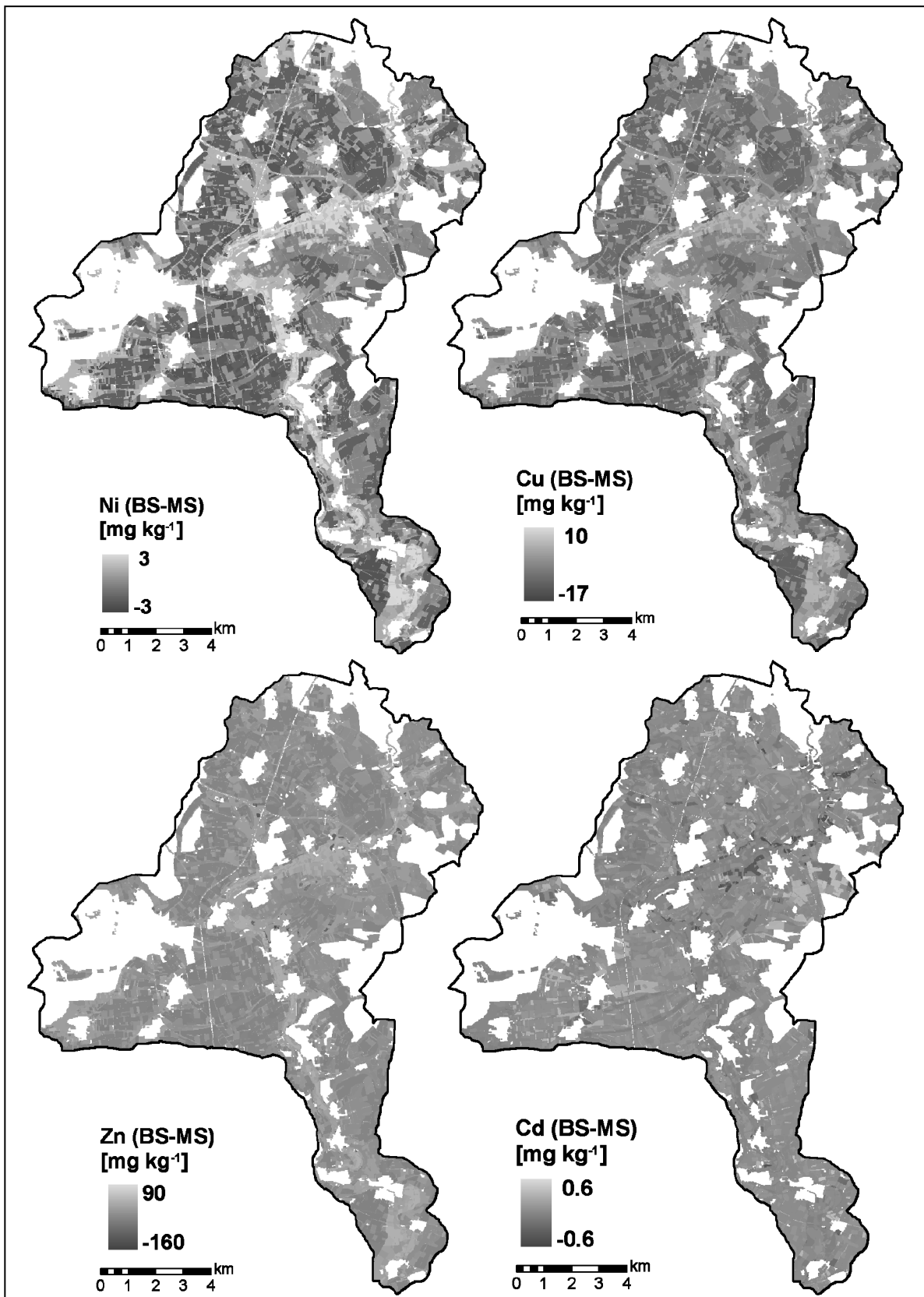


Abb. E-2: Differenzen Basisszenario (BS) – Multifunktionalitätsszenario (MS) der berechneten Schwermetallgesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren

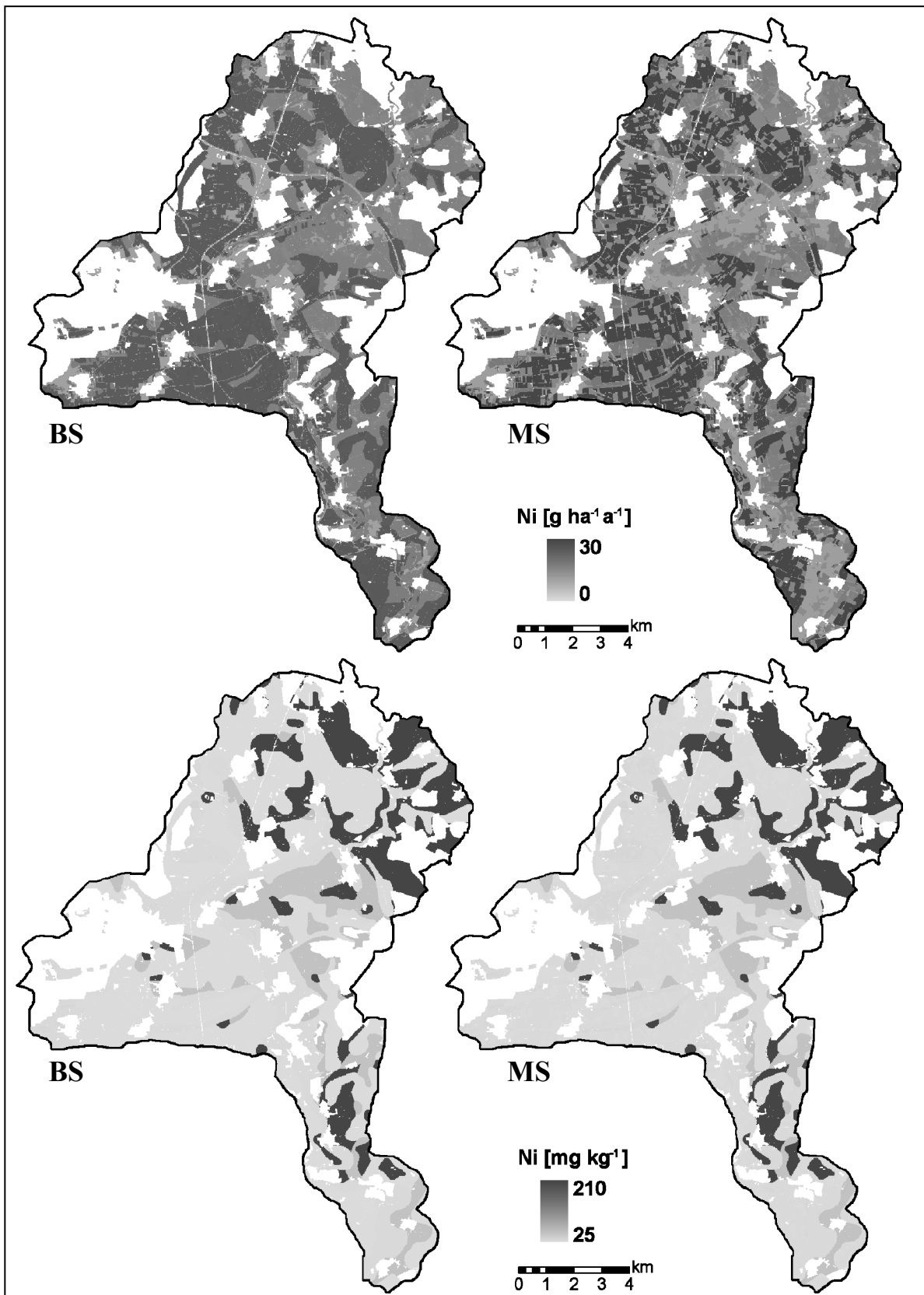


Abb. E-3: Nickel-Einträge und -Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS)

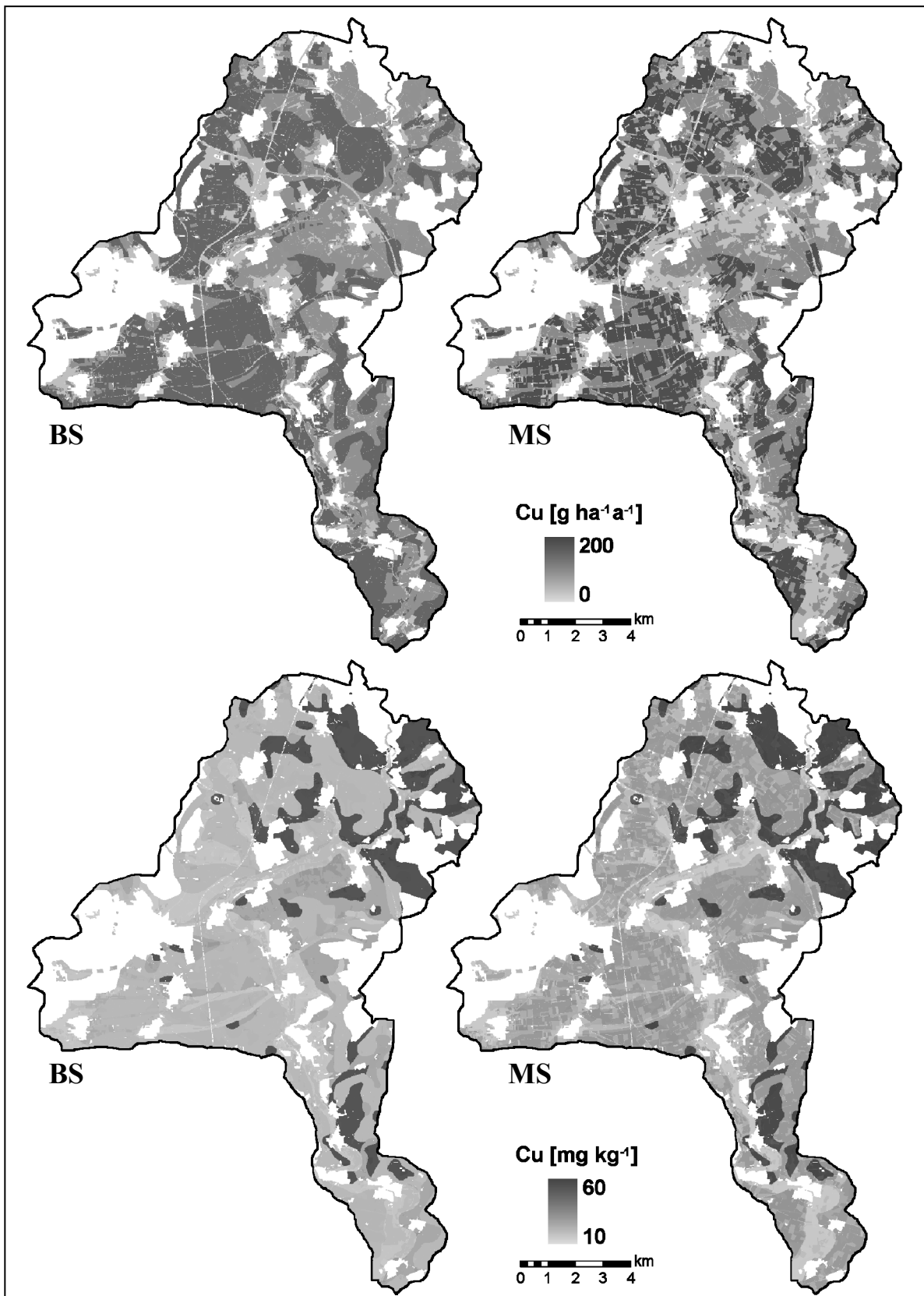


Abb. E-4: Kupfer-Einträge und -Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS)

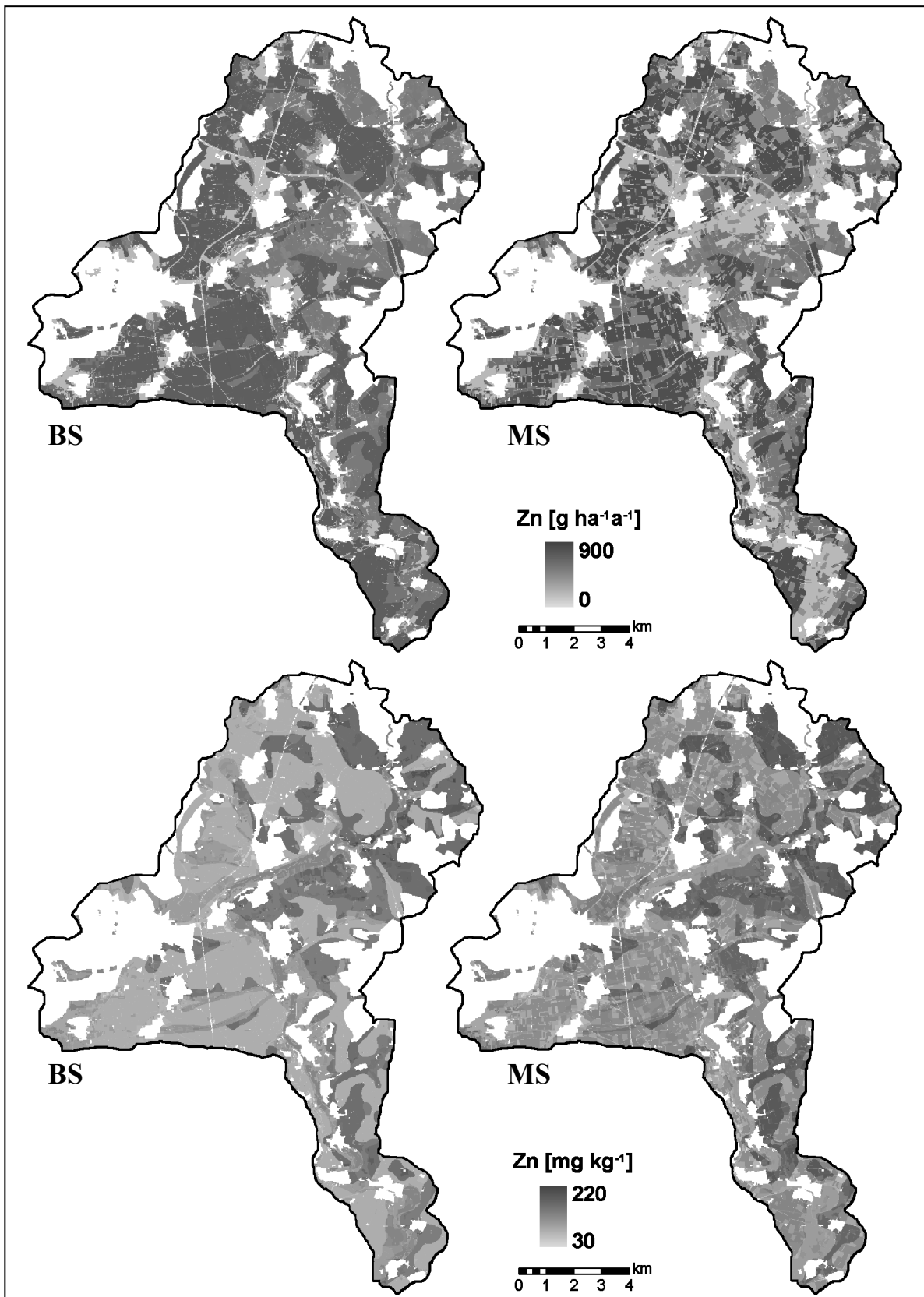


Abb. E-5: Zink-Einträge und -Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS)

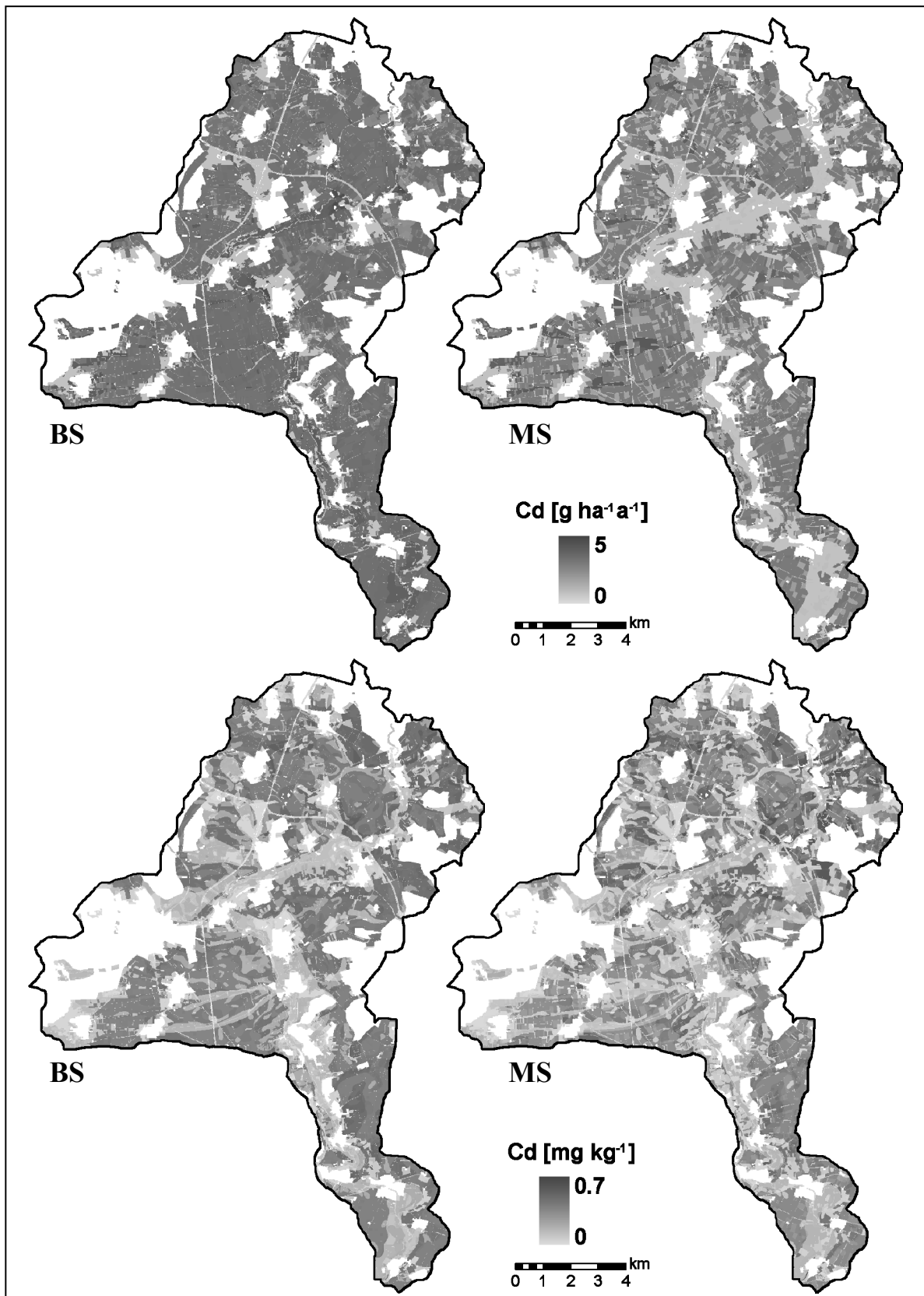


Abb. E-6: Cadmium-Einträge und -Gesamtgehalte im Oberboden nach 100 Jahren im Basis- (BS) und Multifunktionalitätsszenario (MS)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den zahlreichen Menschen bedanken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer und ersten Gutachter Prof. Stefan Gäth für die Überlassung des Themas, die fachliche Unterstützung und die hervorragenden Arbeitsbedingungen am Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement. Herrn Prof. Felix-Henningsen danke ich herzlich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes möchte ich für die herzliche Aufnahme und das gute Arbeitsklima danken. Insbesondere bedanke ich mich bei Ruth Strittmatter, Gabriele Weiß und Melanie Kehl, die bei organisatorischen und Verwaltungsangelegenheiten stets den Überblick behalten. Zum Gelingen der Arbeit haben vor allem auch die technischen Mitarbeiter und studentischen Hilfskräfte beigetragen, die mich tatkräftig bei Feld- und Laborarbeit unterstützt haben. Herzlichen Dank an Frau Heike Weller, die durch ihre präzise Arbeitsweise qualitativ hochwertige Laborarbeit ermöglichte. Meinem „Vorgänger“ Wolfgang Reiher danke ich für die umfassende Einführung in die Thematik, die fachliche Unterstützung während der Bearbeitung sowie die konstruktiven Diskussionen.

Des Weiteren danke ich den Landwirten, die mir die Bodenprobenahme ermöglichten und mir ihre umfangreichen Bewirtschaftungsdaten zur Verfügung stellten, ebenso der UD Umweltdienste GmbH in Friedberg für ihre Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, Roswitha und Helmar Zörner, die mir stets alle Möglichkeiten offen gehalten haben und die zusammen mit meinen Geschwistern Sven, Annett und Kristin immer hinter mir standen. Ebenso danke ich meinem Freund Stefan Julich für seinen Rückhalt und den nie versiegenden Optimismus.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs „Landnutzungskonzepte für periphere Regionen“ (SFB 299) von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

- Band 12 FISCHER, Peter
ISBN 3-931789-10-1 Quantifizierung der Eintragspfade für Pflanzenschutzmittel in Fließgewässer. Gießen 1996.
- Band 13 SAUER, Stephanus
ISBN 3-931789-11-X Wasserhaushalt und Stickstoffaustrag repräsentativer Grünlandböden in einem Wasserschutzgebiet bei Bad Wildungen (Nordhessen). Gießen 1996.
- Band 14 GRUNWALD, Sabine
ISBN 3-931789-13-6 GIS-gestützte Modellierung des Landschaftswasser- und Stoffhaushaltes mit dem Modell AGNPSm. Gießen 1997.
- Band 15 SCHOLTEN, Thomas
ISBN 3-931789-14-4 Genese und Erosionsanfälligkeit von Boden-Saprolit-Komplexen aus Kristallingesteinen in Swaziland. Gießen 1997.
- Band 16 PETER, Matthias
ISBN 3-931789-15-2 Evaluierung eines Sanierungskonzeptes zur Verringerung der Nitratbelastung in einem Trinkwasserschutzgebiet in Nordhessen. Gießen 1997.
- Band 17 FELIX-HENNINGSSEN, Peter & WEGENER, Hans-Richard
ISBN 3-931789-16-0 Festschrift für Prof. Dr. Tamás Harrach zum 60. Geburtstag am 23. Juni 1997. Gießen 1997.
- Band 18 BRANDT, Michael
ISBN 3-931789-17-9 Grünguthäcksel-Verwertung zur Vermeidung von Bodenerosion und Nährstoffaustrag. Gießen 1997.
- Band 19 STEINRÜCKEN, Ulrich
ISBN 3-931789-18-7 Die Ackervegetation als Zeiger für Bodeneigenschaften in Kirchvers, Lahn-Dill-Bergland. Gießen 1998.
- Band 20 KLEIN, Thilo
ISBN 3-931789-19-5 Auswirkungen einer Bioabfallkompost-Anwendung auf drei unterschiedliche Waldböden - Untersuchungen zur Dynamik der Inhaltsstoffe in der Bodenlösung im Laborsäulenversuch. Gießen 1999.
- Band 21 ABDULRAHMAN, Saminu Ibrahim
ISBN 3-931789-20-9 Soil properties and N mineralization under some vegetation types of the Zamfara grazing reserve in northwestern Nigeria. Gießen 1998.
- Band 22 ERBER, Claudia
ISBN 3-931789-21-7 Bodeneigenschaften und Stoffhaushalt winterlich überstauter Flußmarschen des Niedervielandes bei Bremen. Gießen 1998.
- Band 23 BALZTER, Heiko
ISBN 3-931789-22-5 Modellierung der Vegetationsdynamik verschiedener Pflanzengemeinschaften des Grünlandes mit Markov-Ketten. Gießen 1998.

- Band 24 BENS, Oliver
ISBN 3-931789-23-3 Grundwasser-Belastungspotentiale forstlich genutzter Sandböden in einem
Wasserschutzgebiet bei Münster/Westfalen. Gießen 1999.
- Band 25 HUBER, Andreas
ISBN 3-931789-24-1 Belastung der Oberflächengewässer mit Pflanzenschutzmitteln in Deutschland
-Modellierung der diffusen Einträge-. Gießen 1998.
- Band 26 GÄTH, Stefan & KÖHLER, Hans-Joachim & POMMERENING, Johannes
ISBN 3-931789-25-X Studie zur Konfliktlösung Trinkwasserschutz und Rohstoffgewinnung in der
Region Itterbeck (Trinkwassereinzugsgebiet Getelo und angrenzendes
Grundwasservorsorgegebiet). Gießen 1999.
- Band 27 MÜLLER, Ingo
ISBN 3-931789-26-8 Einfluß eisenoxidhaltiger Bodenzusätze auf die Mobilität von Schwermetallen
in kontaminierten Böden. Gießen 2000.
- Band 28 TENHOLTERN, Rolf
ISBN 3-931789-27-6 Bodengefüge, Durchwurzelung und Ertrag als Indikatoren für
Lockerungsbedürftigkeit und Lockerungserfolg auf rekultivierten Standorten
im rheinischen Braunkohlerevier. Gießen 2000.
- Band 29 HAVERKAMP, Stephan
ISBN 3-931789-28-4 Methodenentwicklung zur GIS-gestützten Modellierung des Landschafts-
wasserhaushaltes. Gießen 2000.
- Band 30 SCHUG, Bettina
ISBN 3-931789-29-2 Entwicklung von Pedotransferfunktionen zur Regionalisierung des
Retentionspotentials von Böden für Cadmium, Blei und Zink. Gießen 2000.
- Band 31 MÜLLER, Karin
ISBN 3-931789-30-6 Diffuse und punktuelle Pflanzenschutzmittel-Einträge in ein Fließgewässer:
Messungen und Modellierung. Gießen 2000.
- Band 32 NÖHLES, Ingrid
ISBN 3-931789-31-4 Landnutzungsklassifikation mit multitemporalen Landsat TM-Szenen in einer
kleinstrukturierten Agrarregion. Gießen 2000.
- Band 33 SZIBALSKI, Martin
ISBN 3-931789-32-2 Großmaßstäbige Regionalisierung labiler Bodenkennwerte in standörtlich
hochdiversen Kulturlandschaften. Gießen 2001.
- Band 34 ZILLGENS, Birgit
ISBN 3-931789-33-0 Simulation der Abflussverminderung und des Nährstoffrückhaltes
in Uferstreifen. Gießen 2001.
- Band 35 FRIEDRICH, Christian
ISBN 3-931789-34-9 GIS-basierte Regionalisierung und Quantifizierung unscharfer
Bodeninformationen mit Hilfe der Fuzzy-Set-Theorie. Gießen 2002.

- Band 36 SAUER, Daniela
ISBN 3-931789-35-7 Genese, Verbreitung und Eigenschaften periglaziärer Lagen im Rheinischen Schiefergebirge - anhand von Beispielen aus Westerwald, Hunsrück und Eifel. Gießen 2002.
- Band 37 JÖCKEL, Christine
ISBN 3-931789-36-5 Regionalisierung der Verschlammungsneigung auf Feldskala. Gießen 2002.
- Band 38 HORN, Andreas
ISBN 3-931789-37-3 Beiträge zur Parametrisierung und Validierung erweiterter Freundlich-Isothermen für die Beschreibung der Sorption von Cd, Zn, Ni und Cu im Boden. Gießen 2003.
- Band 39 LENHART, Thomas
ISBN 3-931789-38-1 Modellierung des Stoffhaushaltes in mesoskaligen Einzugsgebieten. Gießen 2003.
- Band 40 RÖPKE, Björn
ISBN 3-931789-39-X GIS-based exposure assessment of PEC from non-point source pesticide inputs in German river basins. Gießen 2003.
- Band 41 HIETEL, Elke
ISBN 3-931789-40-3 Methodik zur Erarbeitung standörtlicher und sozioökonomischer Indikatoren der Landnutzungsdynamik einer peripheren Region. Gießen 2004.
- Band 42 BEHRENS, Thorsten
ISBN 3-931789-43-8 Digitale Reliefanalyse als Basis von Boden-Landschaftsmodellen – Am Beispiel der Modellierung periglaziärer Lagen im Ostharz. Gießen 2003.
- Band 43 MICHELS, André
ISBN 3-931789-42-X Charakterisierung des Transportverhaltens von Mikrosphären in Böden unterschiedlicher Nutzung und Bearbeitung. Gießen 2005.
- Band 44 REICHENBERGER, Stefan
ISBN 3-931789-41-1 Field-scale risk assessment for diffuse-source pesticide inputs into German surface waters. Gießen 2005.
- Band 45 KRAHE, Sebastian
ISBN 3-931789-44-6 Beiträge zur Abschätzung des Verhaltens des endokrinen Disruptors Nonylphenol in terrestrischen Ökosystemen hinsichtlich seines potenziellen Eintrags in Pflanzen. Gießen 2006.
- Band 46 PFEIFFER, Birte
ISBN 3-931789-45-4 Vergleichende Untersuchungen von Kapillarsperren aus Natur- und Recyclingbaustoffmaterialien als Beitrag zur Deponieoberflächenabdichtung und Ressourcenschonung. Gießen 2006.

- Band 47 RUMMEL, Bodo
ISBN 3-931789-46-2 Wasserhaushalt und Salzdynamik in Böden des Dünengebietes von Nizzana (nördliche Negev, Israel) und ihre ökosystemare Bedeutung. Gießen 2006.
- Band 48 SAYED, Mohamed Abdel Hamid Aly
ISBN 3-931789-47-0 Dynamik von Schwermetallen in belasteten schwarzerdeartigen Böden unter Bewässerung in Südost-Georgien. Gießen 2006.
- Band 49 HAULON, Mathieu
ISBN 3-931789-48-9
- Band 50 Brans, Justus
ISBN 3-931789-49-7 Das Schadeinheitenmodell zur Identifikation und Bewertung von Standorten mit schädlichen Bodenveränderungen am Beispiel Industriepark Höchst. Gießen 2008.
- Band 51 Topf, Magdalena
ISBN 3-931789-49-7 Untersuchungen zur Cr(VI)-Reduktion von Sickerwasser einer Schlackedeponie. Gießen 2008.
- Band 52 Reiher, Wolfgang
ISBN 3-931789-51-9 Entwicklung eines regionalisierten Modells zur Projektion des landnutzungsabhängigen Schwermetallstatus von Oberböden. Gießen 2008.
- Band 53 Zörner, Dorit
ISBN 3-931789-52-7 Prognose des Schwermetallhaushaltes von Landschaften mit dem Modell ATOMIS. Gießen 2010.