

ARCHIVIERUNGSEXEMPLAR



# *UFZ-Bericht*

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

Nr. 21/1997

---

**Bestimmung der Deposition  
von Fremd- und Schadstoffen  
in Kieferforste mit Hilfe von  
Baumborken**

---

Horst Schulz, Gernot Huhn, Uwe Schulz

UFZ-Umweltforschungszentrum  
Leipzig-Halle GmbH  
Sektion Chemische Ökotoxikologie

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

ISSN 0948-9452

**Bestimmung der Deposition von Fremd- und Schadstoffen  
in Kiefernforste mit Hilfe von Baumborken**

Autoren:

Dr. habil. Horst Schulz

Dr. Gernot Huhn

Diplom-Mathematiker Uwe Schulz

*Archiv*

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Chemische Ökotoxikologie

Sektionsleiter: Prof. Dr. G. Schüürmann

---

Das diesem Bericht zugrundeliegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Landes Sachsen-Anhalt gefördert (Projektbegleitung: Dr. Schiller, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt). Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.

UFZ-Umweltforschungszentrum  
Leipzig-Halle GmbH  
Zentralbibliothek  
Permoserstraße 15  
04318 Leipzig

98-0025

## Danksagung

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Meßdaten konnten nur mit tatkräftiger Unterstützung verschiedener Kooperationspartner erhoben werden.

Unser Dank gilt besonders den Kolleginnen und Kollegen Frau C. Bauer, Frau P. Keil, Frau J. Stottmeier (Sektion Analytik, UFZ), Frau I. Geier, Frau M. Herrmann, Frau E. Kirschner, Frau A. Pfennigsdorff, Frau G. Pelzl, Frau R. Rudloff (Sektion Chemische Ökotoxikologie, UFZ), Frau Dr. A. Giesemann (Institut für Produktions- und Ökotoxikologie, FAL, Braunschweig), PD Dr. K. Jung (Sektion Chemische Ökotoxikologie, UFZ), DC M. Gehre, Dr. P. Popp und Dr. H.-J. Stärk (Sektion Analytik, UFZ).

		Seite
0.	Inhaltsverzeichnis	
1.	Einführung	3
1.1	Ziel und Aufgabenstellung	3
1.2	Grundlagen der Borkendiagnostik	4
2.	Material und Methoden	7
2.1	Testgebiete	7
2.2	Probenahme, Aufarbeitung und Konservierung	9
2.2.1	Probenahme von Kiefernborke	9
2.2.2	Aufarbeitung und Konservierung des Borkenmaterials	11
2.2.3	Arbeitsvorschrift zur Entnahme und Aufarbeitung von Borkenproben	12
2.3	Chemische Analytik	13
2.3.1	Extraktions- und Aufschlußverfahren	13
2.3.2	Chemische Methoden	14
2.3.2.1	Begleitparameter	15
2.3.2.2	Spezielle Parameter	16
2.4	Qualitätssicherung	18
2.5	Bestimmung von Depositionsraten	18
2.6	Statistische Verfahren	19
2.6.1	Univariate Verfahren	20
2.6.1.1	Kolmogoroff-Smirnoff-Test	20
2.6.1.2	Graphische Darstellung von Depositionsmuster	21
2.6.2	Multivariate Methoden	22
2.6.2.1	Faktoranalyse	23
2.6.2.2	Clusteranalyse	29
2.6.2.3	Diskriminanzanalyse	31
3.	Ergebnisse und Diskussion	38

3.1	Univariate statistische Auswertung	39
3.1.1	Repräsentanz der Probenahme und des Probenmaterials	39
3.1.2	Zeitliche Veränderungen im Stoffeintrag	45
3.1.3	Räumliche Differenzierung im Stoffeintrag und Depositionsmuster	50
3.2	Multivariate statistische Auswertung	89
3.2.1	Charakterisierung von Depositionen mit Hilfe der Faktoranalyse	89
3.2.2	Klassifizierung von Depositionstypen und Belastungsstufen mit Hilfe der Clusteranalyse	97
3.2.2.1	Depositionstypen	98
3.2.2.2	Belastungsstufen	102
3.2.3	Überprüfung der Depositionstypen und Belastungsstufen mit Hilfe der Diskriminanzanalyse und Testflächenzuordnung	105
3.2.3.1	Depositionstypen	105
3.2.3.2	Belastungsstufen	110
3.2.4	Diskriminanzfunktionen nach Fisher	121
3.2.5	Allgemeine Vorgehensweise zur komplexen Auswertung von Stoffeinträgen (Depositionstypen und Belastungsstufen)	127
4.	Zusammenfassung	131
5.	Literaturverzeichnis	134

## 1. Einführung

### 1.1 Ziel- und Aufgabenstellung

Die Emissionen von Industrie und Haushalten, Verkehr und Landwirtschaft beinhalten anorganische und organische Stoffe in Form von Gasen, Aerosolen und Stäuben. Als Immissionen bestimmen insbesondere die gasförmigen Schadstoffe die lufthygienische Situation. Im anorganischen Bereich sind es die Luftschadstoffe Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Stickoxide ( $\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Ozon ( $\text{O}_3$ ), die in sogenannten Ballungsräumen durch lufthygienische Überwachungssysteme (LÜSA) kontinuierlich kontrolliert werden. In Sachsen-Anhalt werden in regelmäßigen Abständen Immissionschutzberichte erstellt, die Bürger und Kommunen sowie die Wirtschaft, Verbände und auch Institutionen mit Zahlen und Fakten über Luftverunreinigungen im Land informieren (ANONYMUS 1994). Die Meßprogramme sind auf die Erfassung von Immissionen in Städten und Kommunen ausgerichtet. Waldstandorte werden bei diesen Immissionsmessungen nicht berücksichtigt. Dabei ist bekannt, daß die Deposition von Schadstoffen in Laub- und Nadelwäldern aufgrund der großen gegliederten Oberfläche des Kronendaches besonders hoch sein kann. In Wäldern spielt neben der Niederschlagsdeposition auch die Interceptionsdeposition (Impaktion von Aerosolen, Anlagerung bzw. Aufnahme von Gasen) eine bedeutende Rolle.

Von der Europäischen Union (EU) und der Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen (UN/ECE) wird eine intensivere Form der Überwachung des Waldzustandes gefordert (SPLETT & HERMANN 1994). In Ergänzung der jährlichen Waldschadenserhebung und der Bodenzustandserhebung sind u.a. Untersuchungen zur Veränderung der Umweltbedingungen (z.B. Schadstoffeintrag) vorgesehen, die in ein europäisches Monitoringprogramm Eingang finden. Auch in Sachsen-Anhalt wird seit geraumer Zeit daran gearbeitet, ein mit begrenzten finanziellen Mitteln durchzuführendes Programm zur Waldüberwachung auf dem EU-UN/ ECE-Level II aufzubauen (EBER-

HARDT 1994).

Der Stoffeintrag in Kiefernbestände (Bestandeseintrag) ergibt sich anteilig aus dem Kronendurchlaß und dem Stammabfluß. Exakte Depositionsraten (Menge/Fläche/Zeiteinheit) werden mit Niederschlagssammlern, die über dem Bestandesboden aufgestellt werden, ermittelt (BRECHTEL 1989). Zur langfristigen Erfassung des Stoffeintrages müssen Meßstationen in Dauerbeobachtungflächen installiert und kontinuierlich betreut werden. Die Meßprogramme sind mit erheblichen Kostenaufwand verbunden. Eine Alternative zur Depositionserfassung mit Niederschlagssammlern bietet die Borkendiagnostik (GRODZINSKA 1971; LÖTSCHERT & KÖHN 1973; HÄRTEL & GRILL 1972; KÜPPERS 1973, HÄRTEL 1977; PUNZ & SCHINNINGER 1982; LANDOLT & SCHERRER 1985). Das Verfahren wurde über Jahre erfolgreich erprobt und kann mit relativ geringem Material- und Personalaufwand eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist dabei, daß Kiefernborke eine Vielzahl anorganischer und organischer Fremd- und Schadstoffe akkumulieren (HUHN et al. 1995), wodurch eine Multi-Komponenten-Analyse an der gleichen Probenmatrix erfolgen kann. Die Borkengehalte von Sulfat, Nitrat, Ammonium, Calcium und Eisen lassen sich auch in Depositionsraten umrechnen (SCHULZ et al. 1997). Auf diese Weise sind die mit Hilfe von Borkenanalysen und mit Niederschlagssammlern erhobenen Meßwerte für einige wichtige Stoffeinträge direkt vergleichbar.

Im Rahmen des vorliegenden Projektes werden Grundlagen und Methodik der Borkendiagnostik beschrieben. Die Ergebnisse zur räumlichen und zeitlichen Veränderung der Immissionssituation in ausgewählten Regionen und Testgebieten von Sachsen-Anhalt sollen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens demonstrieren und den Weg zur Anwendung in der Waldzustandserfassung eröffnen. Gleichzeitig soll ein Beitrag zur Erstellung von Luftreinhalteplänen geleistet werden.

## 1.2 Grundlagen der Borkenanalyse

Die Transformation von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  in Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oder Salpetersäure

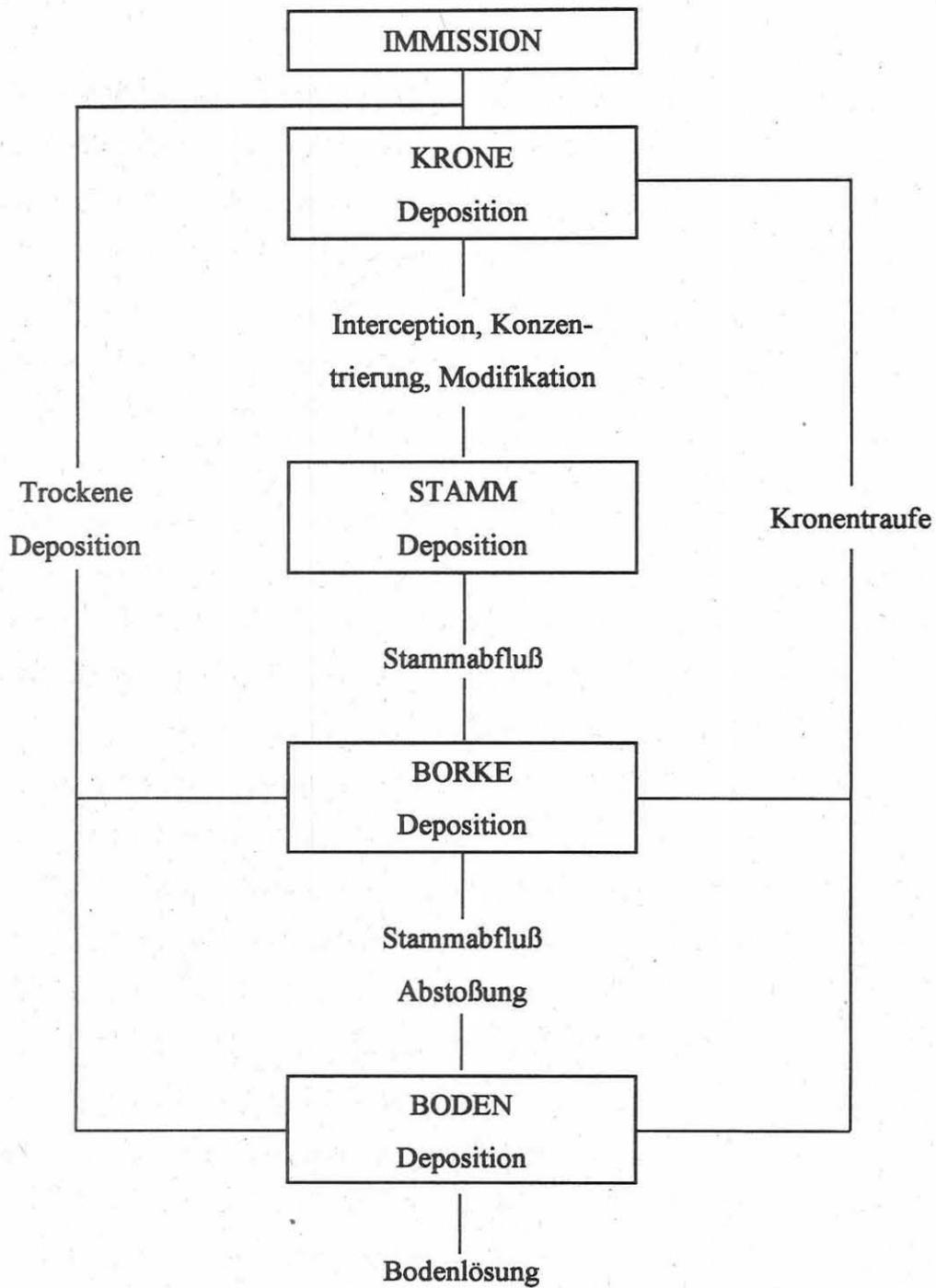


Abb. 1.1 Einordnung der äußeren Borkenschicht in die immissionsabhängigen Stoffpoole und Stoffflüsse des Einzelbaums bzw. Bestandes (modifiziert nach STÖCKER, 1993).

(HNO<sub>3</sub>) kann in der Atmosphäre durch mehrere chemische Reaktionen erfolgen. Vorherrschend ist die Oxidation mit Bildung von Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) und Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Längere Transportwege mit längeren Verweilzeiten führen letztlich zur Reaktion mit basischen Ionen (Calcium; Ca<sup>2+</sup>; Ammonium; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) wobei es zur Bildung von CaSO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kommt. Die Neutralisationsprodukte aus basischen und sauren Komponenten bilden sich vorwiegend in Nähe der Emmissionsquellen und werden auch dort mengenmäßig deponiert. Mit der Transportentfernung erfolgt eine Entmischung in quellennahe, Ca-haltige Depositionen, die als Begleitelemente Eisen (Fe) und Aluminium (Al) sowie zahlreiche Schwermetalle enthalten und den emittentfernen Depositionen mit relativ hohen Anteilen von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dazu gehören auch die in bedeutend geringerer Konzentration vorkommenden mittelflüchtigen organischen Verbindungen wie z.B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK's) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW's), die in Autoabgasen enthalten sind und aus Industriedepositionen freigesetzt werden. Über die Atmosphäre verteilt, werden die emittierten Substanzen in Form von nassen und trockenen Depositionen in Waldökosysteme wieder eingetragen. Bestandesniederschlag (Kronentraufe) und Stammabfluß bilden dabei die Haupteintragspfade. Bei letzterem spielt die Borke eine wichtige Rolle als zwischenzeitlicher Stoffpool (Abb.1.1). Auf der Oberfläche der porösen Borkenmatrix lassen sich eine Vielzahl von Nähr- und Fremdstoffen nachweisen. Profilanalysen an Borkenschichten (LIEBERGELD et al. 1996) belegen eindeutig, daß die Substanzen in der äußeren Schicht (0 - 1 mm) lokalisiert sind. Die Fremdstoffe werden über den Stammabfluß und/oder durch direkte Anlagerung trockener und nasser Depositionen auf der Borkenoberfläche akkumuliert. Zwischen den Borkengehalten verschiedener Anionen und Kationen und ihren Konzentrationen im Bestandesniederschlag (Kronentraufe) besteht eine korrelative Beziehung. Die hierfür gefundenen Regressionsgleichungen bilden die Grundlage für die Berechnung von Depositionsraten (SCHULZ et al. 1997). Auch einige Schwermetalle (z.B. Fe/Cu, r = 0,87; Pb/Cu, r = 0,84; Cr/Cu, r = 0,81) und Ionen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, r = 0,92; Ca<sup>2+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, r = 0,98) sind in der Borke untereinander hoch korreliert (HUHN et al. 1995, SCHULZ et al. 1997). Das beweist, daß die auf der Borkenoberfläche adsorbierten Aerosole z.B. hohe Anteile der Neutralisationsprodukte NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub> enthalten.

Auf der Oberfläche der Borke stellt sich in relativ kurzer Zeit ein Gleichgewicht zwischen den Stoffgehalten in der Borke und den Stoffkonzentrationen im Stammabfluß ein (SCHULZ et al. 1997). Dieser Prozeß kann durch Abstoßung der äußeren Borkenschicht unterbrochen werden. Nach RAUNEMAA et al. (1987) und eigenen Beobachtungen regeneriert sich die äußere Borkenschicht allerdings nur alle zwei Jahre. Das geschieht vorwiegend in den Sommermonaten Juli und August, so daß Untersuchungen zum Stoffeintrag mit Kiefernborken nahezu ganzjährig durchgeführt werden können.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Testgebiete

Für die Durchführung der Borkendiagnostik sind Testgebiete bzw. Testflächen erforderlich. Zweckmäßig und statistisch begründet (vgl. Kap. 3.1.1) ist die Einführung der Testflächengruppe, da in einem Testgebiet eine durch natürliche Umweltgrößen bedingte Modifikation der Borkenparameter auftreten kann bzw. durch unterschiedliche Immissionsfelder eine Differenzierung der Deposition innerhalb eines Testgebietes verursacht werden kann. In der Regel kann ein Testgebiet durch eine Testflächengruppe von 5 Testflächen mit ausreichender Sicherheit ( $p \leq 0,05$ ) repräsentiert werden. Als wichtige Kriterien für die Auswahl von Testflächen bzw. Testflächengruppen gelten nach STÖCKER et al. (1983) folgende Kriterien:

- Einheitliche Standorts- und Vegetationsverhältnisse (Biozönosestruktur)
- Ausreichende Größe des Kiefernbestandes (2-4 ha)
- Homogenität und Konsistenz der Testflächen hinsichtlich der Depositionsbelastung
- Wiederholbarkeit der Untersuchungen muß gewährleistet sein (längere Sicherung der Testflächen).

Die Testgebiete sollten regionale und überregionale Vergleiche ermöglichen und eine Zuordnung zu typischen Immissionsfeldern bzw. Depositionstypen erlauben. Zusätzliche

Randbedingungen, wie z.B. die Nähe zu Immissions- und Depositionsmeßstationen oder die Einstufung der Testgebiete als internationale Referenzgebiete (Backgroundgebiete) können von entscheidender Bedeutung für die Validierung der erhobenen Borkendaten sein. Entsprechend der bekannten oder angenommenen Belastungssituation kann die Dichte der Testgebiete oder auch die Anzahl der Testflächen für lokale Differenzierungen (z.B. räumliche Differenzierungen, vgl. Kap. 4.1.3) beliebig variiert werden. Generell sollte zur Repräsentation eines Testgebietes aber eine Testflächengruppe von 5 Testflächen ausreichend sein.

Für die Auswertung der vorliegenden Untersuchungen wurden Borkenproben aus regionalen und überregionalen Standorten herangezogen. Die Klassifizierung von Depositionstypen und Belastungsstufen erfolgt auf der Grundlage von regionalen und überregionalen Testgebieten bzw. Testflächen, der Nachweis räumlicher Differenzierungen und zeitlicher Veränderungen im Eintrag von Nähr- und Fremdstoffen ausschließlich auf regionaler Ebene (Testgebiete in Sachsen-Anhalt).

*Überregionale Testgebiete:*

- Jostetalsbreen (Nationalpark, Norwegen)
- Klosterheede (Dänemark)
- Suwalki (Nationalpark, Polen)
- Syktywkar (Rußland)

*Regionale Testgebiete:*

- Ahrensfelde (Land Brandenburg)
- Arendsee (Altmark, Land Sachsen-Anhalt)
- Brieselang (Land Brandenburg)
- Buch (Berlin)
- Colbitz (Land Sachsen-Anhalt)

- Diesdorf (Altmark, Land Sachsen-Anhalt)
- Dübener Heide (verschiedene Testflächen, Land Sachsen-Anhalt, Freistaat Sachsen)
- Flechtingen (Forstliche Landesanstalt Sachsen-Anhalt)
- Friedrichshagen (Berlin)
- Gröbern (Land Sachsen-Anhalt)
- Jänschwalder Heide (Land Brandenburg)
- Jävenitz (Altmark, Land Sachsen-Anhalt)
- Königsheide (Berlin)
- Königstedt (Altmark, Land Sachsen-Anhalt)
- Letzlingen (Land Sachsen-Anhalt)
- Lübbars (Altmark, Land Sachsen-Anhalt)
- Ludwigsfelde (Berlin)
- Malpfohler Fenn (Naturschutzgebiet, Land Sachsen-Anhalt)
- Mühlenbeck (Berlin)
- Neuglobsow (Naturschutzgebiet, Backgroundgebiet, Land Brandenburg)
- Rangsdorf (Berlin)
- Rösa (Dübener Heide, Land Sachsen-Anhalt)
- Spandau (Berlin)
- Steckby (Biosphärenreservat Mittlere Elbe, Land Sachsen-Anhalt)
- Taura (Dahlener Heide, Freistaat Sachsen)
- Torgelow (Land Mecklenburg-Vorpommern)
- Trüstedt (Altmark, Land Sachsen-Anhalt)
- Zühlsdorf (Berlin)

## 2.2 Probenahme, Aufarbeitung und Konservierung

### 2.2.1 Probenahme von Kiefernborke

Nach STOEPLER (1994) kommt der Probenahme eine außerordentliche Bedeutung zu. Faktoren, die Analysenergebnisse von Borkeproben bereits in diesem Schritt der Borke-

diagnostik erheblich beeinflussen können, sind:

- Standort (Klimazone, Baumart, Bestandesalter)
- Expositions- und Akkumulationsverhalten (Borkestruktur)
- Probenahmezeitraum (Jahreszeit, Witterungseinflüsse)
- Homogenität der Probe (biotische und abiotische Störungen, biologische Variabilität, Stichprobengröße)

Außerdem kommt während der Probenahme die Borkenprobe unweigerlich mit verschiedenen Hilfsmitteln (Probenahmegeräte, Aufbewahrungsbehälter) in Berührung. Die Materialien sind so auszuwählen, daß von diesen möglichst keine Kontaminierung ausgehen kann. So sind z.B. Ziehmesser für die Borkenentnahme aus nichtrostendem Hartstahl und für den Probentransport nur neue bzw. sorgfältig gereinigte Kunststoffbeutel zu verwenden. Die Probennehmer haben Einmalhandschuhe zu tragen.

Unter Beachtung dieser Grundregeln bei der Probenahme ist davon auszugehen, daß sich die Varianz der Stichprobe und letztlich des Mittelwertes auf 3 Varianzkomponenten zurückführen läßt:

$$s^2 = s^2_{\text{biol}} + s^2_{\text{präp}} + s^2_{\text{anal}}$$

biol - biologisch und immissionsbedingte Varianz

präp - durch Probenahme und Aufarbeitung bedingte Varianz

anal - durch die eigentliche Analyse bedingte Varianz

Ziel der Probenahme ist es, die biologisch und immissionsbedingte Varianzkomponente möglichst klein zu halten, d.h. durch eine hinreichend große Anzahl und Menge von

Einzelproben eine große Homogenität des Borkenmaterials zu erreichen.

Diese Anforderung an die Probenahme wird erfüllt durch:

- Festlegung des Baumalters der zu beprobenden Stämme auf  $\geq 60$  Jahre (Ausbildung einer typischen  $> 2$  mm dicken Borkenschicht)
- Entnahme von Borkenmaterial (0,5 - 1 mm der äußeren Borkenschicht) nur in ca. 1,50 m Höhe allseitig, aber nicht an der mit Flechten oder Moosen bewachsenen Stammfläche unter Verwendung von einem speziell angefertigten Ziehmesser mit Hartstahlklinge zur Vermeidung jeglicher Metallkontaminationen
- Nichteinbeziehung von Randbäumen in die Probenahme
- Entnahme von  $\geq 25$  Einzelproben und Vereinigung zur Mischprobe
- Ausschluß von Baumstämmen mit mechanischen Schäden (z.B. Harzfluß, Schad-erregerbefall)
- Herbstbeprobung (Oktober) bei möglichst niederschlagsfreiem Wetter (die Borkenproben sollen im trockenem Zustand gesammelt werden).

### 2.2.2 Aufarbeitung und Konservierung des Borkenmaterials

Die Probenaufarbeitung dient der Vorbereitung einer Borkenprobe in eine für anschließende chemische Extraktions- und Aufschlußverfahren geeignete Probenform.

Bei der Aufarbeitung (trocknen, mahlen) muß gewährleistet sein, daß die zu bestimmenden Borkenparameter in der Probenmatrix nicht oder nur in begrenzter Form verändert werden. Dazu ist wie folgt zu verfahren:

Die in Kunststoffbeutel transportierte Mischprobe wird vor der Trocknung handverlesen. Dabei werden Borkenstücke mit einer Schichtdicke  $\geq 2$  mm aus der Probe entfernt. Die anschließende Trocknung erfolgt bei 25 - 30°C für ca. 5 Tage. Danach wird das Material in einer IKA-Universalmühle (Typ M20, Firma Janke & Kunkel) kontaminationsfrei (Mühleneinstz aus Wolframcarbid) und unter Vermeidung jeglicher Substanzverflüchtigungen (z.B. Freisetzung von mittelflüchtigen CKW's) gemahlen. Die Aufbewahrung des gemahlten Probenmaterials erfolgt in sorgfältig gereinigten und gut schließenden Braunglasflaschen. Dunkle Lagerräume mit konstanter Temperatur (20°C) und Luftfeuchte sind normalerweise ausreichend. Nach bisherigen Erfahrungswerten ist davon auszugehen, daß die Haltbarkeit der Borkenproben mehr als 10 Jahre beträgt.

### 2.2.3 Arbeitsvorschrift zur Entnahme von Borkenproben

*Standort (Testfläche):* 60-80 jährige Kiefernaltbestände, wobei die Entfernung zu Verkehrsstraßen und mit Kraftfahrzeugen befahrende Waldwege sowie Nähe zu Siedlungen oder landwirtschaftlichen Produktionsanlagen zu beachten ist.

*Untersuchungsobjekte:* Kiefernstämme mit einem Mindestdurchmesser  $> 20$  cm und gut ausgebildeter Borkenstruktur.

*Probenahme:* Allseitige Entnahme der äußeren Borkenschicht in ca. 1,50 m Stammhöhe, jedoch nicht von Stammabschnitten, die z.B. mit Flechten oder Moosen bewachsen sind.

*Probenumfang:* Borkenproben von jeweils 25 Stämmen, Vereinigung der Einzelproben zu einer Mischprobe (ca. 400 g) in Kunststoffbeutel. Pro Testgebiet werden 5 Testflächen beprobt, wobei jeweils eine Mischprobe gesammelt wird.

*Probenaufarbeitung:* Die Mischproben werden im Labor handverlesen (Borkenstücke  $> 2$  mm werden entfernt), kontaminationsfrei gemahlen und bis zur Analyse in Braunglas-

flaschen, die zuverlässig zu kennzeichnen sind (Testgebiet/Testfläche, Datum), aufbewahrt.

### 2.3 Chemische Analytik

Die Extraktions-, Aufschluß- und Analysenverfahren zur Bestimmung verschiedener chemischer Elemente und Verbindungen in Kiefernborke sind über mehrere Jahre an Proben aus unterschiedlich immissionsbelasteten Testgebieten erprobt und können als verbindliche Arbeitsvorschriften betrachtet werden.

Für vergleichende Untersuchungen ist es daher unbedingt erforderlich, die nachfolgend beschriebenen Analysemethoden anzuwenden. Diese Methoden sind in staatlich anerkannten Laboren (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalten der Länder) vorhanden oder lassen sich schnell einführen. Zusätzliche methodische Hinweise sind den Originalarbeiten von STÖCKER et al. (1983), HUHNS et al. (1995) und SCHULZ et al. (1997) zu entnehmen.

#### 2.3.1 Extraktions- und Aufschlußverfahren

##### *Wasserextraktion*

Für die Bestimmung von Chlorid, Sulfat, Nitrat, Phosphat und Oxalat erfolgt die Extraktion mit Reinstwasser. Dazu werden 0,5 g fein gemahlene, bei 60°C nochmals über Nacht getrocknete Borkenpulver, mit 25 ml Reinstwasser versetzt und 45 min unter Schütteln extrahiert. Es wird mit Membranfilter (0,45 µm Porengröße) filtriert, der Extrakt je nach Anionengehalt die Probe bis zu 1:20 mit Reinstwasser verdünnt und zur Ionenchromatographie eingesetzt.

##### *Kaliumsulfat-Extraktion*

Für die Bestimmung von Ammonium erfolgt die Extraktion mit 1%igem Kaliumsulfat.

Dazu werden 6,25 g fein gemahlenes, bei 60°C nochmals über Nacht getrocknetes Borkenpulver, mit 25 ml Reinstwasser versetzt und 45 min unter Schütteln extrahiert. Danach wird mit Faltenfilter filtriert und das Filtrat direkt zur Analyse mit einer gassensitiven Elektrode eingesetzt.

#### *Salpetersäureaufschluß*

0,5 g fein gemahlenes, bei 60°C nochmals über Nacht getrocknetes Borkenpulver, werden mit 5 ml konz. Salpetersäure (65%, w/w, Suprapur) versetzt und bei 150°C in einem Mikrowellenaufschlußgerät Typ MDS 2000 der Firma CEM Corporation unter Anwendung eines Stufen-Programms (1275 kPa, 3 min; 2550 kPa, 3 min; 31100 kPa, 20 min) aufgeschlossen.

Die Aufschlußlösung wird mit Reinstwasser ad 25 ml aufgefüllt, je nach Analyseverfahren (ICP-AES, unverd.; ICP-MS, 1:10 verd.) nochmals mit Reinstwasser verdünnt und zur Analyse eingesetzt.

#### *Extraktion von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK's)*

5 g fein gemahlenes Borkenpulver werden ohne Vortrocknung mit 70 ml Toluol für 5 Stunden auf dem Schüttler extrahiert. Nach Abfiltrieren wird der Extrakt am Rotationsverdampfer aufkonzentriert und anschließend im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingengt. Nach Aufnahme in 1 ml Cyclohexan erfolgt ein clean-up über Kieselgel, erneutes Einengen bis zur Trockene und Aufnahme in 1 ml Acetonitril zur HPLC-Analyse.

### 2.3.2 Chemische Methoden

#### *Anionen*

Die Ionenanalyse von Chlorid, Sulfat, Nitrat, Phosphat und Oxalat erfolgt mit einem Ionenchromatographen (DX500 der Firma Dionex) unter Verwendung der Trennsäule Ionpack AS12A, 4 mm. Eluent: 2,7 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0,3 mM NaHCO<sub>3</sub>. Flußrate: 1,5 ml/min. Injektionsvolumen: 50 µl Extrakt.

Die Ammonium-Bestimmung wird mit einer gassensitiven Elektrode, z.B. Typ NH 500/2 in Verbindung mit einem pH-Ionenmeter der Firma WTW durchgeführt. Es werden 30 ml Reinstwasser vorgelegt und die Messung nach Zugabe von 0,5 ml Kaliumsulfat-Extrakt und 0,3 ml 10 M Natronlauge gestartet. Kalibriert wird mit Ammoniumchlorid im Bereich von 10 - 200 mg/L.

#### *Kationen*

Die Gehalte von Calcium, Magnesium, Kalium, Eisen, Mangan, Aluminium und Zink werden mit der ICP-AES (Jobin Yvon JY 24, Longjumeau Cedex, Frankreich) bestimmt. Zur Quecksilberanalyse wird die Kaltdampf-Technik (AA 3100/FIAS 400, Perkin Elmer) eingesetzt. Alle übrigen Kationenbestimmungen erfolgen mit der ICP-MS (ELAN 500, Perkin Elmer) unter Verwendung eines Rhodiumstandards. Als Meßlösungen dienen bei allen Methoden salpetersaure Aufschlußlösungen.

#### *PAH-Analyse*

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe z.B. Fluoranthen, Pyren und Benzo(a)pyren werden mit der HPLC (System Gold, Firma Beckmann) unter Verwendung eines Fluoreszenzdetektors bestimmt.

Die Chromatographiebedingungen sind wie folgt: Trennsäule: Bakerbond PAH 16 Plus (Baker), 250 x 3 mm; Eluent: Wasser/Acetonitril (ACN); Gradient: 0-5 min 50/50, 5-35 min linearer Anstieg auf 100% ACN, 35-45 min 100% ACN. Die Flußrate beträgt 0,5 ml/min bei einer Säulentemperatur von 25°C. Injektionsvolumen: 10 µl.

#### 2.3.2.1 Begleitparameter

##### *Gesamtschwefel und Gesamtkohlenstoff*

Die Gehaltsbestimmung beider Elemente erfolgt mit einem Schwefel/Kohlenstoff-Analysator (CS-mat 5500, Ströhlein GmbH). Es wird gut getrocknetes Borkenpulver, 100-150 mg (Schwefel) bzw. 20-25 mg (Kohlenstoff) im Sauerstoffstrom zu Schwefeldioxid bzw.

Kohlendioxid verbrannt und getrennt in IR-Durchflußmeßzellen detektiert. Zur Kalibrierung des Meßgerätes wird für Schwefel ein Kohlestandard (Standard Reference Material 2692a, National Institute of Standards & Technology, U.S. Department of Commerce, Gaithersburg) mit einem S-Gehalt von 1,184 % verwendet. Für die Kohlenstoffbestimmung wird mit Calciumcarbonat (12,1% C) kalibriert. Zur Überprüfung der Kalibrierung dient eine Borkenprobe mit bekanntem C- und S-Gehalt. Für jede Analyse werden Doppel- oder Dreifachbestimmungen durchgeführt.

#### *pH-Wert*

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgt nach STÖCKER et al. (1983). Es werden 2 g fein gemahlene Borkenpulver in 20 ml 0,1%ige Tween 40-Lösung, die mit 0,1 M NaOH auf einen pH-Wert von 6,9 eingestellt wurde, suspendiert. Nach Ultraschall-Behandlung der Suspension im Wasserbad (20 min) wird mit der Einstabmeßkette (pH-Meter) in Parallelbestimmung gemessen. Die Eichung des pH-Meters erfolgt mit Standardpuffer (z.B. Riedel de-Haën) pH 1,68, bei 25°C.

#### 2.3.2.2 Spezielle Methoden

##### *Extraktion von Chlorkohlenwasserstoffen (CKW's)*

3 g fein gemahlene Borkenpulver werden ohne Vortrocknung mit der beschleunigten Lösemittlextraktion (ASE 200 der Firma Dionex) extrahiert. Die Extraktionsbedingungen sind wie folgt: Lösemittel: Aceton/Hexan (1:1, v/v), Temperatur: 100°C, Druck: 100 atm, statische Extraktionszeit: 10 min. Es werden zwei aufeinanderfolgende Extraktionen durchgeführt, die Extrakte vereinigt und in 1 ml Hexan aufgenommen. Nach dem clean-up über eine Florisilsäule wird wiederum bis zur Trockene eingeeengt und der Extrakt zur gaschromatographischen Analyse in 1 ml Hexan aufgenommen. Zur Analyse werden Parallelextraktionen durchgeführt.

*CKW-Analyse*

Die Chlorkohlenwasserstoffe, vor allem HCH-Isomere und DDX -Verbindungen werden mit dem Gaschromatographen (HP 5890 von Hewlett Packard) unter Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) bestimmt.

Die gaschromatographische Analyse wird mit einer HP 5 Trennsäule (Hewlett Packard), 30 m x 0,32 mm, Filmdicke: 0,25 µm durchgeführt. Injiziert wird 1 µl Extrakt (splitless) bei einer Temperatur von 220°C. Es wird folgendes Temperaturprogramm verwendet: 50°C (8 min), Temperaturerhöhung auf 250°C (6°C/min), isotherm bei 250°C (5 min). Die Detektortemperatur beträgt 300°C, als Trägergas wird Wasserstoff, als make-up Gas ECD-Stickstoff verwendet.

*Analyse natürlicher Isotopenverhältnisse* *$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  - Verhältnis ( $\delta^{34}\text{S}$  - Wert)*

Die natürlichen Isotopenverhältnisse des Schwefels werden mit dem Isotopenhäufigkeitsmassenspektrometer Finnigan-Delta S bestimmt. Zur Analyse der Isotopenzusammensetzung des Gesamtschwefels werden nach GIESEMANN et al. (1994) ca. 2 g Borkenpulver in der Parr Bombe (SIEGFRIEDT et al. 1951) in reinem Sauerstoff bei 1 atm Überdruck verbrannt. Der Gesamtschwefel liegt danach als Sulfat vor (gelöst in bidest. Wasser) und wird durch Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  als  $\text{BaSO}_4$  gefällt. Für die fraktionierte Sulfatanalyse wird das Borkenpulver mit bidest. Wasser (2 g Borkenpulver/100 ml) für 40 min auf dem Schüttler extrahiert, filtriert und das in Lösung befindliche Sulfat durch Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  als  $\text{BaSO}_4$  gefällt.

Zur Bestimmung der S-Isotopenzusammensetzung wird das aus den unterschiedlichen Probenfraktionen gewonnene und getrocknete  $\text{BaSO}_4$  in Zinntiegel eingewogen, in einem Carlo Erba NA 1500 Elementaranalysator zersetzt und das dabei entstehende Schwefeldioxid mit einem Heliumstrom der massenspektrometrischen Isotopenanalyse zugeführt.

 *$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  - Verhältnis ( $\delta^{15}\text{N}$  - Wert) und  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Verhältnis ( $\delta^{13}\text{C}$  - Wert)*

Die natürlichen Isotopenverhältnisse des Stickstoffs und Kohlenstoffs werden nach JUNG et al. (1994) mit dem On-line System (ConFlo-IRMS), bestehend aus dem Elementar-

analysator (Carlo Erba 1108) und einem Gasmassenspektrometer (Finnigan-Delta C) bestimmt. Zur Analyse der Isotopenzusammensetzung des Gesamtstickstoffs und Gesamtkohlenstoffs werden ca. 5 mg Borkenpulver direkt verbrannt. Für die fraktionierte Ammoniumanalyse wird das Borkenpulver mit der Mikro-Kjeldahl-Methode nach Zugabe von Natronlauge destilliert (10 ml / 1 g Borke). Die nach Titration mit Schwefelsäure resultierende Ammoniumsulfat-Lösung wird zur Trockene eingedampft und 200 - 300 µg des Salzes werden der massenspektrometrischen Isotopenanalyse zugeführt.

#### 2.4 Qualitätssicherung

Die Richtigkeit der in Borkenproben gemessenen Gehalte chemischer Elemente und Verbindungen erfordert eine sorgfältige Arbeitsweise von der Probenahme bis zur chemischen Analyse. Fehler, die bei der Probenahme und Aufarbeitung entstehen, lassen sich nicht mehr korrigieren. Bei den verschiedenen Extraktions-, Aufarbeitungs- und Meßverfahren (ICP-AES, ICP-MS, HPLC) ist aber eine Überprüfung der Meßdaten möglich und auch erforderlich, um subjektive Fehler zu vermeiden.

Zur Qualitätskontrolle werden Referenzmaterialien und Blindproben eingesetzt. Als Referenzmaterial wird eine Borkenprobe verwendet, deren Gehalt an bestimmten Elementen und Verbindungen durch Ringanalysen in mehreren Laboren ermittelt wurde. Die Blindprobe (z.B. HNO<sub>3</sub>-Aufschluß ohne Borkenmaterial) dient zur Überprüfung der Extraktions- und Aufschlußmittel. Durch die Ermittlung des Blindwertes werden die Meßwerte um einen unspezifischen Anteil korrigiert. Der relative Standardfehler aller bei der Borkendiagnostik eingesetzten Meßverfahren beträgt  $\leq 2\%$ .

#### 2.5 Bestimmung von Depositionsraten

Die Bestimmung der Depositionsraten für Sulfat, Nitrat, Ammonium, Calcium und Eisen erfolgt über lineare Kalibrierfunktionen, die durch Regression der Borkengehalte mit

Bestandesniederschlagsmessungen entlang eines Depositionsgradienten erhalten wurden (SCHULZ et al. 1997). Die Depositionsraten in  $[g m^{-2} a^{-1}]$  können durch Multiplikation mit dem Faktor 10 in  $[kg ha^{-2} a^{-1}]$  umgerechnet werden. Es werden folgende Regressionsgleichungen verwendet:

$$SO_4-S_{\text{Deposition}} [g m^{-2} a^{-1}] = 0,828 + 0,41 SO_4-S [mg g^{-1} \text{ Borke}].$$

$$NO_3-N_{\text{Deposition}} [g m^{-2} a^{-1}] = 0,348 + 10,787 NO_3-N [mg g^{-1} \text{ Borke}].$$

$$NH_4-N_{\text{Deposition}} [g m^{-2} a^{-1}] = 0,236 + 1,759 NH_4-N [mg g^{-1} \text{ Borke}].$$

$$Ca_{\text{Deposition}} [g m^{-2} a^{-1}] = 0,674 + 0,137 Ca [mg g^{-1} \text{ Borke}].$$

$$Fe_{\text{Deposition}} [g m^{-2} a^{-1}] = 0,019 + 0,033 Fe [mg g^{-1} \text{ Borke}].$$

Die auf der Grundlage von Borkengehalten berechneten Depositionsraten sind mit Eintragsmessungen, die mit Hilfe von Bulk-Sammlern im Kiefernbestand erhalten werden, vergleichbar. Abweichungen zwischen beiden Methoden können sich ergeben, wenn die Borkenproben nicht nach der Arbeitsvorschrift zur Entnahme von Borkenproben (Kap. 2.2.3) gesammelt werden.

## 2.6 Statistische Verfahren

Zur numerischen Lösung der statistischen Methoden wurde das Programmpaket SPSS® in der Version 4.0 verwendet.

## 2.6.1 Univariate Methoden

Die Überprüfung der Repräsentanz von Stichproben und Testflächengruppen bzw. Testgebieten erfolgt durch Berechnung statistischer Maßzahlen (Mittelwert, Standardabweichung, Standardfehler usw.).

### 2.6.1.1 Kolmogoroff-Smirnoff-Test

Der Test von Kolmogoroff & Smirnoff (SACHS 1992) prüft die Anpassung einer beobachteten an eine theoretisch erwartete Verteilung. Dieser Test ist verteilungsunabhängig und wird zur Prüfung auf das Vorliegen einer Normalverteilung benutzt. Der Test ist besonders für kleine Stichprobenumfänge geeignet, um Abweichungen in der Verteilungsform zu überprüfen. Geprüft wird die Nullhypothese: Die Stichprobe entstammt der bekannten Verteilung  $F_0(y)$  gegen die Alternativhypothese: Die Stichprobe entstammt nicht der bekannten Verteilung  $F_0(y)$ ; d.h.

$$H_0: F=F_0 \quad \text{gegen} \quad H_A: F \neq F_0 \quad (1)$$

Dieser Test benutzt direkt die empirische Verteilungsfunktion von  $y$ . Zugrunde liegt die Stichprobenfunktion

$$D_n = \sup_{-\infty < y < \infty} |F_n(y) - F_0(y)|, \quad (2)$$

wobei  $F_n(y)$  die empirische Verteilungsfunktion ist und  $F_0(y)$  die hypothetische Verteilung. Es gilt:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left( D_n < \frac{\lambda}{\sqrt{n}} \right) = Q(\lambda) \quad \text{mit} \quad Q(\lambda) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} (-1)^k e^{-2k^2\lambda^2} \quad (3)$$

Die Testgröße  $n^{1/2}D_n$  ist also asymptotisch nach  $Q(\lambda)$  verteilt. Man kann nun einer entsprechenden Tabelle zu einem Signifikanzniveau  $\alpha$  einen solchen Wert  $\lambda_0$  entnehmen, der  $Q(\lambda_0) = 1 - \alpha$  erfüllt. Ist  $n^{1/2}D_n > \lambda_0$ , wird die Hypothese  $H_0$  verworfen. Bei der praktischen Anwendung wird die Ausgabe von SPSS® dargestellt. Das heißt, die größte absolute Differenz  $D_n$ , Kolmogoroff Smirnow  $\lambda = n^{1/2}D_n$  und die zweiseitige Wahrscheinlichkeit  $\alpha$ . Einem Signifikanzniveau von 5% entspricht  $\lambda_0 = 1,36$ . Um die Nullhypothese bei einem Signifikanzniveau von 5% abzulehnen muß also  $\lambda > 1,36$  gelten. Siehe dazu zum Beispiel auch BRONSTEIN & SEMENDJAJEW (1989) und BROSIUS (1988).

#### 2.5.1.2. Graphische Darstellungen von Depositionsmuster

Die Karten in Kapitel 3.1.3 zeigen die Belastung der Dübener Heide durch verschiedene Nähr- und Fremdstoffe. Es wird nur die Waldfläche dargestellt. Die Gauß-Krüger Koordinaten Rechtswert (RW) und Hochwert (HW) sind auf Kilometer gerundet. Dabei werden 3° breite Meridianstreifen auf einen transversalen Zylinder abgebildet, der den jeweiligen Meridianstreifen an seinem mittleren Meridian berührt. Die Meridianstreifen werden in östlicher Richtung gezählt. Der Mittelmeridian des ersten Meridianstreifens liegt bei 3° östlicher Länge, wobei der Mittelmeridian eines Meridianstreifens gleich 500 km gesetzt wird. Dadurch erhält man Werte, die nicht negativ sind. Die erste Ziffer bzw. die ersten Ziffern des Rechtswertes geben die Nummer des Meridianstreifens an. Die betrachteten Karten bilden ein Gebiet mit Rechtswerten von 4515 bis 4572 und Hochwerten von 5700 bis 5746 ab. Das bedeutet, daß sich das betrachtete Gebiet auf dem vierten Meridianstreifen mit dem Mittelmeridian 12° ö.L. befindet, genauer gesagt 15-72 km östlich von diesem, sowie 5700-5746 km nördlich des Äquators (GÄRTNER et. al. 1989).

Zur Erhebung der Deposition diente ein Raster von 56 Testflächen über die gesamte

Waldfläche der Dübener Heide. In jeder Testfläche (Kiefernaltbestand) wurde eine Borkenmischprobe entnommen. Die Approximation der Borkengehalte und Depositionsraten über das gesamte Waldgebiet erfolgte mit dem Programm Surfer® der Firma Golden Software Inc. Dazu wurde der Kriging Algorithmus verwendet.

Die Daten über lokale Emissionsquellen wurden vom Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt und vom Staatlichen Umweltfachamt Leipzig zur Verfügung gestellt. Da in der Regel mehrere Emissionsquellen gleichen Typs so dicht nebeneinander liegen, daß sie auf der Karte nicht unterscheidbar sind, wurden diese zusammengefaßt. Landwirtschaftliche Emittenten wurden durch Betriebsbefragung ermittelt (BÜHLER-NATOUR, pers. Mitteilung).

### 2.5.2 Multivariate Methoden

Im folgenden sollen die bei der statistischen Analyse mit SPSS® benutzten Verfahren vorgestellt werden. Um ein von den Dimensionen der Ausgangsdaten unabhängiges Modell zu erhalten, werden die gemessenen Daten zunächst standardisiert. Es liegen  $p$  Merkmale (Gehalte von Elementen und Verbindungen in Borkenmischproben) aus  $n$  Testflächen, welche aus  $n'$  Testgebieten ( $n' < n$ ) stammen, vor. Diese werden in der  $(n \times p)$  - Datenmatrix  $Y$

$$Y = \begin{bmatrix} Y_1^T \\ \vdots \\ Y_l^T \\ \vdots \\ Y_n^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_{11} & \dots & Y_{1j} & \dots & Y_{1p} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ Y_{l1} & \dots & Y_{lj} & \dots & Y_{lp} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ Y_{n1} & \dots & Y_{nj} & \dots & Y_{np} \end{bmatrix} \quad (4)$$

zusammengefaßt. Die standardisierte Datenmatrix  $Z = (Z_{ij}) \in \mathbb{R}^{np}$  erhält man mit

$$Z_{ij} = \frac{Y_{ij} - \bar{Y}_j}{\sqrt{n-1}s_j}, \quad \bar{Y}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_{ij}, \quad s_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_j)^2 \quad (5)$$

Die empirische Korrelationsmatrix  $R = (R_{ij}) \in \mathbb{R}^{pp}$  mit

$$R_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^n (Y_{li} - \bar{Y}_i)(Y_{lj} - \bar{Y}_j)}{\sqrt{\sum_{l=1}^n (Y_{li} - \bar{Y}_i)^2 \sum_{l=1}^n (Y_{lj} - \bar{Y}_j)^2}} \quad (6)$$

berechnet sich aus  $Z$  als Produktmoment:

$$R = Z^T Z \quad (7)$$

### 2.6.2.1 Faktoranalyse

Ziel der Faktoranalyse ist es, mit Hilfe von mathematischen Faktoren die Zahl der Merkmale bzw. Variablen einer Stichprobe zu reduzieren, Strukturen aufzudecken und somit eine einfachere Interpretation der betrachteten Zusammenhänge zu ermöglichen. Die Faktoranalyse kann nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde die Hauptkomponentenmethode angewendet, da dieses Verfahren keinerlei Verteilungsannahmen voraussetzt (FAHRMEIR & HAMERLE 1984). Grundlage für diese

Methode ist die Hauptachsentransformation der standardisierten Datenmatrix  $Z$  in der Form:

$$Z = FL^T, F = (F_1, \dots, F_p) \in \mathbb{R}^{n \times p}, F^T F = I_p, L \in \mathbb{R}^{p \times p} \quad (8)$$

Daraus folgt

$$R = Z^T Z = L^T L \quad (9)$$

Bei der Hauptkomponentenmethode wählt man die ersten ( $k < p$ ) normierten Hauptachsen  $F_1, \dots, F_k$  als Faktoren und erhält für  $Z$  eine Zerlegung der Form

$$Z = F^{(k)} L^{(k)T} + E, E \in \mathbb{R}^{n \times p}, F^{(k)} \in \mathbb{R}^{n \times k} \text{ orthonormiert}, L^{(k)} \in \mathbb{R}^{p \times k} \quad (10)$$

- $Z$  : standardisierte Datenmatrix
- $F^{(k)}$  : Matrix der Faktorwerte
- $L^{(k)}$  : Matrix der Faktorladungen
- $E$  : Matrix der Einzelrestwerte und Fehler
- $I$  : Einheitsmatrix
- $k$  : Anzahl der Faktoren

#### *Bemerkungen zur Hauptachsentransformation*

Bei der Hauptachsentransformation wird eine lineare Transformation der Datenvektoren  $Z_1, \dots, Z_p \in \mathbb{R}^n$  auf orthogonale Hauptachsen  $H_1, \dots, H_p \in \mathbb{R}^n$

$$H_j = (Z_1, \dots, Z_p) t_j = Z t_j \quad (11)$$

mit normierten Gewichtsvektoren  $t_j \in \mathbb{R}^p$ ,  $\|t_j\| = 1$  so durchgeführt, daß  $H_1$  maximale Varianz trägt,  $H_1^T H_1 = \max$ ,  $H_2$  unter den zu  $H_1$  orthogonalen Vektoren maximal variiert usw. Faktoranalytische Interpretation:  $H_1$  trägt unter den Linearkombinationen der Datenvariablen die größte Information und bildet somit den ersten Faktor.  $H_2$  bildet den nächsten Faktor usw. Die Existenz der Zerlegung  $Z = FL^T$  gemäß Gleichung (8) wird durch folgenden Satz gesichert.

**Satz:** Sei  $Z \in \mathbb{R}^{m \times p}$  vom Rang  $p$ , dann lautet die Matrix  $H = (H_1, \dots, H_p)$  der Hauptachsen von  $Z$

$$H = ZT \quad (12)$$

wobei in der Orthogonalen Matrix  $T$  die normierten Eigenvektoren zu den geordneten Eigenwerten  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p > 0$  von  $R = Z^T Z$  stehen. Für  $H$  gilt:

$$H^T H = T^T Z^T Z T = T^T R T = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_p) = \Lambda, \quad (13)$$

die Hauptachsen  $H_i$  sind zueinander orthogonal und besitzen der Reihe nach die Quadratsummen (empirischen Varianzen)  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$ . Die Hauptachsen sind so wie die Spalten von  $T$  bis auf das Vorzeichen eindeutig, wenn sich die Eigenwerte von  $R$  paarweise unterscheiden. Für die Datenmatrix  $Z$  gilt:

$$\begin{aligned} Z &= H T^T \\ Z^T Z &= R = T \Lambda T^T. \end{aligned} \quad (14)$$

Eine Umskalierung liefert die Darstellung in orthogonalen und normierten Faktoren  $F_i$ ,  
 $F = (F_1, \dots, F_p)$

$$\begin{aligned} Z=FL^T \text{ mit } F=H\Lambda^{-\frac{1}{2}}, L=T\Lambda^{-\frac{1}{2}}, F^T F=I \\ Z^T Z=R=L^T L \end{aligned} \quad (15)$$

Die normierten Hauptachsen  $F_1, \dots, F_p$  heißen Hauptkomponenten. Zum Beweis siehe z.B. FAHRMEIR & HAMERLE (1984).

Die Anzahl der Faktoren, welche in das Modell (10) aufgenommen werden sollen, kann nach verschiedenen Kriterien bestimmt werden. In dieser Arbeit sollen alle Hauptkomponenten  $F_i$  mit den Eigenwerten  $\lambda_i \geq 1$  berücksichtigt werden. Man wählt also diejenigen Komponenten aus, die mindestens die Varianz 1 erklären, welche auf eine normierte Variable entfällt.

$$k = \max(\{i | \lambda_i \geq 1\}) \quad (16)$$

#### *Auswahl geeigneter Variablen zur Faktoranalyse*

Nicht jede Variable ist für die Erklärung durch gemeinsame Faktoren geeignet. Deshalb ist es sinnvoll, geeignete Maßzahlen zu betrachten, welche Auskunft über ihre Erklärbarkeit geben. Hier sollen das Kaiser Meyer Olkin Maß

$$KMO = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p R_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p R_{ij}^2 + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p A_{ij}^2}, \quad i \neq j \quad (17)$$

und das Maß für die Angemessenheit der Stichprobe

$$MSA_i = \frac{\sum_{j=1}^p R_{ij}^2}{\sum_{j=1}^p R_{ij}^2 + \sum_{j=1}^p A_{ij}^2}, \quad i \neq j, \quad (18)$$

welches ein Spezialfall des KMO-Maßes bezogen auf einzelne Variablen ist, genutzt werden.

$R_{ij}$  : Korrelationskoeffizienten

$A_{ij}$  : partielle Korrelationskoeffizienten, d.h. Korrelationen zwischen zwei Variablen, wenn die linearen Einflüsse der anderen Variablen nicht berücksichtigt, bzw. konstant gehalten werden.

**Beispiel:** Sei  $p = 3$ . Wenn die Korrelation zwischen den Variablen  $Z_1$  und  $Z_2$  nur auf einer gemeinsamen Beeinflussung durch  $Z_3$  beruht, wird der partielle Korrelationskoeffizient

$$A_{12} = R_{12.3} = \frac{R_{12} - R_{13}R_{23}}{\sqrt{(1 - R_{13}^2)(1 - R_{23}^2)}} \approx 0 \quad (19)$$

werden. Es kann auch vorkommen, daß eine Korrelation durch die Ausschaltung einer Störvariablen erst hervortritt (SACHS 1992).

Kleine partielle Korrelationskoeffizienten zwischen zwei Variablen bedeuten also, daß diese durch einen gemeinsamen Faktor erklärt werden können. Nahe bei 1 liegende KMO bzw. MSA Maßzahlen verkörpern somit eine gute Variablenauswahl. Die MSA Maßzahlen können zur Aussonderung von, für die Erklärung durch gemeinsame Faktoren, ungeeigneten Variablen dienen. Eine weitere, das Modell beschreibende Maßzahl ist die Kommunalität. Sie gibt an, welchen Betrag der Streuung einer Variablen alle Faktoren zusammengenommen erklären. Sie kann also im günstigsten Fall 1 betragen.

### Rotation der erhaltenen Faktorstruktur

Die  $k$  extrahierten Faktoren stellen  $k$  linear unabhängige Vektoren dar. Die Faktorstruktur läßt sich in der Regel nur schwer interpretieren. Durch eine Rotation des Koordinatensystems kann dies erleichtert werden. Bei dieser ändern sich die Beziehungen der Punkte zueinander nicht. Die räumliche Merkmalskonfiguration bleibt erhalten. Es ändern sich aber die Koordinaten der Variablen im rotierten Koordinatensystem. Ziel der Rotation ist es, durch Herstellung einer Einfachstruktur der Faktorladungsmatrix eine bessere Interpretierbarkeit der Faktoren zu erlangen. Eine Rotation der Faktorstruktur ist möglich, da die Faktorisierung nicht eindeutig ist. Sei  $M$  nichtsingulär (Rotationsmatrix). Dann gilt:

$$\begin{aligned}
 L^{(k)}M &= \overline{L^{(k)}} \in \mathbb{R}^{pk}, \quad M^{-1}F^{(k)T} = \overline{F^{(k)T}} \in \mathbb{R}^{kn} \\
 \rightarrow L^{(k)}F^{(k)T} &= \overline{L^{(k)}MM^{-1}F^{(k)T}} = \overline{L^{(k)}F^{(k)T}} \\
 \rightarrow F^{(k)}L^{(k)T} &= \overline{F^{(k)}L^{(k)T}}
 \end{aligned} \tag{20}$$

was in unveränderter Weise die Zerlegung der Datenmatrix

$$\begin{aligned}
 Z &= \overline{F^{(k)}L^{(k)T}} + E \\
 &= \overline{F^{(k)}L^{(k)T}} + E
 \end{aligned} \tag{21}$$

bewirkt. Unter Einfachstruktur versteht man im wesentlichen, daß sich die Merkmale in gegenseitig ausschließende Gruppen aufteilen, daß heißt, daß die Ladungen der Variablen auf einzelnen Faktoren hoch, auf einigen wenigen mäßig hoch bis niedrig und auf den restlichen angenähert null sind. Bei orthogonalen Rotationen, wie zum Beispiel der Varimax- oder der Quartimax-Methode, bleiben die Winkel zwischen den Faktoren ( $90^\circ$ ) erhalten. Die Bedingung zur Durchführung der Varimax-Methode ist zum Beispiel die Maximierung der Ladungsquadrate.

### 2.6.2.2 Clusteranalyse

Ein weiteres Anliegen dieser Arbeit ist es, Depositionstypen und Belastungsstufen bezüglich der berechneten Hauptfaktoren zu bestimmen. Das soll mit Hilfe der Clusteranalyse geschehen. Bei der Clusteranalyse wird die Stichprobe nach mehreren Variablen (Merkmalkomplex, Ergebnis der Faktoranalyse) gleichzeitig klassifiziert. Dabei sollen die Cluster durch hierarchisches Vereinigen entstehen. Zur Vereinigung gibt es verschiedene Verfahren, wie zum Beispiel das Complete Linkage-, das Average Linkage-, das Zentroid- und das Ward-Verfahren. Hier soll die Ward-Methode unter Verwendung des quadrierten euklidischen Distanzmaßes angewandt werden, da diese aus Erfahrung unempfindlich gegenüber Ausreißern ist. Damit die Analyse nicht von den verschiedenen Dimensionen der einzelnen Variablen beeinflusst wird, sollen für die Berechnung der Cluster ebenfalls standardisierte Daten verwendet werden.

Das Verfahren von Ward beruht auf folgender Idee: Sei

$$\sum_{i \in C_k} \|z_i - \bar{z}_k\|^2 \quad (22)$$

die Streuung innerhalb der Klasse  $C_k$ . Die Homogenität einer Partition wird durch die Summe der Streuungen innerhalb der Klassen gemessen. Die Homogenität der Partition  $C^{v-1}$  mit  $g$  Klassen ist also durch

$$H(C^{v-1}) = \sum_{k=1}^g \sum_{i \in C_k} \|z_i - \bar{z}_k\|^2 \quad (23)$$

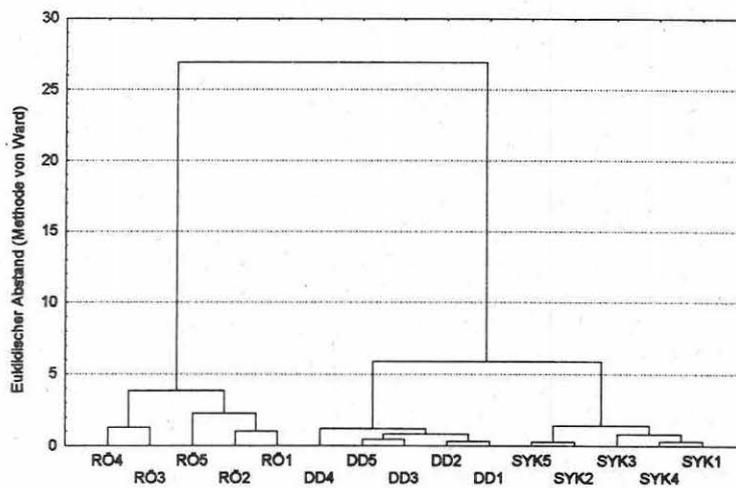
gegeben. Entsteht eine Partition  $C^v$  dadurch, daß die Klassen  $C_v$  und  $C_w$  aus  $C^{v-1}$  zu  $C$  fusioniert werden, hat  $C^v$  die Homogenität

$$H(C^v) = \sum_{k \neq v, w} \sum_{i \in C_k} \|z_i - \bar{z}_k\|^2 + \sum_{i \in C} \|z_i - \bar{z}_C\|^2. \quad (24)$$

Bei der Ward-Methode werden nun diejenigen Cluster  $C_v$ ,  $C_w$  vereinigt, die den Homogenitätsverlust

$$D(C_v, C_w) = H(C^v) - H(C^{v-1}) = \min_{k \neq j} \frac{n_k n_j}{n_k + n_j} \| \bar{z}_k - \bar{z}_j \|^2 \quad (25)$$

minimieren (FAHRMEIR & HAMERLE 1984).



**Abb. 2.1** Baumdiagramm für die Cluster der Testflächen der Testgebiete Syktywkar 1989, Diesdorf 1991 und Rösa 1991. Für die Bildung der Cluster wurden die standardisierten Gehalte von Calcium, Eisen, Sulfat, Benzo(a)pyren, Fluoranthen, Pyren, Ammonium und Nitrat verwendet.

Die Anzahl der Cluster soll durch Fachkenntnis vorbestimmt werden. Letztlich sollen sich die Mittelwerte der Variablen in den Clustern signifikant voneinander unterscheiden. Zur Veranschaulichung des Vorganges der Clusterung soll das Baumdiagramm in Abb. 2.1 dienen. In diesem Beispiel werden die Testflächen von drei ausgewählten Testgebieten, Syktywkar 1989 (SYK), Diesdorf 1991 (DD) und Rösa 1991 (RÖ) vereinigt. Diese wurden ausgewählt, weil sie sich durch ihre Depositionsbelastung deutlich unterscheiden. Um eine übersichtlichere Darstellung zu erhalten wurden in diesem Beispiel Euklidische Distanzen verwendet. Wie aus der Abb. 2.1 ersichtlich ist, werden zuerst Testflächen eines Testgebietes vereinigt, d.h. Testflächengruppen, welche sich hinsichtlich ihrer Depositionsbelastung sehr ähnlich sind.

#### 2.6.2.3 Diskriminanzanalyse

Bei der Anwendung der Diskriminanzanalyse in dieser Arbeit geht es zunächst darum, die in einer Lernstichprobe (Datenbasis) durch Clusteranalyse erhaltenen Gruppierungen (Testflächengruppen, die sich sowohl vom Depositionstyp als auch in der Belastungsstufe signifikant unterscheiden) mit Hilfe von Diskriminanzfunktionen möglichst gut zu trennen. Auf der Grundlage der berechneten Diskriminanzfunktionen sollen dann neue Stichproben (Borkenproben) diesen Gruppen (Depositionstypen, Belastungsstufen) zugeordnet werden (Diskrimination).

Zur Berechnung von Diskriminanzfunktionen gibt es zwei Ansätze, den entscheidungstheoretischen und den historisch älteren Ansatz nach Fisher (FAHRMEIR & HAMERLE 1984). In SPSS® wird vom Ansatz nach Fisher (BROSIUS 1989; NORUŠIS 1990) ausgegangen. Bei diesem werden die Koeffizientenvektoren  $b_i$  der (kanonischen) Diskriminanzfunktionen

$$D_i = b_{i_1} Z_1 + b_{i_2} Z_2 + \dots + b_{i_p} Z_p = b_i^T Z \quad (26)$$

so bestimmt, daß der Quotient

$$Q(b) = \frac{\text{Quadratsumme d. Steuungen d. Funktionsw. zw. d. Gruppen}}{\text{Quadratsumme d. Steuungen d. Funktionsw. innerh. d. Gruppen}} = \frac{QSZ}{QSI}$$

ein Maximum wird. Man ist also bei der Diskrimination bestrebt, die Streuungen innerhalb der Gruppen zu minimieren und zwischen den Gruppen zu maximieren. Mit Hilfe der Zwischen-Gruppen-Streumatrix

$$B = \sum_{k=1}^g n_k (\bar{Z}_k - \bar{Z})(\bar{Z}_k - \bar{Z})^T \quad (27)$$

(g: Anzahl der Gruppen,  $n_k$ : Anzahl der Fälle pro Gruppe) und der Inner-Gruppen Streumatrix

$$W = \sum_{k=1}^g \sum_{l=1}^{n_k} (Z_{kl} - \bar{Z}_k)(Z_{kl} - \bar{Z}_k)^T \quad (28)$$

kann dieser Sachverhalt durch

$$Q(b) = \frac{b^T B b}{b^T W b} \rightarrow \text{Max} \quad (29)$$

beschrieben werden. Mit der notwendigen Bedingung

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = \frac{2(Bb)(b^T W b) - 2(b^T B b)(W b)}{(b^T W b)^2} = \frac{2(Bb - Q(b)W b)}{b^T W b} = 0 \quad (30)$$

folgt (die Existenz von  $W^{-1}$  vorausgesetzt) die Eigenwertaufgabe

$$W^{-1}Bb = \lambda b. \quad (31)$$

Wegen  $\text{rg}W = p$  ( $p$ : Anzahl der Variablen) und  $\text{rg}B = q \leq \{p, g-1\}$  gilt

$$\lambda_k \neq 0 \quad \text{für } k=1, \dots, q. \quad (32)$$

Man erhält also entsprechend den  $q$  verschiedenen Eigenwerten  $q$  verschiedene Eigenvektoren, und somit einen  $q$ -dimensionalen Diskriminationsvektor  $D$ . Entsprechend dem konkreten Sachverhalt kann es von Vorteil sein, nicht alle möglichen Diskriminanzfunktionen zu berücksichtigen. Auf Kriterien, mit welchen man die optimale Anzahl der zu berücksichtigen Diskriminanzfunktionen  $D_i$  bestimmen kann, soll später eingegangen werden. Zunächst soll die in SPSS® verwendete Entscheidungsregel vorgestellt werden. Ein Fall mit dem Diskriminationsvektor  $D$  wird derjenigen Gruppe  $G_i$  zugeordnet, für welche die a posteriori Wahrscheinlichkeit nach dem Satz von Bayes

$$P(G_i|D) = \frac{P(D|G_i)P(G_i)}{\sum_{i=1}^g P(D|G_i)P(G_i)} \quad (33)$$

maximal wird. Um die bedingten Wahrscheinlichkeiten  $P(D|G_i)$  berechnen zu können, wird in SPSS® vorausgesetzt, daß die Variablen und somit auch die Diskriminationsvektoren innerhalb der Gruppen multivariat-normalverteilt sind, Varianzhomogenität

besteht und die Parameter geschätzt werden können (NORUŠIS 1990). Ist ferner die Stichprobe für die Grundgesamtheit repräsentativ, kann der Anteil der Fälle einer Gruppe in der Stichprobe als Schätzung für ihre a priori Wahrscheinlichkeit  $P(G_i)$  dienen. Wenn keine Informationen über die Gruppenzugehörigkeiten innerhalb der Grundgesamtheit existieren, ist  $P(G_i)$  für alle Gruppen als gleich anzusehen. Dies ist die Voreinstellung in SPSS®.

Für die praktische Anwendung (Zuordnung neu erhobener Borkenproben zu den bestehenden Depositionstypen oder Belastungsstufen) hat dieses Entscheidungskriterium den Nachteil, daß man die Voraussetzung der Normalverteilung innerhalb der Gruppen treffen muß und auch die Berechnung der a posteriori Wahrscheinlichkeiten bei vertretbarem Aufwand ohne Computer nicht möglich ist. Deshalb sei im folgenden auf ein einfacheres Kriterium verwiesen, welches keine Verteilungsannahmen voraussetzt.

#### *Entscheidungskriterium nach Fisher ohne Verteilungsannahmen*

Dieses Kriterium soll aus dem Ansatz nach Fisher für den Zweiklassenfall hergeleitet werden, wobei Varianzhomogenität weiter vorausgesetzt wird. Um neue Stichproben unabhängig von der Lernstichprobe zuordnen zu können, wird hier von unstandardisierten Daten ausgegangen. Die Forderung (27) entspricht dann der Bedingung

$$Q = \frac{(b^T \bar{Y}_I - b^T \bar{Y}_J)^2}{b^T W b} \rightarrow \text{Max} \quad (34)$$

Analog zur obigen Vorgehensweise kann man mit Hilfe der notwendigen Bedingung einen Koeffizientenvektor  $b$  berechnen (da nur zwei Klassen vorhanden sind), welcher der Beziehung

$$b \sim W^{-1}(\bar{Y}_i - \bar{Y}_j) \sim C^{-1}(\bar{Y}_i - \bar{Y}_j) \quad (35)$$

(C...Kovarianzmatrix) genügt (FAHRMEIR & HAMERLE 1984; MARINELL 1977).  
Nun wird ein Fall mit dem Diskriminationswert  $D = b^T Y$  derjenigen Klasse  $i$  zugeordnet,  
für welche

$$|D - \bar{D}_i| < |D - \bar{D}_j| \quad (36)$$

bzw.

$$D > \frac{1}{2}(\bar{D}_i + \bar{D}_j) \quad (37)$$

gilt. Daraus folgt:

$$b^T Z > \frac{1}{2} b^T (\bar{Y}_i + \bar{Y}_j) \quad (38)$$

und mit (35)

$$\bar{Y}_i^T C^{-1} Y - \frac{1}{2} \bar{Y}_i^T C^{-1} \bar{Y}_i > \bar{Y}_j^T C^{-1} Y - \frac{1}{2} \bar{Y}_j^T C^{-1} \bar{Y}_j \quad (39)$$

Diese Betrachtungsweise ist für jedes Paar  $(i, j)$  möglich. Daher wähle  $k$  so, daß

$$d_i = \bar{Y}_i^T C^{-1} Y - \frac{1}{2} \bar{Y}_i^T C^{-1} \bar{Y}_i \quad (40)$$

maximal wird. Diese Entscheidungsregel ist äquivalent zur Entscheidungsregel des

entscheidungstheoretischen Ansatzes mit den Voraussetzungen Normalverteilung, Varianzhomogenität und gleiche a priori Wahrscheinlichkeiten und bedeutet die Minimierung der Mahalanobis Distanz zwischen dem neu zuzuordnenden Fall und den Klassensmittelpunkten. In SPSS® werden die Funktionen (40) als Fischersche Diskriminanzfunktionen bezeichnet (NORUŠIS 1990).

*Wahl der zur Diskrimination verwendeten Variablen und Anzahl der zu berücksichtigenden Diskriminanzfunktionen q*

Zur Diskrimination sind unter Umständen nicht alle Variablen notwendig. Diese können nach verschiedenen Selektionskriterien ausgeschlossen werden. In dieser Arbeit soll die Maximierung der kleinsten F-Werte mit der Methode "stepwise" (NORUŠIS 1990) durchgeführt werden.

Unter F-Werten versteht man in diesem Zusammenhang die Statistik

$$F = \frac{(n-1-p)n_i n_j}{p(n-2)(n_i+n_j)} D_{ij}^2 \quad (41)$$

mit

$$D_{ij} = (\bar{Z}_i - \bar{Z}_j)^T K^{-1} (\bar{Z}_i - \bar{Z}_j), \quad K = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (Z_k - \bar{Z})(Z_k - \bar{Z})^T, \quad (42)$$

welche man auch zum Test der Null-Hypothese, daß die Mittelwertvektoren zweier Gruppen identisch sind, verwenden kann. "Stepwise" bedeutet, daß bei der Variablenauswahl schrittweise diejenigen Variablen in die Analyse einbezogen werden, welche den größten Zuwachs der F-Werte bewirken. Der Betrag des Zuwachses, welcher notwendig ist, um eine Variable als erklärende Variable in das Modell aufzunehmen wird durch Schwellwerte festgelegt. Nach Aufnahme einer neuen Variablen in das Modell wird

überprüft, ob die Aufnahmebedingungen für die vorher aufgenommenen Variablen noch erfüllt sind. Ist dies nicht der Fall, werden die jeweiligen Variablen wieder aus dem Modell entfernt.

Entsprechend der Größe des Eigenwertes

$$\lambda = \frac{QSZ}{QSI} \quad (43)$$

der jeweiligen kanonischen Diskriminanzfunktion leisten diese einen unterschiedlichen Beitrag zur Gesamtvarianz. Des weiteren ist der

$$\text{kan. Korrelationskoeffizient} = \sqrt{\frac{QSZ}{QSG}} \quad \text{mit } QSG = QSZ + QSI \quad (44)$$

von Interesse. Mit Hilfe einer Chi-Quadrat Transformation von

$$\text{Wilks' } \lambda = \frac{QSI_{j+1}}{QSG_{j+1}} \dots \frac{QSI_{p-1}}{QSG_{p-1}} \quad (45)$$

wird weiterhin schrittweise die Nullhypothese geprüft, daß die Gruppenmittelwerte der Diskriminanzfunktionen in allen Gruppen gleich null sind. In der Auswertung bedeuten die Zahlen in der Spalte "nach Funktion", welche Diskriminanzfunktion zuletzt von der Analyse ausgeschlossen worden ist. Aufgrund dieser Parameter wird entschieden, welche Diskriminanzfunktionen in die Analyse einbezogen werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Ziel der statistischen Auswertungen ist die Charakterisierung von Stoffeinträgen mit Hilfe von Depositionstypen und Belastungsstufen. Das macht die Anwendung mathematisch-statistischer Verfahren erforderlich. Als multivariate Methoden werden Faktor-, Cluster- und Diskriminanzanalyse eingesetzt. Die Ergebnisse sollen so aufbereitet werden, daß eine direkte Nutzung in staatlichen Institutionen (Landesämter, Forstliche Landesanstalten) möglich ist.

Depositionen bzw. Stoffeinträge weisen einen hohen Komplexitätsgrad auf, das heißt ihre stoffliche Zusammensetzung wird durch verschiedene chemische Stoffe bestimmt, die von unterschiedlichen Verursachern (z.B. Industrie und Hausbrand, Verkehr, Landwirtschaft) emittiert werden. Im allgemeinen ist es nicht möglich, Depositionen durch ein einziges Merkmal angemessen zu charakterisieren. Zur Charakterisierung von Depositionen müssen daher mehrere Elemente und Verbindungen (Merkmale, Variablen) in der Probenmatrix gemessen werden. Eine chemische Multi-Komponenten-Analyse mit entsprechender multivariater statistischer Auswertung ist daher anzustreben.

Das oben genannte Ziele sollte erreichbar sein, wenn in die statistischen Auswertungen ein möglichst breites Spektrum von Borkenproben einbezogen werden. Dazu sind Borkenproben an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeitpunkten in unterschiedlich belasteten Kiefernforsten regional (Deutschland) und überregional (Norwegen, Dänemark, Polen, Rußland) zu entnehmen und auf die Gehalte verschiedener Elemente und Verbindungen (Merkmale), z.B. Al, As, B, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Nd, NH<sub>4</sub>, Ni, NO<sub>3</sub>, Pb, SO<sub>4</sub>, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr, Benzo(a)pyren, Fluoranthen, Phenantren und Pyren zu analysieren.

Im ersten Teil der statistischen Auswertungen (Kap. 3.1 - 3.1.3) werden zunächst univariate Analysen zur Repräsentanz der Probenahme und des Probenmaterials durchgeführt. Daran schließen sich Untersuchungen zur zeitlichen Veränderung und räumlichen Differenzierungen von Nähr- und Fremdstoffeinträgen in Kiefernforste von Sachsen-Anhalt an. Der zweite Teil beschäftigt sich dann ausschließlich mit der Charakterisierung

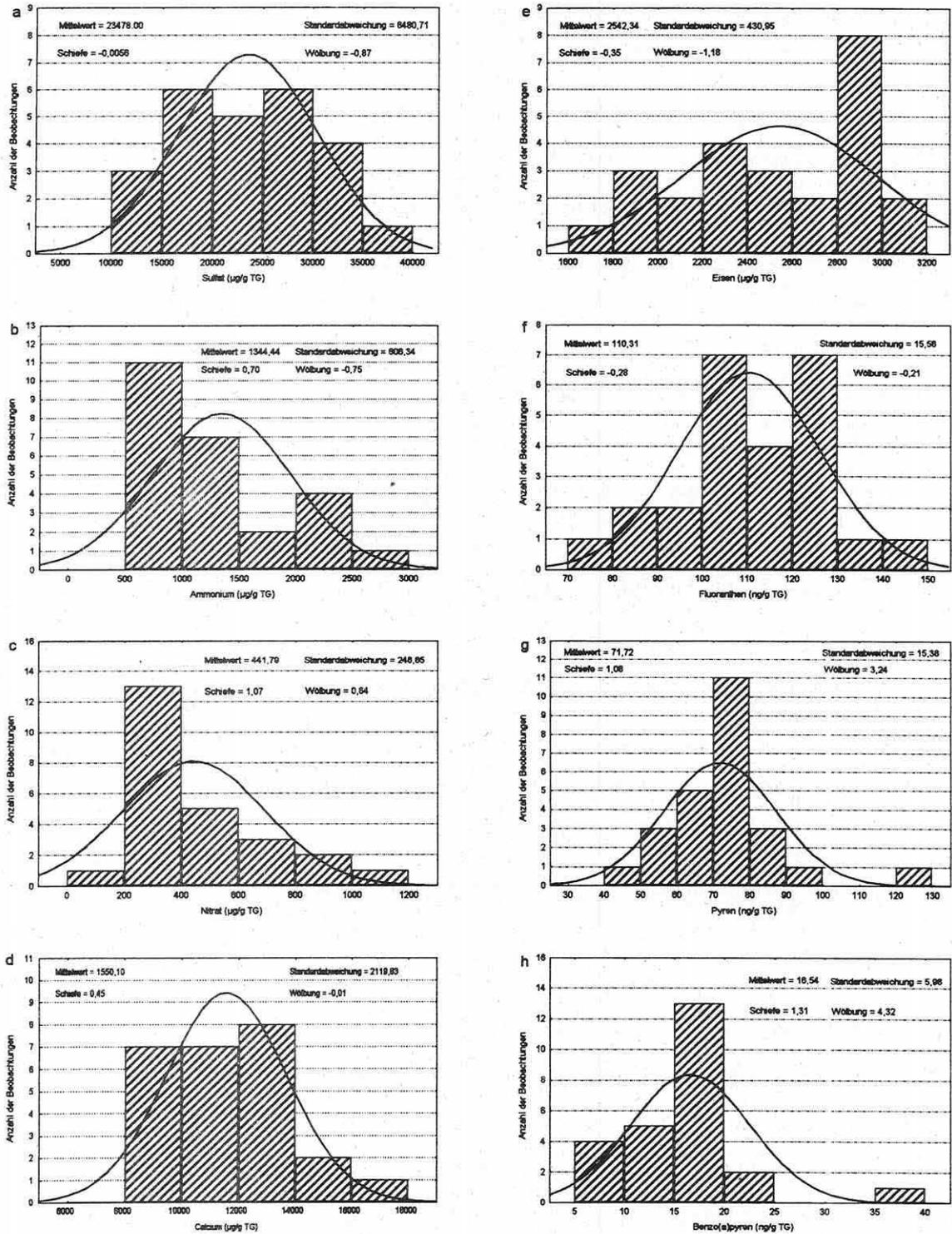
von Depositionstypen und Belastungsstufen.

### 3.1 Univariate statistische Auswertung

#### 3.1.1 Repräsentanz der Probenahme und des Probenmaterials

Zur Entnahme von Borkenproben in einem Testgebiet oder in einer Testfläche mit dem Ziel eine repräsentative Aussage zur Depositionssituation zu erhalten, bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. Naheliegend ist es, Borkenproben von möglichst vielen Einzelbäumen zu entnehmen und diese auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen. Da diese Vorgehensweise für eine große Anzahl (z.B.  $n > 20$ ) von Borkenproben aufgrund der Beschränkung von technischer und personeller Kapazität nicht durchführbar ist, muß eine alternative Lösung gefunden werden. Das kann in der Entnahme von Mischproben bestehen. Bei diesem Verfahren werden die in Testflächen entnommenen Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt (Mischprobentechnik).

Für einen Vergleich der beiden Vorgehensweisen wurden einer Testfläche 25 Einzelproben und 6 Mischproben, welche aus je 25 Einzelproben entstanden sind, entnommen. Es wird nun die Frage nach der Verteilung und der Streuung der Mischproben gegenüber den Einzelproben gestellt. Um diese Fragen zu klären, kann man die Einzelproben auf einen bestimmten Verteilungstyp testen und die Streuung berechnen. Da nur sechs Mischproben zur Verfügung stehen, ist ein Test nicht sinnvoll. Andererseits kann man bei Kenntnis der Verteilung der Einzelproben auf die Verteilung der Mischproben schließen. Die Verteilung der Einzelproben kann für diesen Fall getestet werden, da 25 Proben von Einzelbäumen aus einer Testfläche zur Verfügung stehen. Zunächst werden jedoch Histogramme und statistische Maßzahlen für ausgewählte Merkmale der Einzelproben dargestellt, um die Verteilungen chemischer Elemente und Verbindungen innerhalb einer Testfläche zu veranschaulichen.



**Abb. 3.1.1 (a-h)** Histogramme für die Gehalte von (a) Sulfat, (b) Ammonium, (c) Nitrat, (d) Calcium, (e) Eisen, (f) Fluoranthen, (g) Pyren und (h) Benzo(a)pyren in Borkenproben ( $n = 25$  Einzelproben).

In Tab. 3.1.1 sind die Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung nach Kolmogoroff-Smirnoff (Kap. 2.6.1.1) für ausgewählte Elemente wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß die Normalverteilungsannahme zu einem Signifikanzniveau von 5% nicht abgelehnt werden kann.

Element bzw. Verbindung	größte absolute Differenz	Kolmogoroff Smirnoff $\lambda$	zweiseitige Wahrscheinlich- keit
Calcium	0,13182	0,659	0,778
Eisen	0,17668	0,883	0,416
Sulfat	0,11153	0,558	0,915
Benzo(a)pyren	0,19774	0,989	0,282
Fluoranthen	0,12000	0,600	0,864
Pyren	0,16802	0,840	0,480
Ammonium	0,19372	0,969	0,305
Nitrat	0,15757	0,788	0,564

**Tab. 3.1.1** Kolmogoroff-Smirnoff Test auf Normalverteilung für ausgewählte Elemente ( $n = 25$  Einzelproben).

Um Schlußfolgerungen auf die Verteilung der Mischproben ziehen zu können, ist es notwendig, auch für die Mischproben, die aus den Einzelproben gebildet werden, Normalverteilung vorauszusetzen. Weiterhin muß man annehmen, daß sich die Mittelwerte der Einzelstichproben nicht von den Analysenwerten der aus ihnen gebildeten Mischproben unterscheiden, d.h., daß man Analyse und Mittelwertbildung vertauschen kann. Seien also die Gehalte eines Elementes oder einer Verbindung in den Einzelproben den Zufallsgrößen  $Y_{ij}$  ( $i = 1, \dots, k$  Mischproben aus  $j=1, \dots, n_i$  Einzelproben) zugeordnet, dann seien diese nach obiger Voraussetzung  $N(\mu_i; \sigma_i^2)$  verteilt. Dann gilt für die Schätzfunktionen

der Mittelwerte, welche ebenfalls Zufallsgrößen darstellen

$$\bar{Y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} Y_{ij} \sim N\left(\mu_p, \frac{\sigma_i^2}{n_i}\right).$$

Die Verteilung der Schätzfunktion des Mittelwertes der Mischproben ergibt sich dann wie folgt:

$$\bar{\bar{Y}} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \bar{Y}_i \sim N\left(\bar{\mu}; \sum_{i=1}^k \frac{\sigma_i^2}{k^2 n_i}\right)$$

Ein Vergleich der Streuung der Mischproben mit dem Durchschnitt der Streuungen der Einzelproben, aus welchen die Mischproben entstanden sind, ergibt:

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{k^2} \sum_{i=1}^k \frac{\sigma_i^2}{n_i} < \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \sigma_i^2 = \bar{\sigma_i^2}$$

Es zeigt sich, daß die Streuung der Mischproben kleiner ist. Anhand der genommenen Stichproben wird dieser Zusammenhang bezüglich der Standardabweichungen bestätigt.

Element/Verbindung	n=25 Einzelproben			n=6 Mischproben		
	Mittelwert	Std. abw.	rel. Std. abw.	Mittelwert	Std. abw.	rel. Std. abw.
Gehalt pro g TG						
Calcium ( $\mu\text{g}$ )	11550,1	2119,83	18,35	8791,07	467,68	5,32
Eisen ( $\mu\text{g}$ )	2542,34	430,95	16,95	1911,10	170,66	8,93
Sulfat ( $\mu\text{g}$ )	23478,0	6480,71	27,60	18600,0	1590,0	8,55
Benzo(a)pyren (ng)	16,54	5,96	36,05	9,57	0,96	10,04
Fluoranthen (ng)	110,31	15,56	14,11	65,78	7,63	11,59
Pyren (ng)	71,72	15,37	21,43	38,27	7,01	18,31
Ammonium ( $\mu\text{g}$ )	1342,44	606,34	45,17	1170,00	205,71	17,58
Nitrat ( $\mu\text{g}$ )	441,79	246,65	55,83	398,57	132,86	33,33

Tab. 3.1.2 Vergleich der Standardabweichungen (Std.abw.) von Einzel- und Mischproben.

Es folgt, daß die Merkmalmittel einer Testfläche mit 6 Mischproben besser repräsentiert werden als mit 25 Einzelproben. Dies war auch zu erwarten, da die 6 Mischproben im Gegensatz zu 25 Bäumen bei Einzelproben, 125 Bäume repräsentieren. Die Unterschiede in den Mittelwerten ergeben sich, weil die Einzel- und die Mischproben zu verschiedenen Zeitpunkten (Februar 1994 bzw. Juni 1994) gesammelt worden sind.

Zur Überprüfung der Homogenität von Testgebieten werden diese jeweils durch 5 Testflächen repräsentiert. Von jeder Testfläche wird eine Mischprobe entnommen. Einen Überblick über die mögliche Spannweite ausgewählter Elemente und Verbindungen gibt Tab. 3.1.3 Es wird die Spannweite über die gesamte betrachtete Stichprobe dargestellt. Der Anreicherungsfaktor differiert zwischen minimal 10 (Cd) und 1900 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

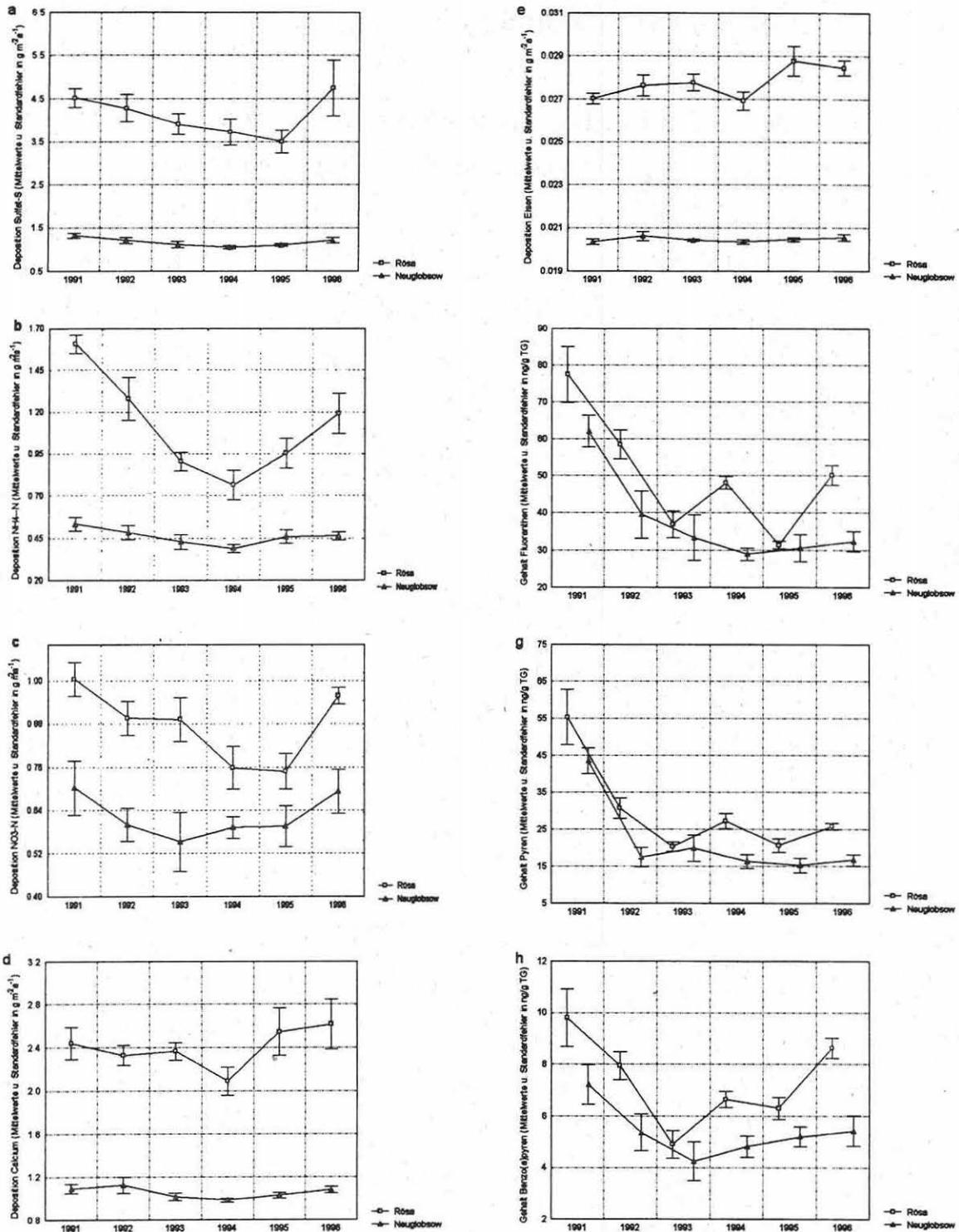
Element /Ver- bindung	Minimum	Maximum ( $\mu\text{g g}^{-1}$ TG)	Spannweite
Al	1	1492,00	1491,00
B	0,77	23,44	22,67
Ba	0,01	145,49	145,48
Ca	1777,87	26802,68	25024,81
Cd	0,10	1,15	1,05
Ce	0,11	13,59	13,48
Cr	0,52	10,43	9,91
Fe	51,45	4772,00	4720,55
Hg	0,001	1,179	1,178
La	0,04	5,66	5,62
Mo	0,01	4,73	4,72
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20,00	3790,00	3770,00
Ni	0,01	8,18	8,17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,00	800,00	799,00
Pb	1,69	61,86	60,17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30,00	56800	56770
Ti	3,15	372,08	368,93
Zn	4,50	186,89	182,39
Benzo(a)pyren	0,00042	0,02038	0,02093
Fluoranthren	0,00740	0,13961	0,13221
Pyren	0,00494	0,08163	0,07669

**Tab. 3.1.3** Extrema und Spannweiten von Gehalten verschiedener Elemente und Verbindungen in Kiefernborke aus unterschiedlich immissionsbelasteten Testgebieten.

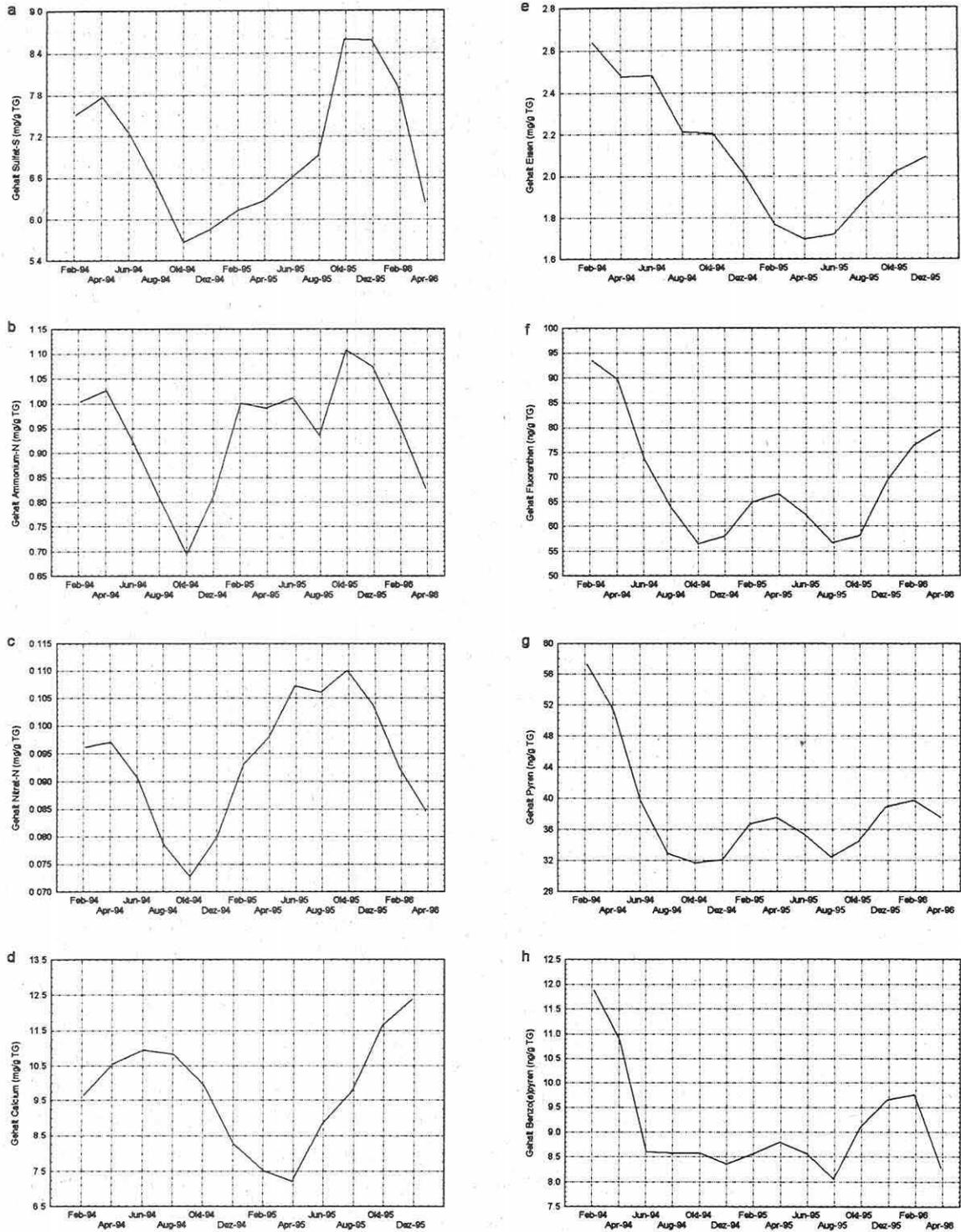
### 3.1.2 Zeitliche Veränderungen im Stoffeintrag

In diesem Abschnitt werden zeitliche Veränderungen der stofflichen Belastung von ausgewählten Testgebieten bzw. Kiefernbeständen in Sachsen-Anhalt dargestellt werden. Zur Bewertung der zeitlichen Veränderungen im Testgebiet Rösa (Dübener Heide, Sachsen-Anhalt) wird das Referenzgebiet Neuglobsow (Brandenburg) einbezogen (Abb. 3.1.2 a - h). Der Gebietsvergleich zeigt, daß sich die Einträge in Rösa gegenüber Neuglobsow auf einem deutlich höheren Niveau bewegen. Das erklärt sich durch den direkten Einfluß der großen Industrie- und Kraftwerksanlagen im Ballungsraum Bitterfeld auf das Testgebiet Rösa. Weiterhin ist zu erkennen, daß nach einer zeitweiligen Verringerung der Belastung vor allem durch Sulfat und Calcium (Flugstaub), aber auch durch polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK's), seit 1994 wieder ein leichter Anstieg einsetzt. Diese Trendentwicklung kann mit einer Steigerung industrieller Aktivitäten nach drastischer Abschaltung Anfang der neunziger Jahre und mit der starken Zunahme des Kraftverkehrs erklärt werden. Der Anstieg der Stickstoffdepositionen ab 1995 ist wahrscheinlich auf erhöhte landwirtschaftliche Aktivitäten zurückzuführen. Nach erfolgter Umstrukturierung der Betriebe existieren seit Mitte der 90er Jahre wieder große Viehbestände (BÜHLER-NATOUR, pers. Mitteilung).

Wie aus Abb. 3.1.3 (a-h) hervorgeht, lassen sich auch kurzfristige Veränderungen im Stoffeintrag mit Hilfe von Borkenanalysen nachweisen. Dazu wurden in einer Testfläche der Dübener Heide (Wellaune) alle zwei Monate Borkenproben entnommen. In Abb. 3.1.3 (a-h) sind die gleitenden Mittel über drei Messungen (drei Monate) dargestellt. Am Anfang und am Ende des Beobachtungszeitraumes wurden jeweils zwei Meßwerte in die Mittelwertbildung einbezogen. Die einzelnen graphischen Darstellungen lassen im betrachteten Zeitraum kurzfristige Veränderungen erkennen. Hohe Sulfatgehalte sind wahrscheinlich auf längere Heizperioden in den Wintermonaten zurückzuführen, während der Anstieg von Nitrat und Ammonium im Frühjahr durch landwirtschaftliche Aktivitäten bedingt ist.



**Abb. 3.1.2(a-h)** Zeitliche Veränderungen von Depositionsraten für (a) Sulfat-S, (b) Ammonium-N, (c) Nitrat-N, (d) Calcium und (e) Eisen sowie von Gehalten für (f) Fluoranthen, (g) Pyren und (h) Benzo(a)pyren in Kiefernborke der Gebiete Neuglobsow und Rösä (Dübener Heide).



**Abb. 3.1.3 (a-h)** Zeitliche Veränderungen (gleitendes Mittel Febr. 1994 - Dez. 1995 bzw. Apr. 1996) der Gehalte von (a) Sulfat-S, (b) Ammonium-N, (c) Nitrat-N, (d) Calcium, (e) Eisen, (f) Fluoranthen, (g) Pyren und (h) Benzo(a)pyren in Kiefernborke am Standort Wellaune (Dübener Heide).

Element/Verbindung	1991	1996
Sulfat (mg/g Borke)	2,728 ± 0,294	2,639 ± 0,556
Ammonium (mg/g Borke)	0,258 ± 0,030	0,450 ± 0,053
Nitrat (mg/g Borke)	0,085 ± 0,006	0,183 ± 0,062
Calcium (mg/g Borke)	3,015 ± 0,167	2,870 ± 0,155
Eisen (mg/g Borke)	0,786 ± 0,081	0,772 ± 0,119
Fluoranthen (ng/g Borke)	47,838 ± 4,247	62,32 ± 7,720
Pyren (ng/g Borke)	27,508 ± 2,893	32,010 ± 5,242
Benzo(a)pyren (ng/g Borke)	5,120 ± 0,433	12,700 ± 2,371

**Tab. 3.1.4** Zeitvergleich der Gehalte ausgewählter Elemente und Verbindungen in Kiefernborke am Standort Letzlingen.

Element/Verbindung	1991	1996
Sulfat (mg/g Borke)	5,678 ± 0,656	5,400 ± 1,001
Ammonium (mg/g Borke)	0,562 ± 0,073	1,11 ± 0,122
Nitrat (mg/g Borke)	0,219 ± 0,016	0,442 ± 0,081
Calcium (mg/g Borke)	4,816 ± 0,207	4,118 ± 0,064
Eisen (mg/g Borke)	1,046 ± 0,104	0,912 ± 0,033
Fluoranthen (ng/g Borke)	48,814 ± 16,299	88,000 ± 6,899
Pyren (ng/g Borke)	28,558 ± 8,947	45,270 ± 2,651
Benzo(a)pyren (ng/g Borke)	4,722 ± 1,604	15,420 ± 0,857

**Tab. 3.1.5** Zeitvergleich der Gehalte ausgewählter Elemente und Verbindungen in Kiefernborke am Standort Flechtingen.

Element/Verbindung	1994	1996
Sulfat (mg/g Borke)	3,296 ± 0,212	3,167 ± 0,103
Ammonium (mg/g Borke)	1,010 ± 0,136	1,498 ± 0,249
Nitrat (mg/g Borke)	0,257 ± 0,017	0,375 ± 0,369
Calcium (mg/g Borke)	4,243 ± 0,175	3,664 ± 0,124
Eisen (mg/g Borke)	0,563 ± 0,046	0,575 ± 0,034
Fluoranthren (ng/g Borke)	41,263 ± 3,144	43,03 ± 1,870
Pyren (ng/g Borke)	25,432 ± 2,392	24,08 ± 1,622
Benzo(a)pyren (ng/g Borke)	5,143 ± 0,411	6,650 ± 0,268

**Tab. 3.1.6** Zeitvergleich der mittleren Gehalte und Standardfehler ausgewählter Elemente und Verbindungen in Kiefernborken am Standort Lübbars (Altmark).

Element/Verbindung	1994	1996
Sulfat (mg/g Borke)	2,788 ± 0,401	2,627 ± 0,149
Ammonium (mg/g Borke)	0,356 ± 0,032	0,592 ± 0,038
Nitrat (mg/g Borke)	0,201 ± 0,017	0,253 ± 0,021
Calcium (mg/g Borke)	2,634 ± 0,265	2,990 ± 0,224
Eisen (mg/g Borke)	0,599 ± 0,043	0,552 ± 0,031
Fluoranthren (ng/g Borke)	39,844 ± 6,811	47,260 ± 3,660
Pyren (ng/g Borke)	23,510 ± 4,432	24,350 ± 1,973
Benzo(a)pyren (ng/g Borke)	8,522 ± 2,086	8,610 ± 0,706

**Tab. 3.1.7** Zeitvergleich der Gehalte ausgewählter Elemente und Verbindungen in Kiefernborken am Standort Arendsee (Altmark).

Die in den Tabellen 3.1.4 bis 3.1.7 zusammengestellten Ergebnisse zur zeitlichen Veränderung des Stoffeintrages an den Standorten Letzlingen, Flechtingen, Lübbars und Arendsee veranschaulichen die Immissionsituation im Norden von Sachsen-Anhalt. Deutlich ist der Rückgang der Sulfatdeposition zu erkennen. Die Nitrat- und Ammoniumgehalte in den Kiefernborke n verzeichnen im Gegensatz dazu eine erhöhte Stickstoffbelastung. Einen Anstieg lassen auch die PAK's erkennen.

### 3.1.3 Räumliche Differenzierungen im Stoffeintrag und Depositionsmuster

In Tabelle 3.1.8 (a,b) sind die Gehalte (Mittelwerte und Standardfehler) verschiedener Elemente und Verbindungen in Borke nproben (1991) ausgewählter Gebiete Sachsen-Anhalts sowie der Referenzgebiete Neuglobsow und Norwegen zusammengestellt. Für Norwegen stehen nur zwei Mischproben zur Verfügung, weshalb keine Standardfehler angegeben werden. Die gebietsbezogenen Unterschiede sind deutlich zu erkennen. Das Testgebiet Rösa dominiert im Vergleich zu beiden Referenzgebieten und den anderen Testgebieten in Sachsen-Anhalt durch höhere Elementgehalte in der Staubfraktion und in den Stickstoffverbindungen.

Die in Borke nproben zusätzlich bestimmten natürlichen Isotopenverhältnisse für ausgewählte S- und N-Fractionen (Sulfat, Ammonium) erlauben eine eindeutige Zuordnung der Stoffeinträge zu bestimmten Verursachern. So liegt das  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis von  $\text{SO}_2$ -Abgasen, die bei der Verbrennung fossiler Energieträger entstehen, deutlich im positiven Bereich (WINNER et al. 1978). Für Autoabgase und Ammoniak aus Rindergülle wird in der Literatur ein negatives  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnis angegeben (HEATON 1990). Die in Borke nproben von Rösa (Dübener Heide) bestimmten  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für Sulfat und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte für Ammonium (Tab. 3.1.9) liegen deutlich im positiven bzw. negativen Meßbereich. Als Emittentengruppen kommen daher nur "Industrie und Hausbrand" sowie die "Landwirtschaft" in Frage. Die Differenzierung der  $\delta$ -Werte läßt gleichzeitig eine quantitative Bewertung der S- und N-Belastung zu.

Bemerkenswert sind auch erste Ergebnisse zum Gehalt chlororganischer Verbindungen in

	Al	B	Ba	Ca	Cd	Ce	Cr	Fe	Hg	La	Mo
Diesdorf	275,12	8,26	37,96	3021,20	0,45	1,26	3,49	608,39	0,34	0,61	0,77
	20,05	0,53	2,81	216,63	0,03	0,08	0,21	60,84	0,05	0,04	0,05
Flechtingen	475,89	10,92	46,42	4816,08	0,35	2,28	5,64	1046,49	0,30	1,06	1,50
	48,24	0,56	4,13	207,12	0,03	0,25	1,12	104,27	0,08	0,12	0,16
Jävenitz	306,85	6,96	34,30	2686,78	0,31	1,36	2,62	572,44	0,21	0,68	0,85
	9,64	0,28	1,04	120,06	0,01	0,07	0,20	32,81	0,06	0,03	0,05
Letzlingen	359,25	6,47	35,99	3015,02	0,32	1,58	3,39	785,92	0,13	0,76	0,92
	16,85	0,46	2,33	169,69	0,03	0,10	0,24	81,16	0,07	0,05	0,07
Malpfuhl	388,91	9,29	36,87	4440,68	0,39	1,61	3,25	812,89	0,14	0,82	0,85
	15,97	1,04	3,52	210,16	0,03	0,12	0,21	68,30	0,04	0,09	0,06
Rösa	880,52	14,05	102,65	12885,60	0,32	6,76	7,75	2675,36	0,35	2,79	3,84
	77,32	0,45	10,36	1078,87	0,026	0,21	0,36	80,75	0,11	0,09	0,33
Neuglobsow	262,68	5,32	28,13	30,47,32	0,22	0,89	2,13	447,12	0,22	0,46	0,38
	21,72	0,55	3,82	296,03	0,033	0,10	0,33	42,90	0,061	0,055	0,61
Norwegen	316,27	1,65	-	3552,50	-	0,28	1,01	54,99	0,077	0,13	0,02

**Tab. 3.1.8a** Mittlere Gehalte ( $\mu\text{g/g}$ ) und Standardfehler von Elementen und Verbindungen in Kiefernborken von ausgewählten Standorten (1991) in Sachsen-Anhalt und Referenzgebieten Neuglobsow (1991), Nationalpark Jostedalbreen (Norwegen 1994).

	NH <sub>4</sub>	Ni	NO <sub>3</sub>	Pb	SO <sub>4</sub>	Ti	Zn	Bap	Fluo	Pyr
Diesdorf	424,00	1,54	130,00	34,52	2708,80	28,19	21,53	0,005	0,043	0,026
	58,81	0,15	12,42	2,34	288,45	3,10	2,74	0,00038	0,0025	0,0013
Flechtingen	562,00	2,90	219,20	37,56	5677,80	82,02	21,88	0,00472	0,049	0,028
	7,33	0,62	15,55	3,18	655,70	7,80	2,20	0,0016	0,016	0,0089
Jävenitz	516,00	1,27	166,00	29,73	3341,80	29,41	11,37	-	-	-
	120,92	0,15	13,42	2,42	229,44	0,95	1,29	-	-	-
Letzlingen	258,00	1,33	85,20	32,31	2728,0	47,37	19,13	0,0051	0,048	0,028
	30,41	0,08	5,58	3,95	284,59	3,49	1,21	0,00043	0,0042	0,0029
Malpfuhl	366,00	1,35	143,60	29,72	4579,00	44,74	19,51	0,0092	0,057	0,036
	63,95	0,08	22,91	2,08	662,79	3,22	1,72	0,00078	0,0046	0,0023
Rösa	1002,00	5,41	269,20	27,95	26822,4	260,13	14,41	0,0098	0,077	0,055
	41,14	0,57	19,13	1,17	1569,19	10,93	2,15	0,0011	0,0076	0,0075
Neuglobsow	218,00	2,53	145,80	16,38	3558,00	18,90	10,31	0,0072	0,062	0,044
	28,89	0,55	19,13	1,56	372,54	1,91	1,42	0,00077	0,0043	0,0035
Norwegen	20,00	0,69	1,00	1,57	37,00	5,52	15,71	0,005	0,087	0,042

**Tab. 3.1.8b** Mittlere Gehalte und Standardfehler von Elementen und Verbindungen in Kiefernborken von ausgewählten Standorten (1991) in Sachsen-Anhalt und Referenzgebieten Neuglobsow (1991), Nationalpark Jostedalbreen (Norwegen 1994).

Bap - Benzo(a)pyren, Fluo - Fluoranthen, Pyr - Pyren.

Merkmal	Rösa	Neuglobsow
$\delta^{34}\text{S}$	+4,48 ± 0,08	+4,24 ± 0,10
$\delta^{34}\text{Sulfat-S}$	+4,05 ± 0,11	+4,45 ± 0,09
$\delta^{15}\text{N}$	- 11,70 ± 0,40	- 8,29 ± 0,34
$\delta^{15}\text{Ammonium-N}$	- 18,25 ± 0,56	- 11,06 ± 0,92
$\delta^{13}\text{C}$	- 25,79 ± 0,22	- 26,20 ± 0,23

**Tab. 3.1.9** Gebietsbezogene mittlere natürliche Isotopenverhältnisse ( $\pm$  Standardfehler) für ausgewählte S-, N- und C-Fractionen in Kiefernborke aus Testflächen ( $n=5$ ) an den Standorten Rösa (Dübener Heide, Land Sachsen-Anhalt) und Neuglobsow (NSG Stechlin, Land Brandenburg). Probenahme: 1993.

Merkmal	Rösa	Neuglobsow
$\alpha\text{-HCH}$	40,48 ± 4,81	23,52 ± 3,43
$\beta\text{-HCH}$	20,58 ± 3,28	4,78 ± 1,33
$\delta\text{-HCH}$	26,14 ± 2,43	11,34 ± 1,85

**Tab. 3.1.10** Gebietsbezogene mittlere Gehalte ( $\pm$  Standardfehler) chlororganischer Verbindungen (Hexachlorcyclohexan-Isomere; HCH) in Kiefernborke aus Testflächen ( $n=5$ ) an den Standorten Rösa (Dübener Heide, Land Sachsen-Anhalt) und Neuglobsow (NSG Stechlin, Land Brandenburg). Probenahme: 1993.

Kiefernborke wie z.B. von  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan ( $\beta$ -HCH). Auch hier enthalten die Borke aus der Dübener Heide im Vergleich zum Referenzgebiet signifikant höhere  $\beta$ -HCH-Gehalte (Tab. 3.1.10). Die Verbindung ist ein Abfallprodukt der Lindan-Produktion und wird seit Jahren auf Sonderdeponien endgelagert (SCHULZ et al. 1997a).

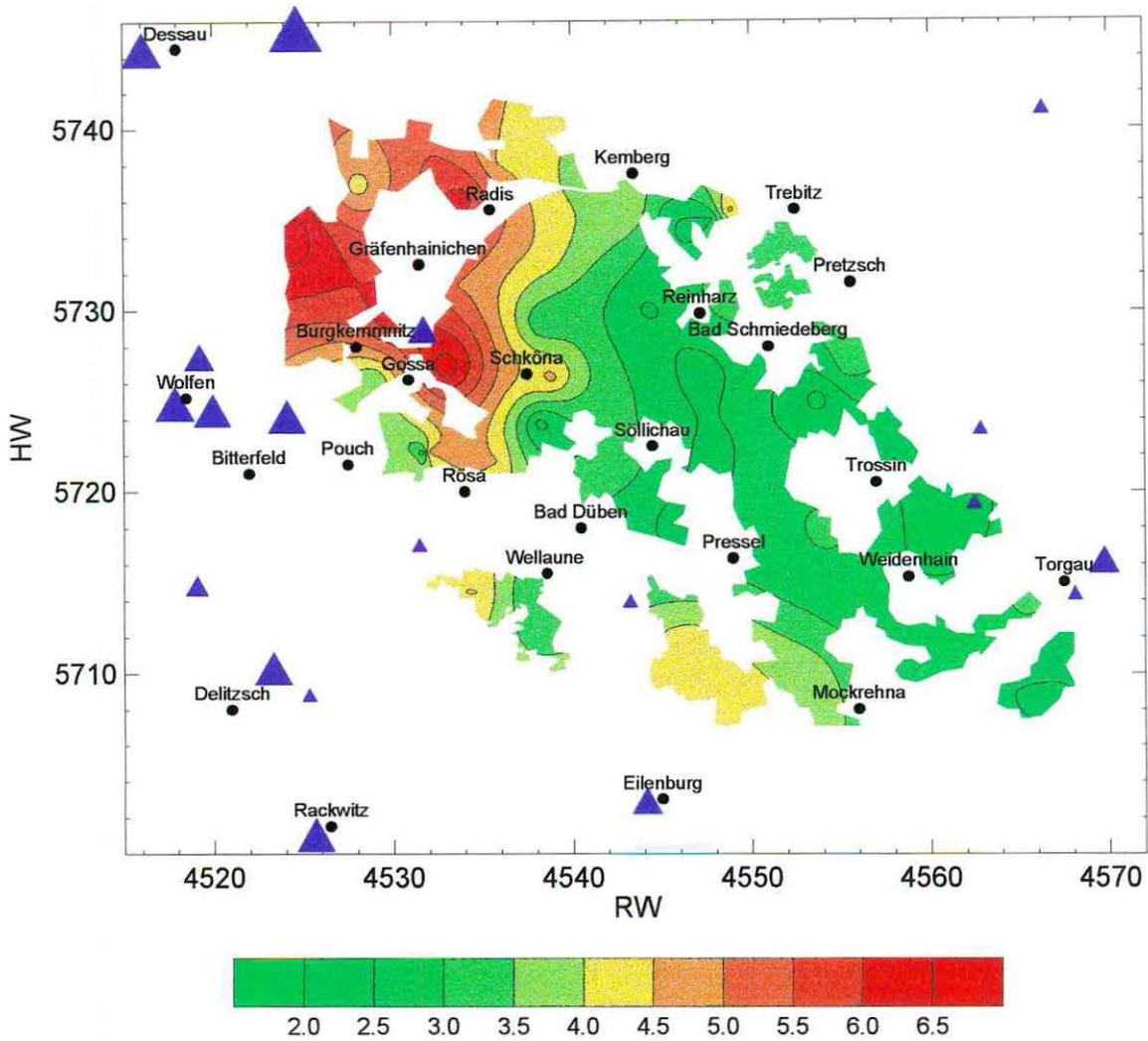
Räumliche Depositionsmuster bzw. Gehalte von Nähr- und Fremdstoffen in Kiefernborke der Dübener Heide sind den Abb. 3.1.4 bis 3.1.34 zu entnehmen. Es ist deutlich zu erkennen, daß im historisch stärker belasteten Westteil noch immer die höchsten Calcium- und Sulfat-Einträge auftreten (SCHULZ et al. 1997b). Zwischen Burgkennitz (westlich von Gossa) und Bad Schmiedeberg besteht ein signifikant ausgeprägter Depositionsgradient. Die räumlichen Muster für Ca- und S-haltige Depositionen unterscheiden sich nicht. Beide Komponenten sind in Emissionen aus Industrie und Hausbrand enthalten. Ähnliche Depositionsmuster ergeben sich für die meisten Schwer- und Leichtmetalle sowie Nährstoffe, die in Flugaschen als Begleitstoffe auftreten. Das Schwermetall Blei und einige Vertreter der PAK's (z.B. Fluoranthren, Pyren, Benzo(a)pyren) werden im Gegensatz dazu relativ gleichförmig über das gesamte Gebiet der Dübener Heide deponiert. Differenzierte Depositionsmuster zeigen auch die N-haltigen Einträge. Hohe Depositionsraten für Ammonium und Nitrat treten ausschließlich an der Peripherie der Dübener Heide auf. Als Emittenten kommen Großviehanlagen in Betracht, die vorwiegend im Süden und Norden zu finden sind. Aus einer Befragung der in der Dübener Heide ansässigen landwirtschaftlichen Betriebe ist zu entnehmen, daß die mit den derzeitigen Viehbeständen äquivalenten Dungeinheiten teilweise im Höchstbereich der gesetzlich zulässigen Ausbringungsmenge liegen (BÜHLER-NATOUR, pers. Mitteilung).

Den Depositionsmustern für Einzelstoffe schließen sich die räumlichen Verteilungen von Belastungsstufen für die Depositionstypen "Industrie und Hausbrand", "Verkehr" und Landwirtschaft" an (Abb. 3.1.35 bis 3.1.37). In den Kap. 3.2.2 und 3.2.3 wird auf die multivariate Bestimmung von Belastungsstufen näher eingegan-

gen. Zur graphischen Darstellung der Depositionsbelastung wurde jedem Probenahmepunkt in der Dübener Heide eine Belastungsstufe zugeordnet und mit Hilfe des Kriging Algorithmus (Kap. 2.6.1.2) ein stetiges Belastungsmuster über das gesamte Waldgebiet der Dübener Heide geschätzt. Es können nur diskrete Belastungsstufen angegeben werden. Folglich wird der geschätzten Belastungsstufe  $a$  ( $a = 1, 2, 3, 4, 5$ ) das Intervall  $(a - \frac{1}{2}, a + \frac{1}{2})$  zugeordnet. In Abb. 3.1.35 treten für die Hintergrundvariable "Industrie und Hausbrand" nur die Belastungsstufen 2 - 5 auf, was bedeutet, daß die geringste Belastungsstufe auf dem Gebiet der Dübener Heide nicht vorkommt. Die höchsten Belastungsstufen treten ausschließlich in Nähe der für diese Hintergrundvariable spezifischen Emittenten auf. Der Belastungsgradient zeigt eine deutliche Ausdehnung von Nordwest nach Südost.

Für die Hintergrundvariable "Verkehr" (Abb. 3.1.36) ist eine direkte lokale Zuordnung von Emissionquellen nicht möglich. Schwerpunkte der Belastung zeigen sich aber in Nähe von größeren Orten (Gossa, Burgkernitz) und Städten (Bad Düben, Bad Schmiedeberg) mit Anschluß an Bundesstraßen.

Eine signifikante Belastungsdifferenzierung wird wieder für die Hintergrundvariable "Landwirtschaft" (Abb. 3.1.37) erhalten. Hohe Belastungen ergeben sich besonders für die südlichen und nördlichen Randgebiete mit Konzentrierungen landwirtschaftlicher Betriebe und Produktionsflächen.



**Abb. 3.1.4** Räumliche Verteilung der Sulfat-S Deposition ( $\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) in Kiefernaltbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Schwefel ( $\text{SO}_2\text{-S} + \text{SO}_3\text{-S}$ ) in Tonnen von Industrie und Kraftwerken ohne Hausbrand

▲	10	-	50
▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	1000
▲	1000	-	20000

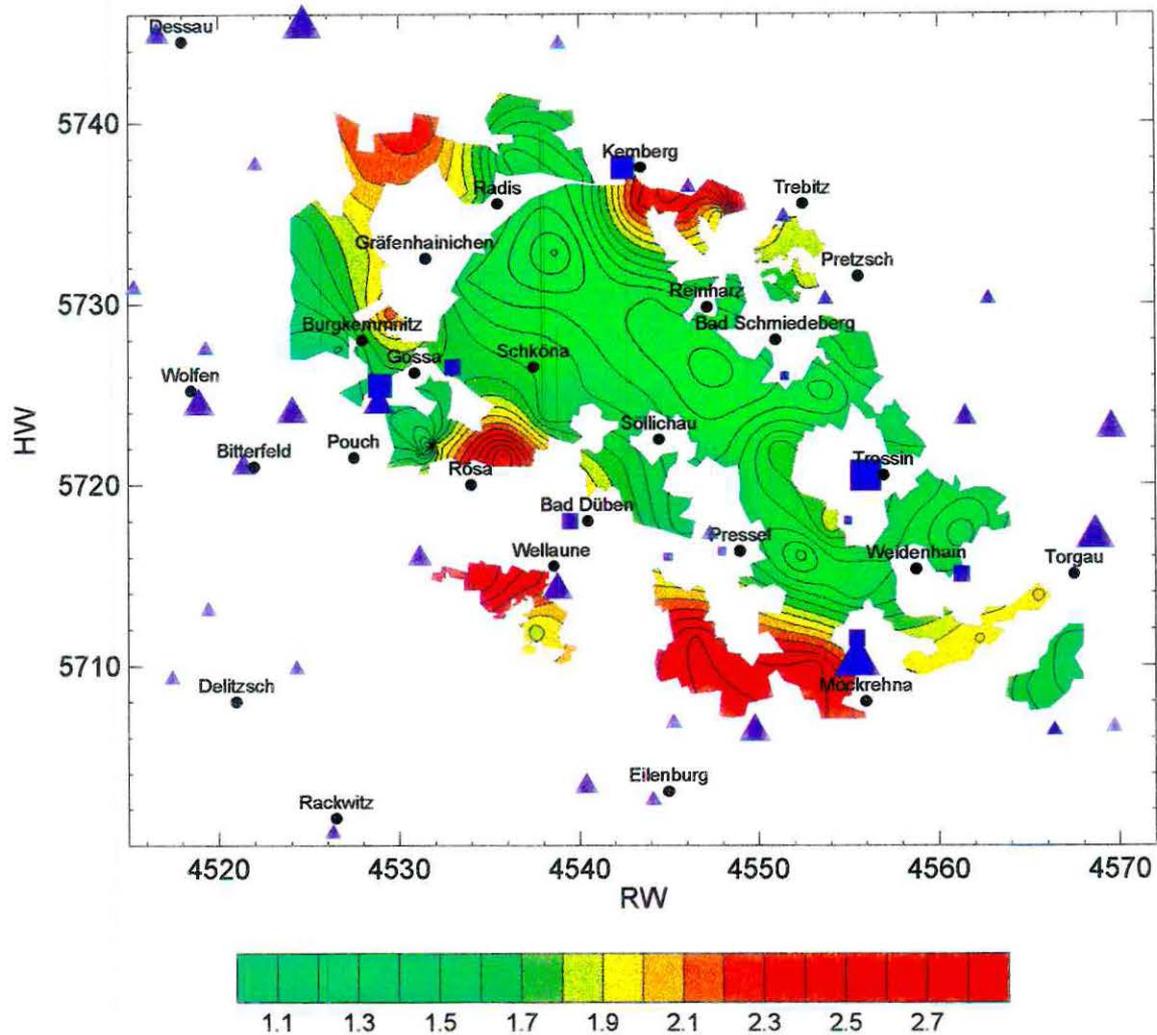


Abb. 3.1.5 Räumliche Verteilung der Stickstoff-Deposition (Ammonium-N + Nitrat-N in  $\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) in Kiefernaltbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Stickstoffbelastung in Tonnen pro Jahr

Industrie: Emissionen ( $\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_x\text{-N}$ )

Landwirtschaft: Düngereintrag (Gülle)

▲	10	-	50	■	16	-	40
▲	50	-	100	■	40	-	80
▲	100	-	250	■	80	-	120
▲	250	-	500	■	>	-	120
▲	500	-	1000				

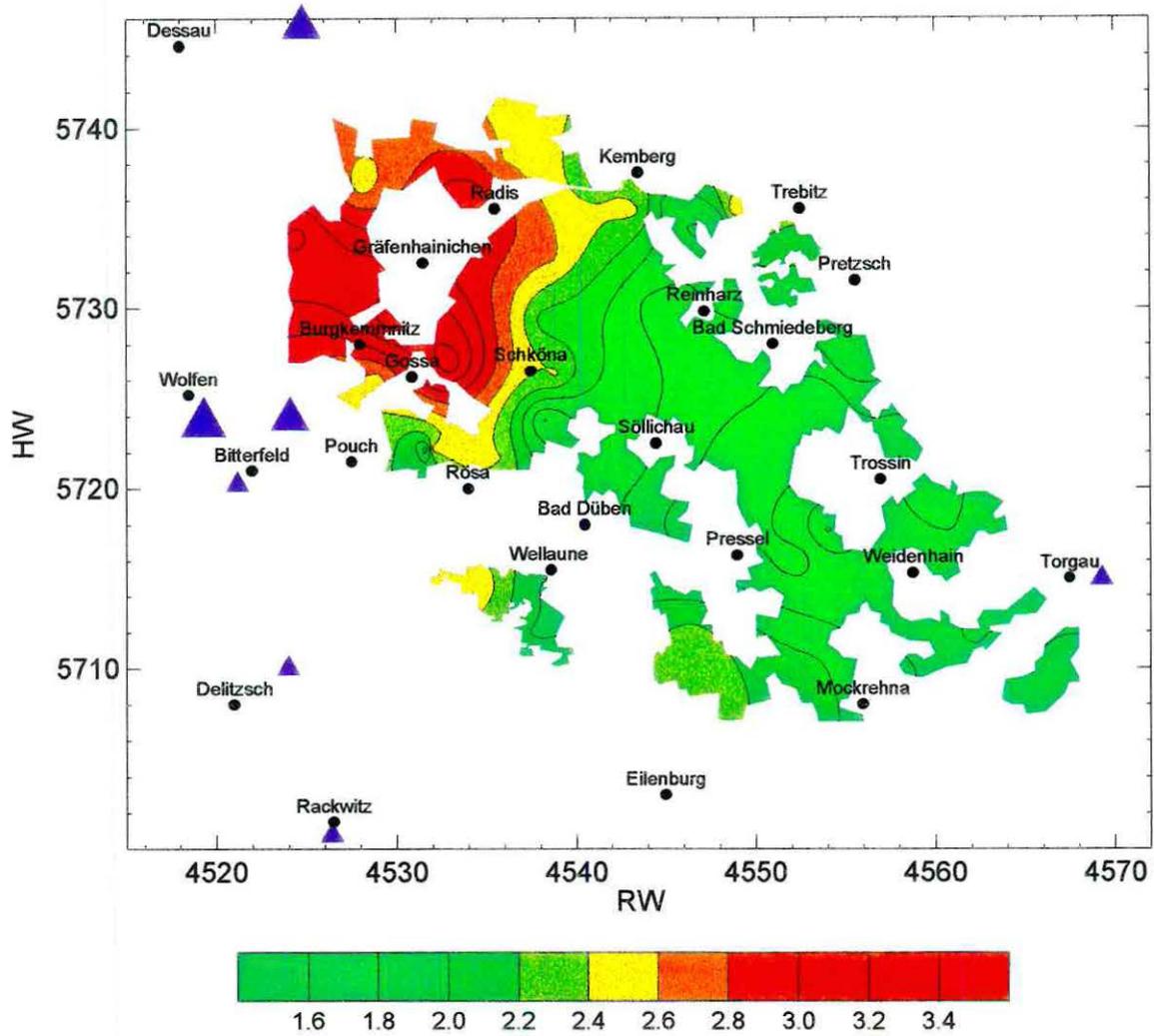
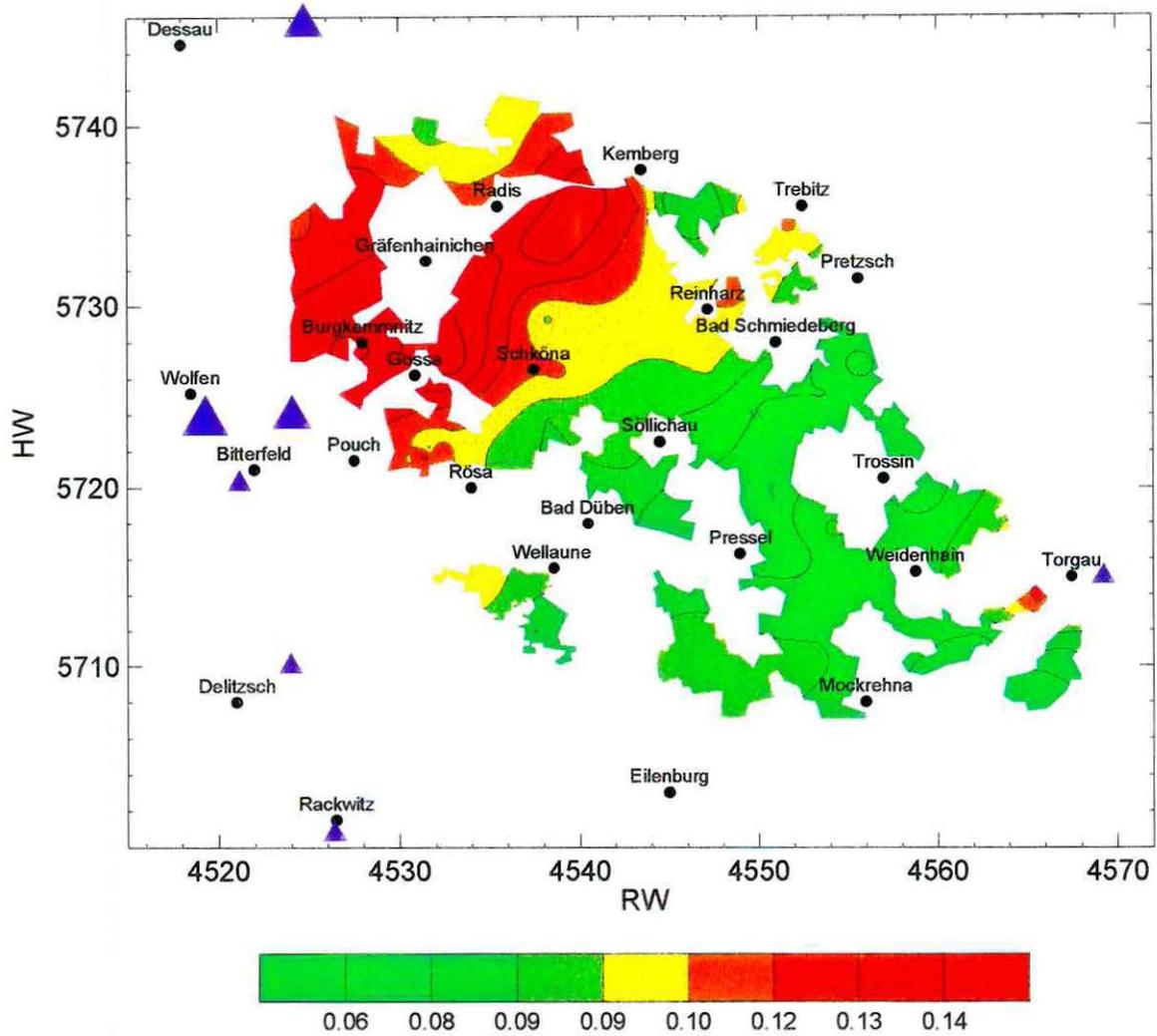


Abb. 3.1.6 Räumliche Verteilung der Calcium-Deposition ( $\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) in Kiefernaltbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen

▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000



**Abb. 3.1.7** Räumliche Verteilung der Eisen-Deposition ( $\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) in Kiefernaltbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen

▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000

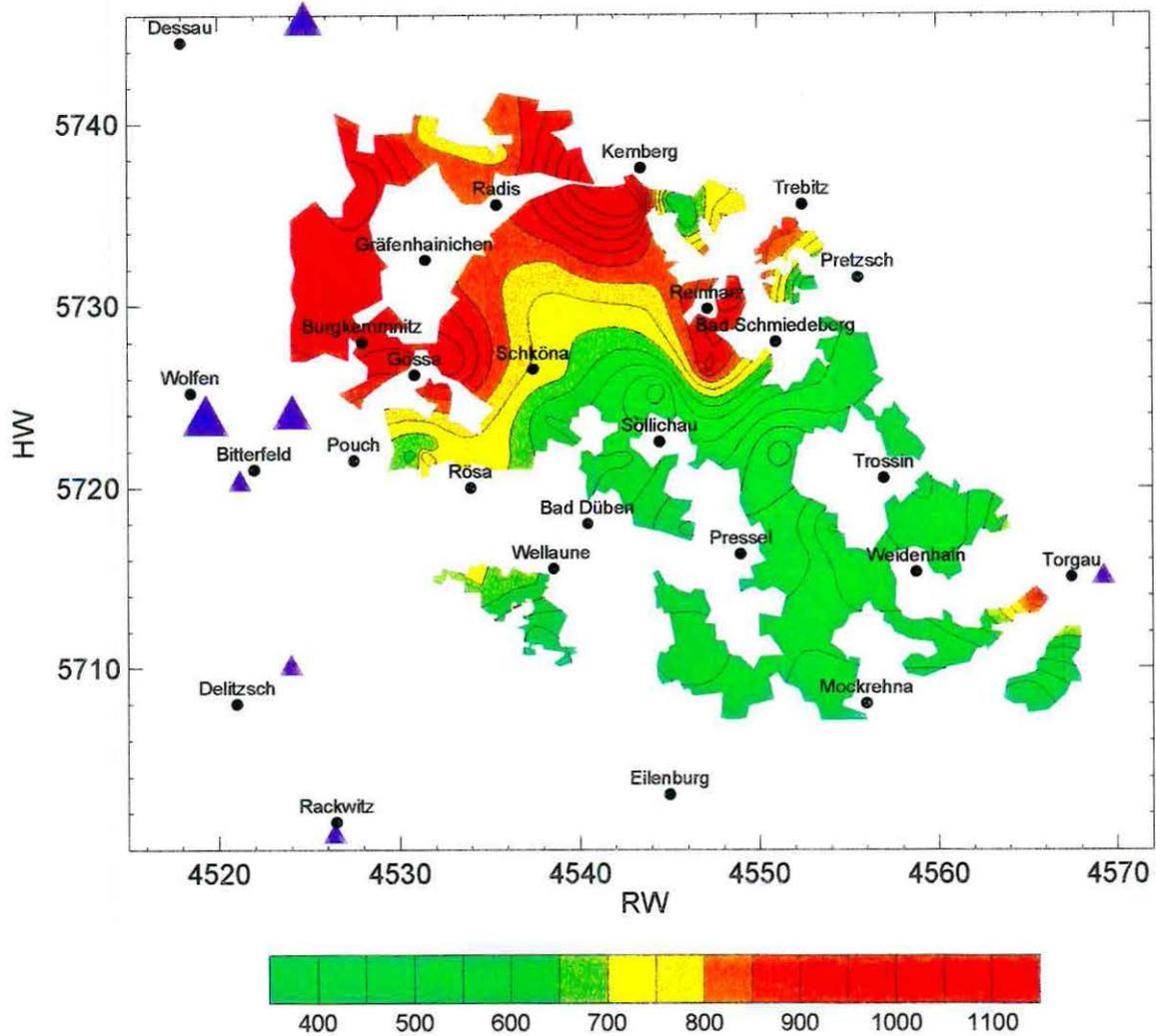
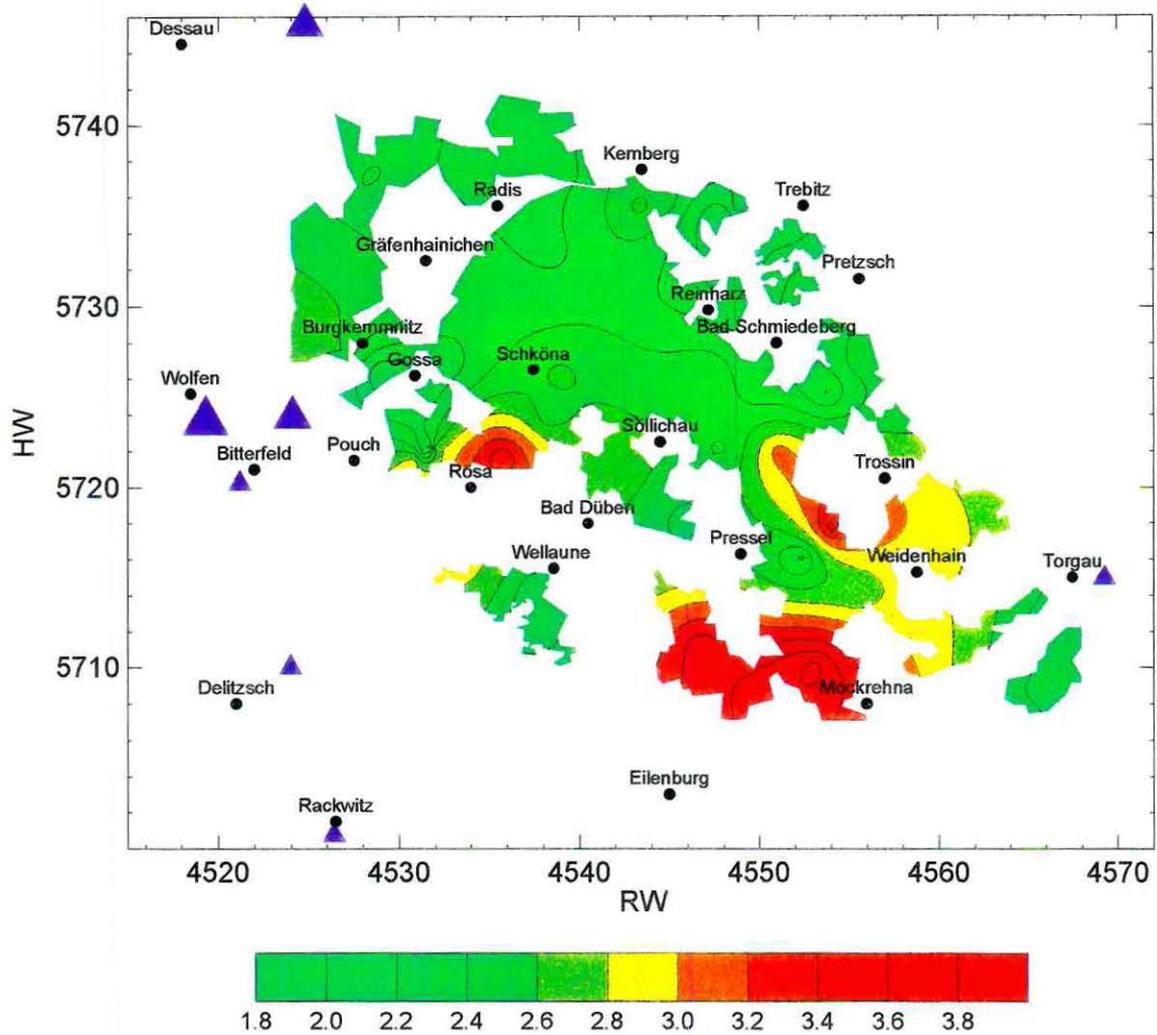


Abb. 3.1.8 Räumliche Verteilung von Aluminium in Kiefernborken ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen

▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000



**Abb. 3.1.9** Räumliche Verteilung von Arsen in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen

▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000

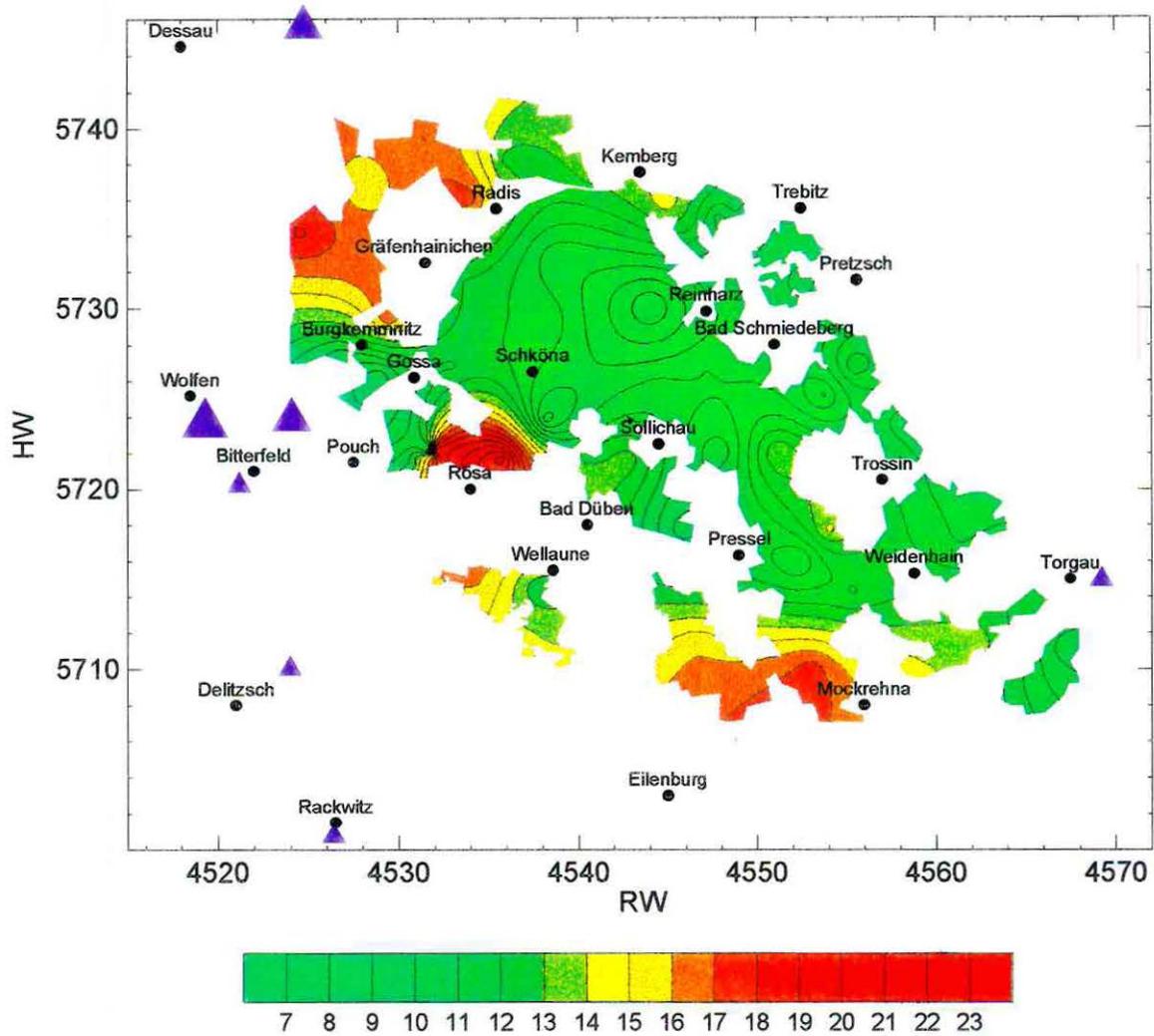
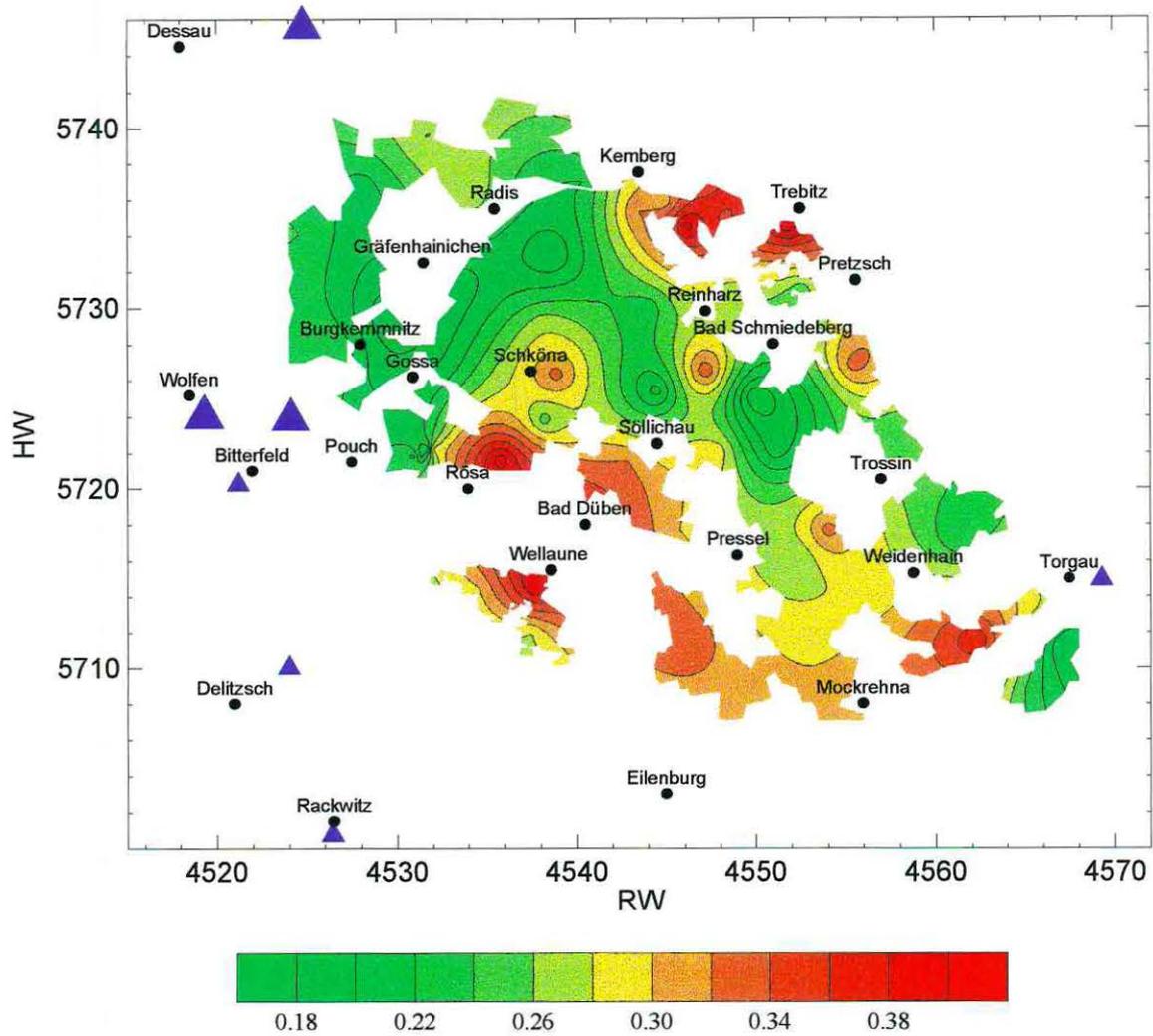


Abb. 3.1.10 Räumliche Verteilung von Bor in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen

▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000



**Abb. 3.1.11** Räumliche Verteilung von Cadmium in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50 -	100
▲	100 -	250
▲	250 -	500
▲	500 -	1000
▲	1000 -	2000

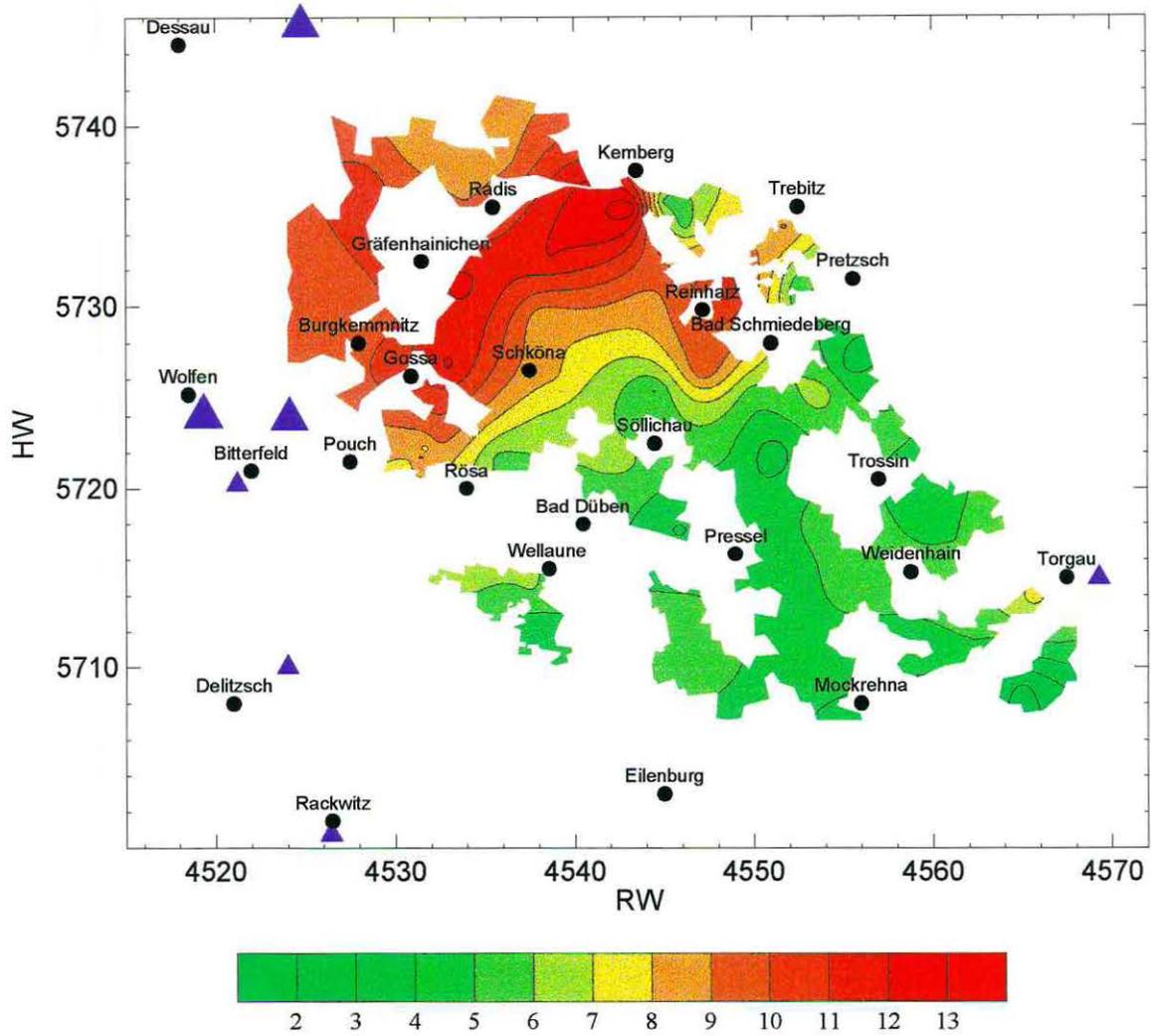


Abb. 3.1.12 Räumliche Verteilung von Cer in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50	- 100
▲	100	- 250
▲	250	- 500
▲	500	- 1000
▲	1000	- 2000

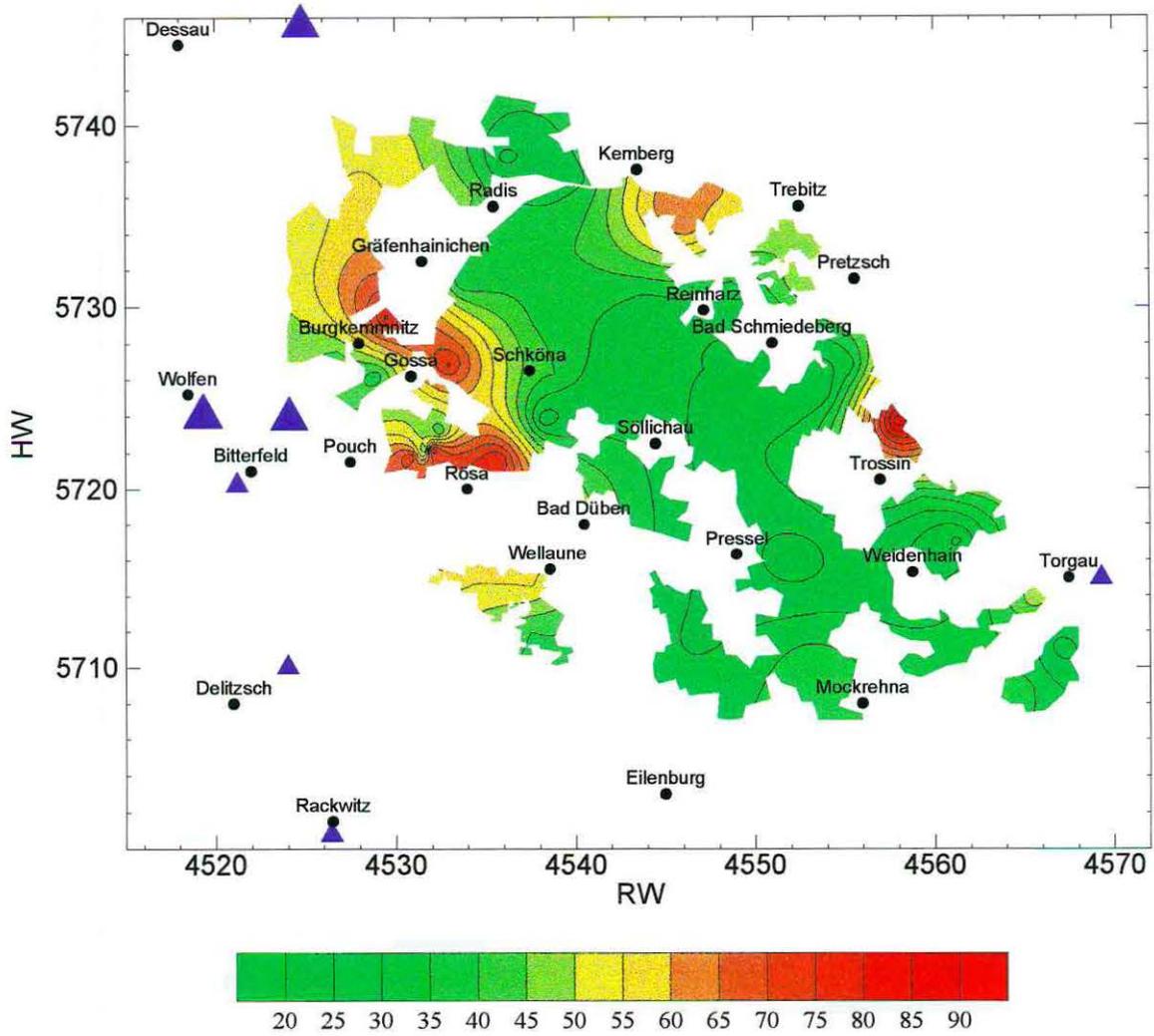


Abb. 3.1.13 Räumliche Verteilung von Chlorid in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50 -	100
▲	100 -	250
▲	250 -	500
▲	500 -	1000
▲	1000 -	2000

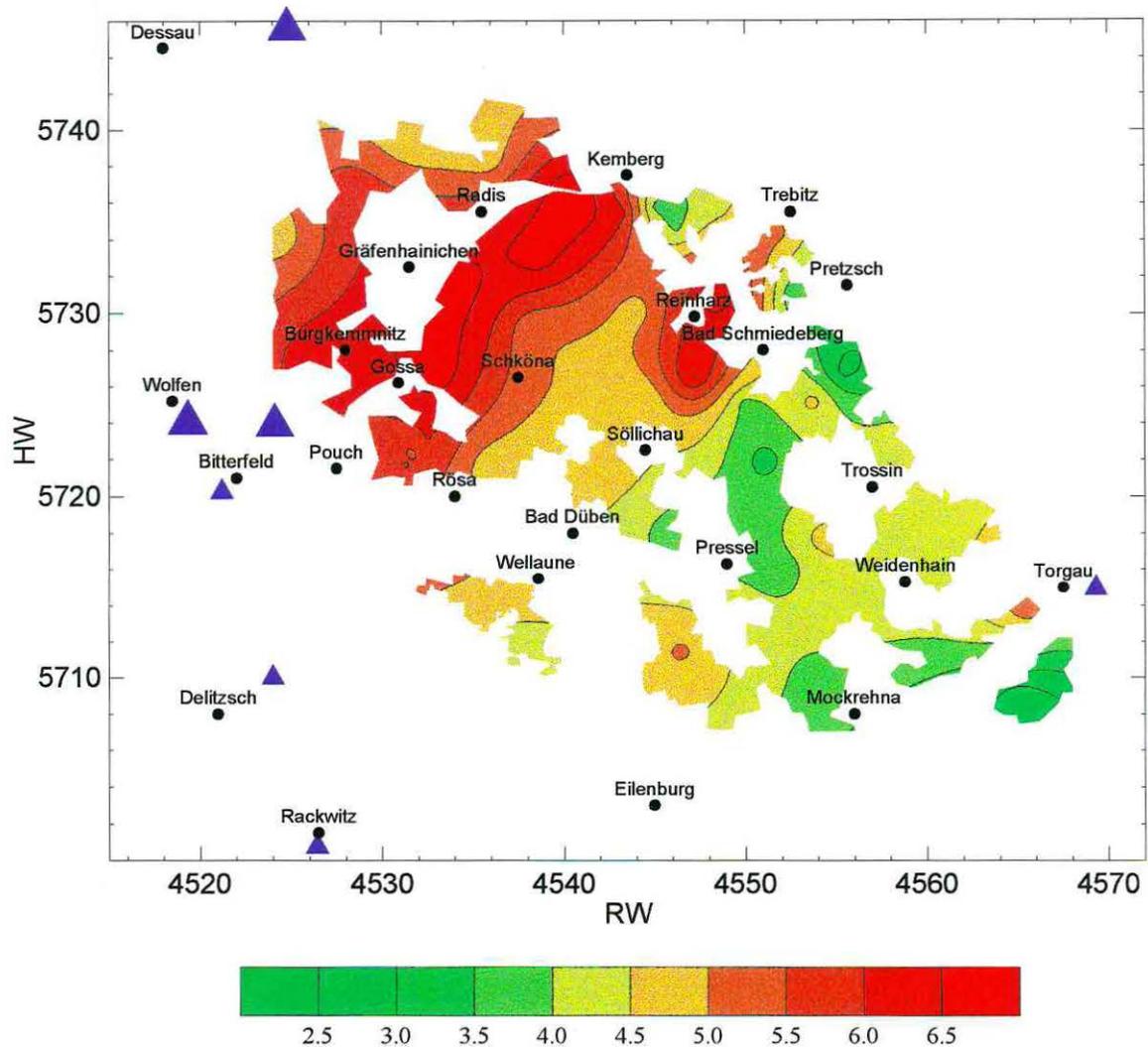
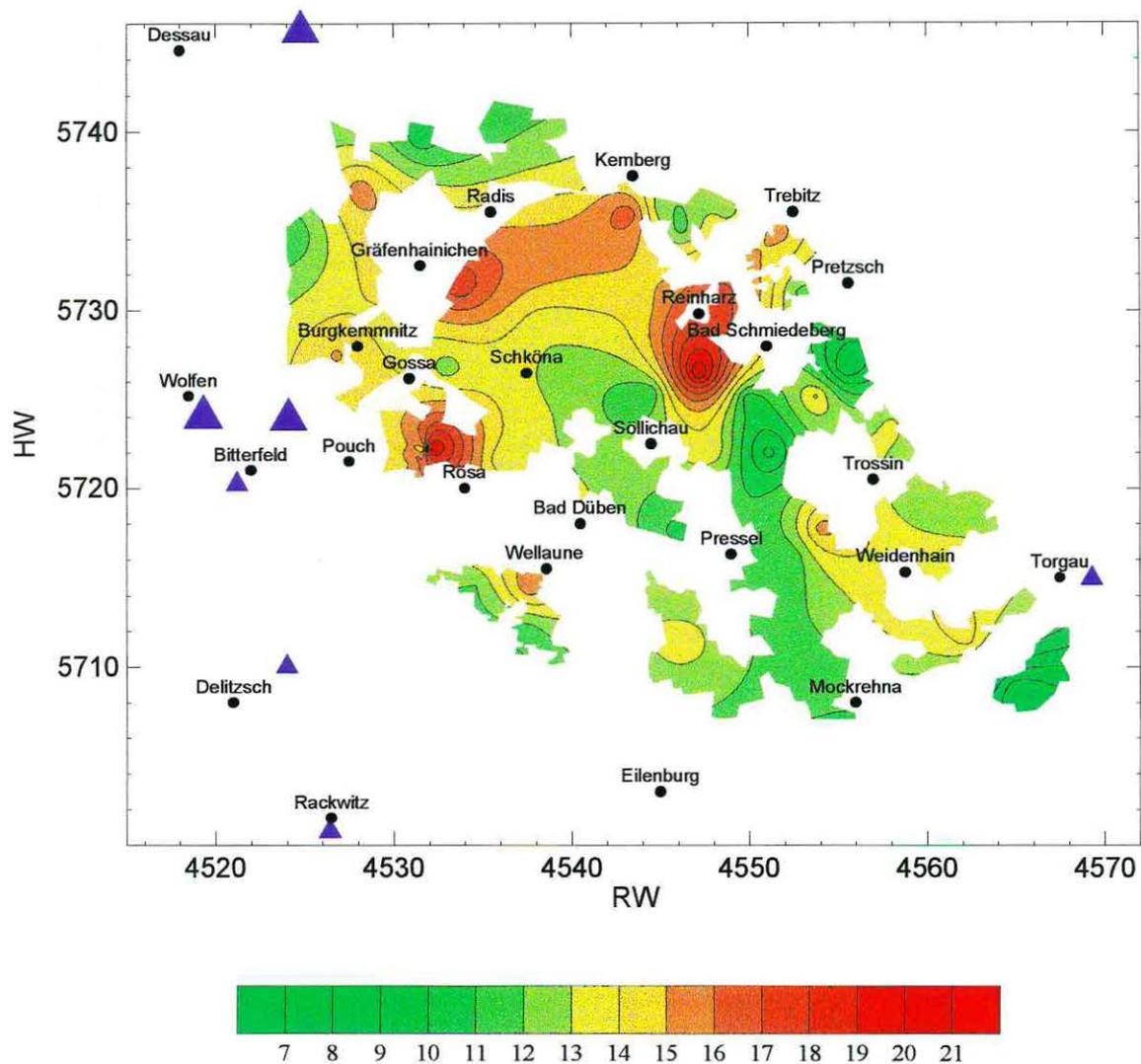


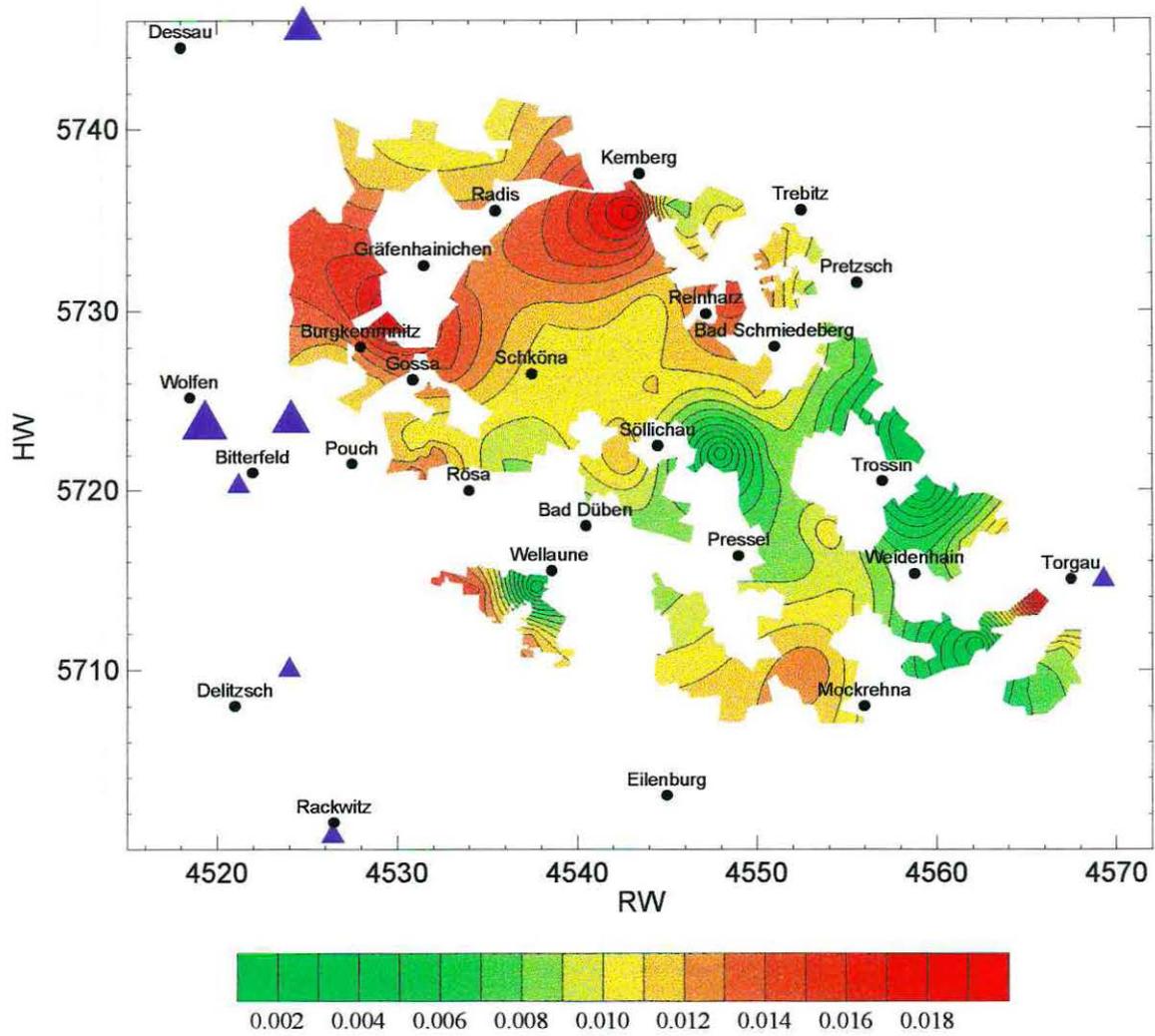
Abb. 3.1.14 Räumliche Verteilung von Chrom in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50	- 100
▲	100	- 250
▲	250	- 500
▲	500	- 1000
▲	1000	- 2000



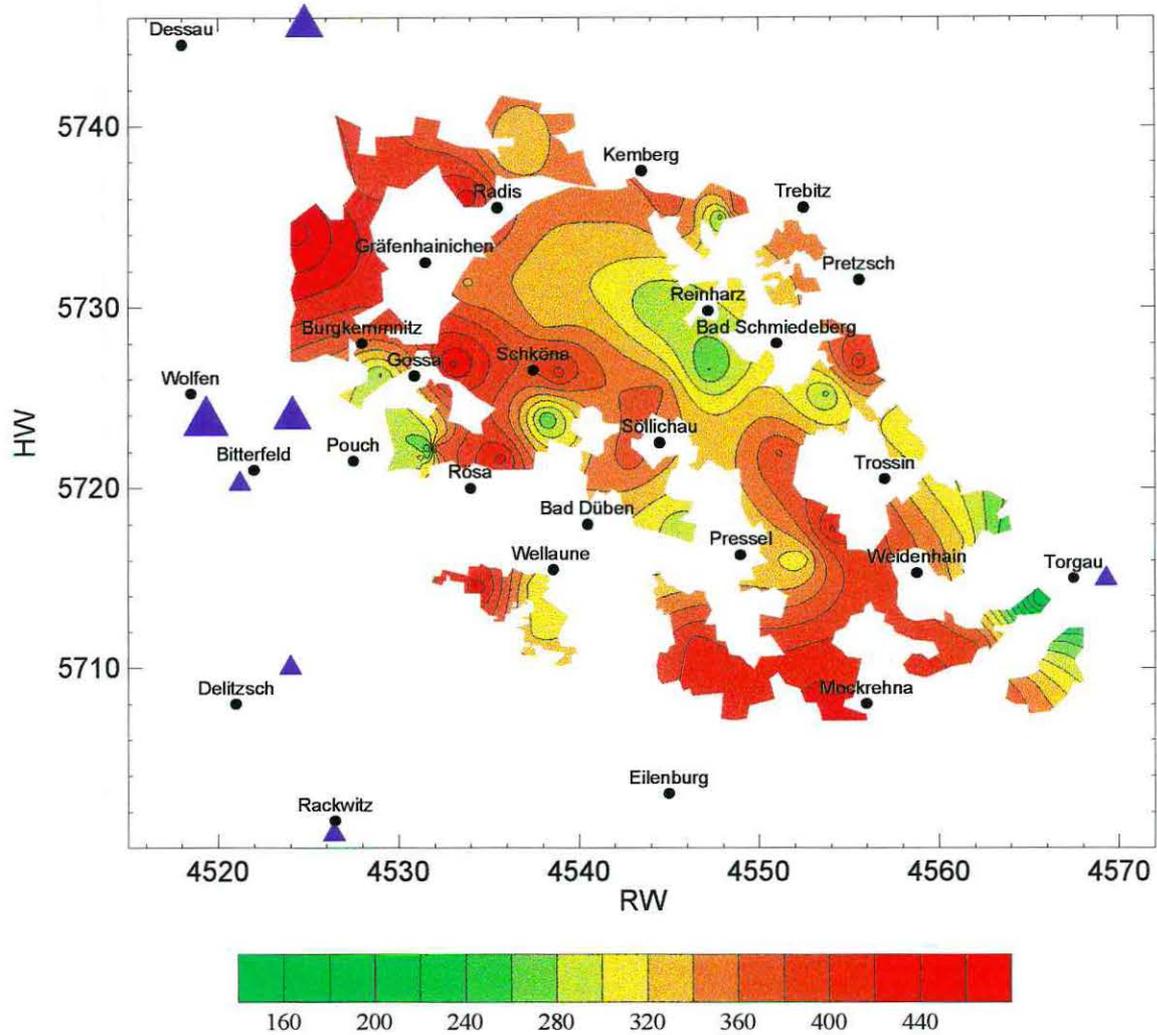
**Abb. 3.1.15** Räumliche Verteilung von Kupfer in Kiefernborken ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50 -	100
▲	100 -	250
▲	250 -	500
▲	500 -	1000
▲	1000 -	2000



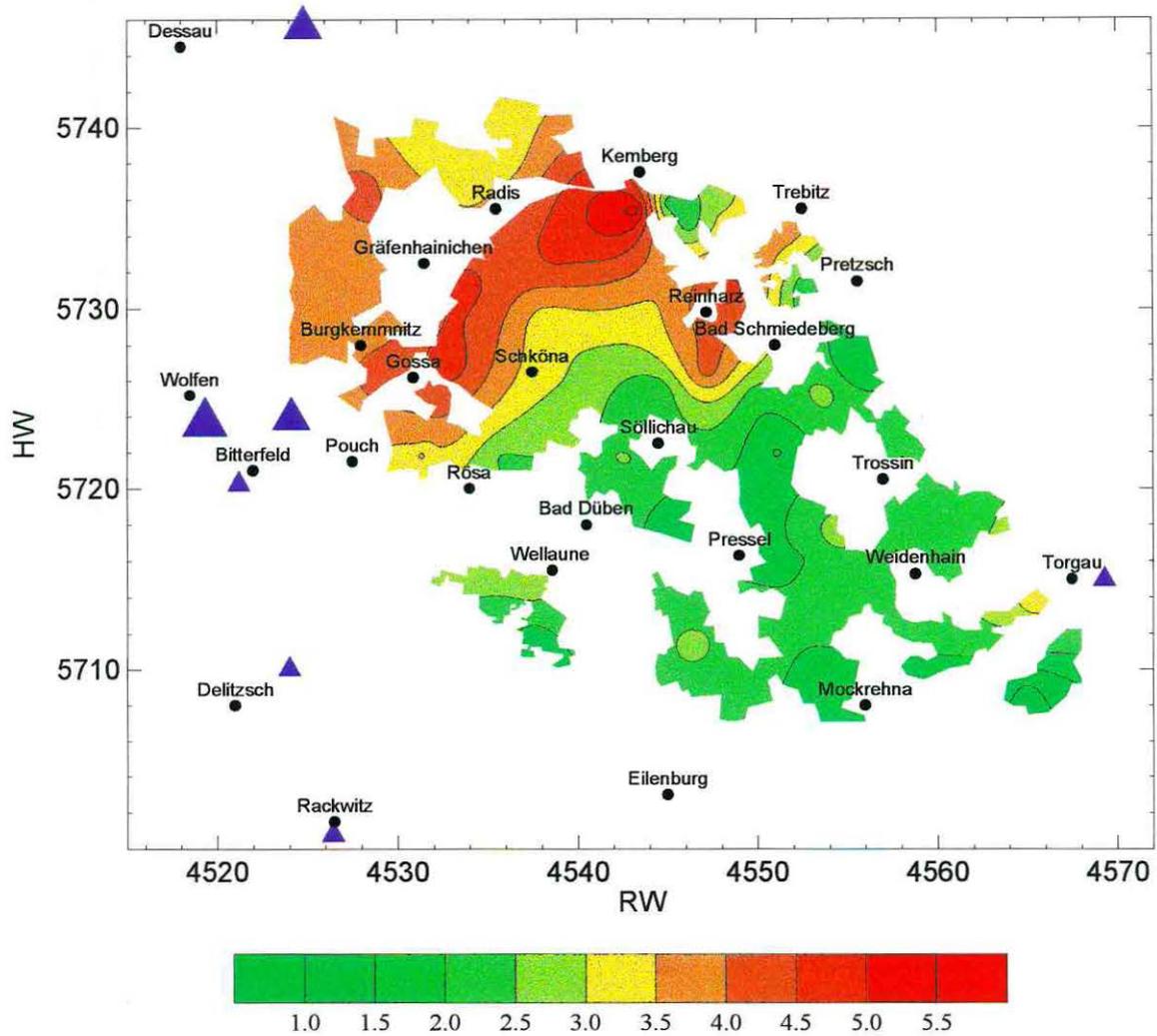
**Abb. 3.1.16** Räumliche Verteilung von Quecksilber in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50	- 100
▲	100	- 250
▲	250	- 500
▲	500	- 1000
▲	1000	- 2000



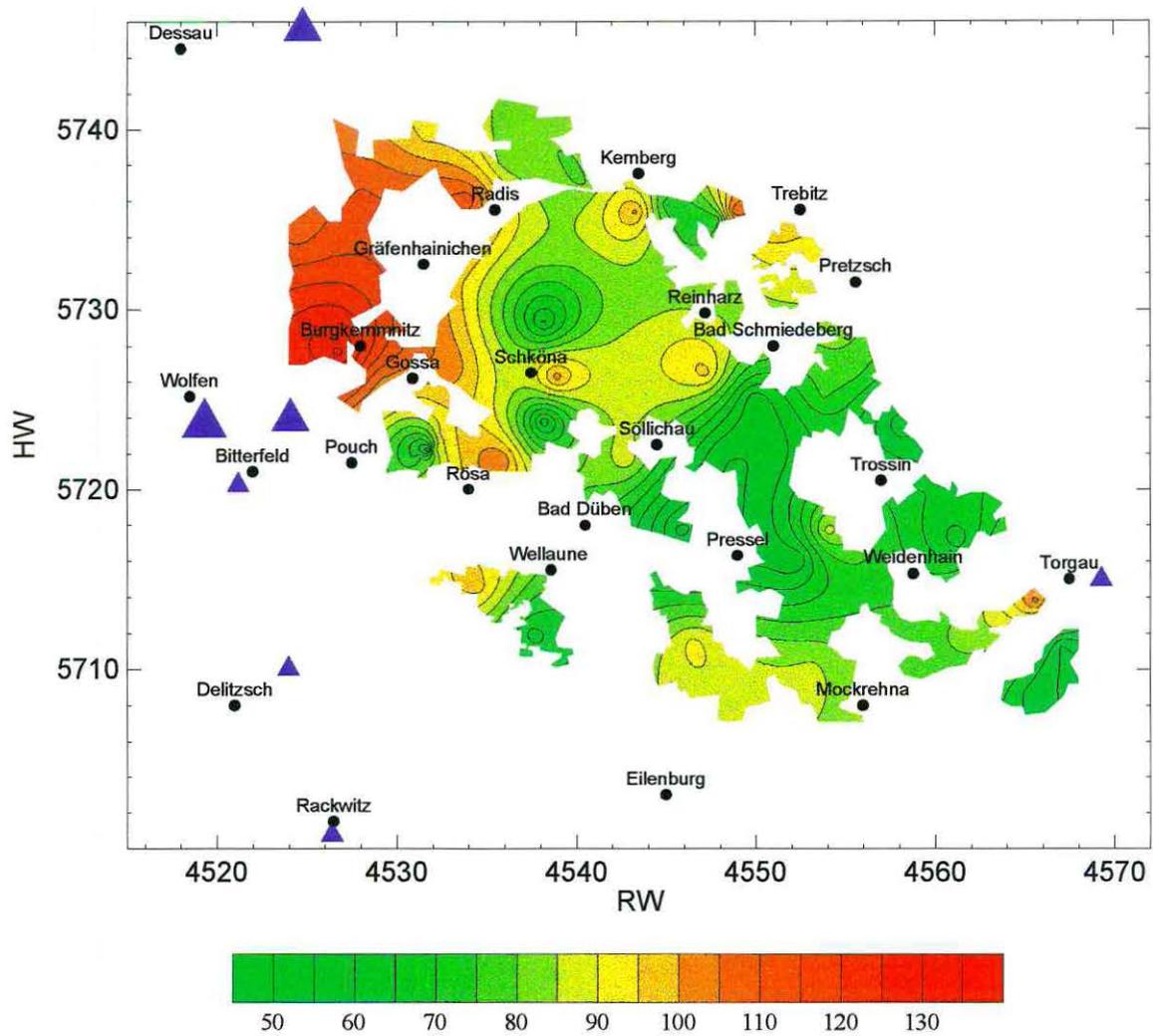
**Abb. 3.1.17** Räumliche Verteilung von Kalium in Kiefernborken ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50	- 100
▲	100	- 250
▲	250	- 500
▲	500	- 1000
▲	1000	- 2000



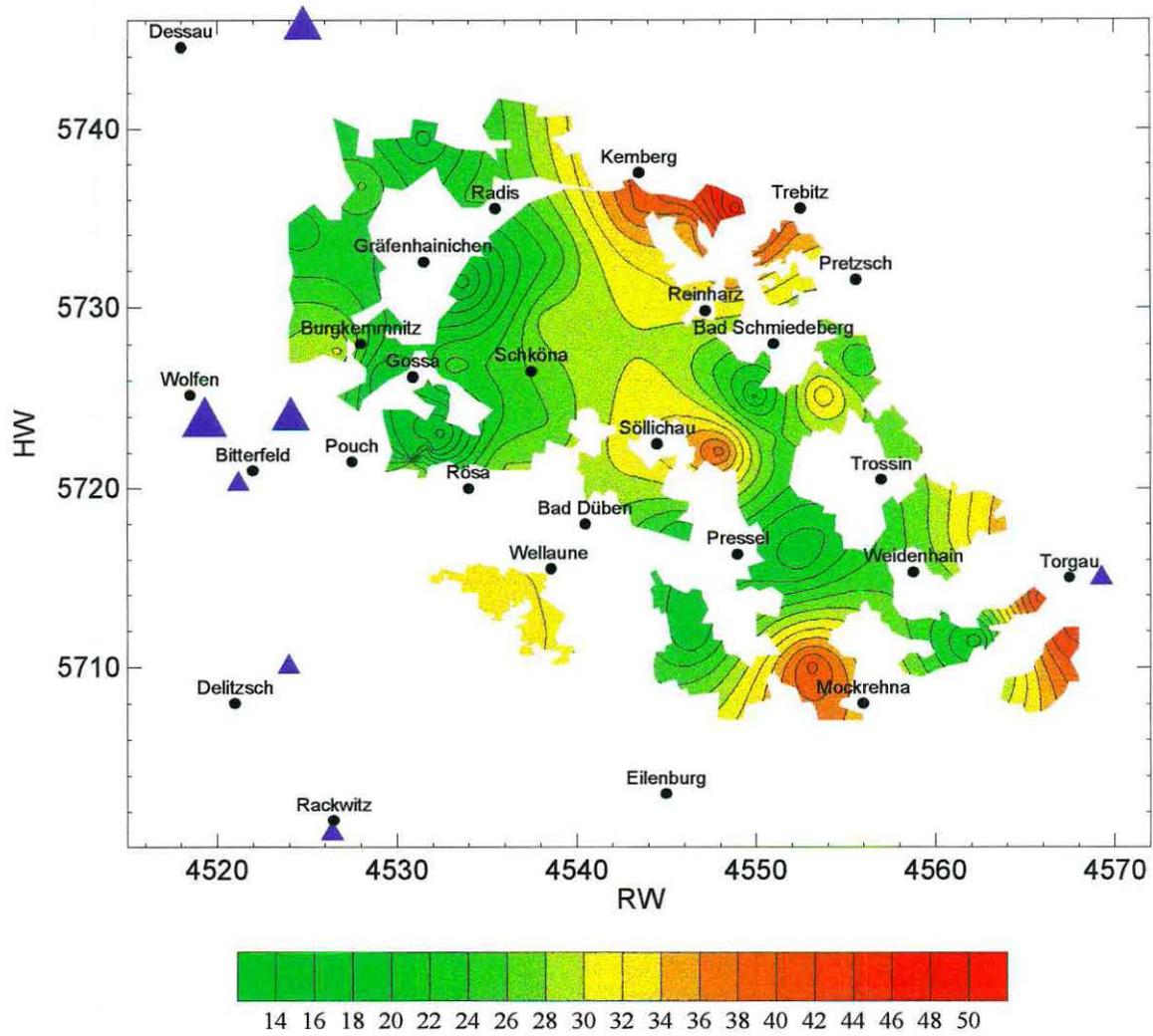
**Abb. 3.1.18** Räumliche Verteilung von Lanthan in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptmittelen (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50 -	100
▲	100 -	250
▲	250 -	500
▲	500 -	1000
▲	1000 -	2000



**Abb. 3.1.19** Räumliche Verteilung von Magnesium in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

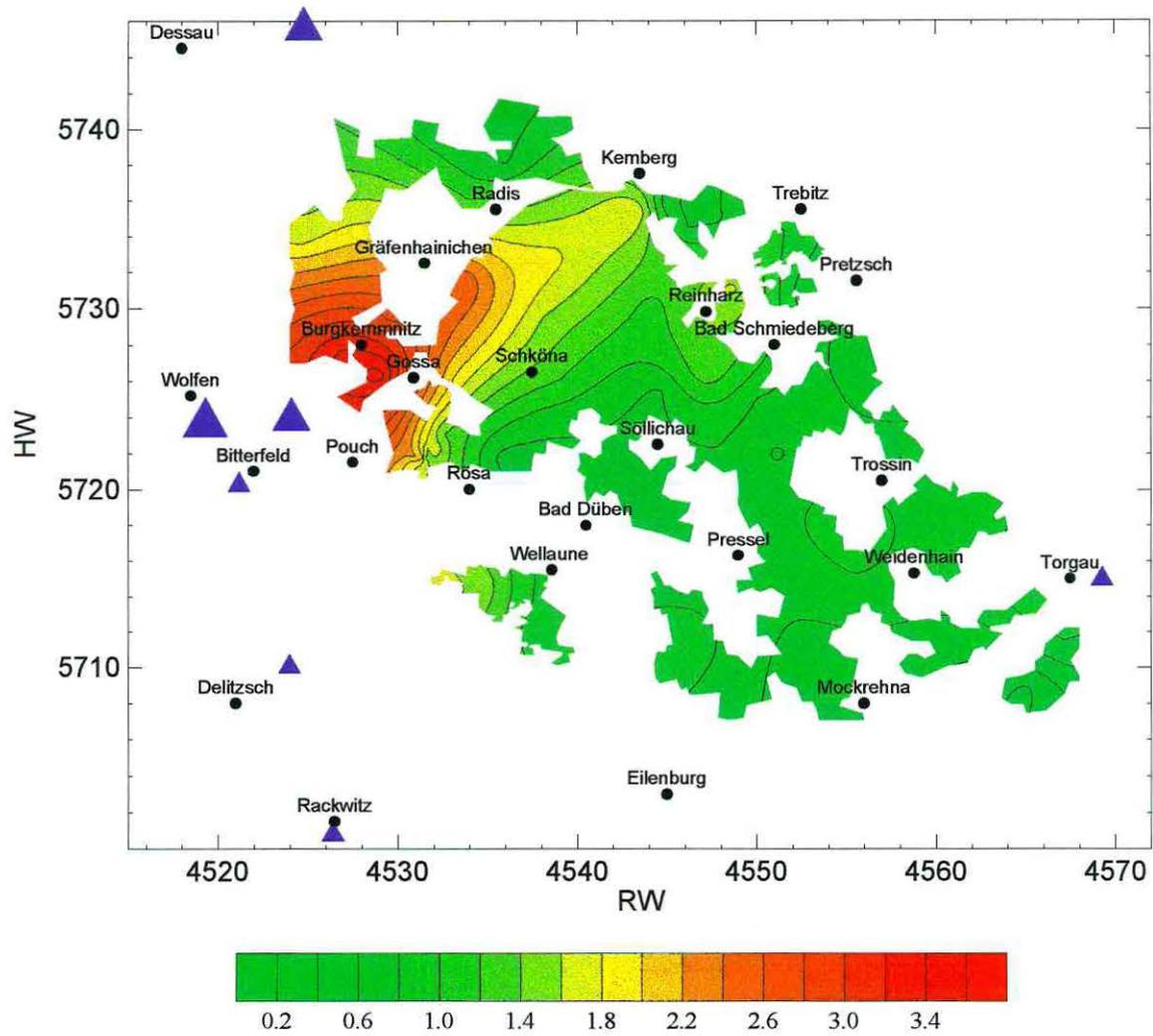
Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen			
▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000



**Abb. 3.1.20** Räumliche Verteilung von Mangan in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahremission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen

▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000



**Abb. 3.1.21** Räumliche Verteilung von Molybdän in Kiefernborken ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen

▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000

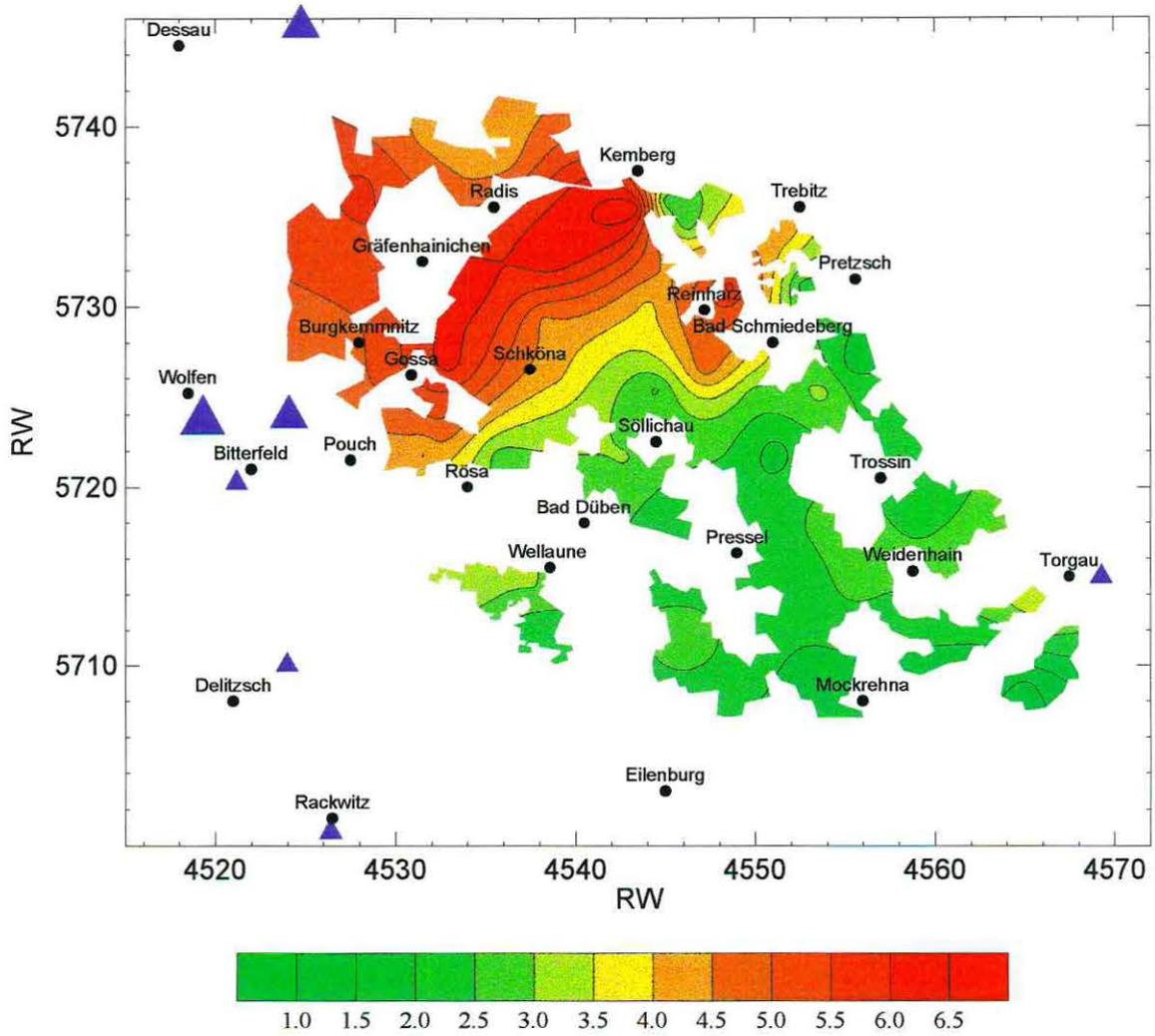


Abb. 3.1.22 Räumliche Verteilung von Neodym in Kiefernborken ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50 -	100
▲	100 -	250
▲	250 -	500
▲	500 -	1000
▲	1000 -	2000



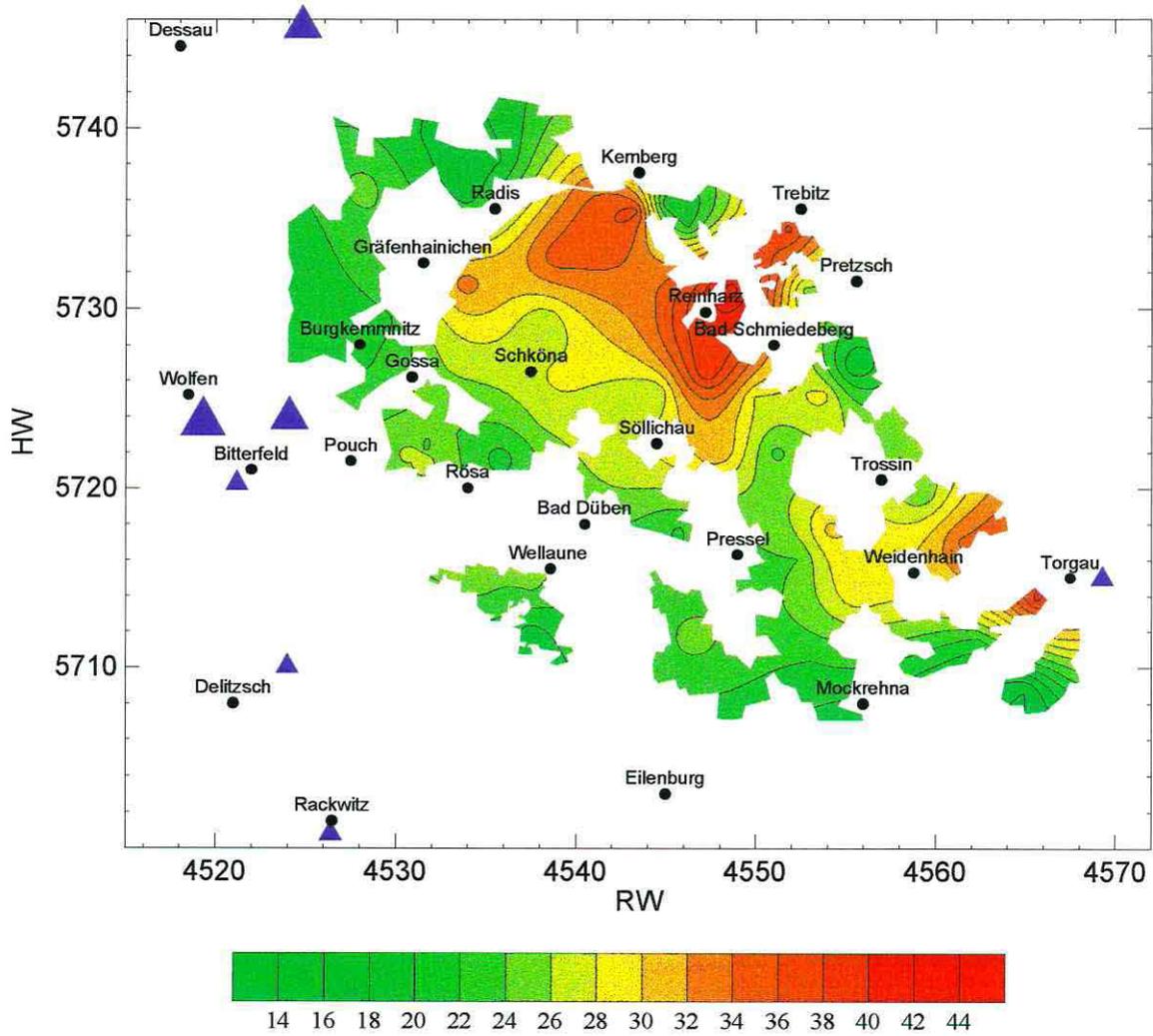
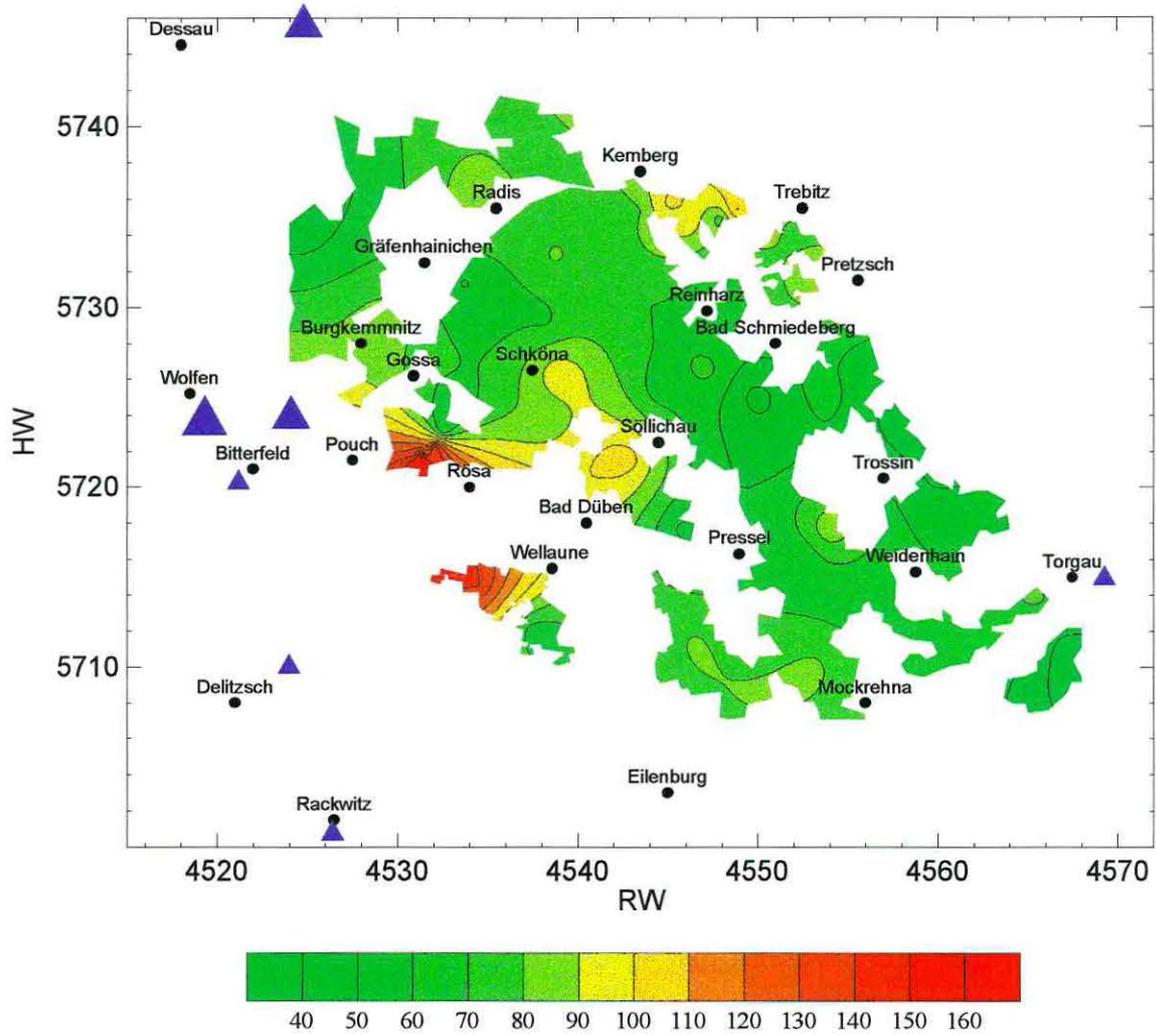


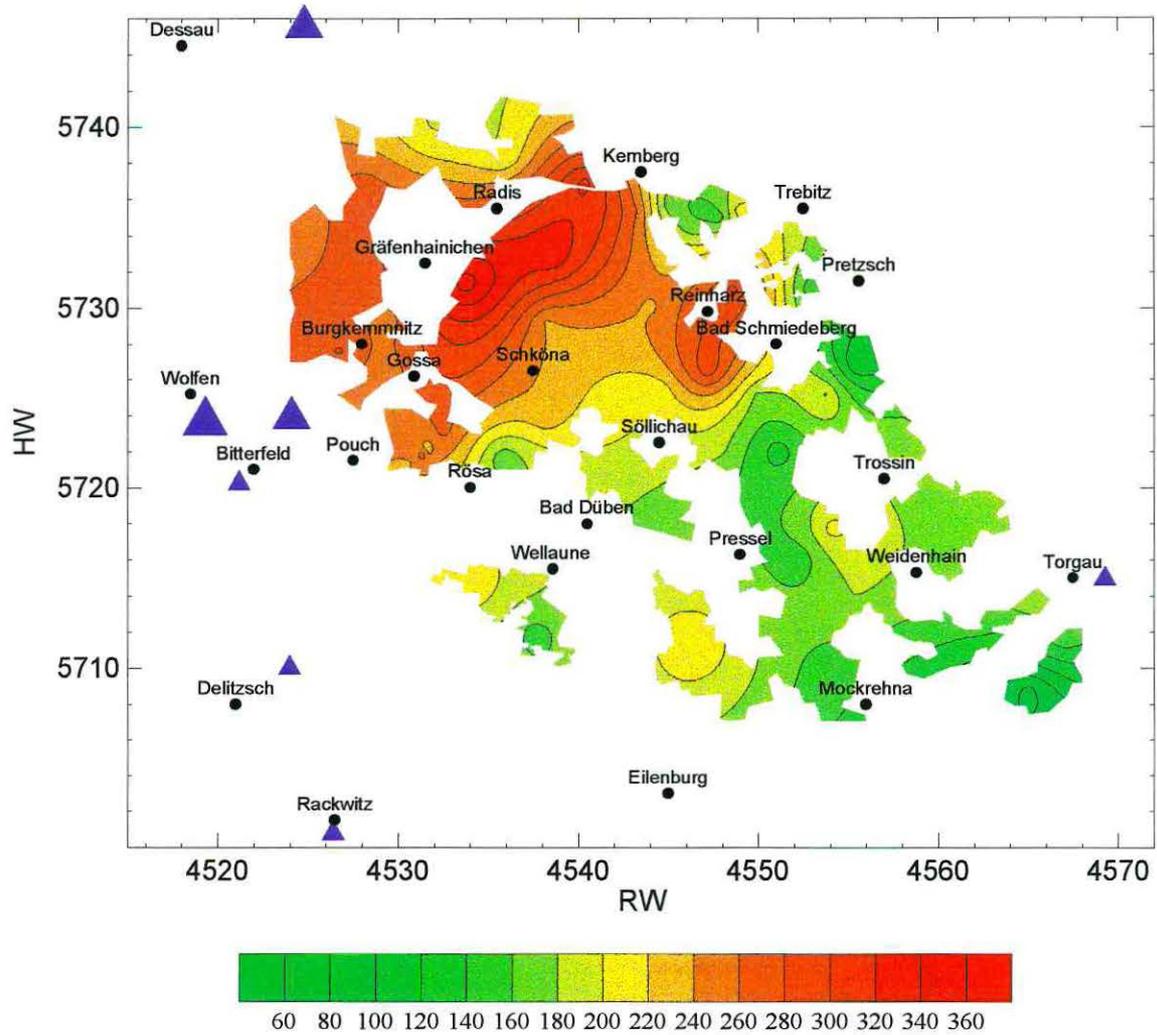
Abb. 3.1.24 Räumliche Verteilung von Blei in Kiefernborken ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50	- 100
▲	100	- 250
▲	250	- 500
▲	500	- 1000
▲	1000	- 2000



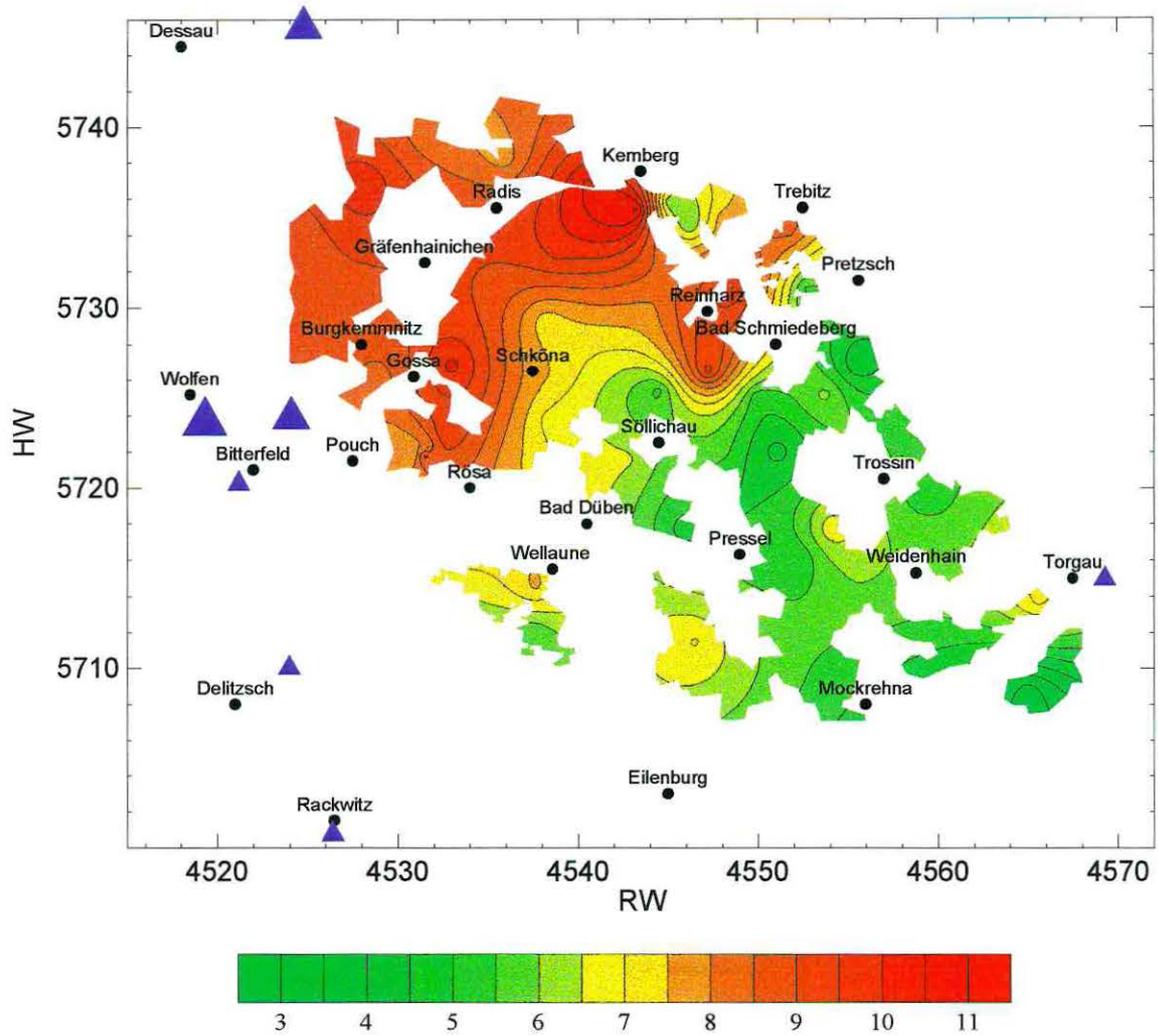
**Abb. 3.1.25** Räumliche Verteilung von Phosphat in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen			
▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000



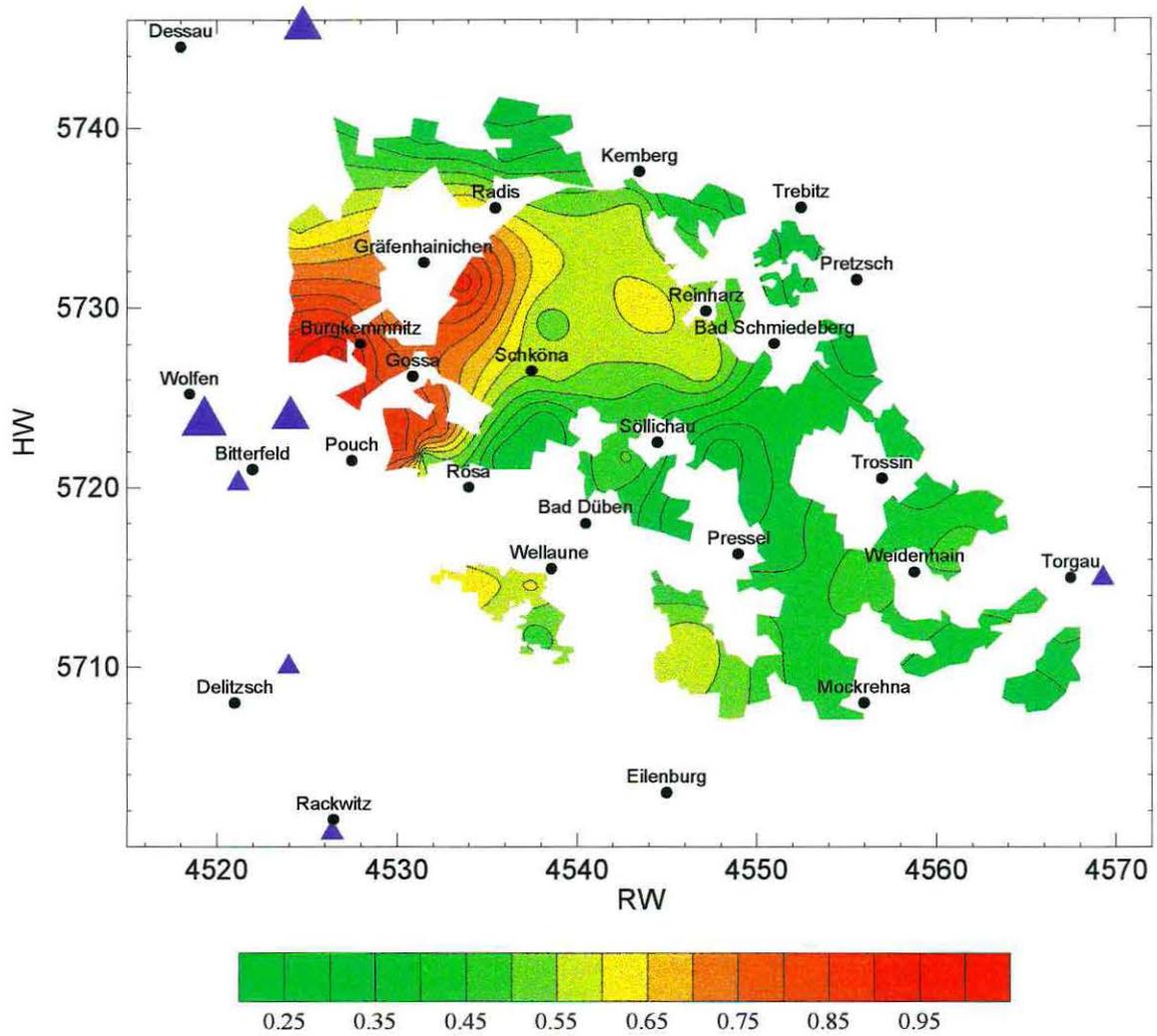
**Abb. 3.1.26** Räumliche Verteilung von Titan in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50 -	100
▲	100 -	250
▲	250 -	500
▲	500 -	1000
▲	1000 -	2000



**Abb. 3.1.27** Räumliche Verteilung von Vanadium in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen			
▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000



**Abb. 3.1.28** Räumliche Verteilung von Wolfram in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahremission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen

▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000

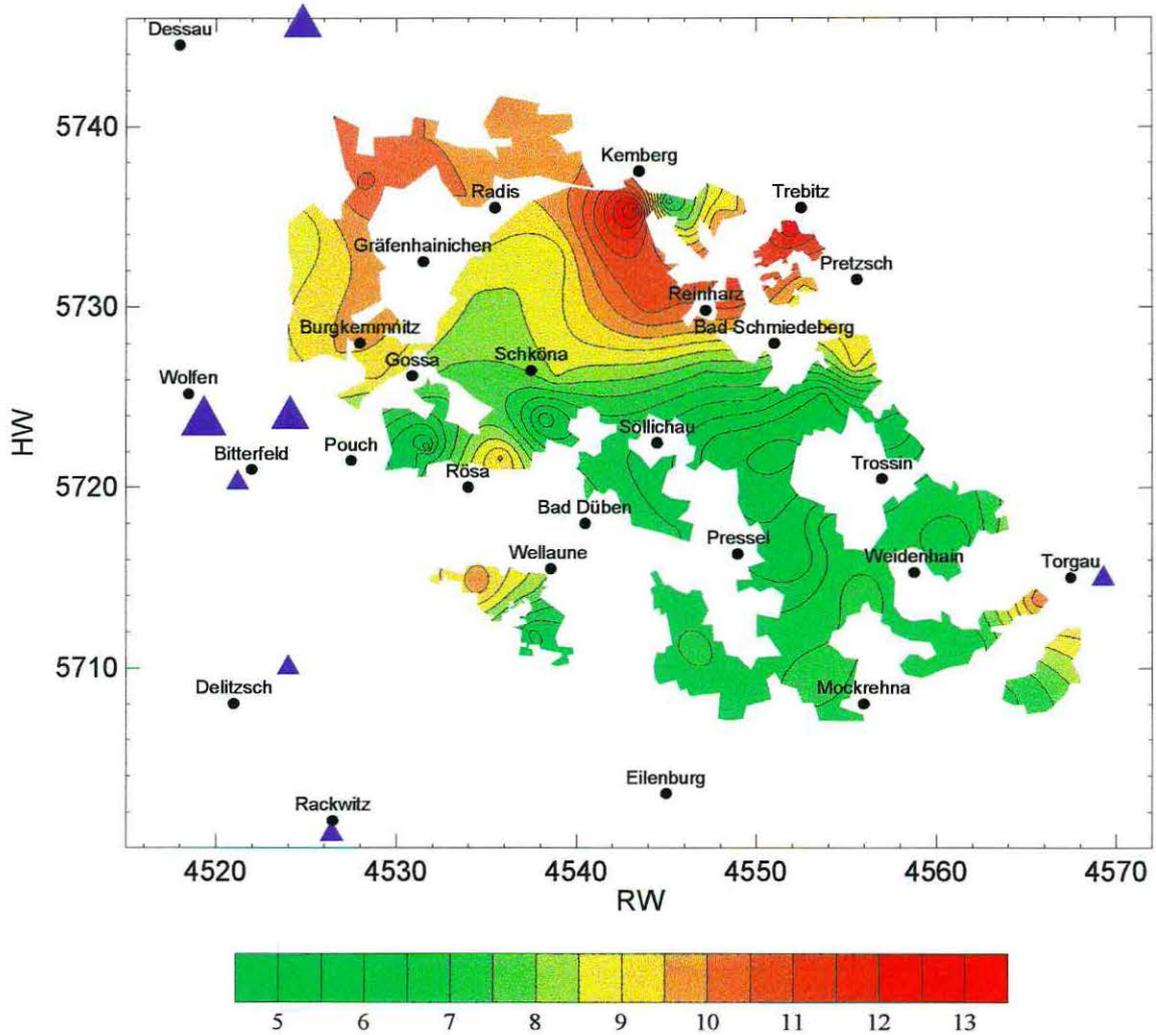
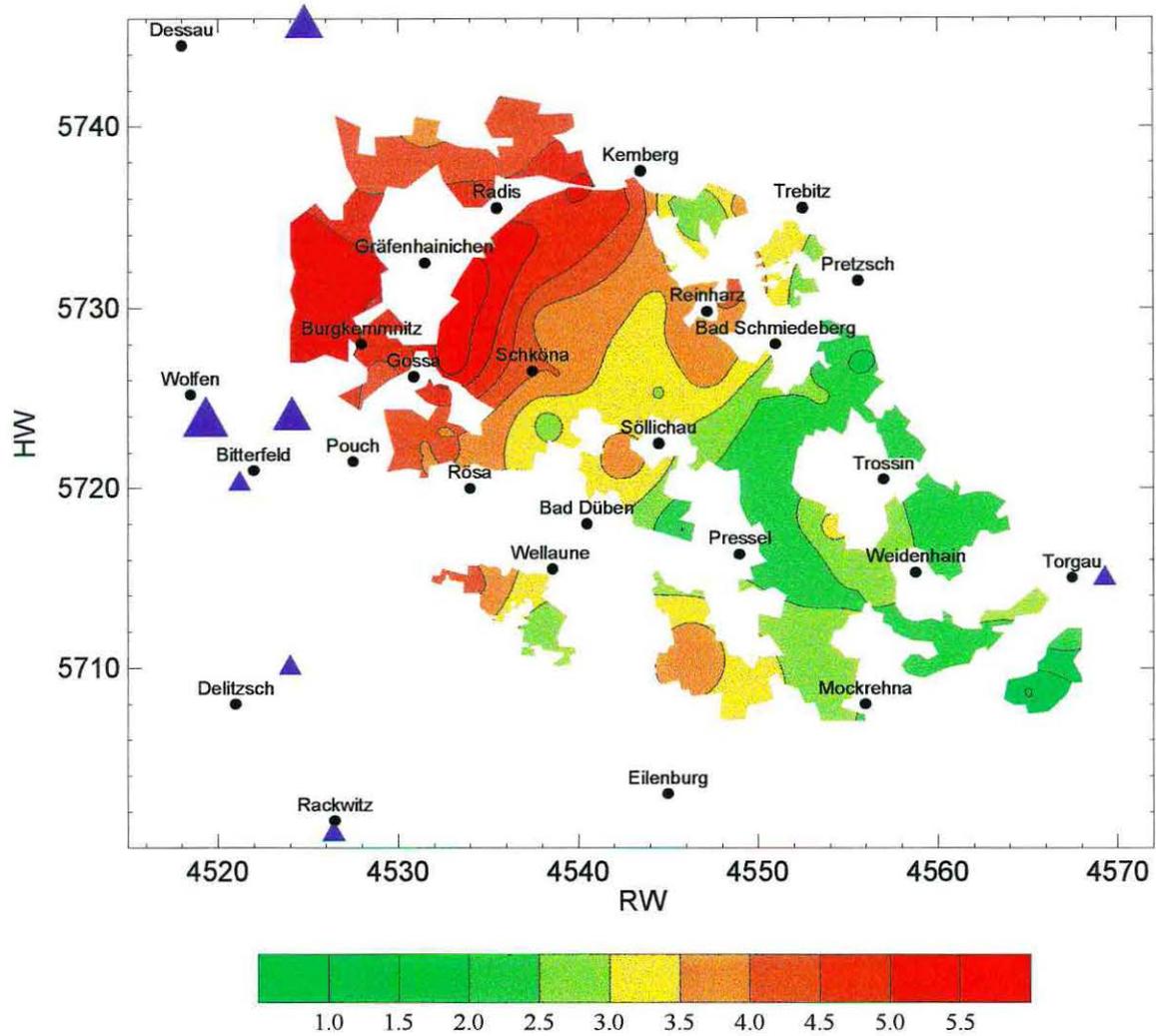


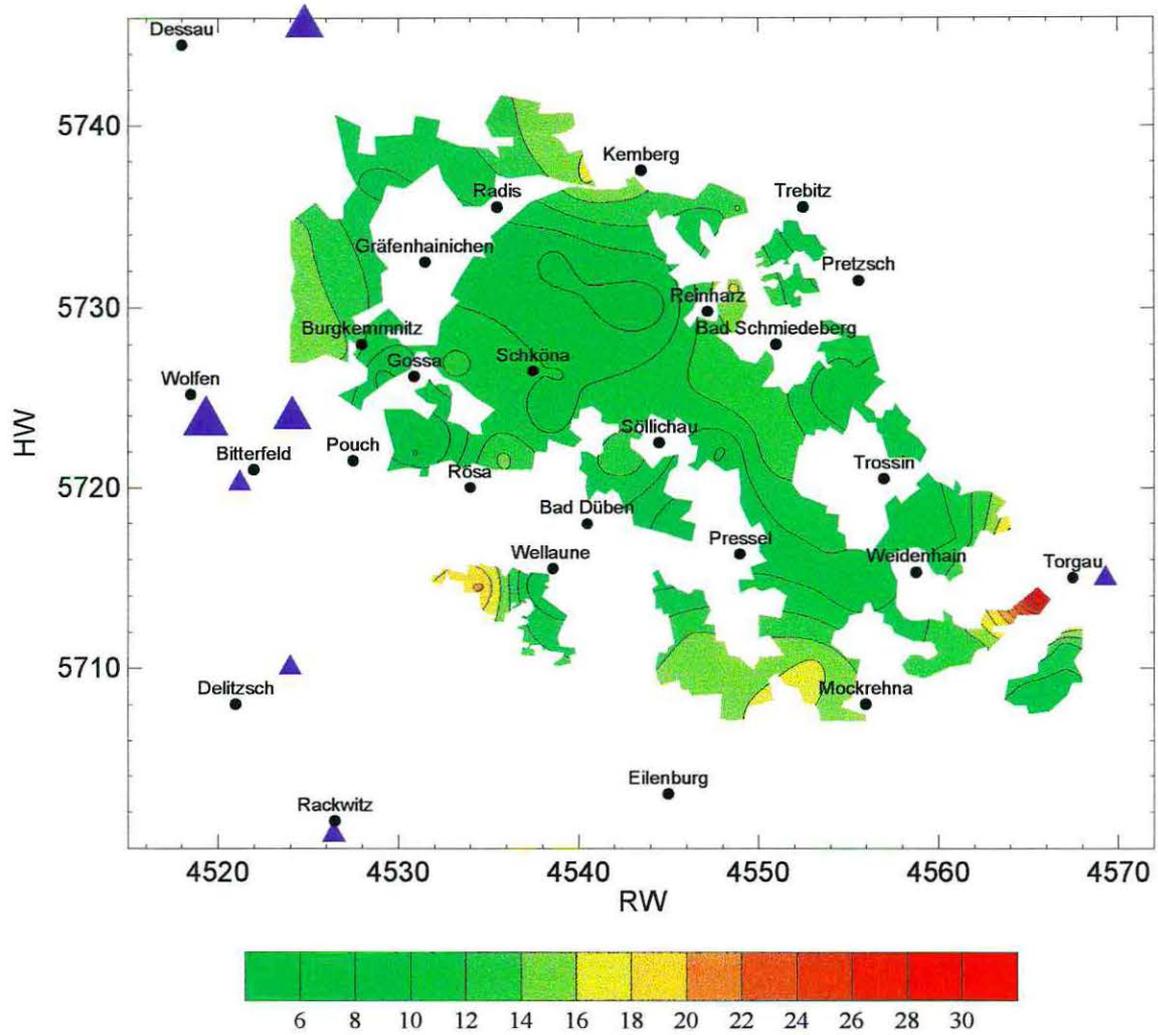
Abb. 3.1.29 Räumliche Verteilung von Zink in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen			
▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000



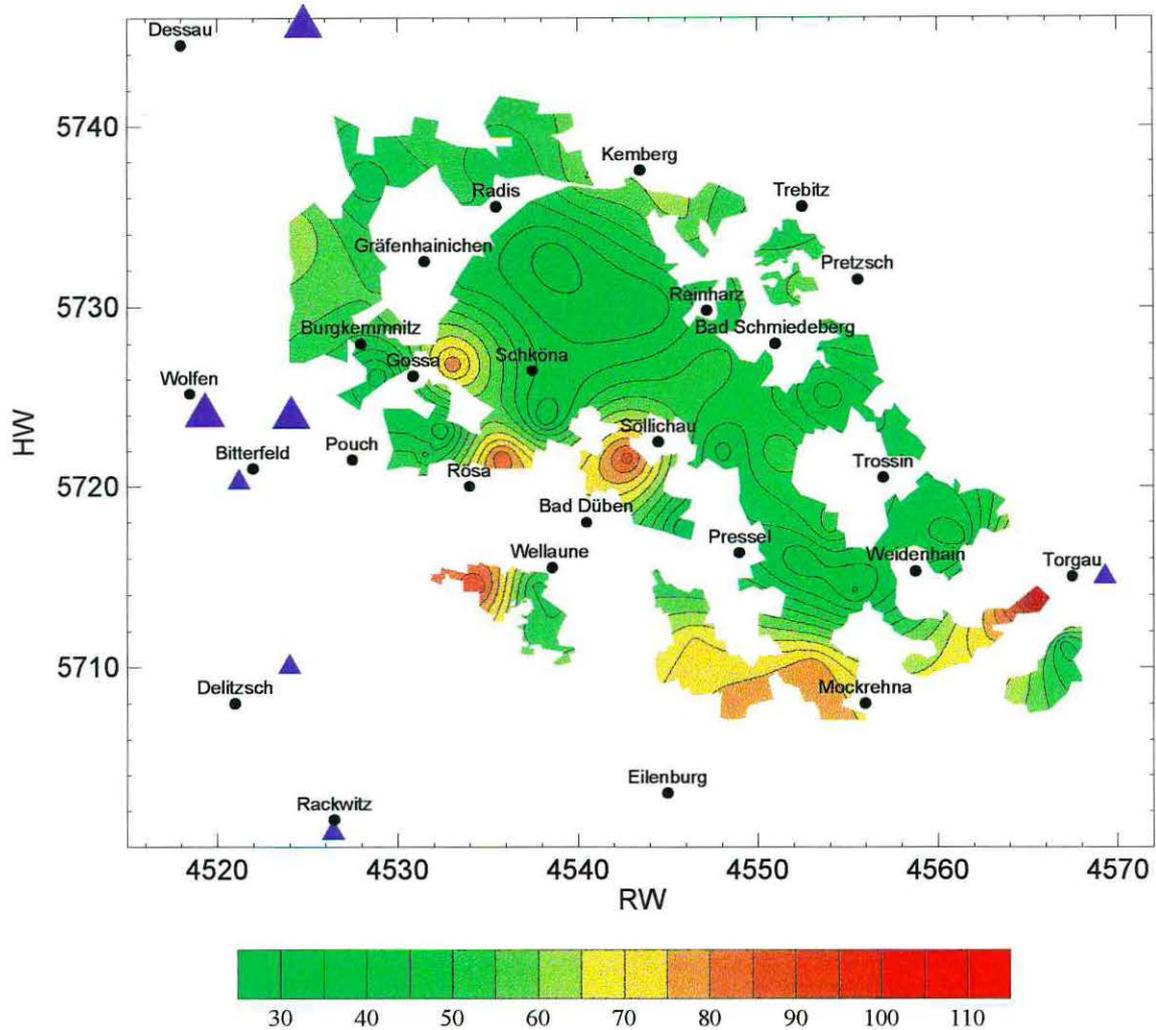
**Abb. 3.1.30** Räumliche Verteilung von Zirkon in Kiefernborke ( $\mu\text{g g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptmittelen (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50	- 100
▲	100	- 250
▲	250	- 500
▲	500	- 1000
▲	1000	- 2000



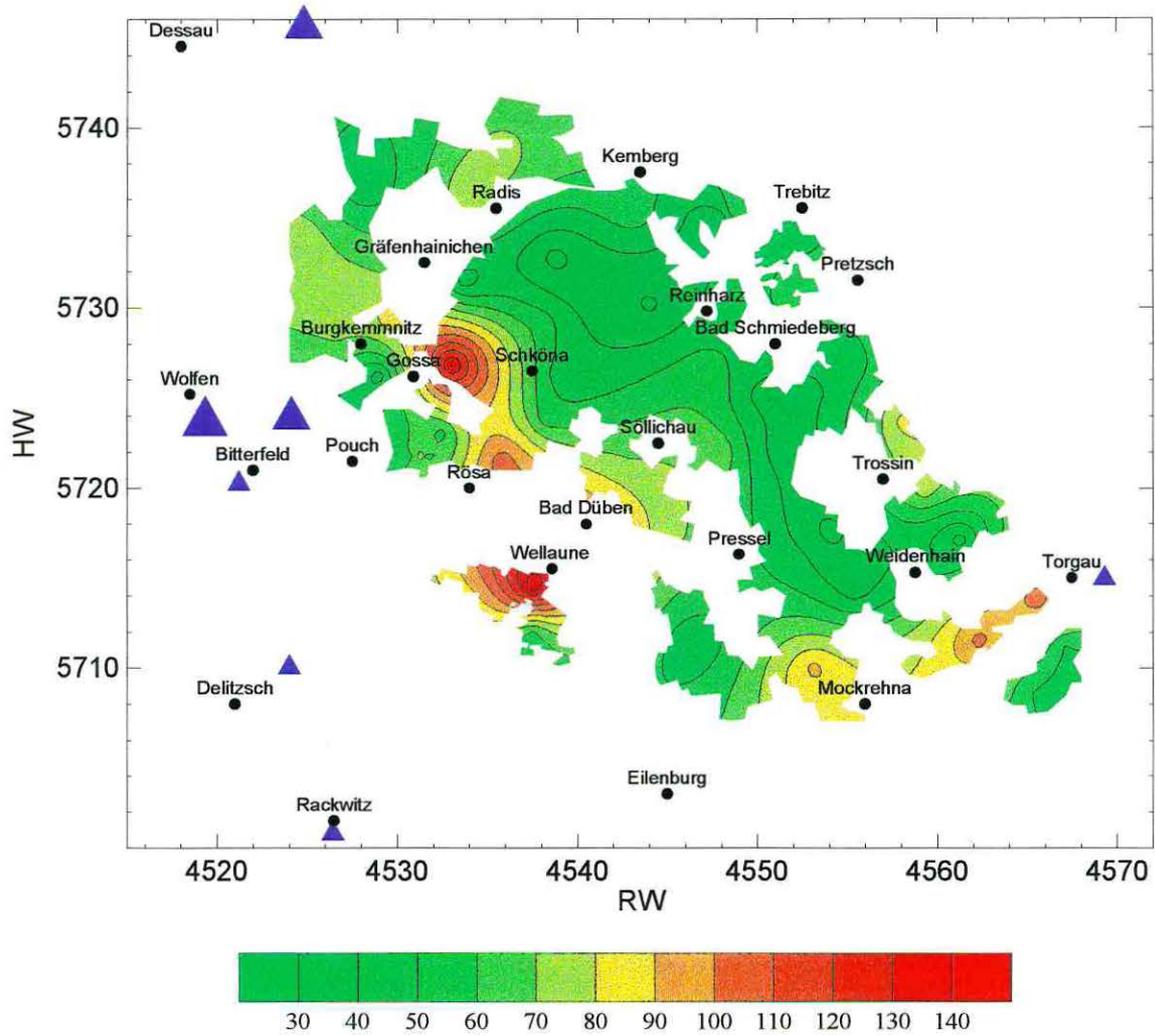
**Abb. 3.1.31** Räumliche Verteilung von Benzo(a)pyren in Kiefernborke (ng g<sup>-1</sup> Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptmittelpunkten (1994).

Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50	- 100
▲	100	- 250
▲	250	- 500
▲	500	- 1000
▲	1000	- 2000



**Abb. 3.1.32** Räumliche Verteilung von Fluoranthen in Kiefernborke ( $\text{ng g}^{-1}$  Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptmittelen (1994).

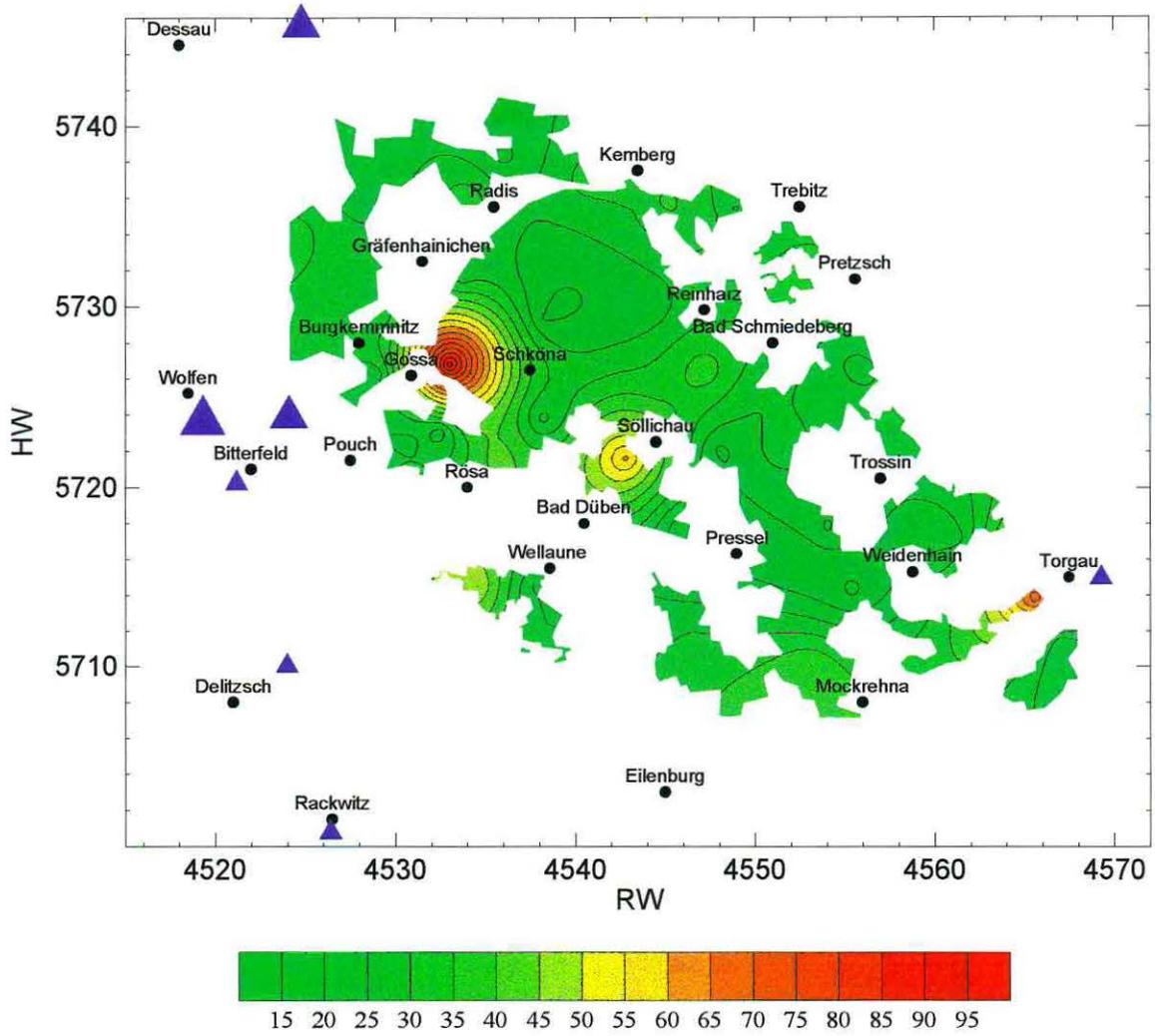
Jahresemission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen		
▲	50 -	100
▲	100 -	250
▲	250 -	500
▲	500 -	1000
▲	1000 -	2000



**Abb. 3.1.33** Räumliche Verteilung von Phenanthren in Kiefernborken (ng g<sup>-1</sup> Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage wichtiger Emittenten (1994).

Jahremission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen

▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000



**Abb. 3.1.34** Räumliche Verteilung von Pyren in Kiefernborke (ng g<sup>-1</sup> Borke) von Altbeständen der Dübener Heide und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahremission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen			
▲	50	-	100
▲	100	-	250
▲	250	-	500
▲	500	-	1000
▲	1000	-	2000

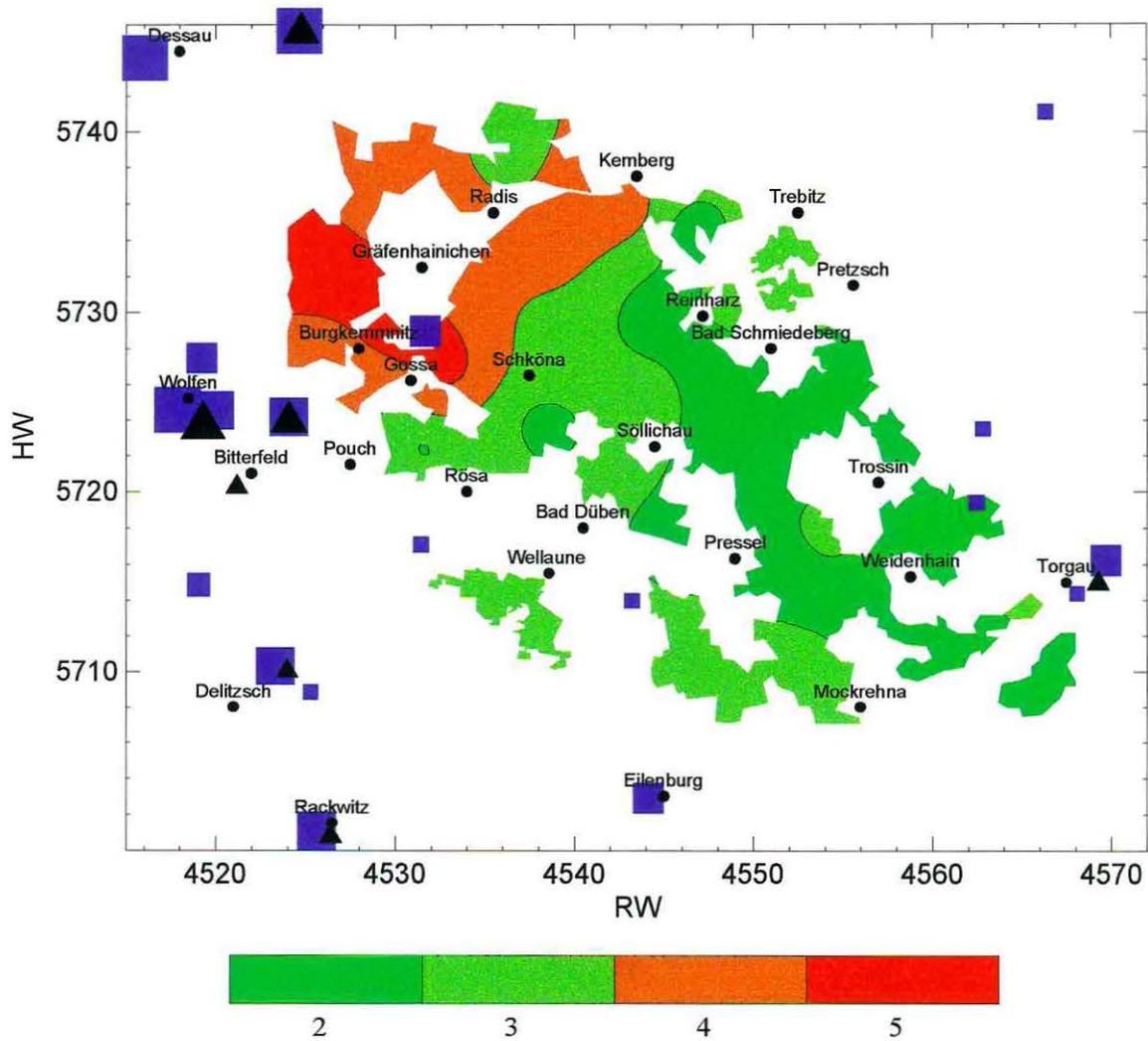


Abb. 3.1.35 Räumliche Verteilung der Belastungsstufen (2 - 5) für den Depositionstyp "Industrie und Hausbrand" und Lage von Hauptemittenten (1994).

Jahremission von Staub (nicht weiter aufgeteilt) in Tonnen				Jahremission von Schwefel (SO <sub>2</sub> -S + SO <sub>3</sub> -S) in Tonnen			
▲	50	-	100	■	10	-	50
▲	100	-	250	■	50	-	100
▲	250	-	500	■	100	-	250
▲	500	-	1000	■	250	-	1000
▲	1000	-	2000	■	1000	-	20000

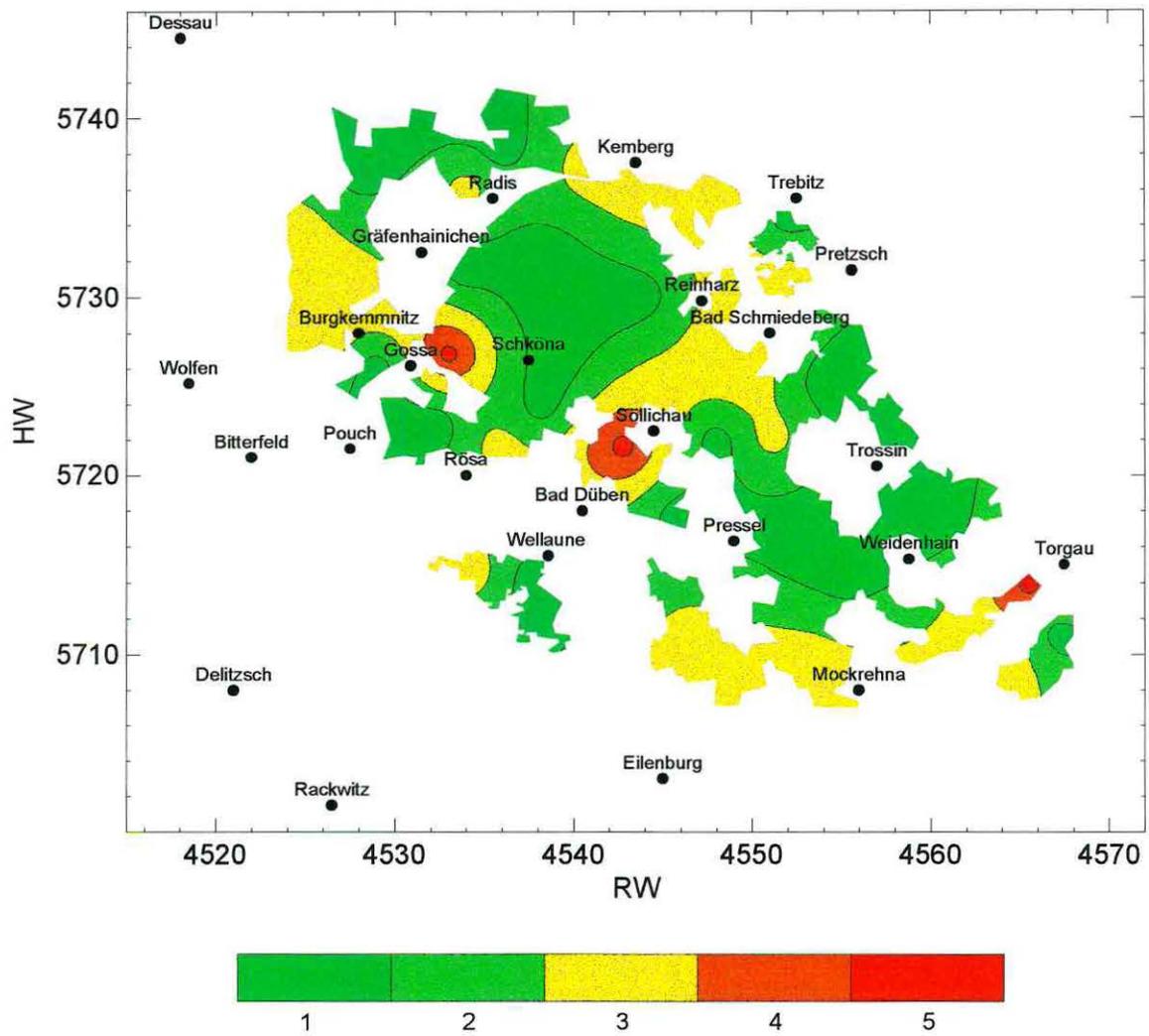


Abb. 3.1.36 Räumliche Verteilung der Belastungsstufen für den Depositionstyp "Verkehr" (1994).

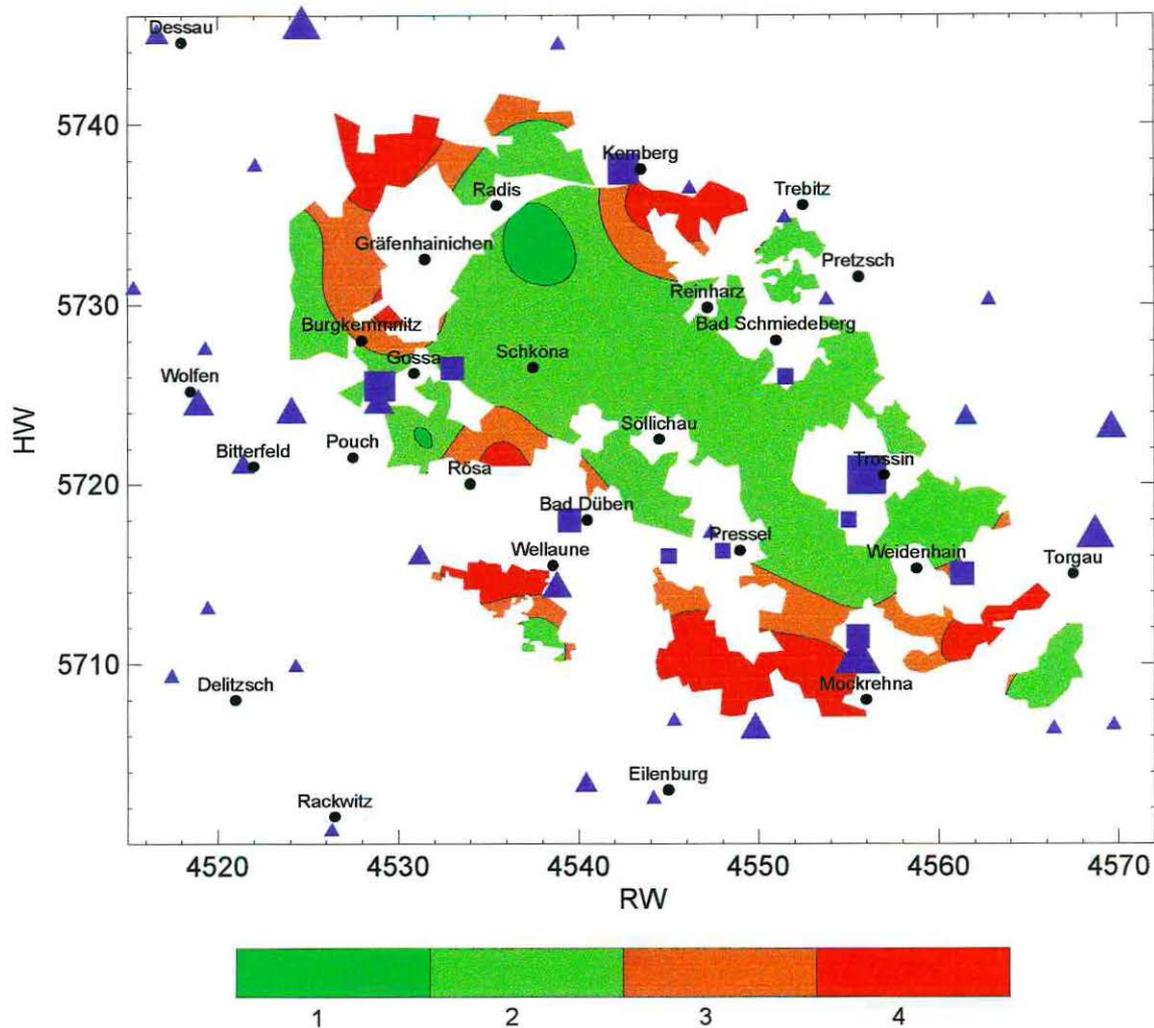


Abb. 3.1.37 Räumliche Verteilung der Belastungsstufen (1-4) für den Depositionstyp "Landwirtschaft" und Lage von Hauptemittenten (1994).

Stickstoffbelastung in Tonnen pro Jahr			
Industrie: Emissionen ( $\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_x\text{-N}$ )		Landwirtschaft: Düngereintrag (Gülle)	
▲	10 - 50	■	16 - 40
▲	50 - 100	■	40 - 80
▲	100 - 250	■	80 - 120
▲	250 - 500	■	> 120
▲	500 - 1000		

### 3.2 Multivariate statistische Auswertung

Im ersten Teil der statistischen Auswertungen wurde gezeigt, wie Stoffeinträge durch Borkenanalysen qualitativ und quantitativ erfaßbar sind. Bei Fortführung der statistischen Auswertungen ergibt sich nun die Frage, ob durch Anwendung geeigneter mathematischer Modelle auf das Datenmaterial auch geeignete Parameter zu gewinnen sind, die für Stoffeinträge insgesamt charakteristisch und für ihre Bewertung nutzbar sind. Ziel der weiteren statistischen Auswertung ist es somit, durch Analyse der multivariaten oder mehrdimensionalen Beziehungen von Elementen und Verbindungen in Borken zu derartigen Parametern zu gelangen und ihre Aussagefähigkeit wie Anwendbarkeit zu prüfen. Dem liegt als allgemeiner Ansatz zugrunde, daß die Merkmale (Elemente und Verbindungen) die Achsen eines  $p$ -dimensionalen Vektorraumes bilden und die Koordinaten den Depositionstyp und/oder die Belastungsstufe bestimmen.

In Abbildung 3.2.1 wird die Vorgehensweise der multivariaten statistischen Analysen gezeigt.

#### 3.2.1. Charakterisierung von Depositionen mit Hilfe der Faktoranalyse

Korrelieren verschiedene Merkmale in Borkenproben aufgrund einer gemeinsamen Depositionsbelastung (Emissionsquelle) miteinander, so können diese durch eine gemeinsame Hintergrundvariable (Faktor) erklärt werden. Die Faktoren werden mit Hilfe der Faktoranalyse (Kap. 2.6.2.1) berechnet und ermöglichen aufgrund der Zusammenfassung von Merkmalen in Merkmalkomplexe bei Vernachlässigung von nicht wesentlichen Merkmalen eine einfachere Interpretation der bestehenden Zusammenhänge.

Entsprechend den Ausführungen im Kap. 2.6 (Statistische Verfahren) beginnt die multivariate Auswertung des Datenmaterials mit der Faktoranalyse. Die Faktorana-

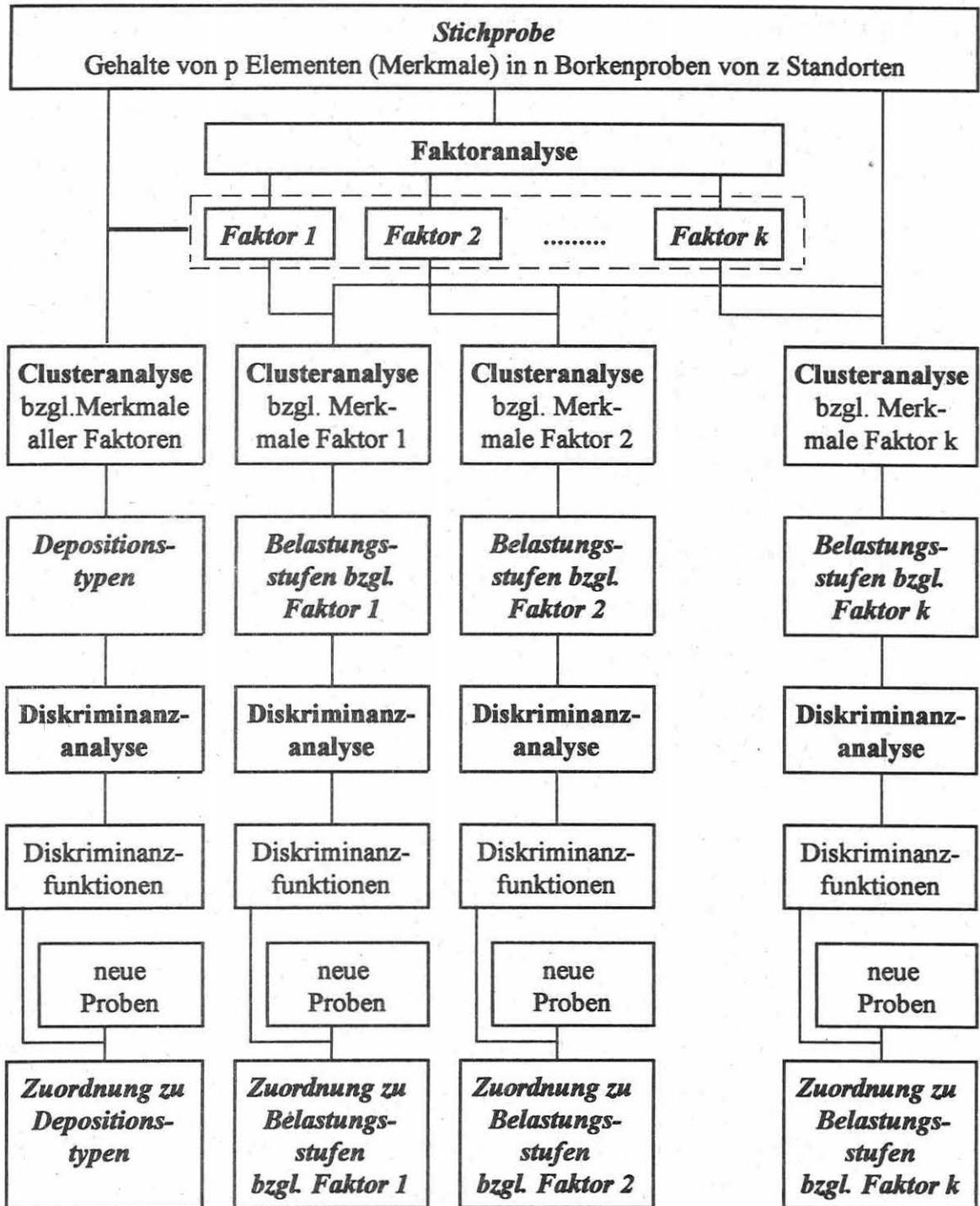


Abb. 3.2.1 Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der multivariaten Datenanalyse.

lyse wird mit verschiedenen Stichprobenumfängen durchgeführt, um eine möglichst robuste und reproduzierbare Lösung zu erhalten. In Tab. 3.2.1 und 3.2.2 (a,b) werden die Ergebnisse der Faktoranalysen mit verschiedenen Stichprobenumfängen (n), Anzahl berücksichtigter Faktoren (k), Anteil der Gesamtvarianz, Kaiser Meyer Olkin Maße (KMO), Maße für die Angemessenheit der Stichprobe (MSA) und Kommunalitäten für die gesamte Stichprobe sowie für die Teilstichproben Deutschland und Sachsen Anhalt dargestellt.

Maßzahlen	gesamte Stichprobe	Deutschland	Sachsen Anhalt
n	264	237	162
k	5	5	6
KMO	0,902	0,891	0,865
Varianz	77,4%	81,4%	80,7%

**Tab. 3.2.1** Statistische Maßzahlen verschiedener Stichprobenumfänge (gesamte Stichprobe - Testgebiete in Norwegen, Dänemark, Polen, Rußland und Deutschland). n - Stichprobenumfang, k - Anzahl der berücksichtigten Faktoren, KMO-Kaiser-Meyer-Olkin Maß, Varianz - erklärter Varianzanteil für verschiedene Stichprobenumfänge.

Element oder Verbindung	MSA			Kommunalität		
	Gesamt	Deutsch- land	Sachsen Anhalt	Gesamt	Deutsch- land	Sachsen Anhalt
Al	0,922	0,915	0,891	0,842	0,850	0,835
As	0,903	0,885	0,807	0,794	0,752	0,760
B	0,966	0,957	0,889	0,767	0,765	0,781
Ca	0,909	0,919	0,907	0,874	0,905	0,907
Cd	<u>0,598</u>	<u>0,699</u>	0,737	0,743	0,733	<u>0,690</u>
Ce	0,867	0,873	0,855	0,929	0,947	0,956
Cr	0,913	0,915	0,868	0,813	0,892	0,885
Cu	0,920	0,899	0,875	0,862	0,854	0,832
Fe	0,933	0,936	0,943	0,933	0,924	0,926
Hg	0,763	0,799	0,852	<u>0,666</u>	0,758	0,768
K	0,846	0,866	0,836	<u>0,653</u>	0,721	<u>0,650</u>
La	0,905	0,922	0,868	0,930	0,947	0,957
Mg	<u>0,372</u>	<u>0,532</u>	<u>0,555</u>	<u>0,475</u>	<u>0,479</u>	<u>0,491</u>
Mn	0,925	0,836	0,869	<u>0,325</u>	<u>0,511</u>	<u>0,569</u>
Nd	0,940	0,886	0,907	0,850	0,933	0,945
NH <sub>4</sub>	0,829	0,769	<u>0,683</u>	0,811	0,821	0,803
NO <sub>3</sub>	0,847	0,770	<u>0,546</u>	0,728	0,738	0,744
Pb	0,765	<u>0,597</u>	<u>0,509</u>	<u>0,560</u>	0,790	0,785
SO <sub>4</sub>	0,906	0,888	0,876	0,902	0,913	0,913
Sr	0,951	0,940	0,901	0,946	0,951	0,941
Ti	0,910	0,911	0,905	0,959	0,962	0,954
V	0,910	0,911	0,904	0,877	0,868	0,839
Zn	<u>0,482</u>	<u>0,462</u>	<u>0,714</u>	<u>0,376</u>	<u>0,554</u>	<u>0,509</u>

Tab. 3.2.2a Maße (MSA) und Kommunalitäten für verschiedene Stichprobenumfänge.

Element oder Verbindung	MSA			Kommunalität		
	Gesamt	Deutsch- land	Sachsen Anhalt	Gesamt	Deutsch- land	Sachsen Anhalt
Zr	0,940	0,938	0,923	0,939	0,948	0,935
Benzo(a)pyren	0,923	0,895	0,864	0,736	0,769	0,763
Fluoranthren	0,843	0,792	0,756	0,891	0,889	0,868
Phenanthren	0,897	0,885	0,873	<u>0,631</u>	0,746	0,757
Pyren	0,883	0,836	0,773	0,856	0,857	0,832

**Tab. 3.2.2b** Maße (MSA) und Kommunalitäten für verschiedene Stichprobenumfänge.

Die MSA Maße und die Kommunalitäten rechtfertigen für die Mehrzahl der Elemente eine Faktoranalyse. Die unterstrichenen Elemente und Verbindungen aus obiger Tabelle sind aufgrund ihrer MSA Maßzahlen ( $< 0,7$ ) und oder Kommunalitäten ( $< 0,7$ ) zur Interpretation durch gemeinsame Faktoren nur bedingt geeignet. In weiteren Analysen finden die Merkmale daher keine weitere Berücksichtigung mehr. Eine Ausnahme besteht allerdings für die Merkmale  $\text{NH}_4$  und  $\text{NO}_3$ , die zur Charakterisierung von N-Einträgen unbedingt erforderlich sind und daher im multivariaten Ansatz verbleiben.

Die Faktoranalyse wird nun erneut mit den verbleibenden Variablen durchgeführt. Es gilt für die verschiedenen Stichprobenumfänge  $k = 4$ . Am Beispiel der Gesamtstichprobe wird die erhaltene Faktorstruktur in Tab. 3.2.3 und 3.2.4 gezeigt.

Element /Ver- bindung	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
Ti	<b>0,97751</b>	-0,00853	-0,06622	-0,03717
Zr	<b>0,96596</b>	0,07611	0,00620	0,03052
Sr	<b>0,96165</b>	0,06399	0,10040	0,03711
La	<b>0,95674</b>	-0,05834	-0,07381	-0,13584
Ce	<b>0,94904</b>	-0,09320	-0,08907	-0,14183
Fe	<b>0,90817</b>	0,15070	0,00631	0,25784
Nd	<b>0,88925</b>	-0,19607	-0,12229	-0,09821
V	<b>0,87629</b>	-0,08928	-0,00714	-0,30097
Cr	<b>0,85964</b>	0,08633	0,03544	0,07545
Cu	<b>0,85586</b>	0,14928	0,02882	-0,15490
SO <sub>4</sub>	<b>0,83491</b>	0,12098	0,16766	0,36998
Ca	<b>0,81869</b>	0,06038	0,09260	0,46706
B	<b>0,75525</b>	0,15088	0,42792	0,07365
As	<b>0,75393</b>	0,15304	0,24773	-0,40964
Al	<b>0,75191</b>	0,16236	0,07390	0,49413
Pyren	0,34286	<b>0,87313</b>	0,10887	0,12900
Fluoranthen	0,41109	<b>0,85937</b>	0,17591	0,02396
Benzo(a)pyren	0,56244	<b>0,66085</b>	0,05329	-0,22964
NH <sub>4</sub>	0,25586	0,12532	<b>0,85450</b>	0,13744
NO <sub>3</sub>	0,35361	0,13394	<b>0,83433</b>	-0,15179

**Tab. 3.2.3** Faktorladungsmatrix nach Quartimax Rotation.

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
V	<b>0,89947</b>	0,17137	-0,02208	0,13685
Ce	<b>0,89792</b>	0,34591	0,17043	0,05399
La	<b>0,89212</b>	0,35464	0,24344	0,06929
Nd	<b>0,85269</b>	0,35514	-0,02208	0,01081
Ti	<b>0,85111</b>	0,45034	0,17043	0,07168
Zr	<b>0,78067</b>	0,50273	0,24344	0,13559
Sr	<b>0,76169</b>	0,50620	0,22821	0,22767
As	<b>0,76025</b>	0,01416	0,31698	0,37730
Cu	<b>0,75870</b>	0,28657	0,31231	0,15597
Cr	<b>0,66323</b>	0,48919	0,22974	0,14638
Ca	0,43764	<b>0,80961</b>	0,15936	0,16805
Al	0,35092	<b>0,79952</b>	0,24523	0,13726
SO <sub>4</sub>	0,47386	<b>0,73257</b>	0,22906	0,25104
Fe	0,60821	<b>0,67138</b>	0,28504	0,10986
Fluoranthren	0,13339	0,21727	<b>0,90888</b>	0,21900
Pyren	0,03342	0,27502	<b>0,90185</b>	0,13537
Benzo(a)pyr.	0,44106	0,07311	<b>0,76758</b>	0,13991
NO <sub>3</sub>	0,21307	0,03954	0,19070	<b>0,88249</b>
NH <sub>4</sub>	-0,00895	0,24285	0,13750	<b>0,86734</b>
B	0,50235	0,43469	0,26631	<b>0,51911</b>

Tab. 3.2.4 Faktorladungsmatrix nach Varimax Rotation.

Die obigen Faktorladungsmatrizen zeigen im Zusammenhang mit den hier nicht dargestellten Faktorstrukturen von Deutschland und Sachsen Anhalt, daß unabhängig vom Stichprobenumfang und der Rotationsmethode (Quartimax, Varimax), drei Faktoren zu

erkennen sind, welche nach ihren Hauptemittenten mit "Industrie und Hausbrand", "Verkehr" und "Landwirtschaft" bezeichnet werden sollen.

Der Faktor "Landwirtschaft" wird durch die Merkmale Ammonium und Nitrat, der Faktor "Verkehr" durch Benzo(a)pyren, Fluoranthen und Pyren bestimmt. Der Faktor "Industrie und Hausbrand" wird durch Sulfat und die verbleibenden Merkmale bestimmt. Faktor 4 ist nicht eindeutig identifizierbar. Er wird in der Regel je nach Stichprobenumfang und Rotationsmethode von Variablen geladen, welche auch den Faktor "Industrie und Hausbrand" hoch laden, so daß diese Faktoren in engem Zusammenhang stehen. Um eine möglichst reproduzierbare Faktorstruktur zu erhalten und den Aufwand für chemische Analysen zu reduzieren, soll der Variablenumfang weiter auf die für die ersten drei Hauptfaktoren "typischen" Elemente und Verbindungen reduziert werden (Tab. 3.2.3). Unter Verbleib von nur noch 8 Merkmalen würde sich folgende Struktur ergeben:

Faktor 1 "Industrie und Hausbrand"	: Sulfat, Calcium, Eisen
Faktor 2 "Verkehr"	: Benzo(a)pyren, Fluoranthen, Pyren
Faktor 3 "Landwirtschaft"	: Ammonium, Nitrat

Führt man die Faktoranalyse nun erneut mit der reduzierten Merkmalsmenge durch, wird sowohl die Anzahl der Faktoren als auch deren Struktur bestätigt. Das Ergebnis wird mit Tab. 3.2.5 am Beispiel der Faktorladungsmatrix der Gesamtstichprobe dokumentiert. In diesem Fall werden durch die drei Faktoren 88,7% der Varianz bei einem KMO-Maß von 0,765 erklärt. Für die MSA Maßzahlen und Kommunalitäten gilt  $> 0,7$ .

	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3
	Ind. u. Hausbrand	Verkehr	Landwirtschaft
Calcium	<b>0,94984</b>	0,17885	0,14554
Sulfat	<b>0,90875</b>	0,25756	0,22934
Eisen	<b>0,87200</b>	0,31865	0,12060
Fluoranthren	0,22041	<b>0,91260</b>	0,24451
Pyren	0,18971	<b>0,90738</b>	0,17943
Benzo(a)pyren	0,33673	<b>0,79616</b>	0,11760
Ammonium	0,17556	0,16466	<b>0,90257</b>
Nitrat	0,15849	0,21368	<b>0,88609</b>

**Tab. 3.2.5** Matrix der Faktorladungen für acht ausgewählte Merkmale (Gesamtstichprobe).

### 3.2.2 Klassifizierung von Depositionstypen und Belastungsstufen mit Hilfe der Clusteranalyse

Mit Hilfe der Clusteranalyse wird die Stichprobe nun nach den im vorangegangenen Abschnitt selektierten Merkmalen klassifiziert, um sogenannte Depositionstypen und Belastungsstufen zu erhalten. Dazu soll als erstes eine Klassifizierung mit allen im multivariaten Ansatz verbliebenen Merkmalen (Merkmalkomplexe der drei Faktoren) durchgeführt werden, um auf diese Weise Stoffeinträge von typischen Emittenten (Depositionstypen) zu charakterisieren. In einem zweiten Schritt soll die Stichprobe dann nach den Merkmalkomplexen (Hintergrundvariable) der einzelnen Faktoren allein klassifiziert werden, um letztlich auch den Grad der Belastung (Belastungsstufe) bezüglich verschiedener Emittenten zu erhalten.

### 3.2.2.1 Depositionstypen

Entsprechend den theoretischen Betrachtungen in Kap. 2.6.2.2 bilden die im letzten Abschnitt erhaltenen Hauptfaktoren (Hintergrundvariablen) "Industrie und Hausbrand", "Verkehr" und "Landwirtschaft" die Grundlage für die Klassifizierung von Depositionstypen. Obwohl die Clusteranalyse mit standardisierten Meßwerten erfolgt, werden des besseren Verständnisses wegen in der Ergebnisdarstellung (Charakterisierung der Depositionstypen) statistische Maßzahlen, wie Mittelwerte, Standardabweichungen, Minima und Maxima in den Originaldimensionen (mg bzw. ng/g Borkenmasse) verwendet. Für die Klassifizierung steht eine Stichprobe von insgesamt 273 Borkenproben zur Verfügung, welche über den Zeitraum von 1988 bis 1995 gesammelt wurden. Als Voreinstellung werden 5 Cluster gewählt, um für jede Gruppe eine noch vertretbare Anzahl von Individuen zu erhalten. Außer den drei obengenannten Hauptfaktoren wird noch die Existenz von zwei weiteren Klassen angenommen, die in Abhängigkeit vom Belastungsgrad (Background, Grundbelastung) keinem charakteristischen Belastungstyp zugeordnet werden können. So wird z.B. Cluster 1 (Grundbelastung 1) von sehr gering belasteten Standorten in Rußland (Syktywkar), Norwegen, Dänemark, Ostpolen und in Deutschland (Altmark) mit teilweise Backgroundniveau gebildet. Die Cluster 2 bis 5 werden je nach Belastungsgrad und Depositionstyp von Borkenproben verschiedener Standorte in Deutschland (z.B. Altmark, Berlin, Ballungsräume Cottbus, Leipzig Bitterfeld und Dübener Heide) gebildet. Die statistischen Maßzahlen der einzelnen Cluster sind in Tab. 3.2.6(a-c) zusammengefaßt. Die Cluster können als Depositionstypen aufgefaßt werden. Die Bezeichnung entspricht der jeweils dominierenden Faktorstruktur (vgl. Tab. 3.2.5).

Element/Verbindung Gehalt pro g TG	Mittelwert	Standardab- weichung	Minimum	Maximum
<i>Cluster 1 (n=68): Grundbelastung (G1)</i>				
Calcium (mg)	3,31	1,29	1,78	7,51
Eisen (mg)	0,41	0,23	0,05	1,37
Sulfat (mg)	1,78	1,46	0,03	7,35
Benzo(a)pyren (ng)	3,65	1,97	0,42	9,65
Fluoranthren (ng)	26,93	11,34	7,40	49,10
Pyren (ng)	15,69	7,12	4,94	31,41
Ammonium (mg)	0,18	0,14	0,02	0,58
Nitrat (mg)	0,08	0,06	0,001	0,24

**Tab. 3.2.6a** Clusterstruktur der Grundbelastung (G1) auf der Grundlage von acht Merkmalen.

Element/Verbindung Gehalt pro g TG	Mittelwert	Standardab- weichung	Minimum	Maximum
<b>Cluster 2 (n=107): Grundbelastung 2 (G2)</b>				
Calcium (mg)	6,25	1,98	2,45	10,42
Eisen (mg)	1,59	0,65	0,31	2,86
Sulfat (mg)	9,37	4,37	2,11	18,54
Benzo(a)pyren (ng)	8,51	2,35	4,09	16,03
Fluoranthen (ng)	52,37	12,52	26,59	88,32
Pyren (ng)	31,30	9,35	13,33	58,55
Ammonium (mg)	0,44	0,19	0,11	0,98
Nitrat (mg)	0,17	0,06	0,03	0,32
<b>Cluster 3 (n=43): Landwirtschaft (L)</b>				
Calcium (mg)	9,25	3,77	2,91	17,55
Eisen (mg)	1,84	0,76	0,20	3,06
Sulfat (mg)	18,21	9,49	0,09	39,46
Benzo(a)pyren (ng)	8,20	3,02	0,67	15,55
Fluoranthen (ng)	61,82	20,94	8,51	108,57
Pyren (ng)	36,48	12,95	4,94	69,30
Ammonium (mg)	1,45	0,57	0,81	3,79
Nitrat (mg)	0,39	0,14	0,06	0,80

**Tab. 3.2.6b** Clusterstruktur der Grundbelastung (G2) und für den Depositionstyp "Landwirtschaft" (L) auf der Grundlage von acht Merkmalen.

Element/Verbindung Gehalt pro g TG	Mittelwert	Standardab- weichung	Minimum	Maximum
<i>Cluster 4 (n=15): Verkehr (V)</i>				
Calcium (mg)	13,42	5,62	6,08	26,80
Eisen (mg)	2,87	0,76	2,02	4,77
Sulfat (mg)	26,76	13,55	6,61	56,80
Benzo(a)pyren (ng)	12,98	3,14	4,30	20,38
Fluoranthen (ng)	80,14	25,06	32,12	139,61
Pyren (ng)	49,53	17,16	18,70	81,63
Ammonium (mg)	0,78	0,31	0,32	1,68
Nitrat (mg)	0,20	0,08	0,06	0,35
<i>Cluster 5 (n=40): Industrie und Hausbrand (IH)</i>				
Calcium (mg)	14,16	3,50	8,04	21,25
Eisen in mg	3,03	0,39	2,22	4,15
Sulfat in mg	26,64	8,50	14,89	450,4
Benzo(a)pyren in ng	7,46	2,16	4,21	14,45
Fluoranthen in ng	44,97	11,61	28,40	67,50
Pyren in ng	26,34	6,52	17,26	41,64
Ammonium in mg	0,53	0,17	0,19	0,98
Nitrat in mg	0,19	0,05	0,10	0,31

**Tab. 3.2.6c** Clusterstruktur für die Depositionstypen "Verkehr" sowie "Industrie und Hausbrand" auf der Grundlage von 8 Merkmalen.

## 3.2.2.2 Belastungsstufen

Analog zur Klassifizierung von Depositionstypen im vorangegangenen Abschnitt ist es prinzipiell auch möglich, Belastungsstufen für die extrahierten Faktoren "Kraftwerke und Hausbrand", "Verkehr" und "Landwirtschaft" auszugeben. Damit wird die Grundlage für eine quantitative Bewertung von komplexen Stoffeinträgen geschaffen. Klassifiziert wird mit den für jeden Faktor spezifischen Merkmalen (Merkmalkomplex, Hintergrundvariable). Die Klassifizierungsergebnisse (Mittelwert, Standardabweichung, Minimum und Maximum) sind in den Tabellen 3.2.7 - 3.2.9 zusammengestellt.

Element/Verbindung Gehalt pro g TG	Mittelwert	Standardab- weichung	Minimum	Maximum
<b><i>Cluster 1 (n=65): Belastungsstufe 1</i></b>				
Ammonium (mg)	0,14	0,09	0,02	0,48
Nitrat (mg)	0,05	0,03	0,001	0,11
<b><i>Cluster 2 (n=133): Belastungsstufe 2</i></b>				
Ammonium (mg)	0,44	0,15	0,10	0,89
Nitrat (mg)	0,16	0,04	0,06	0,28
<b><i>Cluster 3 (n=57): Belastungsstufe 3</i></b>				
Ammonium (mg)	0,97	0,33	0,41	2,01
Nitrat (mg)	0,28	0,06	0,13	0,42
<b><i>Cluster 4 (n=18): Belastungsstufe 4</i></b>				
Ammonium (mg)	1,69	0,69	1,17	3,79
Nitrat (mg)	0,48	0,16	0,06	0,80

**Tab. 3.2.7** Clusterstruktur der Belastungsstufen für die Hintergrundvariable "Landwirtschaft" auf der Grundlage von zwei Merkmalen.

Element/Verbindung Gehalt pro g TG	Mittelwert	Standardab- weichung	Minimum	Maximum
<b><i>Cluster 1 (n=102): Belastungsstufe 1</i></b>				
Calcium (mg)	3,49	1,18	1,78	7,51
Eisen (mg)	0,48	0,24	0,05	1,16
Sulfat (mg)	2,4	1,66	0,03	7,35
<b><i>Cluster 2 (n=72): Belastungsstufe 2</i></b>				
Calcium (mg)	6,82	1,33	3,77	9,85
Eisen (mg)	1,91	0,41	0,80	2,86
Sulfat (mg)	10,71	3,02	4,60	19,15
<b><i>Cluster 3 (n=57): Belastungsstufe 3</i></b>				
Calcium (mg)	10,56	1,65	7,42	14,03
Eisen (mg)	2,35	0,39	1,38	3,09
Sulfat (mg)	20,94	4,00	14,04	27,84
<b><i>Cluster 4 (n=29): Belastungsstufe 4</i></b>				
Calcium (mg)	14,32	2,24	10,20	19,57
Eisen (mg)	3,07	0,46	2,22	4,15
Sulfat (mg)	26,58	6,31	17,45	39,55
<b><i>Cluster 5 (n=13): Belastungsstufe 5</i></b>				
Calcium (mg)	21,31	2,32	17,54	26,80
Eisen (mg)	3,60	0,58	2,87	4,70
Sulfat (mg)	44,88	5,81	36,85	56,80

**Tab. 3.2.8** Clusterstruktur der Belastungsstufen für die Hintergrundvariable "Industrie und Hausbrand" auf der Grundlage von drei Merkmalen.

Element/Verbindung Gehalt pro g TG	Mittelwert	Standardab- weichung	Minimum	Maximum
<b><i>Cluster 1 (n=36): Belastungsstufe 1</i></b>				
Benzo(a)pyren (ng)	2,28	1,45	0,42	5,40
Fluoranthren (ng)	17,87	7,51	7,40	36,20
Pyren (ng)	9,67	3,60	4,94	16,47
<b><i>Cluster 2 (n=133): Belastungsstufe 2</i></b>				
Benzo(a)pyren (ng)	6,54	1,99	2,52	13,05
Fluoranthren (ng)	41,63	8,64	23,52	61,14
Pyren (ng)	24,31	5,50	12,70	37,47
<b><i>Cluster 3 (n=72): Belastungsstufe 3</i></b>				
Benzo(a)pyren (ng)	10,62	2,89	5,29	20,38
Fluoranthren (ng)	61,30	8,67	45,71	88,30
Pyren (ng)	36,57	6,23	24,70	56,19
<b><i>Cluster 4 (n=20): Belastungsstufe 4</i></b>				
Benzo(a)pyren (ng)	9,30	1,76	4,30	12,01
Fluoranthren (ng)	79,60	15,47	32,12	105,42
Pyren (ng)	49,76	7,29	36,00	60,25
<b><i>Cluster 5 (n=12): Belastungsstufe 5</i></b>				
Benzo(a)pyren (ng)	13,89	1,65	11,25	17,20
Fluoranthren (ng)	105,01	16,30	80,10	139,61
Pyren (ng)	67,44	9,11	49,03	81,63

**Tab. 3.2.9** Clusterstruktur der Belastungsstufen für die Hintergrundvariable "Verkehr" auf der Grundlage von drei Merkmalen.

### 3.2.3 Überprüfung der Depositionstypen und Belastungsstufen mit Hilfe der Diskriminanzanalyse und Testflächenzuordnung

Ziel der Diskriminanzanalyse ist es, mit Hilfe von Diskriminanzfunktionen die im letzten Abschnitt klassifizierten Depositionstypen und Belastungsstufen zu beschreiben. Die Cluster sollten mit den berechneten Diskriminanzfunktionen möglichst gut zu trennen sein und eine Zuordnung neuer Borkenproben zu den klassifizierten Depositionstypen und Belastungsstufen ermöglichen. Die in Kap. 3.2.2 erhaltenen Cluster (Depositionstypen, Belastungsstufen) bilden dazu Lernstichproben für die nun durchzuführenden Diskriminanzanalysen.

#### 3.2.3.1 Depositionstypen

Entsprechend den theoretischen Ausführungen (vgl. Kap. 2.6.2.3) zeigen die in Tab. 3.2.10 zusammengefaßten paarweisen F-Werte, daß sich die gewichteten Mahalanobis Distanzen zwischen den einzelnen Clustern bzw. Depositionstypen signifikant von Null

Cluster	1	2	3	4
2	52,327 0,0000			
3	136,56 0,0000	72,231 0,0000		
4	113,30 0,0000	37,937 0,0000	41,288 0,0000	
5	88,017 0,0000	38,479 0,0000	55,368 0,0000	23,438 0,0000

**Tab. 3.2.10** Matrix der F-Werte (gewichtete Mahalanobis Distanzen) und Signifikanzen für die ausgewiesenen Cluster 1-5 (8 Merkmale).

Diskr. funkt.	Eigenwert	Varianzanteil (%)	erkl. Gesamtvarianz (%)	kan. Korrelationskoeffizient
1	4,7336	66,71	66,71	0,9086
2	1,5232	21,47	88,17	0,7770
3	0,7185	10,13	98,30	0,6466
4	0,1209	1,70	100,00	0,3285

**Tab. 3.2.11** Statistische Maßzahlen (Eigenwerte, Varianzanteile und kan. Korrelationskoeffizienten) zur Charakterisierung der berechneten Diskriminanzfunktionen (Depositionstypen, 7 Merkmale nach Reduktion des Merkmals Fluoranthen).

unterscheiden. Weiterhin ergaben die statistischen Analysen der paarweisen F-Werte, daß die Variable (Merkmal) Fluoranthen bei der Zuordnung vernachlässigt werden kann, d.h. für die Zuordnung neuer Borkenproben zum Depositionstyp "Verkehr" ist nur noch die chemische Analyse von 7, statt bisher 8 Merkmalen, erforderlich. Das Merkmal Fluoran-

nach Diskr.funkt.	Wilks' $\Lambda$	Chi-Quadrat	Freiheitsgrade	Signifikanz
0	0,0359	885,125	28	0,0000
1	0,2057	420,596	18	0,0000
2	0,5191	174,401	10	0,0000
3	0,8921	30,369	4	0,0000

**Tab. 3.2.12** Statistische Maßzahlen (Wilks'  $\lambda$  mit Chi Quadrat Transformation) zur Charakterisierung der berechneten Diskriminanzfunktionen (Depositionstypen, 7 Merkmale nach Reduktion des Merkmal Fluoranthen).

then ist entbehrlich, da der Informationsverlust durch das Fehlen der Variablen sehr gering ist.

Die mit 7 Merkmalen berechneten statistischen Parameter der Diskriminanzfunktionen sind Tab. 3.2.11 und 3.2.12 zu entnehmen. Mit 3 Diskriminanzfunktionen werden bereits 98,3 % der Gesamtvarianz erfaßt (Tab. 3.2.11). Zur Quantifizierung der Belastungstypen sollen dennoch vier kanonische Diskriminanzfunktionen in die Analyse einbezogen werden. Die vierte Diskriminanzfunktion unterliegt bei relativ großem Wilks'  $\Lambda$  noch einer geringen Irrtumswahrscheinlichkeit (Tab. 3.2.12).

Die Koeffizienten der benutzten standardisierten kanonischen Diskriminanzfunktionen leiten sich aus der inversen Kovarianzmatrix der Merkmale ab. Mit den Merkmalen Calcium, Eisen, Sulfat, Benzo(a)pyren, Pyren, Ammonium und Nitrat bilden sie vier lineare Gleichungen, mit denen die Depositionstypen "Kraftwerke und Hausbrand", "Verkehr" und "Landwirtschaft" einschließlich beide Grundbelastungszustände durch das Modell kanonischer Diskriminanzfunktionen beschrieben werden (Tab. 3.2.13).

	Funktion 1	Funktion 2	Funktion 3	Funktion 4
$b_{\text{Calcium}}$	0,35968	-0,13303	-0,00022	0,53245
$b_{\text{Eisen}}$	0,50480	-0,49288	-0,20320	-0,88381
$b_{\text{Sulfat}}$	-0,24362	-0,03642	-0,51276	0,48926
$b_{\text{Benzo(a)pyren}}$	0,17443	-0,28152	0,72626	0,00992
$b_{\text{Pyren}}$	0,29870	0,06342	0,43766	0,24888
$b_{\text{Ammonium}}$	0,58145	0,42131	0,07028	0,18476
$b_{\text{Nitrat}}$	0,23272	0,52759	-0,22954	-0,39901

**Tab. 3.2.13** Standardisierte kanonische Diskriminanzfunktionen (Depositionstypen, 7 Merkmale nach Reduktion des Merkmal Fluoranthen).

Die Diskrimination (Zuordnung) ist die unmittelbare Anwendung der Diskriminanzanalyse. Hiermit lassen sich die Klassifizierungen (Cluster) überprüfen oder beliebig neue Borkenproben einen der ausgewiesenen Depositionstypen zuordnen. Erstere Vorgehensweise soll - ohne auf rechentechnische Details einzugehen - an Hand der verwendeten Lernstichprobe veranschaulicht werden. Die Ergebnisse der Überprüfung sind Tab. 3.2.14 zu entnehmen. Wie das Ergebnis zeigt, wurde von den vorgegeben Borkenproben mit Hilfe der Clusteranalyse in 94,14% der Fälle richtig klassifiziert (Kap. 3.2.2.1). Nur 16 Borkenproben oder 5,86% der Fälle wurden falsch klassifiziert. Das Ergebnis ist zufrieden-

akt. Depositionstyp (Anzahl der Fälle)		vorhergesagter Depositionstyp				
		G1	G2	L	V	IH
G1 (69)	Anzahl	68	1	0	0	0
	% Anteil	98,6%	1,4	0,0%	0,0%	0%
G2 (97)	Anzahl	7	90	0	0	0
	% Anteil	7,2%	92,8%	0,0%	0%	0%
L (38)	Anzahl	0	1	36	1	0
	% Anteil	0,0%	2,6%	94,7%	2,6%	0%
V (30)	Anzahl	0	2	1	25	2
	% Anteil	0,0%	6,7%	3,3%	83,3%	6,7%
IH (39)	Anzahl	0	0	0	1	38
	% Anteil	0,0%	0,0%	0,0%	2,6%	97,4%

**Tab. 3.2.14** Reklassifizierung (Überprüfung des Klassifizierungsergebnisses der Clusteranalyse) von Testflächen zu den Depositionstypen mit Hilfe der standardisierten kanonischen Diskriminanzfunktionen (94,14% richtig klassifiziert).

denstellend. Unter Verwendung der kanonischen Diskriminanzfunktionen können nun neue Borkenproben den ausgewiesenen Depositionstypen zugeordnet werden. Die Ergebnisse für die Neubeprobungen im Jahr 1996 sind in Tab. 3.2.15 zusammenfassend dargestellt. Der Zeitvergleich 1991/1996 bzw. 1994/1996 ermöglicht gleichzeitig Aussagen über die Veränderung der Belastungssituation in verschiedenen Testgebieten von Sachsen-Anhalt. Bemerkenswert ist der Wechsel vom Depositionstyp "Verkehr" und

Gebiet und Flächen	Depositionstyp		Gebiet und Flächen	Depositionstyp		Gebiet und Flächen	Depositionstyp	
	91	96		91	96		94	96
<i>Flechtingen</i>			<i>Neuglobsow</i>			<i>Arendsee</i>		
FL1	G2	G2	M1	G2	G1	ARE1	G2	G2
FL2	G1	G2	M2	G2	G1	ARE2	G1	G2
FL3	G1	G2	M3	G2	G1	ARE3	G1	G2
FL4	G2	L	M4	G2	G1	ARE4	G1	G1
FL5	G2	L	M5	G2	G1	ARE5	G1	G2
<i>Letzlingen</i>			<i>Rösa</i>			<i>Lübbars</i>		
LZ1	G2	G2	RÖ1	V	IH	LÜB1	L	L
LZ2	G2	V	RÖ2	V	IH	LÜB2	L	L
LZ3	G1	G2	RÖ3	L	IH	LÜB3	L	L
LZ4	G1	G2	RÖ4	L	IH	LÜB4	G2	L
LZ5	G1	G1	RÖ5	V	IH	LÜB5	G2	G2

Tab. 3.2.15 Zuordnung ausgewählter Testflächen zu den Depositionstypen. Vergleich 1991/96 bzw. 1994/96.

“Landwirtschaft” zum Typ “Industrie und Hausbrand” für das Testgebiet Rösa in der Dübener Heide. Wahrscheinlich liegt die Ursache dafür in den Sulfateinträgen, die seit 1995 wieder eine ansteigende Tendenz zeigen. Im Gegensatz dazu spiegelt der Wechsel von der Grundbelastung (G2) zum Depositionstyp “Landwirtschaft” in den Testgebieten Flechtingen und Lübbars exakt die derzeitige Belastungssituation in der Altmark wider.

### 3.2.3.2 Belastungsstufen

Die Vorgehensweise bei der statistischen Auswertung erfolgt wie im vorangegangenen Abschnitt 3.2.3.1. An Hand der in Tab. 3.2.16 bis Tab. 3.2.21 zusammengefaßten Ergebnisse, kann belegt werden, daß die gewichteten Mahalanobis Distanzen zwischen den Clustern der Belastungsstufen für die drei Hintergrundvariablen “Industrie und Hausbrand”, “Verkehr” und “Landwirtschaft” signifikant von Null verschieden sind. Die statistischen Parameter zeigen, daß jedes der jeweiligen Hintergrundvariable entsprechende Merkmal, einen signifikanten Beitrag zur Trennung der Belastungsstufen leistet. Da jeweils nur 3 bzw. 2 Merkmale zur Trennung der Belastungsstufen benötigt werden, gibt es maximal auch nur

drei bzw. zwei kanonische Diskriminanzfunktionen. Die berücksichtigte Anzahl, sowie die Begründung dafür, ist den Tab. 3.2.19 bis Tab. 3.2.21 zu entnehmen. Die standardisierten kanonischen Diskriminanzfunktionen sind aus Tab. 3.2.22 ersichtlich. In den Tab. 3.2.23 bis Tab. 3.2.25 werden die Ergebnisse der Reklassifizierung bzw. Überprüfung der Klassifizierung, die mit Hilfe der Clusteranalyse erzielt wurde, wiedergegeben. Auch hier kann ein zufriedenstellendes Klassifizierungsergebnis bestätigt werden. Die berechneten kanonischen Diskriminanzfunktionen sind somit zur Diskrimination verwendbar. Wie in Tab. 3.2.26a gezeigt werden kann, indizieren die Borkenproben aus den Testgebieten Arendsee und Lübbars im Zeitvergleich 1994/1996 für die Hintergrundvariable “Landwirtschaft” eine höhere Belastungsstufe. Das entspricht der bereits beschriebenen neuen Belastungssituation in der Altmark (vgl. 3.2.3.1).

Belastungsstufe	1	2	3	4
2	295,38 0,0000			
3	684,67 0,0000	114,09 0,0000		
4	805,69 0,0000	254,99 0,0000	58,184 0,0000	
5	939,54 0,0000	499,42 0,0000	250,09 0,0000	98,381 0,0000

**Tab. 3.2.16** Matrix der F-Werte (gewichtete Mahalanobis Distanzen) und Signifikanzen für die ausgewiesenen Belastungsstufen 1-5 der Hintergrundvariable "Industrie und Hausbrand" (3 Merkmale: Calcium, Eisen, Sulfat).

Belastungsstufe	1	2	3	4
2	96,421 0,0000			
3	287,37 0,0000	122,39 0,0000		
4	259,13 0,0000	129,39 0,0000	34,389 0,0000	
5	387,94 0,0000	249,08 0,0000	108,95 0,0000	33,457 0,0000

**Tab. 3.2.17** Matrix der F-Werte (gewichtete Mahalanobis Distanzen) und Signifikanzen für die ausgewiesenen Belastungsstufen 1-5 der Hintergrundvariable "Verkehr" (3 Merkmale: Benzo(a)pyren, Fluoranthen, Pyren).

Belastungsstufe	1	2	3
2	105,9 0,0000		
3	399,72 0,0000	174,93 0,0000	
4	650,22 0,0000	437,04 0,0000	136,93 0,0000

**Tab. 3.2.18** Matrix der F-Werte (gewichtete Mahalanobis Distanzen) und Signifikanzen für die ausgewiesenen Belastungsstufen 1-4 der Hintergrundvariable "Landwirtschaft" (2 Merkmale: Ammonium, Nitrat).

Funktion	Eigenwert	Varianzanteil (%)	erkl. Gesamtvarianz (%)	kan. Korrelationskoeff.
1	19,2959	96,62	96,62	0,9751
2	0,6074	3,04	96,66	0,6147
3	0,0676	0,34	100,00	0,2517

nach Funktion	Wilks' $\Lambda$	Chi-Quadrat	Freiheitsgrade	Signifikanz
0	0,0287	951,527	12	0,0000
1	0,5827	144,735	6	0,0000
2	0,9366	17,540	2	0,0002

**Tab. 3.2.19** Statistische Maßzahlen (Eigenwerte, Varianzanteile, kan. Korrelationskoeffizienten, Wilk's  $\Lambda$  mit Chi-Quadrat Transformation) zur Charakterisierung der berechneten Diskriminanzfunktionen für die Belastungsstufen der Hintergrundvariable "Industrie und Hausbrand" (3 kanonische Diskriminanzfunktionen werden berücksichtigt).

Funktion	Eigenwert	Varianzanteil (%)	erkl. Gesamt- varianz (%)	kan. Korrela- tionskoeff.
1	6,964	96,41	96,41	0,9351
2	0,2568	3,55	99,96	0,4520
3	0,0028	0,04	100,00	0,0531

nach Funktion	Wilks' $\Lambda$	Chi-Quadrat	Freiheitsgrade	Signifikanz
0	0,0996	618,094	12	0,0000
1	0,7934	62,012	6	0,0000
2	0,9972	0,756	2	0,6852

**Tab. 3.2.20** Statistische Maßzahlen (Eigenwerte, Varianzanteile, kan. Korrelationskoeffizienten, Wilk's  $\Lambda$  mit Chi-Quadrat Transformation) zur Charakterisierung der berechneten Diskriminanzfunktionen für die Belastungsstufen der Hintergrundvariable "Verkehr" (2 kanonische Diskriminanzfunktionen werden berücksichtigt).

Funktion	Eigenwert	Varianzanteil (%)	erkl. Gesamt- varianz (%)	kan. Korrela- tionskoeff.
1	6,3551	99,69	99,69	0,9295
2	0,0197	0,31	0,31	0,1391

nach Funktion	Wilks' $\Lambda$	Chi-Quadrat	Freiheitsgrade	Signifikanz
0	0,1333	542,017	6	0,0000
1	0,9806	5,258	2	0,0722

**Tab. 3.2.21** Statistische Maßzahlen (Eigenwerte, Varianzanteile, kan. Korrelationskoeffizienten, Wilk's  $\Lambda$  mit Chi-Quadrat Transformation) zur Charakterisierung der Diskriminanzfunktionen für die Belastungsstufen der Hintergrundvariable "Landwirtschaft" (1 kanonische Diskriminanzfunktion wird berücksichtigt).

	Funktion 1	Funktion 2	Funktion 3
<b><i>I. Industrie und Hausbrand</i></b>			
$b_{\text{Calcium}}$	0,33472	-0,52802	1,01317
$b_{\text{Eisen}}$	0,59154	0,82048	0,04834
$b_{\text{Sulfat}}$	0,56154	-0,18602	-1,02474
<b><i>II. Verkehr</i></b>			
$b_{\text{Benzo(a)pyren}}$	0,38749	0,98622	-
$b_{\text{Fluoranthen}}$	0,28264	-0,41078	-
$b_{\text{Pyren}}$	0,68495	-0,18027	-
<b><i>III. Landwirtschaft</i></b>			
$b_{\text{Ammonium}}$	0,68096	-	-
$b_{\text{Nitrat}}$	0,77169	-	-

**Tab. 3.2.22** Standardisierte kanonische Diskriminanzfunktionen für die Belastungsstufen der Hintergrundvariablen "Industrie und Hausbrand", "Verkehr" und "Landwirtschaft".

akt. Belastungsstufe Nr. (Anzahl der Fälle)		vorhergesagte Belastungsstufe				
		1	2	3	4	5
1 (102)	Anzahl	102	0	0	0	0
	% Anteil	100,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
2 (72)	Anzahl	2	70	0	0	0
	% Anteil	2,8%	97,2%	0,0%	0,0%	0,0%
3 (57)	Anzahl	0	4	47	6	0
	% Anteil	0,0%	7,0%	82,5%	10,5%	0,0%
4 (29)	Anzahl	0	0	3	24	2
	% Anteil	0,0%	0,0%	10,3%	82,8%	6,9%
5 (13)	Anzahl	0	0	0	0	13
	% Anteil	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	100%

**Tab. 3.2.23** Reklassifizierung der Testflächen zu den einzelnen Belastungsstufen für die Hintergrundvariable "Industrie und Hausbrand" mit Hilfe der standardisierten kanonischen Diskriminanzfunktionen (93,77% richtig klassifiziert).

akt. Belastungsstufe Nr. (Anzahl der Fälle)		vorhergesagte Belastungsstufe				
		1	2	3	4	5
1 (36)	Anzahl	36	0	0	0	0
	% Anteil	100,0%	0,0%	0,05%	0,0%	0,0%
2 (133)	Anzahl	1	122	10	0,0	0,0
	% Anteil	0,8%	91,7%	7,5%	0,0%	0,0%
3 (72)	Anzahl	0	2	60	9	1
	% Anteil	0,0%	2,8%	83,3%	12,5%	1,4%
4 (20)	Anzahl	0	1	0	19	0
	% Anteil	0,0%	5%	0%	95%	0%
5 (12)	Anzahl	0	0	0	1	11
	% Anteil	0,0%	0%	0%	8,3%	91,7%

**Tab. 3.2.24** Reklassifizierung der Testflächen zu den einzelnen Belastungsstufen für die Hintergrundvariable "Verkehr" mit Hilfe der standardisierten kanonischen Diskriminanzfunktionen (90,84% richtig klassifiziert).

akt. Belastungsstufe		vorhergesagte Belastungsstufe			
		1	2	3	4
1 (65)	Anzahl	65	0	0	0
	% Anteil	100,0%	0,0%	0,0%	0,0%
2 (133)	Anzahl	15	115	3	0
	% Anteil	11,3%	86,5%	2,3%	0,0%
3 (57)	Anzahl	0	3	52	2
	% Anteil	0,0%	5,3%	91,2%	3,5%
4 (18)	Anzahl	0	0	1	17
	% Anteil	0,0%	0,0%	5,6%	94,4%

**Tab. 3.2.25** Reklassifizierung der Testflächen zu den einzelnen Belastungsstufen für die Hintergrundvariable Landwirtschaft mit Hilfe der standardisierten kanonischen Diskriminanzfunktionen (92,21% richtig klassifiziert).

Gebiet und Fläche	Belastungsstufen											
	Industrie und Hausbrand				Verkehr				Landwirtschaft			
	einzeln		mittel		einzeln		mittel		einzeln		mittel	
	94	96	94	96	94	96	94	96	94	96	94	96
<i>Arendsee</i>												
ARE1	1	1			3	2			2	2		
ARE2	1	1			2	3			2	3		
ARE3	1	1	1	1	2	3	2	2	2	3	2	3
ARE4	1	1			2	2			2	2		
ARE5	1	1			2	2			2	3		
<i>Lübbars</i>												
LÜB1	1	1			2	2			3	4		
LÜB2	1	1			1	2			3	4		
LÜB3	1	1	1	1	2	2	2	2	3	4	3	4
LÜB4	1	1			2	2			3	3		
LÜB5	1	1			2	2			2	3		

**Tab. 3.2.26a** Zuordnung der Testflächen Arendsee und Lübbars zu den Belastungsstufen der drei ausgewiesenen Hintergrundvariablen, Vergleich 1994/96.

Gebiet und Fläche	Belastungsstufen bezüglich											
	Industrie und Hausbrand				Verkehr				Landwirtschaft			
	einzeln		mittel		einzeln		mittel		einzeln		mittel	
	91	96	91	96	91	96	91	96	91	96	91	96
<b><i>Flechtingen</i></b>												
FL1	1	1			4	4			2	3		
FL2	1	1			1	4			2	3		
FL3	2	1	1	1	1	3	2	3	2	3	2	3
FL4	1	1			2	3			2	4		
FL5	1	1			4	5			2	4		
<b><i>Letzlingen</i></b>												
LZ1	1	1			2	2			2	2		
LZ2	1	1			2	5			1	2		
LZ3	1	1	1	1	2	3	2	3	1	3	2	2
LZ4	1	1			2	2			2	1		
LZ5	1	1			2	2			2	1		

**Tab. 3.2.26b** Zuordnung der Testflächen Flechtingen und Letzlingen zu den Belastungsstufen der drei ausgewiesenen Hintergrundvariablen, Vergleich 1991/96.

Gebiet und Flä- che	Belastungsstufen bezüglich											
	Industrie und Hausbrand				Verkehr				Landwirtschaft			
	einzeln		mittel		einzeln		mittel		einzeln		mittel	
	91	96	91	96	91	96	91	96	91	96	91	96
<i>Neuglobsow</i>												
M1	1	1			3	2			2	1		
M2	1	1			4	2			2	2		
M3	1	1	1	1	2	2	3	2	2	2	2	1
M4	1	1			3	2			1	1		
M5	1	1			3	1			2	1		
<i>Rösa</i>												
RÖ1	3	4			4	2			3	2		
RÖ2	3	4			4	2			3	3		
RÖ3	4	4	4	4	3	2	4	2	3	3	3	3
RÖ4	4	5			2	2			3	3		
RÖ5	4	3			5	2			3	2		

**Tab. 3.2.26c** Zuordnung der Testflächen Neuglobsow und Rösa zu den Belastungsstufen der drei ausgewiesenen Hintergrundvariablen, Vergleich 1991/96.

Gebiet und Fläche	Belastungsstufen bezüglich			Gebiet und Fläche	Belastungsstufen bezüglich		
	Industrie und Hausbrand	Landwirt- schaft			Industrie und Hausbrand	Landwirt- schaft	
<i>Colbitz 1996</i>				<i>Trüstedt 1996</i>			
COL1	1	1		TRÜ1	1		3
COL2	1	3		TRÜ2	1		2
COL3	1	1	4 3	TRÜ3	1	1	2 2
COL4	2	3		TRÜ4	1		2
COL5	2	4		TRÜ5	1		3

**Tab. 3.2.26d** Zuordnung der Testflächen Colbitz und Trüstedt (Beprobung 1996) zu den Belastungsstufen der Hintergrundvariablen "Industrie und Hausbrand" sowie "Verkehr".

### 3.2.4. Diskrimination mit Hilfe von Diskriminanzfunktionen nach Fisher

Eine einfache, von Verteilungsannahmen und Lernstichprobe unabhängige Zuordnung, bietet die Anwendung der Diskriminanzfunktionen nach Fisher. Wenn in beiden Analysen (vgl. Kap. 2.6.2.3) alle theoretisch möglichen kanonischen Diskriminanzfunktionen einbezogen werden, dann führt die Diskrimination mit Hilfe der Fisherschen Diskriminanzfunktionen zu vergleichbaren Ergebnissen. Von Vorteil ist außerdem, daß bei Anwendung der Fisherschen Diskriminanzfunktionen der rechentechnische Aufwand wesentlich verringert wird und die Einarbeitung in Statistik Software entfällt. Für die Auswertung der Meßdaten wird nur noch ein Taschenrechner benötigt. Das erleichtert erheblich die praktische Anwendung der komplexen Datenauswertung mit multivariaten Modellen. Vor diesem Hintergrund wurde für jeden Depositionstyp eine Diskriminanzfunktion berechnet (Tab. 3.2.27). Die Zuordnung einer neuen Borkenprobe erfolgt zu dem Deposi-

tionstyp, für welchen die entsprechende Diskriminanzfunktion den größten Wert besitzt.

Koeffizienten für die Diskriminanzfunk- tionen	Depositionstypen				
	G1	G2	L	V	IH
$b_{\text{Calcium}}$	1,9278	2,1705	2,5042	2,7712	2,4685
$b_{\text{Eisen}}$	-0,2328	3,4005	3,6146	5,3743	6,4528
$b_{\text{Sulfat}}$	-0,7875	-0,9929	-1,0164	-1,0488	-0,8590
$b_{\text{Benzo(a)pyr.}}$	0,6262	1,1756	0,7879	1,6458	0,7560
$b_{\text{Pyren}}$	0,1539	0,2545	0,3310	0,3771	0,2010
$b_{\text{Ammonium}}$	3,2671	7,8647	18,7490	13,2617	8,8906
$b_{\text{Nitrat}}$	10,3874	14,7950	43,6528	9,6761	16,4681
$b_{\text{Konstante}}$	-7,0876	-18,3839	-38,7358	-40,0302	-26,7897

**Tab. 3.2.27** Koeffizienten der Fisherschen Diskriminanzfunktionen für die verschiedenen Depositionstypen.

Die Funktionswerte werden berechnet, indem man die Produkte zwischen den Koeffizienten  $b_{\text{Element}}$  und den Gehalten der ausgewählten Elemente und Verbindungen (Merkmale) einschließlich das absolute Glied der Diskriminanzfunktionen aufsummiert. Die Tab. 3.2.28 enthält Beispiele für die Zuordnung neuer Borkenproben (Testflächen) zu den einzelnen Depositionstypen mit Hilfe der Fisherschen Diskriminanzfunktionen. Prinzipiell wird der Wert einer Fisherschen Diskriminanzfunktion (FDF) für einen bestimmten Depositionstyp (Typ) wie folgt berechnet:

$$\text{FDF}_{\text{Typ}} = b_{\text{Typ\_Element}_1} * \text{Gehalt}_{\text{Element}_1} + b_{\text{Typ\_Element}_2} * \text{Gehalt}_{\text{Element}_2} + \dots + b_{\text{Typ\_Element}_n} * \text{Gehalt}_{\text{Element}_n} + b_{\text{Typ\_Konstante}}$$

Für SYK1 (Syktywkar 1989) erhält man die entsprechenden Werte in Tab. 3.2.14 in folgender Weise:

Grundbelastung G1:

$$\begin{aligned} FDF_{G1} &= 1,9278 * 3,16 - 0,2328 * 0,11 - 0,7875 * 0,25 + 0,6262 * 1,57 + 0,1539 * \\ &22,50 + 3,2671 * 0,003 + 10,3874 * 0,001 - 7,0876 = \underline{3,25} \end{aligned}$$

Grundbelastung G2:

$$\begin{aligned} FDF_{G2} &= 2,1705 * 3,16 + 3,4005 * 0,11 - 0,9929 * 0,25 + 1,1756 * 1,57 + 0,2545 * \\ &22,50 + 7,8647 * 0,003 + 14,7950 * 0,001 - 18,3839 = \underline{-3,79} \end{aligned}$$

Landwirtschaft:

$$\begin{aligned} FDF_L &= 2,5042 * 3,16 + 3,6146 * 0,11 - 1,0164 * 0,25 + 0,7879 * 1,57 + 0,3310 * \\ &22,50 + 18,7490 * 0,003 + 43,6528 * 0,001 - 38,7358 = \underline{-21,89} \end{aligned}$$

Verkehr:

$$\begin{aligned} FDF_V &= 2,7712 * 3,16 + 5,3743 * 0,11 - 1,0488 * 0,25 + 1,6458 * 1,57 + 0,3771 * \\ &22,50 + 13,2617 * 0,003 + 9,6761 * 0,001 - 40,0302 = \underline{-19,83} \end{aligned}$$

Industrie und Hausbrand:

$$\begin{aligned} FDF_{IH} &= 2,4685 * 3,16 + 6,4528 * 0,11 - 0,8590 * 0,25 + 0,7560 * 1,57 + 0,2010 * \\ &22,50 + 8,8906 * 0,003 + 16,4681 * 0,001 - 26,7897 = \underline{-12,74} \end{aligned}$$

Den größten Wert hat die Fishersche Diskriminanzfunktion für die Grundbelastung G1. Somit wird SYK1 (Syktywkar 1989) der Grundbelastung G1 zugeordnet.

	SYK1	LÜB10	S6	KÖH	G5
<b><i>Gehalte</i></b>					
Calcium (mg/g)	3,16	5,17	11,59	12,62	18,28
Eisen (mg/g)	0,11	0,42	1,33	2,02	2,93
Sulfat (mg/g)	0,25	2,25	23,31	10,59	38,93
Benz(a)pyr. (ng/g)	1,57	3,71	6,36	18,63	6,11
Pyren (ng/g)	22,50	39,41	47,67	58,15	34,17
Ammonium (mg/g)	0,003	0,93	1,34	0,34	0,42
Nitrat (mg/g)	0,001	0,20	0,30	0,005	0,08
<b><i>Werte der Fisherschen Diskriminanzfunktionen</i></b>					
FD <sub>F</sub> <sub>G1</sub>	3,25	14,51	15,40	30,21	8,10
FD <sub>F</sub> <sub>G2</sub>	-3,79	16,70	22,74	44,81	12,97
FD <sub>F</sub> <sub>L</sub>	-21,89	15,58	30,41	29,92	5,55
FD <sub>F</sub> <sub>V</sub>	-19,83	9,43	23,91	51,84	14,83
FD <sub>F</sub> <sub>IH</sub>	-12,74	9,04	21,62	37,18	20,34
<b><i>Depositionstyp</i></b>	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>L</b>	<b>V</b>	<b>IH</b>

**Tab. 3.2.28** Zuordnung verschiedener Testflächen zu den Depositionstypen mit Hilfe der Fisherschen Diskriminanzfunktionen. Testflächen und Probenahme:

- SYK1 : Testfläche Syktywkar (Rußland, 1989)
- LÜB10 : Testfläche Lübbars (Sachsen-Anhalt, Altmark, 1994)
- S6 : Testfläche Steckby (Sachsen-Anhalt; Biosphärenr. Mittlere Elbe, 1989)
- KÖH : Testfläche Königsheide (Brandenburg, 1988)
- G5 : Testfläche Gröbern (Sachsen-Anhalt; Dübener Heide, 1988)

Auf analoge Weise können auch die Depositionsstufen bestimmt werden. Entsprechende Beispiele für die Diskrimination auf der Basis berechneter Diskriminanzfunktionen nach Fisher (Tab. 3.2.29) werden in Tab. 3.2.30a,b gezeigt.

FDF. Nr.	1	2	3	4	5
<b><i>Industrie und Hausbrand</i></b>					
b <sub>Calcium</sub>	1,6244	2,0207	2,7232	3,9820	5,5069
b <sub>Eisen</sub>	2,7145	13,0910	16,1874	20,9023	24,3164
b <sub>Sulfat</sub>	-0,1677	0,4405	1,1094	1,2899	2,4198
b <sub>Konstante</sub>	-4,9001	-23,3582	-46,6454	-79,3878	-158,3096
<b><i>Verkehr</i></b>					
b <sub>Benzo(s)pyr.</sub>	0,3214	1,0845	1,8551	1,3668	2,2357
b <sub>Fluoranthren</sub>	0,1090	0,1924	0,2449	0,3899	0,4423
b <sub>Pyren</sub>	0,1787	0,5243	0,8292	1,0828	1,5646
b <sub>Konstante</sub>	-3,8142	-15,5311	-34,1309	-50,4225	-92,5106
<b><i>Landwirtschaft</i></b>					
b <sub>Ammonium</sub>	2,3842	7,2958	15,8825	27,5166	-
b <sub>Nitrat</sub>	16,2052	48,0070	83,7112	143,0807	-
b <sub>Konstante</sub>	-2,0010	-6,8814	-20,8439	-58,8506	-

Tab. 3.2.29 Berechnete Fishersche Diskriminanzfunktionen für die Belastungsstufen der drei ausgewiesenen Hintergrundvariablen.

	SYK1	LÜB10	S6	KÖH	G5
<b><i>I. Belastung durch Kraftwerke und Hausbrand:</i></b>					
Calcium (mg/g)	3,16	5,17	11,59	12,62	18,28
Eisen (mg/g)	0,11	0,42	1,33	2,02	2,93
Sulfat (mg/g)	0,25	2,25	23,31	10,59	38,93
FDF <sub>1</sub>	0,49	4,26	13,63	19,31	26,22
FDF <sub>2</sub>	-15,42	-6,42	27,74	33,25	69,09
FDF <sub>3</sub>	-35,98	-23,27	32,31	32,17	93,75
FDF <sub>4</sub>	-64,18	-47,12	24,63	26,75	104,86
FDF <sub>5</sub>	-137,63	-114,18	-5,74	-14,07	107,81
<b><i>Belastungsstufe</i></b>	1	1	3	2	5
<b><i>II. Belastung durch Verkehr:</i></b>					
Benz(a)pyr. (ng/g)	1,57	3,71	6,36	18,63	6,11
Fluoranthen (ng/g)	28,43	31,26	76,39	82,42	46,63
Pyren (ng/g)	22,50	39,41	47,67	58,15	34,17
FDF <sub>1</sub>	3,81	7,83	15,08	21,55	9,34
FDF <sub>2</sub>	3,44	15,17	31,06	51,02	17,98
FDF <sub>3</sub>	-5,60	13,09	35,90	68,83	16,96
FDF <sub>4</sub>	-12,83	9,51	39,67	70,14	13,11
FDF <sub>5</sub>	-41,22	-8,73	30,08	76,58	-4,76
<b><i>Belastungsstufe</i></b>	1	2	4	5	2

**Tab. 3.2.30a** Beispiele für die Zuordnung von Borkenproben aus den Testflächen (SYK-Sykywkar; LÜB-Lübbars; S-Steckby; KÖH-Königsheide; G-Gröbern) zu den entsprechenden Belastungsstufen mit Hilfe der Fisherschen Diskriminanzfunktionen für die Hintergrundvariablen "Industrie" sowie "Hausbrand und Verkehr".

	SYK1	LÜB10	S6	KÖH	G5
<b>III. Belastung durch Landwirtschaft:</b>					
Ammonium (mg/g)	0,003	0,93	1,34	0,34	0,42
Nitrat (mg/g)	0,001	0,20	0,3	0,005	0,08
FDF <sub>1</sub>	-1,98	3,46	6,06	-1,11	0,30
FDF <sub>2</sub>	-6,81	9,51	17,30	-4,16	-0,02
FDF <sub>3</sub>	-20,71	10,67	25,55	-15,03	-7,48
FDF <sub>4</sub>	-58,62	-4,64	20,95	-48,78	-35,85
<b>Belastungsstufe</b>	1	3	3	1	1

**Tab. 3.2.30b** Beispiele für die Zuordnung von Borkenproben aus den Testflächen (SYK-Syktywkar; LÜB-Lübbers; S-Steckby; KÖH-Königsheide; G-Gröbern) zu den entsprechenden Belastungsstufen mit Hilfe der Fisherschen Diskriminanzfunktionen für die Hintergrundvariable "Landwirtschaft".

### 3.2.5 Allgemeine Vorgehensweise zur komplexen Auswertung von Stoffeinträgen (Depositionstypen und Belastungsstufen)

Im vorangegangenen Kapitel wurden Borkenproben aufgrund ihrer chemischen Merkmale und Analysenwerte mit Hilfe der Fisherschen Diskriminanzfunktionen ausgewiesenen Depositionstypen und Belastungsstufen zugeordnet. Die Vorgehensweise soll nochmals in einer Kurzform und an einem konkreten Beispiel demonstriert werden. Dazu soll eine Borkenprobe von 1988 aus der Testfläche Gröbern (Dübener Heide) dienen. Es wird wie folgt vorgegangen:

Die im Testgebiet entnommene Borkenmischprobe wird auf die Gehalte von Sulfat, Ammonium, Nitrat, Calcium, Eisen (alle in mg/g TG), Fluoranthen, Pyren und Ben-

zo(a)pyren (alle in ng/g TG) untersucht. Es werden folgende Analysenwerte ermittelt:

Element/Verbindung	Gehalt
Calcium (mg/g TG)	18,28
Eisen (mg/g TG)	2,93
Sulfat (mg/g TG)	38,93
Benzo(a)pyren (ng/g TG)	6,11
Fluoranthen (ng/g TG)	46,43
Pyren (ng/g TG)	34,17
Ammonium (mg/g TG)	0,42
Nitrat (mg/g TG)	0,08

Mit Hilfe der berechneten Fisherschen Diskriminanzfunktionen (Kap. 3.2.4) erfolgt nun die Zuordnung zu den 5 Depositionstypen sowie zu den Belastungsstufen für die ausgewiesenen Hintergrundvariablen der Faktoranalyse.

Dazu werden die Analysenwerte mit den entsprechenden Koeffizienten der Fisherschen Diskriminanzfunktionen für Depositionstypen (Tab. 3.2.27) bzw. für Belastungsstufen (Tab. 3.2.29) multipliziert und die Produkte mit den dazugehörigen konstanten Gliedern aufsummiert. Für jeden Depositionstyp wird eine Fishersche Diskriminanzfunktion wie folgt berechnet:

Grundbelastung G1:

$$\text{FDF}_{G1} = 1,9278 * 18,28 - 0,2328 * 2,93 - 0,7875 * 38,93 + 0,6262 * 6,11 + 0,1539 * 34,17 + 3,2671 * 0,42 + 10,3874 * 0,08 - 7,0876 = 8,1$$

Grundbelastung G2:

$$\begin{aligned} \text{FDF}_{\text{G2}} &= 2,1705 * 18,28 + 3,4005 * 2,93 - 0,9929 * 38,93 + 1,1756 * 6,11 + 0,2545 * \\ & 34,17 + 7,8647 * 0,42 + 14,7950 * 0,08 - 18,3839 = \underline{12,97} \end{aligned}$$

Landwirtschaft:

$$\begin{aligned} \text{FDF}_{\text{L}} &= 2,5042 * 18,28 + 3,6146 * 2,93 - 1,0164 * 38,93 + 0,7879 * 6,11 + 0,3310 * \\ & 34,17 + 18,7490 * 0,42 + 43,6528 * 0,08 - 38,7358 = \underline{5,55} \end{aligned}$$

Verkehr:

$$\begin{aligned} \text{FDF}_{\text{V}} &= 2,7712 * 18,28 + 5,3743 * 2,93 - 1,0488 * 38,93 + 1,6458 * 6,11 + 0,3771 * \\ & 34,17 + 13,2617 * 0,42 + 9,6761 * 0,08 - 40,0302 = \underline{14,83} \end{aligned}$$

Industrie und Hausbrand:

$$\begin{aligned} \text{FDF}_{\text{IH}} &= 2,4685 * 18,28 + 6,4528 * 2,93 - 0,8590 * 38,93 + 0,7560 * 6,11 + 0,2010 * \\ & 34,17 + 8,8906 * 0,42 + 16,4681 * 0,08 - 26,7897 = \underline{20,34} \end{aligned}$$

Die Borkenprobe wird jeweils dem Depositionstyp zugeordnet, für welchen die entsprechende Fishersche Diskriminanzfunktion den größten Wert besitzt. Im Fall von Gröbern ist das also der Depositionstyp "Industrie und Hausbrand".

Analog läßt sich auch die Belastungsstufe für die Hintergrundvariable "Industrie und Hausbrand", aber auch für "Verkehr" und "Landwirtschaft" bestimmen.

Zur Bewertung der Belastungsstufe werden die für die jeweilige Hintergrundvariable charakteristischen Merkmale (Elemente und Verbindungen) benutzt. Für "Industrie und

Hausbrand" sind das die Merkmale Calcium, Eisen und Sulfat. Benzo(a)pyren, Fluorant-  
hen und Pyren für die Belastungsstufen der Hintergrundvariable "Verkehr". Für die  
Belastungsstufen der Hintergrundvariable "Landwirtschaft" werden die Merkmale Ammo-  
nium und Nitrat herangezogen.

Die Zuordnung zu den Belastungsstufen erfolgt auf analoge Weise. Es werden die be-  
rechneten Werte der entsprechenden Diskriminanzfunktionen verglichen und die Borken-  
probe der Belastungsstufe zugeordnet, für welche die entsprechende Fishersche Dis-  
kriminanzfunktion den größten Wert hat.

Die erforderlichen Diskriminanzfunktionen und entsprechenden Ergebnisse sind den Tab.  
3.2.28 und Tab. 3.2.30a,b zu entnehmen. Wie man sieht, wird Gröbern für die Hinter-  
grundvariable "Industrie und Hausbrand der Belastungsstufe 5 (Skala von 1- 5), für  
"Verkehr" der Belastungsstufe 2 (Skala von 1-5) und für "Landwirtschaft" der Bela-  
stungsstufe 1 (Skala 1-4) zugeordnet. Dieses Ergebnis besagt, daß die Testfläche Gröbern  
im Vergleich zu den Testflächen der Referenzgebiete Syktywkar und Neuglobsow bzw.  
in Bezug auf die gesamte Lernstichprobe durch Stoffeinträge aus "Industrie und Haus-  
brand" hoch belastet ist, während die Depositionsbelastungen durch "Verkehr" und  
"Landwirtschaft" ein vergleichsweise niedrigeres Belastungsniveau einnehmen.

#### 4. Zusammenfassung

In Kiefernborke werden eine Vielzahl chemischer Elemente sowie anorganischer und organischer Verbindungen akkumuliert. Die Gehalte in der Borke matrix (mg bzw. ng pro g TG) erlauben zuverlässige Aussagen zur Deposition luftgetragener Fremd- und Nährstoffe, z.B. Al, As, B, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Nd, NH<sub>4</sub>, Ni, NO<sub>3</sub>, Pb, SO<sub>4</sub>, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr, Benzo(a)pyren, Fluoranthren, Phenanthren und Pyren. Erste Meßwerte liegen auch für die chlororganischen Verbindungen der Hexachlorcyclohexan-Isomere sowie für DDT, DDE und DDD vor. Mit Hilfe von Isotopenanalysen lassen sich Rückschlüsse auf die Herkunft (Quellenanalyse) der in der Borke matrix nachgewiesenen Substanzen (z.B. Sulfat, Ammonium) ziehen. Für die Komponenten Sulfat, Nitrat, Ammonium, Calcium und Eisen können die Borkegehalte in Depositionsraten umgerechnet werden.

Für die Probenahme und chemische Analyse von Kiefernborke wurden Standardarbeitsvorschriften ausgearbeitet. Als besonders vorteilhaft hat sich die Entnahme von Mischproben erwiesen. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Streuung der Meßwerte von Mischproben gegenüber Einzelproben signifikant geringer ist. Für repräsentative gebietsbezogene Aussagen werden pro Testgebiet 5 Testflächen beprobt und jeweils eine Mischprobe entnommen.

Es werden Ergebnisse zu zeitlichen Veränderungen der stofflichen Belastung anhand verschiedener Elemente und Verbindungen in Borkeproben von ausgewählten Testgebieten in Sachsen-Anhalt dargestellt. Zur Bewertung der Meßwerte wurde das Referenzgebiet Neuglobsow (Brandenburg) hinzugezogen. Der Gebietsvergleich zeigt, daß die Stoffeinträge im Testgebiet Rösa gegenüber dem Referenzgebiet Neuglobsow auf einem deutlich höheren Niveau liegen. Das erklärt sich durch den direkten Einfluß von großen Industrie- und Kraftwerksanlagen im Ballungsraum Bitterfeld auf das Testgebiet Rösa. Bis 1994 ist eine Verringerung in der Belastung vor allem durch Sulfat und Calcium (Flugstaub), aber auch durch polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK's) nachzuweisen. Danach erfolgt für die meisten Depositionsanteile wieder eine leichte Zunahme. Der

Anstieg der Stickstoffdepositionen ab 1995 ist wahrscheinlich auf den seit 1990 drastisch angestiegenen Kraftverkehr zurückzuführen. Von nicht geringerer Bedeutung ist auch der Einfluß durch die Landwirtschaft. Nach erfolgter Umstrukturierung der Betriebe existieren seit Mitte der 90er Jahre wieder große Viehbestände.

An ausgewählten Standorten in der Dübener Heide (Rösa) und in der Altmark (Letzlingen, Flechtingen, Lübbars, Arendsee) können seit Anfang der 90er Jahre signifikante Veränderungen in der Immissionssituation nachgewiesen werden. Deutlich ist in dieser Region der Rückgang der Sulfatdeposition zu erkennen. Im Gegensatz dazu verzeichnen die Nitrat- und Ammoniumgehalte in den Kiefernborke eine erhöhte Stickstoffbelastung.

Zur räumlichen Differenzierung der Depositionsbelastung werden die Gehalte (Mittelwerte und Standardfehler) für verschiedene Elemente und Verbindungen in Borkenproben (Probenahme 1991) ausgewählter Gebiete Sachsen-Anhalts mit den Referenzgebieten Neuglobsow und Norwegen verglichen. Das Testgebiet Rösa dominiert im Vergleich zu anderen Belastungsgebieten in Sachsen-Anhalt durch signifikant höhere Gehalte von Nähr- und Fremdstoffen in Kiefernborke. Die Bestimmung natürlicher Isotopenverhältnisse für ausgewählte S- und N-Fractionen in der Borkenmatrix (Sulfat, Ammonium) erlaubt die Zuordnung zu den Emissionen bestimmter Verursacher. So liegt das  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis von  $\text{SO}_2$ -Abgasen, die bei der Verbrennung fossiler Energieträger entstehen, deutlich im positiven Bereich. Für Ammoniak aus Rindergülle wird in Kiefernborke ein negatives  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnis nachgewiesen. Als Emittenten kommen daher "Industrie und Hausbrand" sowie die "Landwirtschaft" in Frage. Erste Ergebnisse zum Gehalt chlororganischer Verbindungen in Kiefernborke, wie z.B. von  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan ( $\beta$ -HCH), sprechen weiterhin für die Aussagekraft von Borkenanalysen. Auch für diese Substanzklasse enthalten Borken aus der Dübener Heide im Vergleich zum Referenzgebiet Neuglobsow signifikant höhere  $\beta$ -HCH-Gehalte.

Die Belastung der Dübener Heide durch luftgetragene Nähr- und Fremdstoffe wird anhand von 34 Depositionsmustern (Belastungskarten) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß im historisch stärker belasteten Westteil noch immer die höchsten Einträge von Calcium und Sulfat auftreten. Zwischen Burgkennitz (westlich von Gossa) und Bad

Schmiedeberg besteht ein signifikant ausgeprägter Depositionsgradient. Die räumlichen Depositionsmuster für Ca- und S-haltige Stoffeinträge unterscheiden sich nicht. Beide Komponenten sind in Emissionen der Emittenten "Industrie und Hausbrand" enthalten. Ähnliche Depositionsmuster ergeben sich für die meisten Schwer- und Leichtmetalle sowie für einige Nährstoffe, die in Flugaschen als Begleitstoffe enthalten sind. Das Schwermetall Blei und einige Vertreter der PAK's (z.B. Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)pyren) werden im Gegensatz dazu relativ gleichförmig über das gesamte Gebiet der Dübener Heide deponiert. Differenzierte Depositionsmuster zeigen sich auch für die N-Einträge. Hohe Depositionsraten treten ausschließlich an der Peripherie der Dübener Heide auf. Als Emittenten kommen Großviehanlagen in Betracht, die vorwiegend im Süden und Norden zu finden sind.

An einer Lernstichprobe wurden unter Anwendung multivariater mathematischer Methoden (Faktoranalyse, Clusteranalyse, Diskriminanzanalyse) Depositionstypen und Belastungsstufen bestimmt. Die statistischen Analysen hatten das Ziel, die Merkmalsmatrix zu reduzieren, um mit den verbleibenden Merkmalen bestimmte Emittentengruppen zu charakterisieren. Mit Hilfe der Faktoranalyse wurden drei Merkmalkomplexe selektiert, welche nach den Hauptemittenten mit "Industrie und Hausbrand", "Verkehr" und "Landwirtschaft" bezeichnet wurden. Der Merkmalkomplex "Landwirtschaft" wird durch Ammonium und Nitrat, der Komplex "Verkehr" durch Benzo(a)pyren, Fluoranthen und Pyren bestimmt. Der Merkmalkomplex "Industrie und Hausbrand" wird durch Sulfat, Calcium und Eisen charakterisiert. Durch Verwendung der Merkmalkomplexe werden letztlich Depositionstypen und Belastungsstufen klassifiziert. Sie bilden die Grundlage für die Charakterisierung von komplexen Stoffeinträgen in Kiefernökosysteme. Für die Überprüfung der Klassifizierungsergebnisse sowie Neuordnungen von Borkenproben zu den Depositionstypen und Belastungsstufen wurde letztlich die Diskriminanzanalyse herangezogen. Die Ergebnisse der multivariaten statistischen Analysen wurden so aufbereitet, daß für die Anwendung der mathematischen Modelle keine speziellen Vorkenntnisse erforderlich sind. Die Durchführung der komplexen Datenauswertung wird an Hand von Anwendungsbeispielen mit aktuellen Daten dargestellt.

## 5. Literaturverzeichnis

Anonymus (1994): Immissionsschutzbericht 1993. *Berichte des Landesamtes für Umweltschutz Sachsen-Anhalt (ISSN 0941-7281)*. Heft 12.

Bronstein, I N, Semendjajew, K A (1989): Taschenbuch der Mathematik. Verlag Harry Deutsch, Thun, Frankfurt am Main.

Brosius, G (1988): SPSS/PC+ Basics and Graphics. McGraw-Hill Verlag, Hamburg, New York.

Brosius, G (1989): SPSS/PC+ Advanced Statistics and Tables. McGraw-Hill Verlag, Hamburg, New York.

Eberhardt E (1994): Intensive Waldzustandsüberwachung auf Dauerbeobachtungsflächen in Deutschland. *Allgemeine Forst Zeitschrift*. 22, 1244.

Fahrmeir, L, Hamerle, A (1984): Multivariate statistische Verfahren. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York.

Gärtner, R, Küstner, H, Linke, D, Wolf, G (1989): Kleine Enzyklopädie Natur. VEB Bibliographisches Institut Leipzig.

Huhn G, Schulz, Stärk H-J, Tölle R, Schüürmann G (1995): Evaluation of regional heavy metal deposition by multivariate analysis of element contents in pine tree barks. *Water, Air, and Soil Pollut.* 84, 367-383.

Laaksorvita K, Olkkonen H, Alakuijala P (1976): Observations of the lead contents of lichen and bark adjacent to a highway in southern Finland. *Environ. Pollution*. 11, 247-

255.

Liebergeld G, Huhn G, Schulz G, Wennrich R, Werner G (1996): Verteilungsanalytik in Kiefernborke mit der Laser-ICP-MS. In: Welz B (ed.) Bodenseewerk Perkin-Elmer. *CANAS '95 Colloquium Analytische Atom-spektroskopie*. S. 639-643.

Marinell, G (1977): *Multivariate Verfahren*. Oldenbourg Verlag, München, Wien.

Niehus B, Schulz H (1996): Eintrag von Fremd- und Nährstoffen in Vergangenheit und Gegenwart. In: Felmann R, Henle, Auge H, Flachowsky, Krönert (Hsg.) *Regeneration und nachhaltige Landnutzung - Konzepte für belastete Gebiete*. Springer Verlag. S. 91-95.

Norušis, M J (1990): *SPSS/PC+ Advanced Statistics 4.0 for the IBM PC/XT/AT and PS/2*. SPSS Inc., Chicago.

Raunemaa T, Hari P, Kukkonen J, Kulmala M, Karhula M (1987): Analysis of the bark of Scots pine as a method of studying environmental changes. *Water, Air, and Soil Pollution*. 32, 445-453.

Sachs, L (1992): *Angewandte Statistik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.

Schulz H, Huhn G, Stärk H-J, Popp P, Pfenningdorff A (1996): Bestimmung von Stoffeinträgen mit Kiefernborke und Anwendung im Biomonitoring. In: Arndt U, Fomin A, Lorenz S (Hsg.) *Bioindikation - Neue Entwicklungen Nomenklatur Syn-ökologische Aspekte. Berichte Hohenheimer Workshop 1996*. S. 293-297.

Schulz H, Huhn G, Schürmann G, Niehus B, Liebergeld G (1997): Determination of throughfall rates on the basis of pine tree barks: Results of a field study. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 47, 510-516.

Schulz H, Popp P, Huhn G, Stärk H-J, Schüürmann G (1997a): Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks. I. Temporal and spatial variations. International Atomic Energy Agency-TECDOC Series, Vienna, Austria (in press).

Schulz H, Schulz U, Huhn G, Schüürmann G (1997b): Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks. II. Deposition types and impact levels. International Atomic Energy Agency-TECDOC Series, Vienna, Austria (in press).

Siegfriedt R K, Wiberley J S, Moore R W (1951): Determination of sulfur after combustion in a small oxygen bomb. *Anal. Chem.* 23, 699-756.

Splett P, Hermann H (1994): Intensive Waldzustandsüberwachung auf Dauerbeobachtungsflächen in Deutschland. *Allgemeine Forst Zeitschrift.* 22, 1237.

Stöcker G (1983): Methoden der Erfassung langfristiger Wirkungen ausgewählter anthropogener Umwelteinflüsse auf naturschutzrelevante biologisch-ökologische Objekte. *Forschungsbericht 133201/2 ENT. Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR.* S. 1-47.

Stöcker G, Gluch W (1990): Bioindication of acid depositions on forest ecosystems - recognition of local and regional patterns. *Arch. Nat.schutz Landsch.forsch.* 30, 3-12.

Stöcker G (1993): Elementgehalte von Kiefern- und Fichtenborke - Indikation der Immissionsbelastung von Nadelwaldökosystemen. *Arch. für Nat.-Lands.* 32, 183-207.

Stöcker G, Huhn G (1994): Sulfatgehalte in Kiefernborke - Indikation von Schadstoffeträgern in Waldökosysteme. *Arch. für Nat.-Lands.* 33, 141-156.

Sektion Chemische Okotoxikologie  
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
Permoserstraße 15  
04318 Leipzig  
Telefon 0341/235-2309  
Telefax 0341/235-2401