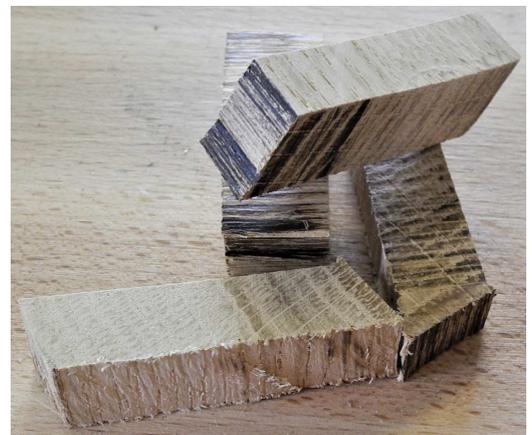




INSTITUT FÜR ANGEWANDTE PFLANZENBIOLOGIE AG  
Benkenstrasse 254a, CH-4108 Witterswil  
www.iap.ch

## Rekonstruktion der Bodenversauerung in Schweizer Wäldern



Einblick in Prozesse der Bodenversauerung in Schweizer Wäldern anhand der historischen Entwicklungen von Elementkonzentrationen in Stammscheiben von Buchen, Fichten und Eichen

SVEN-ERIC HOPF, SIMON TRESCH, SABINE BRAUN

Witterswil, August 2020

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)



# Impressum

## **Auftraggeber**

Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien, 3003 Bern

Unter Einbezug von Ergebnissen des Interkantonalen Walddauerbeobachtungsprogramms, das durch die Forstämter der Kantone AG, BE, BL, BS, GR, SO, TG, und ZH sowie die Zentralschweizer Umweltfachstellen finanziert wird.

## **Auftragnehmer**

Institut für Angewandte Pflanzenbiologie (IAP) AG

Benkenstrasse 254a

CH-4108 Witterswil

+41 61 485 50 70

[www.iap.ch](http://www.iap.ch)

## **Autoren**

Sven-Eric Hopf, Simon Tresch und Sabine Braun

## **Begleitung BAFU**

Reto Meier, Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien

Sabine Augustin, Abteilung Wald

## **Titelbild**

Links: Simon Tresch 2019: Nummerierte Buche bei Brislach (BL) aus der Interkantonalen Walddauerbeobachtung. Rechts: Sven-Eric Hopf 2018: Verschiedene Schritte in der Aufbereitung der Stammscheibenproben.

## **Hinweis**

Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2 Ziel &amp; Hypothesen</b>	<b>5</b>
<b>3 Material &amp; Methoden</b>	<b>7</b>
3.1 Standortauswahl . . . . .	7
3.2 Auswahl der Zeiträume . . . . .	7
3.3 Probenentnahme . . . . .	9
3.4 Aufschluss & Nährstoffanalyse . . . . .	9
3.5 Basensättigung & Stickstoffdeposition . . . . .	9
3.6 Statistische Auswertung . . . . .	11
<b>4 Resultate</b>	<b>12</b>
4.1 Veränderungen der Elementkonzentrationen im Stammholz über die Zeit . . . . .	12
4.2 Direkte und indirekte Einflüsse von N-Deposition und Basensättigung auf die Elementkonzentrationen im Stammholz . . . . .	12
4.3 Rekonstruktion von historischen Basensättigungswerten . . . . .	18
<b>5 Diskussion</b>	<b>20</b>
5.1 Verlauf der Elementkonzentrationen . . . . .	20
5.2 Direkte und indirekte Effekte auf die Elementkonzentrationen im Stammholz . . . . .	20
5.3 Aluminium als Indikator für die Bodenversauerung . . . . .	21
5.4 Mangan als Indikator für die Bodenversauerung . . . . .	21
5.5 Weitere Elemente als Indikatoren für die Bodenversauerung . . . . .	22
5.6 Validierung der durch SAFE modellierten Basensättigungswerten . . . . .	22
<b>6 Schlussfolgerung</b>	<b>23</b>
<b>Danksagung</b>	<b>24</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>25</b>
<b>Anhang</b>	<b>28</b>

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1</b>	Emissionen von SO <sub>2</sub> -S, NO <sub>2</sub> -N und NH <sub>3</sub> -N von 1900 bis 2030 . . . . .	3
<b>Abb. 2</b>	Karte der modellierten Stickstoffeinträge . . . . .	3
<b>Abb. 4</b>	Entwicklung der Bodenversauerung von 2000-2019 . . . . .	4
<b>Abb. 3</b>	Schematische Darstellung der Bodenversauerung . . . . .	5
<b>Abb. 5</b>	Schematische Darstellung des Strukturgleichungsmodells . . . . .	6
<b>Abb. 6</b>	Ausgewählte Standorte aus dem Interkantonalen Walddauerbeobachtungsprogramm .	7
<b>Abb. 7</b>	Emissionen und beprobte Zeiträume . . . . .	8
<b>Abb. 8</b>	Aufbereitung der Stammscheiben . . . . .	9
<b>Abb. 9</b>	Zeiträume der Stammscheiben . . . . .	10
<b>Abb. 10</b>	Aufschlussverfahren . . . . .	10
<b>Abb. 11</b>	Zeitlicher Verlauf der Elementkonzentrationen . . . . .	13
<b>Abb. 12</b>	Effektplots . . . . .	14
<b>Abb. 13</b>	Zeitlicher Verlauf der Aluminium- und Mangankonzentrationen . . . . .	15
<b>Abb. 14</b>	Schematische Darstellung der in der Hypothese H2 definierten Wirkungspfade . . . .	17
<b>Abb. 15</b>	Beziehung zwischen Al-Konzentrationen in Fichten . . . . .	18
<b>Abb. 16</b>	Rekonstruktion der historischen Basensättigung . . . . .	19
<b>Abb. 17</b>	Beziehung zwischen der Mn-Konzentration in Laub- und Nadelproben . . . . .	22
<b>Abb. 18</b>	Zeitlicher Verlauf der modellierten Stickstoffdeposition und der Basensättigung . . . .	30
<b>Abb. 19</b>	Effektplots der in der Hypothese H1 aufgestellten LMEM . . . . .	31
<b>Abb. 20</b>	Residuen des LMEM (Tab.9) . . . . .	31

# Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1</b>	Standortsauswahl . . . . .	8
<b>Tab. 2</b>	Liste der in den Modellen getesteten Variablen . . . . .	11
<b>Tab. 3</b>	Mittlere Elementkonzentrationen . . . . .	12
<b>Tab. 4</b>	LMEM der Elementkonzentrationen . . . . .	13
<b>Tab. 5</b>	SEM der Elementkonzentrationen Al, Mn, Ca, K und Mg . . . . .	16
<b>Tab. 6</b>	Nachweisgrenze Al-Konzentrationen . . . . .	28
<b>Tab. 7</b>	Berechnungen der historischen N-Deposition . . . . .	28
<b>Tab. 8</b>	LMEM der Elementkonzentrationen Eichen . . . . .	28
<b>Tab. 9</b>	LMEM Al-Konzentrationen in Fichten und Basensättigung . . . . .	29
<b>Tab. 10</b>	LMEM rekonstruierte Basensättigung und SAFE modellierte Basensättigung . . . . .	29

---

# Zusammenfassung

Die Bodenversauerung ist ein natürlicher äusserst langsam ablaufender Vorgang im Rahmen der Bodenbildung. Die natürlichen Säurequellen sind die Kohlensäure aus der Wurzelatmung und organische Säuren aus dem Abbau der Streu. Versauerung durch Kohlensäure erreicht keine sehr tiefen pH-Werte und die organischen Säuren betreffen nur die obersten Bereiche eines Bodens. Mit dem Eintrag von anthropogen verursachten Schwefel- und Stickstoffverbindungen wurde die Bodenversauerung um ein vielfaches beschleunigt und das Puffervermögen der Waldböden überschritten. Durch technische Reduktionsmassnahmen wie der Entschwefelung von Treibstoffen oder dem Einführen von Katalysatoren gingen die Einträge von Schwefelverbindungen ab Mitte der 1980er Jahre zurück. Die Emissionen von reduziertem Stickstoff, welche zu einem grossen Teil aus der Landwirtschaft stammen, gingen nur leicht zurück und stagnieren seit dem Jahr 2000 auf hohem Niveau. Die Folgen einer Bodenversauerung auf die Funktionen des Waldökosystems sind vielfältig. Durch die Absenkung des pH-Werts werden im Boden zunächst Mangan (Mn) (maximale Löslichkeit zwischen pH 5 und 4.2) und Aluminium (Al) (maximale Löslichkeit bei pH <4.2) mobilisiert, wobei sich letzteres bei höheren Konzentrationen schädlich auf die Waldgesundheit auswirkt. Nährstoffe werden mit den Säureanionen Sulfat und Nitrat mit dem Sickerwasser aus den Waldböden ausgetragen. Dies führt zu einer Nährstoffverarmung und tiefen Basensättigungswerten in Waldböden wobei auch die biologische Aktivität abnimmt. Diese langsam ablaufenden Veränderungen in der Bodenchemie sind nur schwer zu modellieren, da kaum historische Messwerte vorliegen. Das Ziel dieser Studie ist zu untersuchen, ob sich unterschiedliche Elementkonzentrationen im Stammholz als Indikatoren für vergangene und aktuelle Bodenprozesse eignen. Die Studie wurde auf 22 Waldstandorten durchgeführt, welche Teil der Interkantonalen Walddauerbeobachtung sind. Das untersuchte Stammscheibenarchiv umfasst 328 Stammholzproben von Buchen, Fichten und Eichen. Die Stammscheiben wurden analog zu den sich ändernden Perioden der Luftschadstoffdepositionen in vier Zeiträume von 1910 bis 2017 eingeteilt.

Die Analysen zeigen, dass sich die Elementkonzentrationen von Al, Mn, Kalzium (Ca) und Kalium (K) bei Fichten und Buchen als dendrochemische Indikatoren einer fortschreitenden Bodenversauerung eignen. Bei den Fichten nehmen die Al-Konzentrationen vom Zeitraum 3 (1980-1999) zum Zeitraum 4 (2000-2017) signifikant zu, was auf eine zunehmende Versauerung des Bodens hinweist. Stammscheiben auf Waldflächen mit einem tieferen pH-Wert (<4.2) weisen signifikant höhere Al-Konzentrationen auf. Die Mn-Konzentrationen in Fichten und Buchen sind zwischen 1910-2017 signifikant gesunken, insbesondere für Waldflächen mit tiefem pH. Ca-Konzentrationen nahmen bei Fichten und Buchen stetig ab und standen in indirektem negativen Zusammenhang mit der N-Deposition via Basensättigung. Die K-Konzentrationen sanken bei den Buchen und stiegen bei den Fichten über die beobachteten Zeiträume von 1910-2017 an. Für alle drei Baumarten und Zeiträume führte eine erhöhte N-Deposition zu signifikant tieferen Basensättigungswerten. Mit der Hilfe von Strukturgleichungsmodellen (SEM) konnte gezeigt werden, dass sich diese wiederum auf die Elementkonzentrationen von Al, Mn, Ca und K auswirkten. In Fichten waren tiefe Basensättigungswerte im Boden direkt mit erhöhten Al-Konzentrationen im Stammholz korreliert. Bei den Eichen waren die gemessenen Elemente mit der Ausnahme von Al im Splintholz höher konzentriert, was mit einer Verlagerung erklärt werden kann.

Die dendrochemische Rekonstruktion von historischen Basensättigungswerten, durch die signifikante Korrelation von Al-Konzentrationen und gemessenen Basensättigungswerten, konnte eine fortschreitende Bodenversauerung auf den untersuchten Flächen festgestellt werden. Diese rekonstruierten Werte konnten zudem benutzt werden, um die mit dem Modell SAFE modellierten Werte zu validieren.

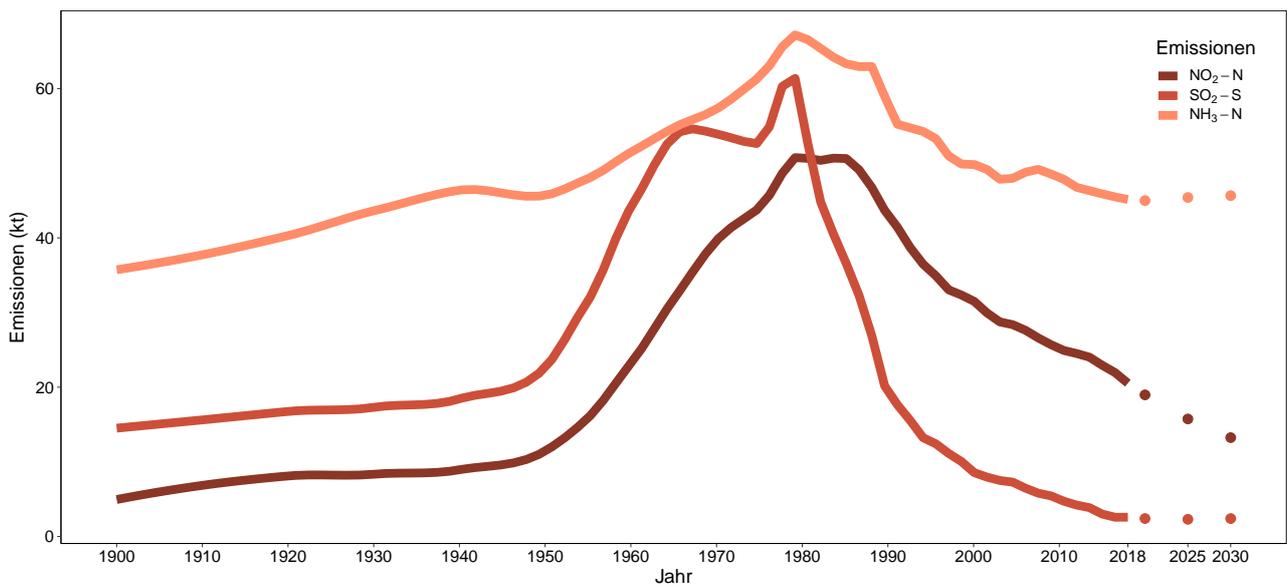
# 1 | Einleitung

Durch anthropogene Einwirkungen haben sich im Verlauf des letzten Jahrhunderts die Stoffkreisläufe massgeblich verändert (Vitousek et al. 1979, Steffen et al. 2015). Der Eintrag von versauernd wirkenden Schwefel- und Stickstoffverbindungen führte zu massgeblichen Veränderungen in Waldökosystemen (de Vries et al. 2014). In Folge der Industrialisierung, dem Anstieg des Energieverbrauchs und der Zunahme im motorisierten Individualverkehr, stiegen die Emissionen von Luftschadstoffen in der Schweiz bis in die 1990er Jahre markant an (**Abb. 1**). Durch den Eintrag von Schwefelverbindungen wie Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) und später vor allem durch Stickstoffverbindungen wie Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) und Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) wurden Waldböden zunehmenden Säurebelastungen ausgesetzt (Schöpp et al. 2003). Der Hauptverursacher von möglichen Schäden in Wäldern und Waldböden durch Luftschadstoffe ist neben der Bodenversauerung die Eutrophierung durch Stickstoffeinträge (Bolte et al. 2016). Diese führen neben der Bodenversauerung auch zu Nährstoffungleichgewichten und somit zu relativen Mangelversorgung anderer Nährstoffe (Vitousek et al. 1979, Aber et al. 1998).

Aufgrund von Luftreinhaltmassnahmen wie Entschwefelung von Treibstoffen und Heizölen sowie der Einführung von Rauchgaswaschanlagen in der Industrie und dem Katalysator bei den Motorfahrzeugen sanken die Emissionen von  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_x$  ab 1980 in Mitteleuropa wieder (**Abb. 1**). Beim Ammoniak, welches vorwiegend aus der Landwirtschaft stammt, stagnieren die Emissionswerte seit ca. 2000 auf einem hohen Niveau (Augustin und Achermann 2012). Für die versauernde Wirkung von Einträgen wurden durch die UNECE Critical Loads für versauernde Einträge festgelegt (UNECE 1996, Kurz et al. 1998, CLRTAP 2017). Diese setzen einen Grenzwert für die maximal tolerierbare Menge an versauernden Einträgen inklusive versauernde schwefel- und stickstoffhaltige Luftschadstoffe. Das Ausmass der tolerierbaren Menge an versauernden Einträgen ist u.a. abhängig von der Pufferfähigkeit des Ausgangsmaterials der Bodenbildung (Ulrich 1986). Grenzwerte für eutrophie-

renden Stickstoff wurden durch die UNECE mittels Massenbilanzierung (CLRTAP 2017) bzw. empirische Critical Loads nach (Bobbink und Hettelingh 2011) definiert. Die empirischen Critical Loads für Stickstoff betragen für Laubwald in gemässigten Zonen 10-20 kg Stickstoff pro Hektare und Jahr ( $\text{kg N ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ ), für Nadelwald 5-15  $\text{kg N ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ . Eine Überschreitung dieser Grenzwerte hat negative Veränderungen in Ökosystemen zur Folge. In der Schweiz werden die Critical Loads für Stickstoffeinträge auf fast 90% der Waldfläche überschritten (Reutter et al. 2018) und erreichen je nach Region mehr als 40  $\text{kg N ha}^{-1}\text{a}^{-1}$  (**Abb. 2**).

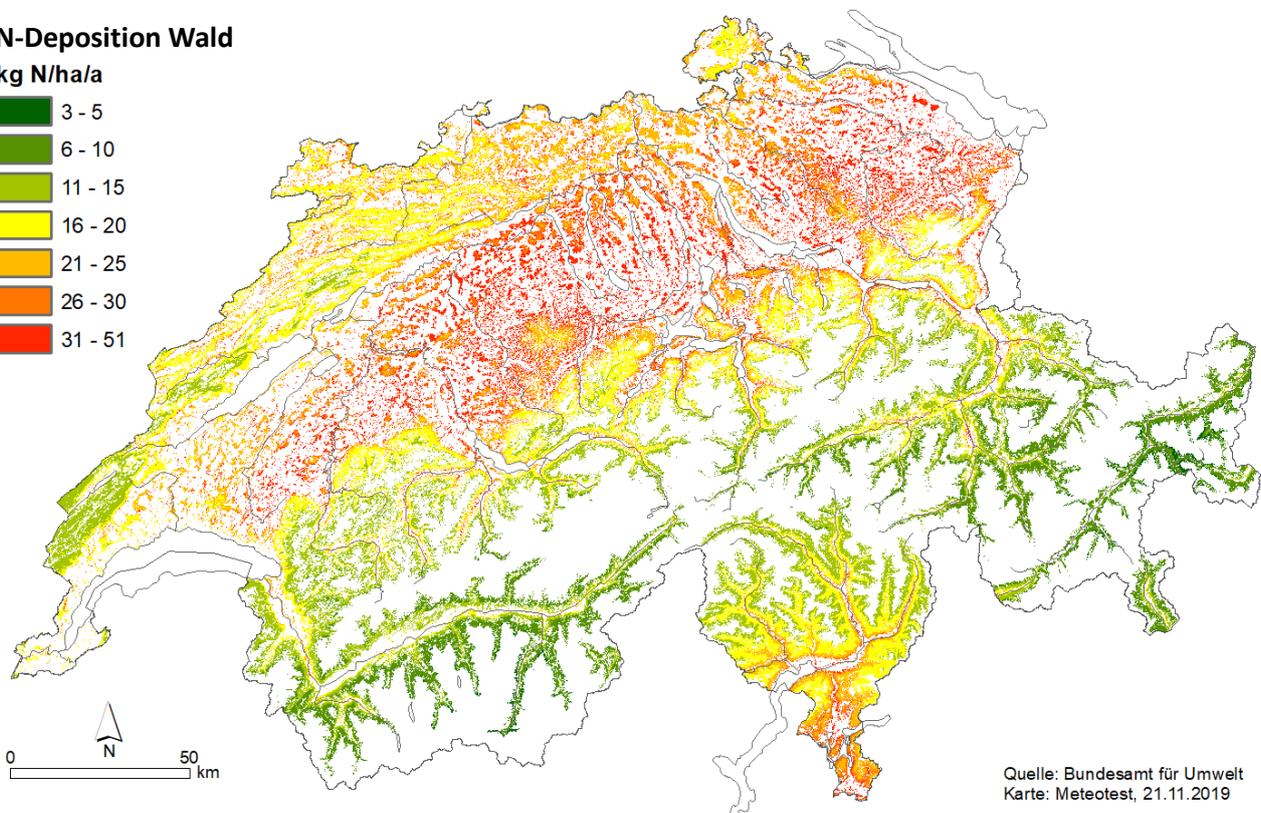
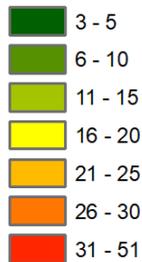
Pflanzen nehmen vorwiegend über die Wurzeln Stoffe auf und lagern sie in ihrer Biomasse ein. Ist ein Element in grossen Mengen vorhanden kann es von den Pflanzen meistens vermehrt aufgenommen werden. Für Pflanzen schädliche Elemente werden dagegen meist diskriminiert. Je nach Mobilitätseigenschaften werden Elemente unterschiedlich eingelagert. Die Elementmobilität im Stammholz wird unter anderem durch das Ladungs- Ionenradius- Verhältnis, die Bindung in der Xylemmatrix sowie den pH-Wert des Baumsaftes beeinflusst. Dabei kann zwischen stark mobilen Elementen wie P, N, K oder Mg sowie moderat mobilen Elementen wie Ca, Mn, Zn oder Cu und schwach mobilen Elementen wie Al, Fe oder Pb unterschieden werden (Cutter und Guyette 1993). Generell kann davon ausgegangen werden, dass grosse und stark geladene Elemente wie Schwermetalle relativ stabil im Holzkörper eingelagert werden (Hietz et al. 2015). Dadurch können Veränderungen von Elementkonzentrationen in Stammholz genutzt werden, um Umweltveränderungen wie eine Bodenversauerung aufzuzeigen (Padilla und Anderson 2002). Anhand gemessener Konzentrationen von Al und Mn im Stammholz, können damit Rückschlüsse auf die Bodenchemie und somit auf die Versauerung gezogen werden (Augustin et al. 2005, Padilla und Anderson 2002, Penninckx et al. 1999, Prohaska et al. 1998, Jonsson et al. 1997, Cutter und Guyette 1993). Augustin et al. (2005) zeigen auf, dass mit zunehmender Bodenversauerung ( $\text{pH} < 5$ ) vermehrt Mangan in Form von  $\text{Mn}^{2+}$  im Boden frei wird und im Holzkörper eingelagert wird.



**Abb. 1.** Emissionen von SO<sub>2</sub>-S, NO<sub>2</sub>-N und NH<sub>3</sub>-N von 1900 bis 2030 in der Schweiz, in 1000 Tonnen (kt). Daten von 1900-1975 stammen aus Augustin und Achermann (2012), ab 1980-2018 mit Projektionen für 2020, 2025 und 2030 aus FOEN (2020). Umrechnungsfaktoren 1kt NO<sub>2</sub> = 304.5t N, 1kt NH<sub>3</sub> = 822.7t N, 1kt SO<sub>2</sub> = 500.5t S.

### N-Deposition Wald

kg N/ha/a



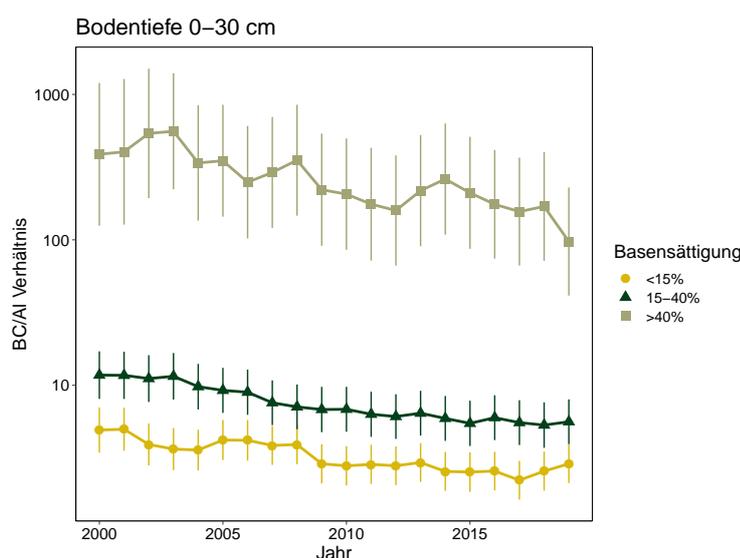
**Abb. 2.** Karte der modellierten Stickstoffeinträge in den Wald für das Jahr 2015 modifiziert nach Rihm und Künzle (2019).

Bei der Bodenversauerung durch Stickstoffverbindungen wird entweder Nitrat zusammen mit Protonen oder Ammonium eingetragen. Letzteres wird im Boden unter Freisetzung von Protonen in Nitrat umgewandelt (nitrifiziert). Von den Pflanzen nicht aufgenommenes Nitrat wird aus dem Boden ausgewaschen und nimmt dabei positiv geladene Ionen mit. Dazu gehören die basischen Kationen Kalzium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Kalium ( $\text{K}^+$ ), Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) und Natrium ( $\text{Na}^+$ ), bei tiefen pH-Werten ( $< \text{pH } 4.5$ ) Mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ ) und bei pH-Werten  $< 4.2$  auch Aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ , **Abb. 3**). Dieser Prozess führt zu einer Versauerung des Bodens. Dabei nimmt die Basensättigung, d.h. der Anteil der basischen Kationen an den Kationenaustauschern des Bodens ab.

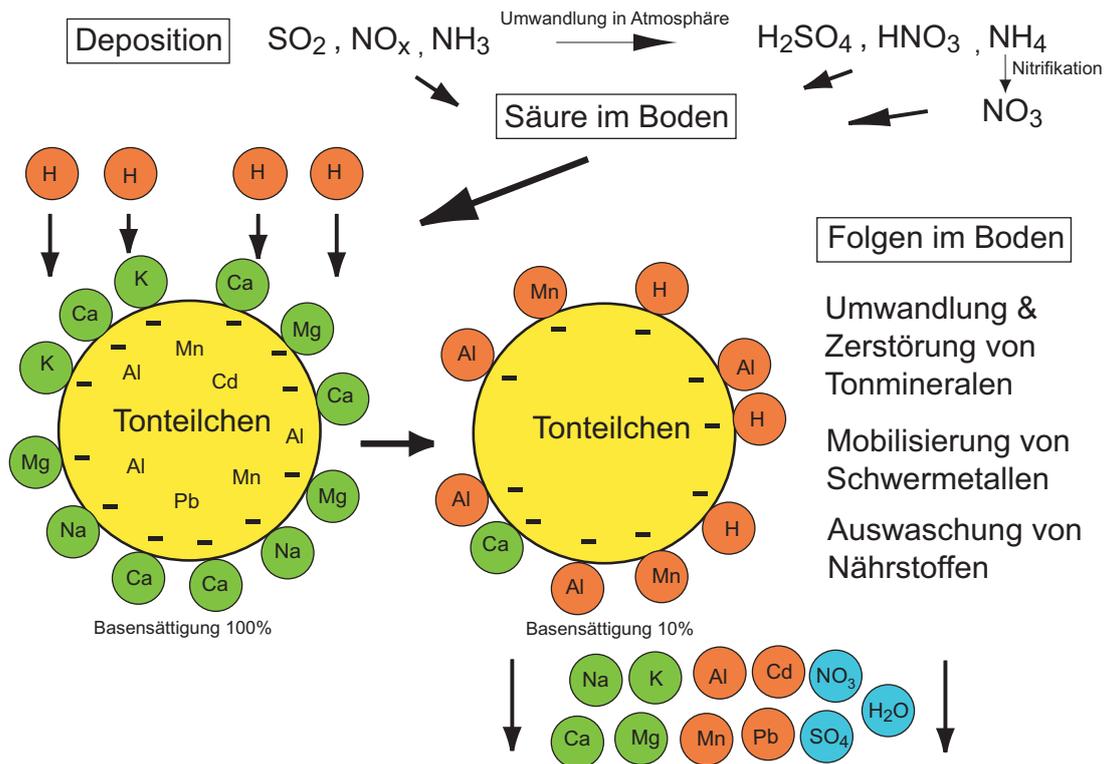
Zur Überwachung der Versauerung eignet sich die Bodenlösung, welche mit Saugkerzen (Lysimeter) gesammelt werden kann. Ein geeigneter Indikator für Bodenversauerung ist das Verhältnis zwischen basischen Kationen und Aluminium (BC/Al-Verhältnis) in der Bodenlösung. Messungen an 47 Standorten der Interkantonalen Walddauerbeobachtung zeigen ein deutliches Fortschreiten der Bodenversauerung (**Abb. 4**) über die Zeit. Das BC/Al-Verhältnis wurde dabei durch die Basensättigung des Bodens beeinflusst. Der signifikante Trend in der Bodenversauerung über die Zeit wird dabei kleiner je stärker der Boden bereits versauert ist (Braun et al. 2020b).

Die Folgen einer fortschreitenden Bodenversauerung

für das Waldökosystem sind vielfältig. Neben der Abnahme der Nährstoffkonzentrationen nimmt auch die biologische Aktivität im Waldboden ab, durch die Verarmung an essentiellen Destruenten wie Regenwürmer (Potthoff et al. 2008), Milben und Springschwänze (Hågvar 1990). Des Weiteren werden bei einer Bodenversauerung  $\text{Al}^{3+}$  Ionen freigegeben welche für Wurzeln toxisch wirken (Marschner 1991). Durch kann sich auch die Artenzusammensetzung von Pflanzen oberirdisch (Van Den Berg et al. 2005) sowie unterirdisch z.B. von Mykorrhizapilzen verändern (de Witte et al. 2017). Darüber hinaus konnte auf den Interkantonalen Walddauerbeobachtungsflächen eine geringere Durchwurzelung von Buchen und Fichten mit zunehmender Bodenversauerung festgestellt werden (Braun et al. 2005). Dadurch steigt das Risiko für Windwurf stark an (Braun et al. 2003), vor allem bei Ereignissen wie dem Sturm Lothar im Winter 1999, welcher Buchen (Faktor 4.8) und Fichten (Faktor 3.6) auf sauren Böden mit einer Basensättigung unter 40% vermehrt entwurzelt hat, verglichen mit weniger sauren Böden. Des Weiteren wurde ein zunehmender Mg-Mangel beobachtet, welcher mit den Mg-Konzentrationen in der Bodenlösung zusammenhängt (Braun et al. 2020a). Der sichtbare Mg-Mangel hat in den letzten 10-15 Jahren stark zugenommen, was auf die Bedeutung der Bodenversauerung für die Waldgesundheit hinweist.



**Abb. 4.** Links: Entwicklung der Bodenversauerung von 2000-2019 ( $n=47$ ) in Flächen der Interkantonalen Walddauerbeobachtung. Der Versauerungsindikator BC/Al-Verhältnis in der Bodenlösung (0-60cm) ist angegeben in Abhängigkeit der Basensättigung:  $<15\%$ : sehr stark versauert,  $>15-40\%$ : stark versauert,  $>40\%$ : wenig versauert. Punkte sind Mittelwerte pro Jahr aus 10405 Messungen aus den Jahren 2000-2019 mit Standardfehler als Linie. Schattierung und Linie sind lineare Regressionsgeraden mit 95% Vertrauensintervall. Rechts: Die Bodenlösungen wurden mit Lysimetern beprobt. Bild: IAP 2020 Buchenfläche bei Bachs ZH.



**Abb. 3.** Schematische Darstellung der Bodenversauerung und Nährstoffauswaschung durch Depositionen von Schwefel und Stickstoffverbindungen verändert nach Braun et al. (2018).

## 2 | Ziel & Hypothesen

Für eine nachhaltige Waldnutzung ist der Schutz und die Pflege der Waldböden neben der sorgsamem Nutzung der nachwachsenden Holzvorräte ein zentraler Bestandteil (Bolte et al. 2016). Veränderte Umweltbedingungen wie die Emission von Luftschadstoffen und Änderungen des Klimas führen zu langfristigen Änderungen in der Bodenchemie. Diese Veränderungen können mit dynamischen Modellen zwar abgeschätzt werden (Sverdrup 1995), aber die Aussagen für historische Entwicklungen sind nur selten validierbar. Das Ziel dieser Studie ist zu untersuchen ob sich die Messung von verschiedenen Elementkonzentrationen in Stammholz für eine Rekonstruktion der Bodenchemie und insbesondere von bodenversauernden Prozessen eignen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Elementkonzentrationen relativ stabil im Stammholz über die getesteten Zeitabschnitte eingelagert werden und in Beziehung mit der damaligen Bodenlösung stehen. Bei der Bodenlösung wird angenommen, dass diese durch die damaligen Emissionen von Stickstoff und Schwefelkomponenten beeinflusst wurde.

Folgende Hypothesen wurden anhand von 22 un-

terschiedlichen Waldstandorten für die Baumarten Fichte, Buche und Eiche überprüft. Die Standorte sind Teil der interkantonalen Walddauerbeobachtung, welche im Auftrag der Schweizer Kantone seit 1984 die Waldgesundheit misst.

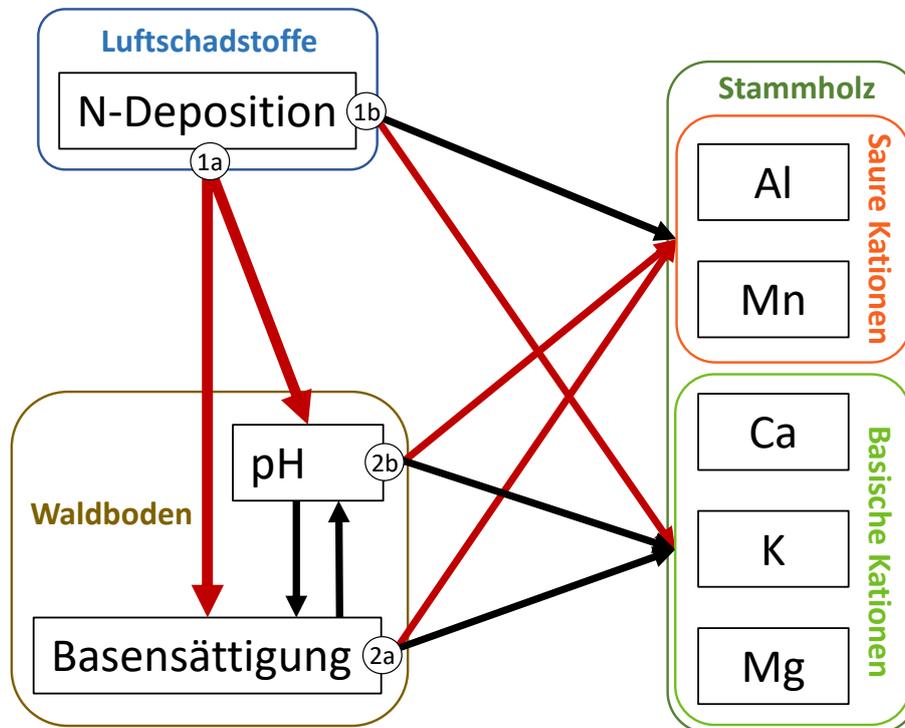
**H1** Der erhöhte Eintrag von Luftschadstoffen führt zu ansteigender Bodenversauerung, welche die Verfügbarkeit von Aluminium (Al) und Mangan (Mn) im Boden erhöhen. In Folge steigen auch die Konzentrationen von Al und Mn im Stammholz. Die basischen Makronährstoffe Kalzium (Ca), Kalium (K) und Magnesium (Mg) sind generell weniger vorhanden bei tieferem pH und sollten bei fortschreitender Bodenversauerung daher weniger gut aufgenommen und im Stammholz eingelagert werden.

**H2** Die versauernd wirkenden Schwefel- und Stickstoffdepositionen wirken sich indirekt über den Waldboden auf die Elementkonzentrationen im Stammholz aus (Pfeile 1a in **Abb. 5**). Dabei wird von einer Erhöhung der sauren Kationen (Al und Mn) mit sinkenden pH- und Basensättigungswerten ausgegangen und somit auch von einem positiven Zusammenhang zwischen höheren pH- und Basensättigungswerten mit den basischen Kationen (Pfeile 2a und 2b). Eine er-

höhte N-Deposition sollte dabei positiv mit den sauer wirkenden Kationen und somit negativ mit den basisch wirkenden Kationen korreliert sein (Pfeile 1b).

**H3** Geeignete Elemente im Stammholz, welche in Beziehung mit den vorherrschenden N-

Depositionswerten stehen, können für eine historische Rekonstruktion der Bodenchemie benutzt werden. Diese Rekonstruktion kann anschliessend genutzt werden um eine fortschreitende Bodenversauerung auf zu zeigen und mit den im Modell SAFE modellierten Werten zu vergleichen.



**Abb. 5.** Schematische Darstellung des Strukturgleichungsmodells (SEM) für die Hypothese **H2**. Die Pfeile symbolisieren die getesteten und auf Hypothesen basierenden Wirkungspfade in den einzelnen SEM. Dabei werden folgende Hypothesen getestet: Eine erhöhte N-Deposition hat eine Senkung der Basensättigung und des pH-Wertes im Boden zur Folge (Pfeile 1a). Dies bewirkt eine erhöhte Konzentration von sauren Kationen und eine tiefere Konzentration von basischen Kationen im Stammholz (Pfeile 2a und 2b). Direkte Effekte auf die Elementkonzentrationen im Stammholz sind im Pfeil 1b zusammengefasst. Schwarze Pfeile = positive Korrelation, rote Pfeile = negative Korrelation.

## 3 | Material & Methoden

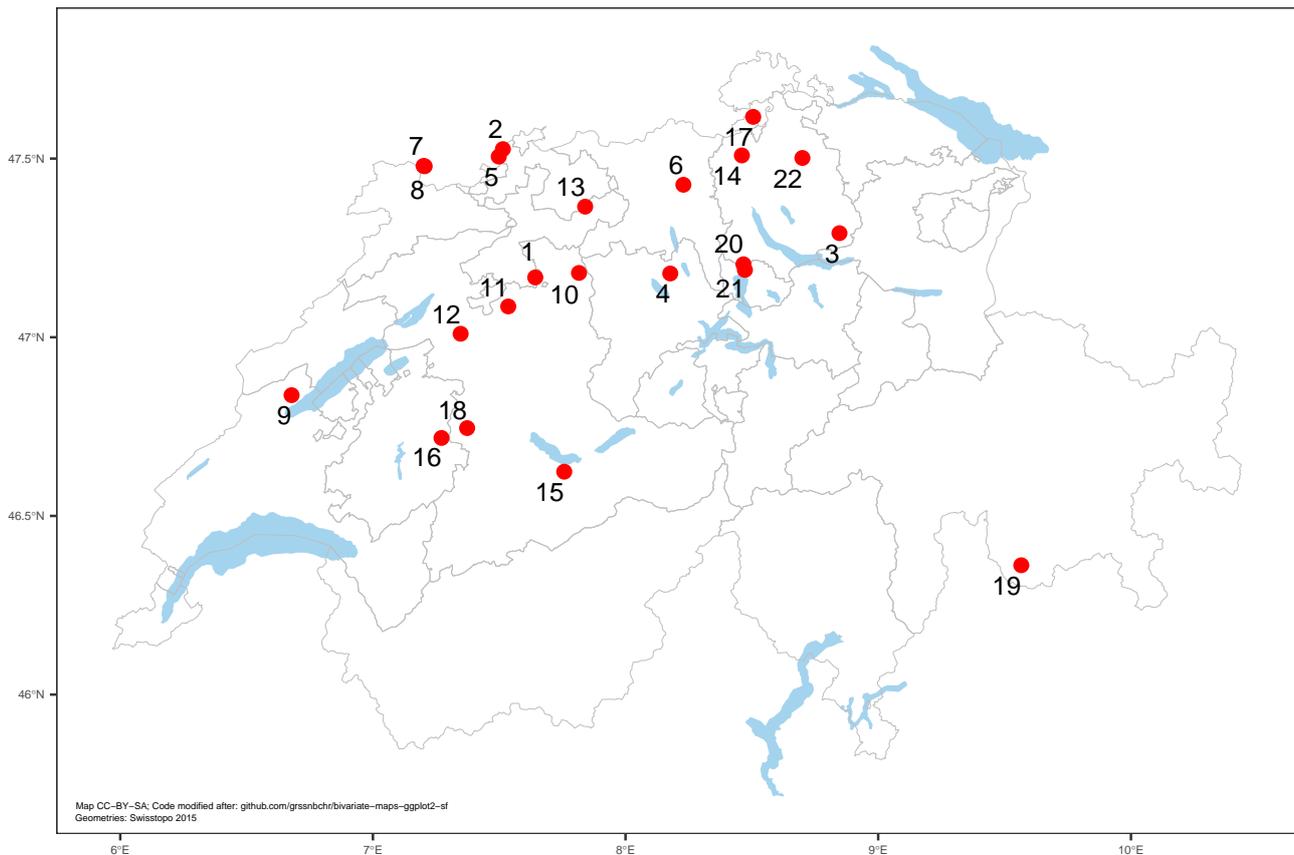
### 3.1 Standortauswahl

Für diese Studie konnte auf ein Stammscheibenarchiv von Flächen aus dem Interkantonalen Walddauerbeobachtungsprogramm zurückgegriffen werden. Die Sammlung vom Institut für Angewandte Pflanzenbiologie von 363 Stammscheiben aus 62 Standorten wird laufend durch anfallende Holzschläge auf den Beobachtungsflächen erweitert. Die Stammscheiben bilden die Grundlage für die Ermittlung des Bestandesalters, geben Auskunft über das Baumwachstum (Dendrochronologie) und dienen der Entnahme von Holz- und Rindenproben für Nährstoffanalysen. Insgesamt wurden 22 Standorte für diese Studie ausgewählt (**Abb. 6**, **Tab. 1**) nach den folgenden Kriterien: tiefe Basensättigung im Oberboden (0-40cm), drei Referenzstandorte (Beromünster, Hauenstein, Krattigen) mit einer hohen Basensättigung

(>84%), wenn möglich Standorte mit Lysimetermessungen und Doppelflächen mit Fichten und Buchen auf dem selben Standort. Pro Standort und Baumart wurde nach Möglichkeit Material von vier Stammscheiben analysiert. So ergibt sich ein Total von 96 Stammscheiben (**Tab. 1**).

### 3.2 Auswahl der Zeiträume

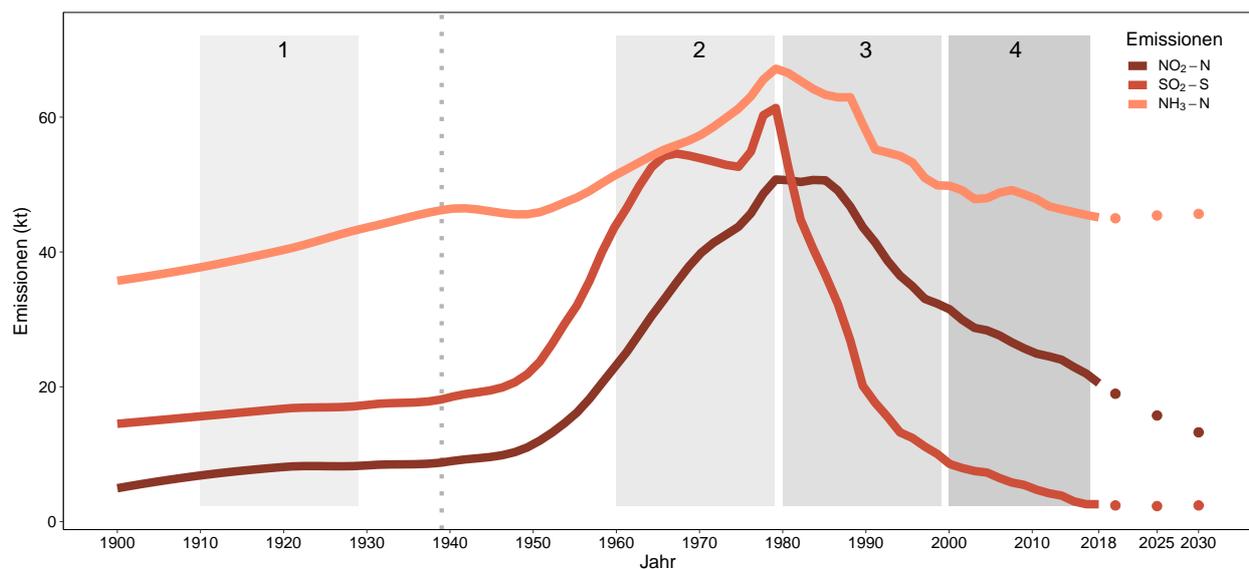
Die Auswahl der Jahrringsegmente erfolgte anhand der Emissionskurven aus Augustin und Achermann (2012). Der erste Zeitraum (1910-1929) ist durch niedrige Emissionen gekennzeichnet. Im zweiten Zeitraum (1960-1979) finden sich ansteigende Emissionswerte, welche dann im dritten Zeitraum (1980-1999) ihre Höchststände erreichen und anschliessend im vierten Zeitraum (2000-2017) wieder sinken. Bei 11 Stammscheiben war es nicht möglich, Proben zwischen 1910 und 1929 zu nehmen (**Abb. 9**). In diesen Fällen wurden die Jahre bis 1939 für den ersten Zeitraum genommen (gepunktete Linie in **Abb. 7**).



**Abb. 6.** Ausgewählte Standorte aus dem Interkantonalen Walddauerbeobachtungsprogramm, nummeriert nach **Tab. 1**.

**Tab. 1.** Standortsauswahl alphabetisch, mit Anzahl Stammscheiben pro Baumart. Insgesamt wurden 96 Stammscheiben von 22 Standorten beprobt. Basensättigung und pH-Wert des Bodens sind gemittelte Werte 0-40 cm gemessen im Jahr 2016. Für den pH-Wert wurden Bodenhorizonte >15% Humusgehalt (Auflagehumus) von der Berechnung ausgeschlossen. Die Stickstoffdeposition im Jahr 2015 wurde mit einer räumlichen Auflösung von 1 x 1 km modelliert Rihm und Künzle (2019).

Nr.	Standort	Baumart			Basen- sättigung (%)	pH-Wert	N-Deposition 2015 (kg <sup>-1</sup> ha <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> )	Lysimeter
		Bu	Fi	Ei				
1	Aeschi	4	4		9	3.7	34	x
2	Allschwil		4		77	4.3	26	
3	Bachtel		4		15	3.6	30	x
4	Beromünster		4		84	5.0	81	x
5	Biel-Benken	4		3	22	3.7	22	x
6	Birmenstorf			7	41	3.9	27	
7	Bonfol (Buche)	1			10	3.8	18	x
8	Bonfol (Eiche)			4	43	4.0	20	
9	Bonvillars			5	48	4.3	17	
10	Busswil		4		9	3.6	33	x
11	Fraubrunnen			4	36	3.9	33	
12	Frienisberg	2	1		24	4.0	24	x
13	Hauenstein	4	4		100	7.3	23	
14	Höri		4		27	3.8	26	
15	Krattigen		4		82	4.4	13	
16	Oberschrot	3	5		12	3.5	24	x
17	Rafz		4		14	3.7	24	x
18	Scheidwald		2		4	3.6	19	x
19	Stampa		4		34	3.2	12	
20	Steinhausen (Bu/Fi)	1	1		30	3.9	34	
21	Steinhausen (Eiche)			1	37	3.8	52	
22	Winterthur	4			70	4.1	24	
Total		23	49	24				10



**Abb. 7.** Emissionen von SO<sub>2</sub>-S, NO<sub>2</sub>-N und NH<sub>3</sub>-N von 1900 bis 2030 in der Schweiz, in 1000 Tonnen (kt) (vgl. **Abb. 1**). Die beprobten Zeiträume (1-4) sind grau hinterlegt. Zeitraum 1 geht von 1910-1929, Zeitraum 2 von 1960-1979, Zeitraum 3 von 1980-1999 und Zeitraum 4 von 2000-2017. Gepunktete graue Linie: Zeitliche Erweiterung des ersten Zeitraumes bis 1939, wenn die Beprobung früher nicht möglich war (**Abb. 9**).

### 3.3 Probenentnahme

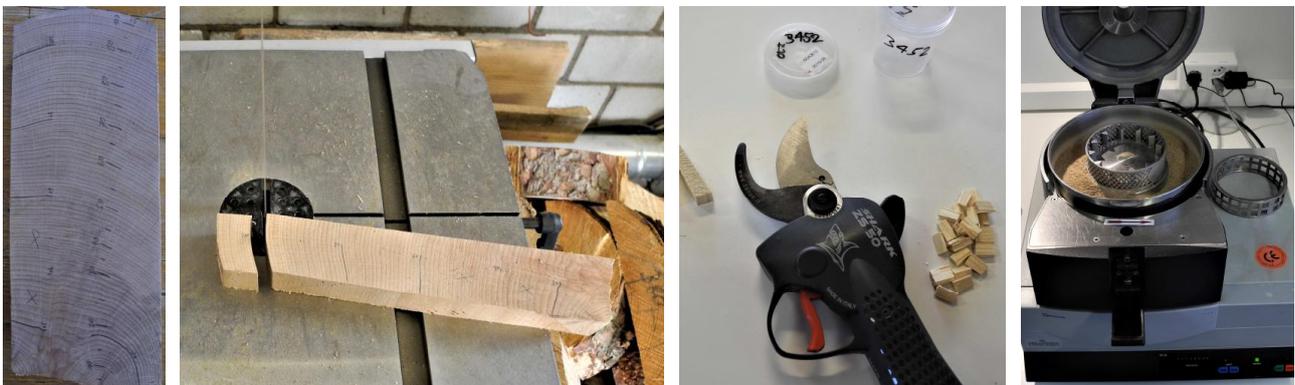
Die Stammscheiben wurden geschliffen, um die Jahrringe gut sichtbar zu machen. Die einzelnen Jahreskompartimente wurden von der Rinde her Richtung Kern ausgezählt, datiert und markiert. Anschliessend wurden die einzelnen Segmente mit einer Bandsäge aus den Stammscheiben herausgeschnitten, mit einer Druckluftpistole gereinigt und mit Hilfe einer elektrischen Rebschere weiter zerkleinert (**Abb. 8**). Die Holzproben wurden anschliessend bei 70°C für 12h getrocknet und mit einer Retsch Ultra-Zentrifugalmühle gemahlen. Insgesamt wurden 328 Proben für die Nährstoffanalyse bereitgestellt.

### 3.4 Aufschluss & Nährstoffanalyse

Die gemahlene Proben wurden durch das Institut für Lebensmittelwissenschaften an der Agroscope in Bern Liebefeld mit einem Mikrowellen-Druckaufschlussverfahren aufgeschlossen (**Abb. 10**). Für den Aufschluss wurden 100mg in Teflontubes eingewogen und 5ml HNO<sub>3</sub> (65%) dazugeben. Anschliessend wurden die Proben 1h bei ca. 80°C im

Wasserbad und nach dem Auskühlen 2h bei 150°C im Druckbehälter aufgeschlossen. Der Aufschluss wurde in 20ml Quarzkolben überführt und mit Milli-Q Wasser aufgefüllt. Anschliessend wurden 10ml davon in Plastiktubes gegeben, verschlossen und bis zur Nährstoffanalyse bei -20°C gelagert.

Die Konzentrationen von Mn und Ca wurden am IAP mit einem Mikrowellen Plasma Atom-Emissions Spektrometer (MP-AES von Agilent) gemessen. Für Al war die Empfindlichkeit des MP-AES nicht ausreichend. Aus diesem Grund wurden die Messungen für dieses Element auf einem induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer (ICP-MS iCAP TQ von Thermo Fisher) am Centre universitaire romand de médecine légale, Unité de toxicologie et chimie forensiques, in Lausanne durchgeführt. Al-Konzentrationen welche unter der analytisch bedingten Nachweisgrenze von 2.5µl<sup>-1</sup> lagen wurden zusammen mit den Messungen, welche mit dem Messfehler die Nachweisgrenze unterschritten, auf eine Konzentration von 2.5µl<sup>-1</sup> gesetzt (**Tab. 4**), analog zu den Analysen von Schwermetallkonzentrationen in Fichtenbohrkernen in Österreich (Offenthaler und Weiss 2008).



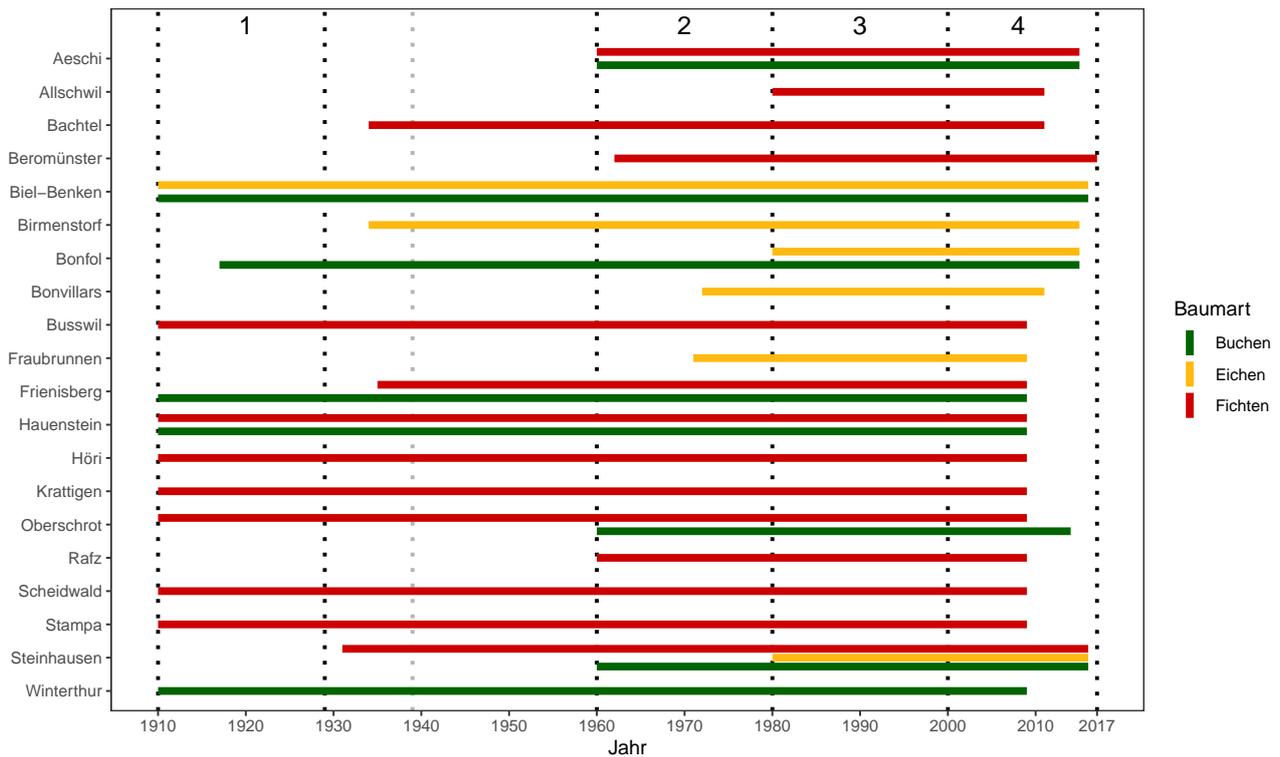
**Abb. 8.** Aufbereitung der Stammscheiben. Rechts: Stammscheibe einer Buche mit eingezeichneten Jahreskompartimenten. Mitte: Trennung der einzelnen Jahreskompartimente auf einer Bandsäge und elektrischer Rebschere. Links: Mahlen der Proben auf einer Retsch Ultra-Zentrifugalmühle.

### 3.5 Basensättigung & Stickstoffdeposition

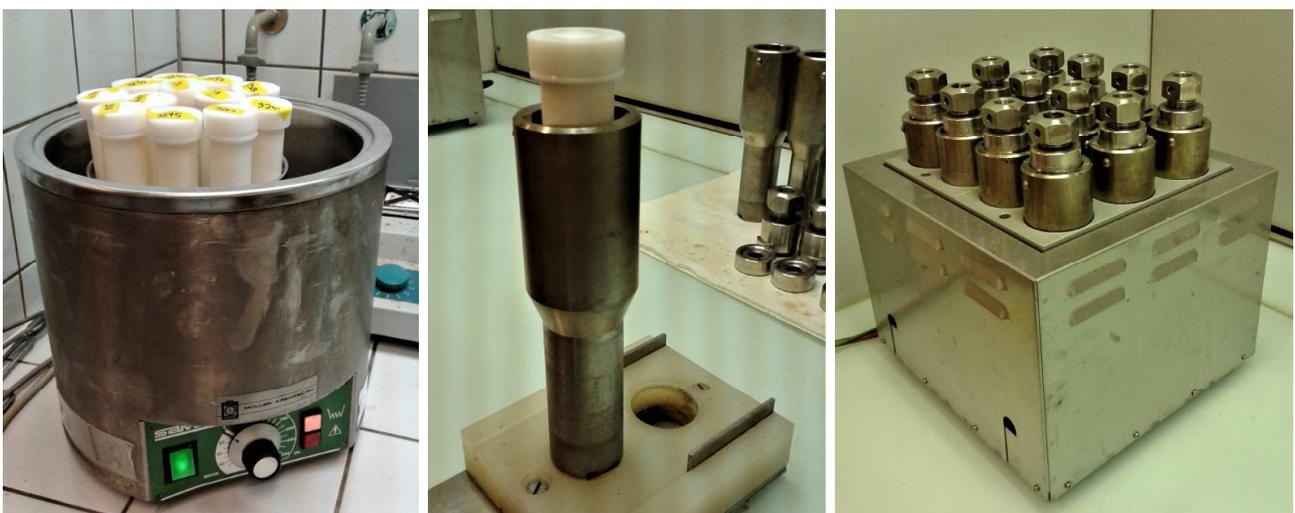
Der historische Verlauf der Basensättigung wurde anhand von Verwitterungsraten der Bodenminerale mit SAFE modelliert (nach Sverdrup (1995) ausgeführt durch Daniel Kurz, EKG Geoscience). Die Werte wurden über die obersten und 40cm des Mineralbo-

dens gemittelt. Für die Basensättigung des Zeitraumes 4 wurden gemessene Werte aus dem Jahr 2005 eingesetzt.

Der Eintrag von Stickstoffverbindungen aus Nass- und Trockendepositionen wurde für die 22 Standorte gemäss Rihm und Künzle (2019) kartiert. Die Einteilung der für die Berechnung zu Grunde liegenden historischen Verläufe der N-Deposition und Basensättigung sind in **Tab. 7** und **Abb. 18** abgebildet.



**Abb. 9.** Zeiträume der Stammscheiben pro Standort getrennt nach Baumart. Gepunktete Linien: Grenzen der Zeiträume mit Zeitraumnummer. Gepunktete graue Linie: Zeitliche Erweiterung des ersten Zeitraumes bis 1939, wenn die Beprobung früher nicht möglich war.



**Abb. 10.** Aufschlussverfahren im Labor der Agroscope. Links: Teflontubes im Wasserbad, Mitte: Teflontubes im Druckbehälter, Rechts: Druckaufschluss bei 150°C.

### 3.6 Statistische Auswertung

Zur Beantwortung der ersten Hypothese (**H1**) wurden linear mixed effect models (LMEM) mit dem Standort als random effect berechnet (Bates et al. 2015). Fixed und random effects sind in der **Tab. 2** beschrieben. Dabei wurde nach Baumart (Fichte, Buche und Eiche) stratifiziert, da die zeitlichen Verläufe sowie die Elementkonzentrationen (Al, Mn, Ca, K, Mg) baumartenspezifisch sind. Eine Interaktion zwischen der pH-Klasse und den Zeiträumen wurde mit einer ANOVA der Modelle überprüft und auf Grund der signifikant höheren AIC-Werte nicht aufgenommen. Die Residuen wurden auf ihre Unabhängigkeit und homogene Verteilung (Homoskedastizität) graphisch überprüft. Um die Modellvoraussetzungen zu erfüllen, wurden die Elementkonzentrationen transformiert ( $\log(x)$ ).  $R^2_M$  beschreiben pseudo  $R^2$ -Werte der fixed effects und  $R^2_C$  beschreiben pseudo  $R^2$ -Werte inklusive random effects (nach Nakagawa und Schielzeth (2013) berechnet).

Um die zweite Hypothese (**H2**) zu prüfen, wurden Strukturgleichungsmodelle (SEM) verwendet mit auf Hypothesen basierenden Pfaden (Lefcheck 2016). Bei den einzelnen LMEM wurde wiederum der Standort als random effect aufgenommen, um die Standortunterschiede zu berücksichtigen. Es wurde dieselbe Stratifizierung nach Baumart und Elementkonzentrationen vorgenommen. Die SEM wurden anhand der Fisher's C Statistik, bei welchem der  $p > 0.05$  sein sollte (Shiple 2016) überprüft und verschiede-

ne Modelle wurden anhand des AIC verglichen. Die weggelassenen Pfade wurden mit dem Shipley's d-separation Test überprüft (Shiple 2016). Die Elementkonzentrationen als Zielvariablen wurden transformiert ( $\log(x)$ ) und die fixed effects wurden skaliert und zentriert, um Messskalenunterschieden und Kollinearitäten vorzubeugen. Bei den Eichen waren die Elementgehalte von Mn, K, Ca und Mg im letzten Zeitraum 4 stark erhöht (**Abb. 13, Abb. 19**). Dies kann auf die Unterschiede zwischen Splint- und Kernholz in Eichen zurückgeführt werden (Penninckx et al. 2001) und könnte mit dem zeitlichen Trend, welcher in den N-Depositions- und Basensättigungswerten enthalten ist, interferieren. Aus diesen Gründen wurden diese Werte für diese Analyse ausgeschlossen. Dadurch sank die Anzahl der Eichenproben von 73 auf 49 bei dieser Analyse (**Tab. 5**).

In der dritten Hypothese (**H3**) wurde die Beziehung zwischen der aktuellen Basensättigung, gemessen im Jahr 2016 und der Al-Konzentrationen des letzten Zeitabschnitts der Fichtenjahrringe (2000-2017) analysiert (LMEM, **Tab. 4, Abb. 15**), um Schätzwerte von historischen Basensättigungswerten zu erhalten. Der Intercept  $a$  wurde nach Standort differenziert. Das Resultat dieser Berechnung wurde für Werte zwischen 10-100 skaliert: Werten  $< 10$  wurde ein Wert von 10 zugewiesen, Werten  $> 100$  ein Wert von 100. Der Vergleich der rekonstruierten Basensättigungswerten und der im SAFE modellierten Basensättigungen wurde mit einem LMEM (**Tab. 10**) mit dem Zeitraum als random effect berechnet.

**Tab. 2.** Liste der in den Modellen getesteten Variablen.

Variable	Beschreibung	Einheit
Standort	Ausgewählte Standorte der Interkantonalen Walddauerbeobachtung (n=22)	Faktor
Zeitraum	Nach Emissionsdaten in der Schweiz (siehe <b>Abb. 7</b> ) ausgewählte Zeiträume (1-4)	Faktor
Basensättigung	Modelliert für die Zeiträume 1-3 (Sverdrup 1995) und gemessen für Zeitraum 4	%
pH	pH-Wert ( $\text{CaCl}_2$ ) pro Horizont, gemittelt 0-40cm (inkl. Oh-Horizont) (Braun et al. 2020a)	pH-Einheit
pH-Klasse	Klassierung nach pH-Wert (0-40cm). Hoch: $\text{pH} > 4.2$ ; Tief: $\text{pH} < 4.2$	Faktor
N-Deposition	Historischer Verlauf der Stickstoffdepositionen linear interpoliert Rihm und Künzle (2019)	$\text{kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$

## 4 | Resultate

Die durchschnittlichen Elementkonzentrationen von Al, Mn, Ca, K und Mg im Stammholz **Tab. 3** sind vergleichbar mit Messwerten in Stammholz von europäischen Fichten, Buchen und Eichen (Jacobsen et al. 2003, Offenthaler und Weiss 2008).

### 4.1 Veränderungen der Elementkonzentrationen im Stammholz über die Zeit

Die Analyse der LMEM hat gezeigt, dass die Konzentration von Al in Fichtenjahrringen, wie in der Hypothese **H1** erwartet, für den Zeitraum 4 im Vergleich zu den Zeiträumen vorher erhöht war ( $p < 0.001$ , **Tab. 4**). Die basischen Kationen Ca bei Fichten- und Buchenjahrringen sowie K in Buchenjahrringen haben über die Zeit abgenommen. Dies konnte auch bei Mn festgestellt werden, jedoch nur für die tieferen pH-Klassen (**Abb. 12**). Auf Fichtenflächen konnten in den letzten zwei Zeiträumen erhöhte Konzentrationen für K festgestellt werden. In den Eichenflächen (**Tab. 8, Abb. 19**) wurden die LMEM vom sprunghaften Anstieg der Elementkonzentrationen Mn, K und Mg im letzten Zeitraum dominiert. Es konnte ein signifikanter Zusammenhang zwischen pH-Wert und basischen sowie sauren Kationen festgestellt werden. Bei der tieferen pH-Klasse waren die Al-Werte auf Fichtenflächen signifikant höher ( $p = 0.011$ ). Die Konzentrationen von Mn bei Fichten- und Buchenflächen und Mg bei Fichtenflächen waren bei der tieferen pH-Klasse signifikant höher, wohingegen die Ca-Gehalte

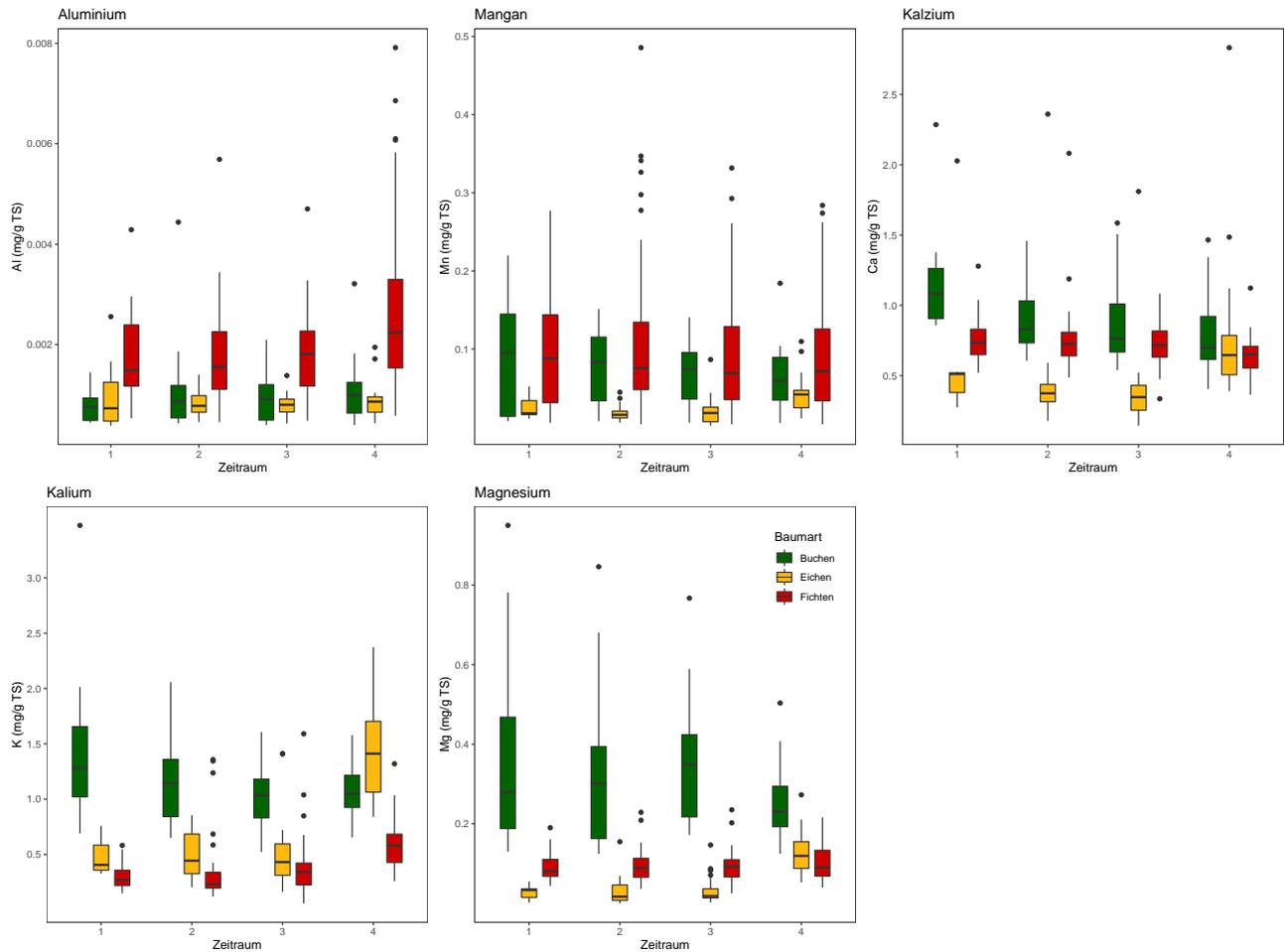
bei der tieferen pH-Klasse bei Buchenflächen tiefer waren.

### 4.2 Direkte und indirekte Einflüsse von N-Deposition und Basensättigung auf die Elementkonzentrationen im Stammholz

Es konnten für alle drei Baumarten analog zu den in der Hypothese **H2** definierten Wirkungspfade signifikante SEM gefunden werden (SEM Fichten: Fisher's C = 0.28,  $p = 0.87$ , AICc = 31.0; SEM Buchen: Fisher's C = 0.01,  $p = 0.99$ , AICc = 34.2; SEM Eichen: Fisher's C = 4.9,  $p = 0.09$ , AICc = 45.2, **Tab. 5**). Die Analyse der SEM hat gezeigt, dass bei allen drei Baumarten über alle Zeiträume eine erhöhte N-Deposition mit tieferen Basensättigungswerten korrelierte (Pfeile 1a, **Abb. 14**). Für die Buchen war dieser Effekt etwa gleich gross wie bei den Fichten, jedoch knapp nicht mehr signifikant (Est. = -0.11,  $p = 0.056$ ). Bei den Eichen war dieser Effekt am deutlichsten (Est. = -0.64,  $p < 0.001$ ). Eine tiefere Basensättigung war bei den Fichtenflächen mit signifikant höheren Al-Konzentrationen korreliert ( $p = 0.013$ , Pfeil 2a). Ca als basisches Kation war, analog zur **H2**, bei einer höheren Basensättigung bei Buchen und Fichten signifikant erhöht (Pfeile 2a). Höhere pH-Werte führten bei Fichten und Buchen zu tieferen Mn-Konzentrationen sowie zu tieferen Mg-Konzentrationen bei Fichten und tieferen Ca-Konzentrationen bei Eichen. Des Weiteren konnte auch ein direkter negativer Effekt der N-Deposition auf Mn-Konzentrationen bei Buchen und Fichten und K bei Buchen sowie Ca bei Eichen festgestellt werden (Pfeile 1b).

**Tab. 3.** Mittlere Elementkonzentrationen in mg/g Trockensubstanz. Angegeben als Mittelwert  $\pm$  Standardfehler pro Baumart und Zeitraum, CV: Variationskoeffizient, n: Anzahl Proben.

Baumarten	Zeitraum	n	Al	CV	Mn	CV	Ca	CV	K	CV	Mg	CV
Fichte	1	29	0.00171 $\pm$ 2e-04	49	0.094 $\pm$ 0.014	81	0.76 $\pm$ 0.03	21	0.30 $\pm$ 0.02	36	0.10 $\pm$ 0.007	39
	2	45	0.00175 $\pm$ 1e-04	55	0.115 $\pm$ 0.016	95	0.76 $\pm$ 0.04	32	0.33 $\pm$ 0.04	87	0.10 $\pm$ 0.006	43
	3	49	0.00177 $\pm$ 1e-04	49	0.091 $\pm$ 0.011	85	0.72 $\pm$ 0.02	20	0.38 $\pm$ 0.04	66	0.09 $\pm$ 0.006	42
	4	49	0.00264 $\pm$ 2e-04	65	0.089 $\pm$ 0.010	82	0.64 $\pm$ 0.02	21	0.59 $\pm$ 0.03	38	0.10 $\pm$ 0.006	44
Buche	1	14	0.00078 $\pm$ 8e-05	41	0.092 $\pm$ 0.020	82	1.17 $\pm$ 0.10	32	1.46 $\pm$ 0.19	49	0.36 $\pm$ 0.065	67
	2	23	0.00105 $\pm$ 2e-04	81	0.078 $\pm$ 0.010	60	0.93 $\pm$ 0.05	28	1.16 $\pm$ 0.07	31	0.32 $\pm$ 0.039	59
	3	23	0.00094 $\pm$ 1e-04	50	0.069 $\pm$ 0.009	59	0.89 $\pm$ 0.06	34	1.03 $\pm$ 0.06	27	0.36 $\pm$ 0.032	43
	4	23	0.00106 $\pm$ 1e-04	58	0.063 $\pm$ 0.009	66	0.80 $\pm$ 0.06	36	1.08 $\pm$ 0.05	22	0.25 $\pm$ 0.019	36
Eiche	1	7	0.00102 $\pm$ 3e-04	79	0.026 $\pm$ 0.006	59	0.66 $\pm$ 0.23	93	0.48 $\pm$ 0.06	35	0.03 $\pm$ 0.007	65
	2	18	0.00081 $\pm$ 6e-05	32	0.018 $\pm$ 0.002	58	0.47 $\pm$ 0.11	102	0.49 $\pm$ 0.05	43	0.03 $\pm$ 0.009	116
	3	24	0.00078 $\pm$ 5e-05	29	0.020 $\pm$ 0.004	90	0.40 $\pm$ 0.06	80	0.52 $\pm$ 0.06	61	0.03 $\pm$ 0.007	104
	4	24	0.00086 $\pm$ 7e-05	42	0.042 $\pm$ 0.005	57	0.77 $\pm$ 0.10	66	1.45 $\pm$ 0.10	32	0.13 $\pm$ 0.011	42

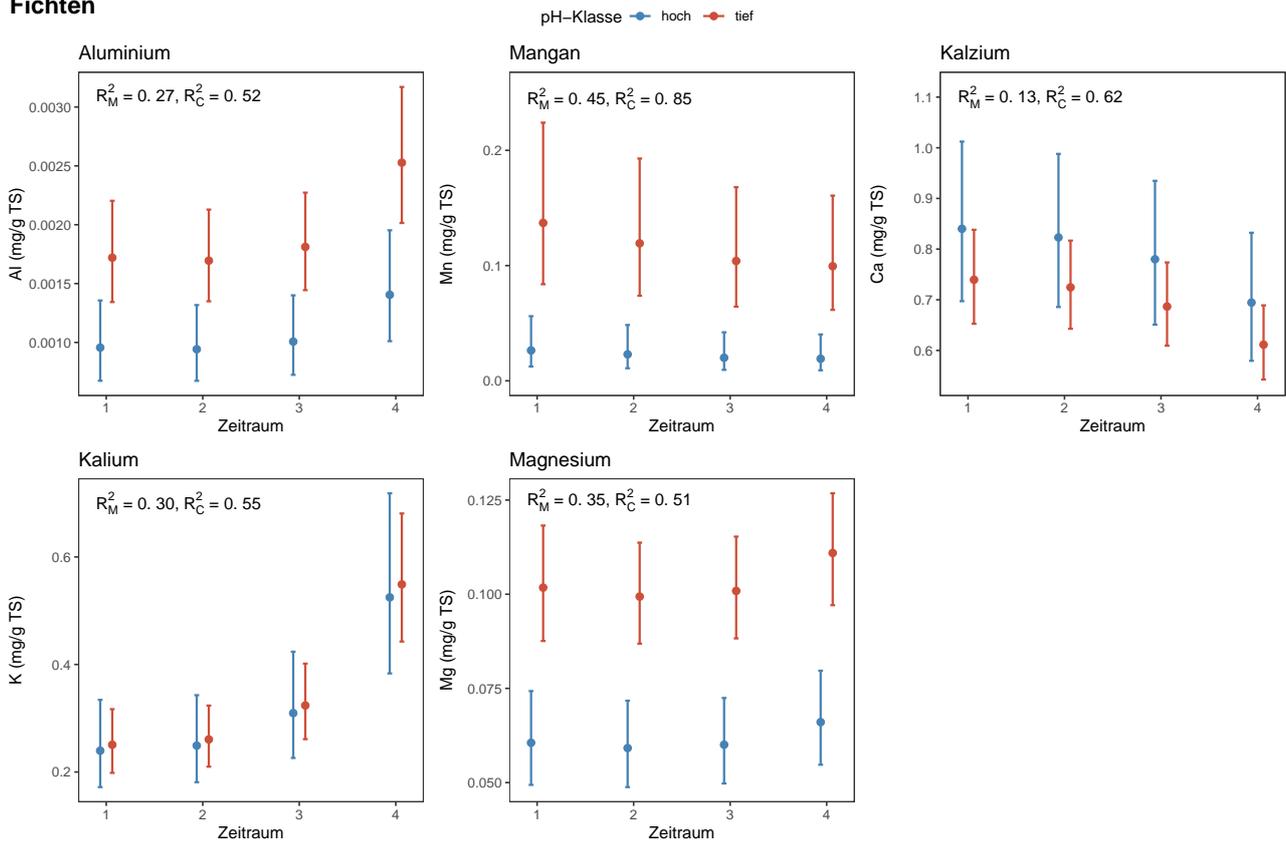


**Abb. 11.** Zeitlicher Verlauf der Elementkonzentrationen im Stammholz von Al, Mn, Ca, K und Mg (mg/g Trockensubstanz) nach Baumart getrennt.

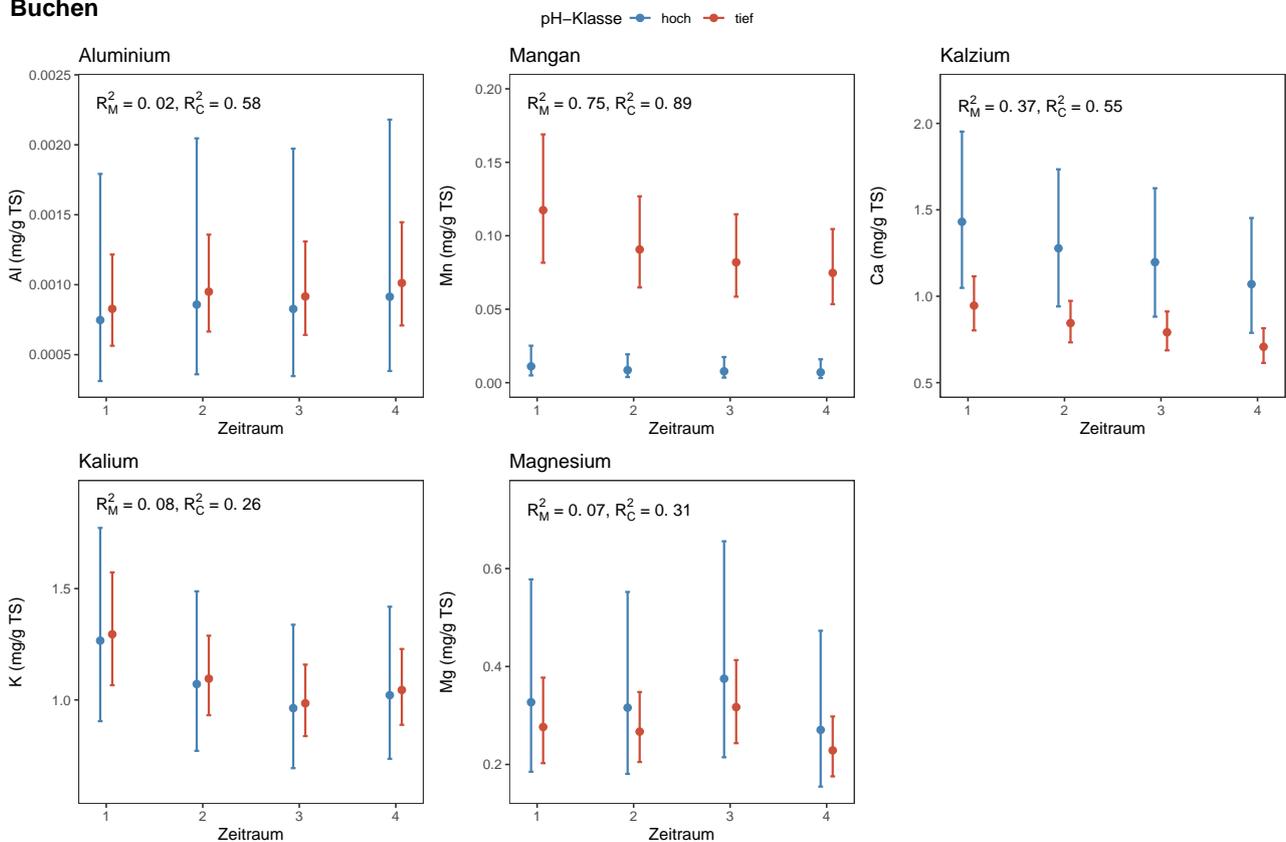
**Tab. 4.** LMEM der Elementkonzentrationen gemessen im Stammholz von Fichten und Buchen mit Zeiträumen und pH-Klassen als fixed effects. Die Unterschiede zwischen den Standorten wurden als random effect in die Modelle aufgenommen.

Fichten								Buchen									
Zielvariable	$R^2_M$	$R^2_C$	Fixed effects	Est.	SE	t val.	p	Zielvariable	$R^2_M$	$R^2_C$	Fixed effects	Est.	SE	t val.	p		
Al	0.27	0.52	(Intercept)	-6.95	0.18	-39.00	< 0.001	***	Al	0.02	0.58	(Intercept)	-7.20	0.45	-16.10	< 0.001	***
			Zeitraum 2	-0.01	0.10	-0.10	0.883					Zeitraum 2	0.14	0.13	1.10	0.290	
			Zeitraum 3	0.05	0.10	0.50	0.605					Zeitraum 3	0.10	0.13	0.80	0.436	
			Zeitraum 4	0.38	0.10	3.80	< 0.001	***				Zeitraum 4	0.20	0.13	1.60	0.124	
			ph-Klasse tief	0.59	0.19	3.10	0.011	*				ph-Klasse tief	0.10	0.47	0.20	0.836	
Mn	0.45	0.85	(Intercept)	-3.63	0.38	-9.50	< 0.001	***	Mn	0.75	0.89	(Intercept)	-4.50	0.42	-10.80	< 0.001	***
			Zeitraum 2	-0.14	0.11	-1.30	0.204					Zeitraum 2	-0.26	0.13	-2.00	0.045	*
			Zeitraum 3	-0.28	0.11	-2.60	0.011	*				Zeitraum 3	-0.36	0.13	-2.80	0.006	**
			Zeitraum 4	-0.32	0.11	-3.00	0.003	**				Zeitraum 4	-0.45	0.13	-3.60	0.001	***
			ph-Klasse tief	1.65	0.44	3.70	0.003	**				ph-Klasse tief	2.36	0.44	5.40	0.002	**
Ca	0.13	0.62	(Intercept)	-0.17	0.10	-1.80	0.09		Ca	0.37	0.55	(Intercept)	0.36	0.16	2.30	0.064	
			Zeitraum 2	-0.02	0.04	-0.50	0.59					Zeitraum 2	-0.11	0.08	-1.50	0.145	
			Zeitraum 3	-0.07	0.04	-2.00	0.05					Zeitraum 3	-0.18	0.08	-2.30	0.023	*
			Zeitraum 4	-0.19	0.04	-5.10	< 0.001	***				Zeitraum 4	-0.29	0.08	-3.80	< 0.001	***
			ph-Klasse tief	-0.13	0.11	-1.20	0.261					ph-Klasse tief	-0.41	0.16	-2.50	0.050	*
K	0.30	0.55	(Intercept)	-1.43	0.17	-8.40	< 0.001	***	K	0.08	0.26	(Intercept)	0.24	0.17	1.40	0.25	
			Zeitraum 2	0.04	0.09	0.40	0.681					Zeitraum 2	-0.17	0.10	-1.70	0.09	
			Zeitraum 3	0.26	0.09	2.80	0.007	**				Zeitraum 3	-0.27	0.10	-2.80	0.01	**
			Zeitraum 4	0.78	0.09	8.40	< 0.001	***				Zeitraum 4	-0.21	0.10	-2.20	0.03	*
			ph-Klasse tief	0.04	0.18	0.20	0.81					ph-Klasse tief	0.02	0.17	0.10	0.90	
Mg	0.35	0.51	(Intercept)	-2.80	0.10	-26.90	< 0.001	***	Mg	0.07	0.31	(Intercept)	-1.12	0.29	-3.80	0.01	*
			Zeitraum 2	-0.02	0.07	-0.30	0.735					Zeitraum 2	-0.04	0.15	-0.20	0.82	
			Zeitraum 3	-0.01	0.07	-0.10	0.9					Zeitraum 3	0.14	0.15	0.90	0.36	
			Zeitraum 4	0.09	0.07	1.30	0.21					Zeitraum 4	-0.19	0.15	-1.30	0.21	
			ph-Klasse tief	0.52	0.11	4.80	< 0.001	***				ph-Klasse tief	-0.17	0.30	-0.60	0.60	

## Fichten



## Buchen



**Abb. 12.** Effektplots der in der Hypothese **H1** aufgestellten LMEM. Elementkonzentrationen gemessen im Stammholz von Fichten (oben) und Buchen (unten) mit Zeiträumen und pH-Klassen als fixed effects und Standort als random effect. Die Eichen sind in **Abb. 19** dargestellt.

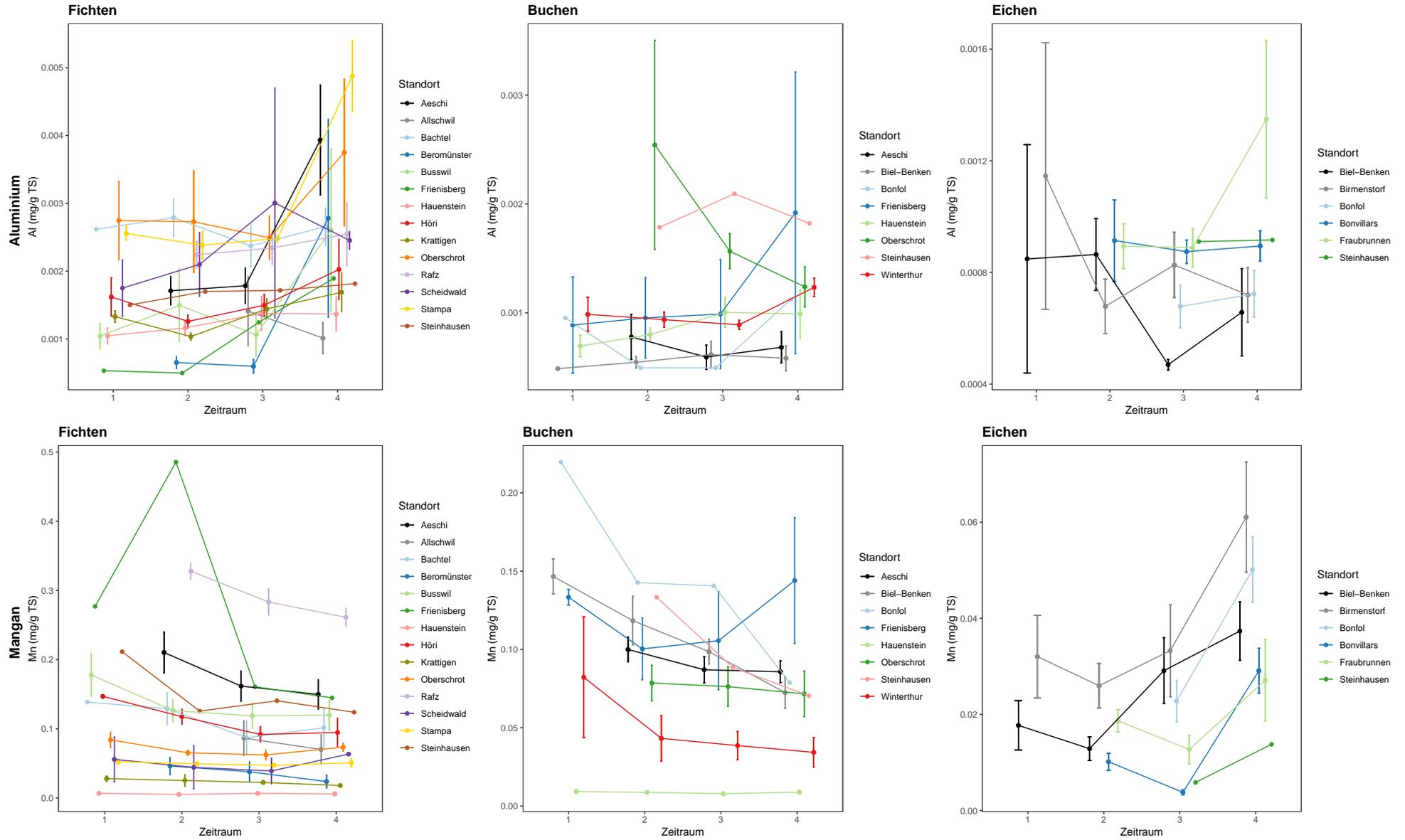
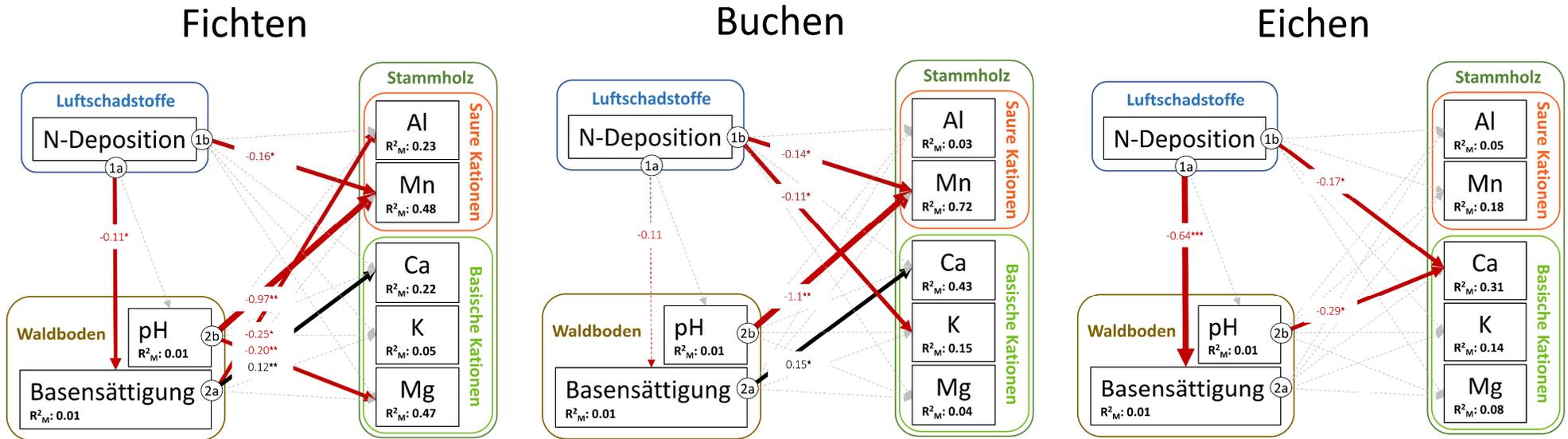


Abb. 13. Zeitlicher Verlauf der Aluminium- und Mangankonzentrationen dargestellt nach Baumart und Standort. Punkte stellen Mittelwerte dar mit Standardfehler als Linien.

**Tab. 5.** SEM der Elementkonzentrationen Al, Mn, Ca, K und Mg und der in **H2** aufgestellten Hypothesen für Fichten-, Buchen- und Eichenflächen. Die Anzahl Proben für die SEM waren: 172 für Fichten, 83 für Buchen und 49 für Eichen. Die goodness-of-fit statistics der SEM Fichten waren: Fisher's C=0.28, p=0.87, AICc=31.0, für Buchen: Fisher's C=0.01, p=0.99, AICc=34.2 und für Eichen: Fisher's C=4.9, p=0.09, AICc=45.2.

Fichten						Buchen						Eichen							
		R <sup>2</sup> <sub>M</sub>	Fixed effects	Est.±SE	p			R <sup>2</sup> <sub>M</sub>	Fixed effects	Est.±SE	p			R <sup>2</sup> <sub>M</sub>	Fixed effects	Est.±SE	p		
SEM Al	Al	0.23	Basensättigung	-0.246±0.10	0.01	*	SEM Al	Al	0.03	Basensättigung	0.012±0.10	0.92	SEM Al	Al	0.05	Basensättigung	0.029±0.06	0.7	
			N-Deposition	-0.076±0.06	0.22	N-Deposition				0.082±0.06	0.19	N-Deposition				0.034±0.06	0.5		
	pH	0.01	pH	-0.039±0.10	0.76	SEM Mn	Mn	0.48	pH	-0.058±0.20	0.78	SEM Mn	Mn	0.18	pH	0.092±0.06	0.2		
			Basensättigung	0.01	N-Deposition				3e-17±8e-17	0.74	Basensättigung				0.01	N-Deposition	3e-17±7e-17	0.67	Basensättigung
			N-Deposition	-0.107±0.04	0.01	*				N-Deposition	-0.113±0.056	0.056				N-Deposition	-0.633±0.10	<0.001	***
SEM Mn	Mn	0.48	Basensättigung	0.201±0.10	0.128	*	SEM Mn	Mn	0.72	Basensättigung	0.195±0.10	0.100	SEM Mn	Mn	0.18	Basensättigung	0.027±0.20	0.9	
			N-Deposition	-0.161±0.08	0.035	*				N-Deposition	-0.139±0.06	0.029				*	N-Deposition	-0.109±0.10	0.4
	pH	0.01	pH	-0.970±0.30	0.003	**	SEM Ca	Ca	0.43	pH	-1.080±0.20	0.003	**	SEM Ca	Ca	0.31	pH	-0.306±0.20	0.3
			Basensättigung	0.01	N-Deposition	3e-17±8e-17				0.74	Basensättigung	0.01	N-Deposition				3e-17±7e-17	0.67	Basensättigung
			N-Deposition	-0.107±0.04	0.01	*				N-Deposition	-0.113±0.056	0.056				N-Deposition	-0.633±0.10	<0.001	***
SEM Ca	Ca	0.22	Basensättigung	0.122±0.04	0.005	**	SEM Ca	Ca	0.43	Basensättigung	0.150±0.06	0.01	*	SEM Ca	Ca	0.31	Basensättigung	-0.053±0.09	0.58
			N-Deposition	-0.008±0.03	0.758	N-Deposition				-0.042±0.03	0.22	N-Deposition	-0.166±0.08				0.04	*	
	pH	0.01	pH	0.002±0.06	0.980	SEM K	K	0.05	pH	0.072±0.07	0.35	SEM K	K	0.14	pH	-0.292±0.10	0.04	*	
			Basensättigung	0.01	N-Deposition				3e-17±8e-17	0.74	Basensättigung				0.01	N-Deposition	3e-17±7e-17	0.67	Basensättigung
			N-Deposition	-0.107±0.04	0.01	*				N-Deposition	-0.113±0.056	0.056				N-Deposition	-0.633±0.10	<0.001	***
SEM K	K	0.05	Basensättigung	-0.177±0.10	0.11	SEM K	K	0.15	Basensättigung	0.102±0.08	0.20	SEM K	K	0.14	Basensättigung	-0.114±0.08	0.18		
			N-Deposition	-0.027±0.07	0.70				N-Deposition	-0.107±0.04	0.02				*	N-Deposition	-0.142±0.08	0.07	
	pH	0.01	pH	0.0782±0.1	0.58	SEM Mg	Mg	0.04	pH	-0.066±0.10	0.58	SEM Mg	Mg	0.08	pH	0.004±0.10	0.98		
			Basensättigung	0.01	N-Deposition				3e-17±8e-17	0.74	Basensättigung				0.01	N-Deposition	3e-17±7e-17	0.67	Basensättigung
			N-Deposition	-0.107±0.04	0.01	*				N-Deposition	-0.113±0.056	0.056				N-Deposition	-0.633±0.10	<0.001	***
SEM Mg	Mg	0.47	Basensättigung	-0.085±0.05	0.080	SEM Mg	Mg	0.04	Basensättigung	0.105±0.10	0.39	SEM Mg	Mg	0.08	Basensättigung	-0.392±0.40	0.3		
			N-Deposition	-0.058±0.03	0.073				N-Deposition	0.063±0.07	0.37				N-Deposition	-0.272±0.30	0.4		
	pH	0.01	pH	-0.203±0.05	0.003	**	SEM Mg	Mg	0.04	pH	-0.011±0.20	0.95	SEM Mg	Mg	0.08	pH	0.209±0.50	0.7	
			Basensättigung	0.01	N-Deposition	3e-17±8e-17				0.74	Basensättigung	0.01				N-Deposition	3e-17±7e-17	0.67	Basensättigung
			N-Deposition	-0.107±0.04	0.01	*				N-Deposition	-0.113±0.056	0.056				N-Deposition	-0.633±0.10	<0.001	***



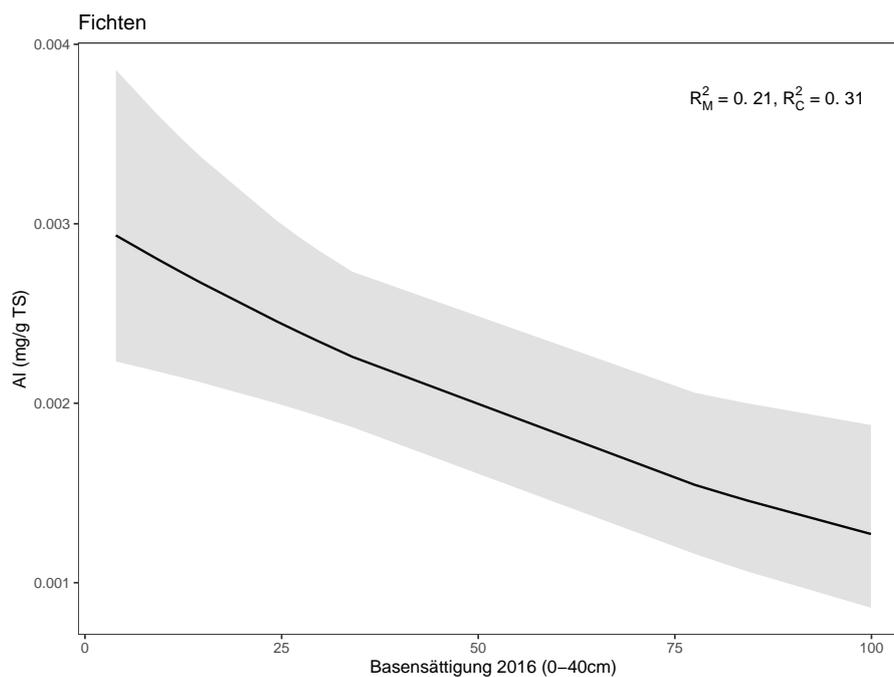
**Abb. 14.** Schematische Darstellung der in der Hypothese **H2** definierten Wirkungspfade für Fichten-, Buchen- und Eichenflächen, basierend auf den SEM Ergebnissen (**Tab. 5**). Rote Pfeile symbolisieren einen negativen Effekt der Variable auf die Zielgröße und schwarze Pfeile einen positiven Effekt. Gestrichelte Pfeile symbolisieren nicht signifikante Effekte, welche aber trotzdem im SEM aufgenommen wurden da diese zu einer Verbesserung des Modells geführt haben. Die Pfeilstärke wurde anhand der Effektgrößen gezeichnet. Die Effektgröße ist als Zahl bei den jeweiligen Pfeilen angegeben zusammen mit dem p-Wert symbolisiert als Stern ( $p < 0.05 = *$ ,  $p < 0.01 = **$ ,  $p < 0.001 = ***$ ). Der negative Einfluss der N-Deposition auf die Basensättigung bei den Buchen war knapp nicht signifikant ( $p = 0.054$ ), dieser Trend wurde trotzdem noch angegeben, jedoch als gestrichelte Linie.

### 4.3 Rekonstruktion von historischen Basensättigungswerten

Auf der Grundlage der signifikant negativen Beziehung zwischen der Basensättigung und Al-Konzentrationen bei Fichten (Tab. 5) kann eine historische Rekonstruktion von Basensättigungswerten vorgenommen werden (Hypothese H3). Die gemischte Regression beinhaltet die Al-Konzentrationen bei Fichten im letzten Zeitraum (2000-2017) und Basensättigungswerte gemessen im Jahr 2016 (Abb. 15). Auch diese Beziehung zwischen gemessenen Basensättigungswerten und Al-Konzentrationen ist signifikant negativ ( $p=0.01$ ). Die Koeffizienten des LMEM wurden anschliessend verwendet, um Schätzwerte für die Basensättigung zu erhalten:

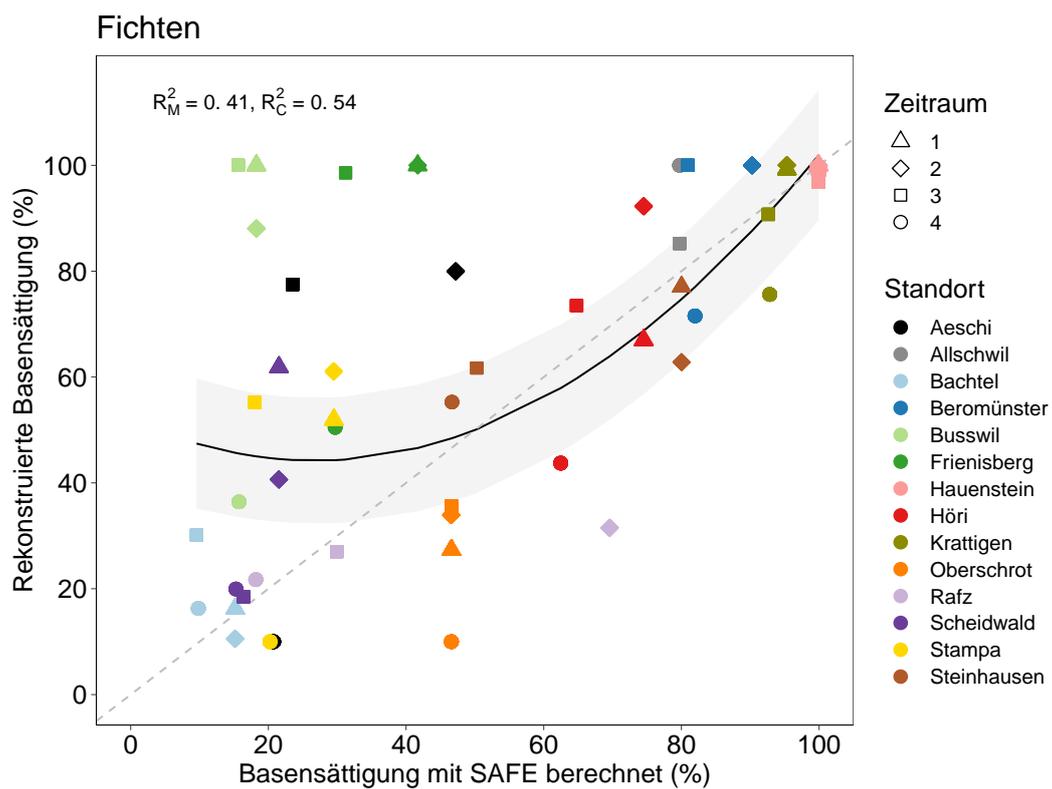
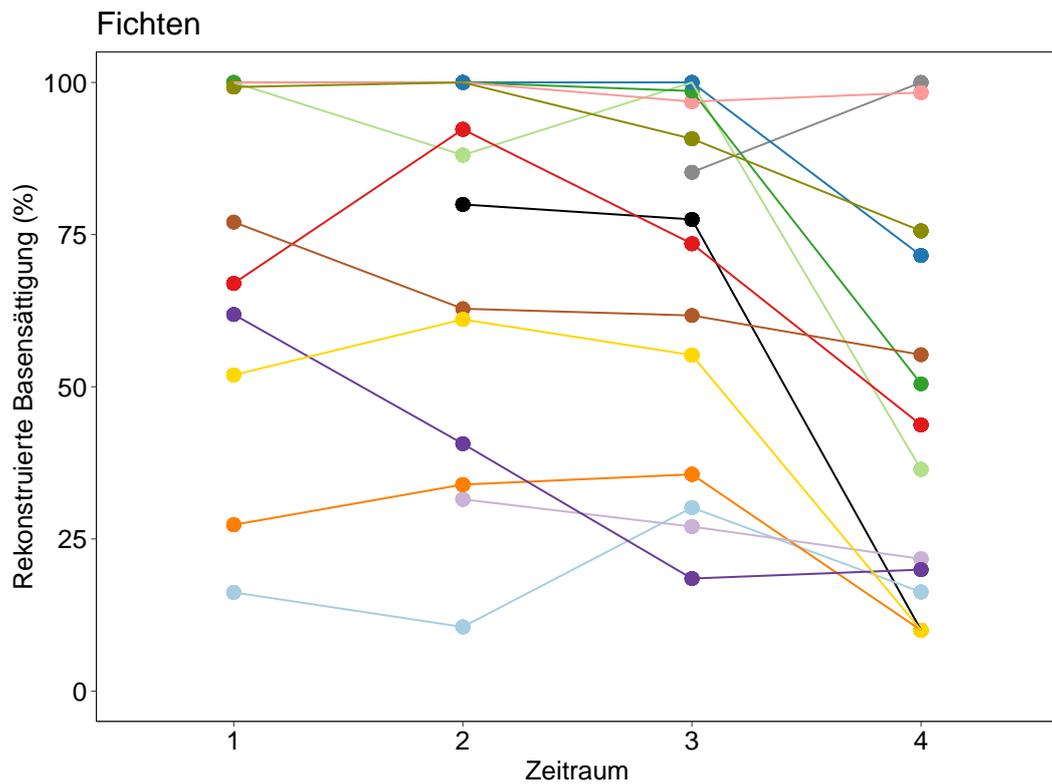
$$\text{Gleichung: } \log(Al) = a + b \times BS$$

$$\text{Auflösung nach BS ergibt: } BS = \frac{a - \log(Al)}{-b}$$



**Abb. 15.** Beziehung zwischen Al-Konzentrationen in Fichten im letzten Zeitraum (2000-2017) und der Basensättigung gemessen im Jahr 2016. Modellbeschreibung in Tab. 9.

Die durch diese Schätzwerte rekonstruierten historischen Basensättigungen zeigen standorttypische Unterschiede der Bodenversauerung auf (Abb. 16). Anhand dieser rekonstruierten Basensättigungswerte zeigt sich, dass ein Fortschreiten der Bodenversauerung auf den meisten Standorten stattgefunden hat. Der Unterschied zu den mit SAFE modellierten Basensättigungswerten ist gross in den Standorten Aeschi, Busswil, Frienisberg, Oberschrot, Scheidwald und Stampa und eher gering in Allschwil, Bachtel und Rafz. Interessant ist auch der Sprung im Verlauf der Bodenversauerung bei fast allen Standorten im letzten Zeitraum 2000-2017. Lediglich auf einem Standort (Scheidwald) fand die Versauerung schon zwischen dem zweiten und dritten Zeitraum statt. Wird die rekonstruierte Basensättigung gegen die mit SAFE modellierte Basensättigung (Sverdrup 1995) aufgetragen, so ergibt sich eine signifikante ( $p < 0.001$ ), jedoch nichtlineare, Korrelation (Abb. 16, Tab. 10).



**Abb. 16.** Oben: Rekonstruktion der historischen Basensättigung aufgrund der Al-Konzentrationen im Stammholz von Fichten. Unten: Vergleich dieser Basensättigungswerte mit den mit SAFE modellierten Werten ( $R_M^2 = 0.41$ ,  $R_C^2 = 0.54$ ; Modellbeschreibung in **Tab. 10**). Graue gestrichelte Linie stellt die die 1:1 Linie dar.

## 5 | Diskussion

### 5.1 Verlauf der Elementkonzentrationen

Verläufe von Kationenkonzentrationen in Jahrringen sind unterschiedlich je nach Baumart und Element (Hietz et al. 2015, Meerts 2002, Penninckx et al. 2001). Messungen von Elementkonzentrationen im Stammholz werden in zahlreichen Studien zur Rekonstruktion der Bodenchemie und Umwelteinflüssen verwendet (Augustin et al. 2005, Padilla und Anderson 2002, Penninckx et al. 1999, Prohaska et al. 1998, Jonsson et al. 1997, Cutter und Guyette 1993). Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass sich Al und Mn besonders gut als Indikatoren eignen, da diese Elemente im Holzkörper relativ stabil eingelagert werden und weniger starken radialen Verschiebung unterliegen (Penninckx et al. 2001, Cutter und Guyette 1993) und als saure Kationen direkt mit der Bodenversauerung in Verbindung stehen (Ulrich und Sumner 1991).

In der ersten Hypothese (**H1**) wird geprüft, ob sich die Elementkonzentrationen von basisch und sauer wirkenden Kationen in Stammscheiben über die Zeit verändert haben. Dabei wird überprüft ob die unterschiedlichen Elemente in den Stammscheiben als Indikatoren für Prozesse der Bodenversauerung genutzt werden können. Bei ansteigender Bodenversauerung nimmt die Konzentration von freiem Al in der Bodenlösung und an der Bodenmatrix zu und der Anteil an positiv geladenen basischen Kationen nimmt ab (Ulrich und Sumner 1991). Die hohen N-Depositionen haben ein erhebliches Versauerungspotential für viele Waldböden in der Schweiz (Augustin und Achermann 2012), das in den meisten Waldböden die Pufferkapazitäten überschreitet. Die Bodenversauerung sollte sich in den Elementkonzentrationen im Stammholz widerspiegeln. Die Auswertungen zeigten, dass die Elementkonzentrationen je nach Baumart unterschiedlich reagieren. Dabei ist es wichtig, die Verlagerung von Elementen und mögliche Unterschiede zwischen Splint- und Kernholz zu eruieren. Cutter und Guyette (1993) weisen auf eine erhöhte Aktivität des Splintholzes hin, bei der einzelne Elemente verlagert werden können. In dieser Studie wurde versucht diesem Problem mit einer Segmentierung der Zeitreihen in Einheiten von 20 Jahren entgegen zu wirken. Eine visuelle Unterscheidung zwischen Splint- und Kernholz konnte bei der Probenaufbereitung nur bei den Eichen durchgeführt

werden, da die Unterschiede bei Fichten und Buchen kaum sichtbar waren. Der sprunghafte Anstieg der Elementkonzentrationen von Eichen im Zeitraum 4 ist wie zu erwarten im Splintholz höher im Vergleich zum Kernholz (Penninckx et al. 2001). Diese Autoren beschreiben sprunghafte Anstiege von P-, K-, N-, Ca- und Mg-Konzentrationen beim Übergang von Kern- zu Splintholz bei Traubeneichen. Mit Ausnahme von Al trifft dies auch für die Elementkonzentrationen von Eichen dieser Studie zu.

Die Al-Konzentrationen in Fichten haben für den Zeitraum 4, im Vergleich zu den vorherigen Zeiträumen, signifikant zugenommen (**Tab. 4**). Eine ähnliche Zunahme von Al-Konzentrationen wurde in belgischen Buchen und Eichen für die Jahre 1985-2000 (Penninckx et al. 2001) gefunden. In den 100 Jahren zuvor (1870-1970) waren die Al-Konzentrationen auf einem konstant tieferem Niveau (ca. 2 mg kg<sup>-1</sup>). Eine Zunahme der Al-Konzentrationen in Jahrringen wird anthropogenen Umweltveränderungen, d.h. der Mobilisierung von Al im Wurzelraum durch Säureinträge, zugeschrieben und wurde auch in anderen Studien z.B. für Buchen in Deutschland (Lang et al. 2016, Meisch et al. 1986) und Eichen in Frankreich (Lévy et al. 1996) gefunden.

Analog zur Hypothese **H1** nahmen die Ca-Konzentrationen in Fichten und Buchen mit der Zeit ab. Auch die K-Konzentrationen bei Buchen nahmen ab, bei Fichten jedoch zu. Die Einteilung des pH-Wertes in zwei Klassen (tief: pH<4.2, hoch: pH>4.2) hatte einen signifikanten Effekt in den Elementkonzentrationen der sauren Kationen Al und Mn sowie der basischen Kationen Ca und Mg. wobei, wie in **H1** erwartet, bei tiefem pH höhere Al- und Mn-Konzentrationen in Fichten und höhere Mn-Konzentrationen bei Buchen gemessen wurden. Der Gehalt von Ca in Buchen war bei tieferen pH-Werten wie zu erwarten tiefer. Der Mg-Gehalt im Stammholz von Fichten war jedoch höher bei tieferen pH-Werten. Letztere Beziehung lässt sich nicht erklären.

Bei Nadelanalysen von Gipfeltrieben aus der Interkantonalen Walddauerbeobachtung war Mg nur mit dem austauschbaren Mg im Boden, dem Anteil Laubholz und der Trockenheit des Vorjahres korreliert (unpublizierte Resultate).

### 5.2 Direkte und indirekte Effekte auf die Elementkonzentrationen im Stammholz

Für die in der zweiten Hypothese **H2** definierten Wirkungspfade (**Abb. 14**) konnten sowohl direkte als auch indirekte Effekte erhöhter N-Depositionen auf

die Elementkonzentrationen im Stammholz nachgewiesen werden. Mit Hilfe der SEM konnte aufgezeigt werden, dass eine erhöhte N-Deposition sich indirekt auf die Al-Konzentration in Fichten auswirkt, indem die Basensättigung durch die N-Deposition negativ beeinflusst wird. Die Konzentrationen von Mn in Fichten und Buchen wurden sowohl direkt von der N-Deposition wie auch indirekt über den pH-Wert des Bodens beeinflusst. Dies bedeutet, dass sich die N-Deposition auch über andere Bodenprozesse, auf die Elementkonzentration ausgewirkt hat. Die Pufferung von Säuren im Kronenraum in Blättern und Nadeln (vgl. Ulrich 1983, Asche 1988), ist der wahrscheinlichste Grund für die negative Beziehung zwischen hoher Deposition und niedrigen Mn-Konzentrationen (bei Fichten und Buchen) und K-Konzentrationen (bei Buchen). Da für die Blattpufferung Mn und K verwendet werden wenn Ca und Mg nicht mehr ausreichend verfügbar sind (Matzner und Ulrich 1984).

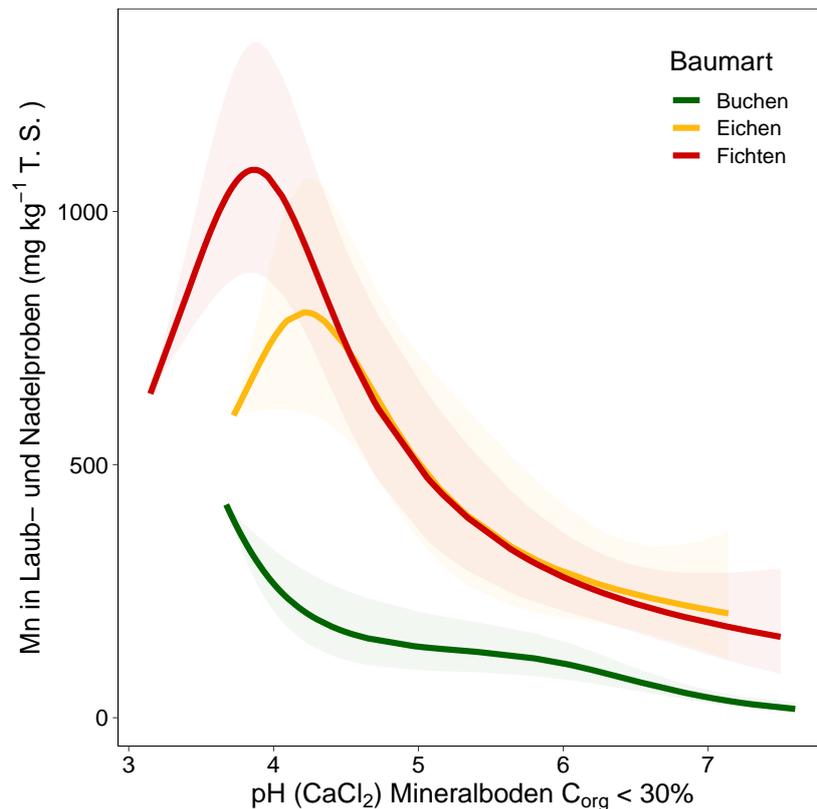
### 5.3 Aluminium als Indikator für die Bodenversauerung

Bei der Fichte zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Al-Konzentrationen zwischen dem Zeitraum 3 (1980-1999) und 4 (2000-2017) (**Abb. 11, Abb. 12, Abb. 13, Abb. 16, Tab. 4**). Die Al-Konzentrationen in den Stammscheiben von Standorten mit tieferem pH-Wert ( $\text{pH} > 4.2$ ) sind zudem signifikant höher. Bei einigen Standorten wird bereits eine Zunahme der Al-Konzentrationen vom Zeitraum 2 (1960-1979) zum Zeitraum 3 verzeichnet. Dies entspricht der Zeit, wo die Emissionen versauernd wirkender Verbindungen angestiegen sind (**Abb. 7**). Die signifikant negative Entwicklung vom BC/Al-Verhältnis im Sickerwasser, als Indikator für Bodenversauerung zeigt, dass trotz Emissionsreduktionen die Bodenversauerung weiter fortschreitet (**Abb. 4**). Der Grund für die anhaltende Bodenversauerung sind die anhaltend hohen Stickstoffeinträge, die die Pufferkapazität der meisten Waldböden übersteigen. Sie stammen heute zu zwei Dritteln aus der Landwirtschaft (Augustin und Achermann 2012). Von der UNECE wurden Critical Loads für Stickstoffeinträge festgelegt. Diese betragen für Laubwälder  $10\text{-}20 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  und für Nadelwälder  $5\text{-}15 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  (Bobbink und Hettelingh 2011) und werden in der Schweiz auf 95% der Waldfläche überschritten (Rihm und Künzle 2019). Der versauernde Effekt der N-Deposition auf die Basensättigung konnte in den SEM für alle Baumarten nachgewiesen wer-

den. Dabei war die Basensättigung bei den Fichten negativ mit den Al-Konzentrationen korreliert. Bei den Buchen konnte ein nicht signifikanter Trend hin zu höheren Al-Konzentrationen festgestellt werden (**Abb. 11, Abb. 12, Tab. 4**). Bei Eichen konnte kein Trend festgestellt werden, eventuell durch die geringere zeitliche Abdeckung der Stammscheibenarchive von Eichen oder auch durch die geringere Anzahl an Standorten.

### 5.4 Mangan als Indikator für die Bodenversauerung

Die Aufnahme von Mn durch Pflanzen ist abhängig vom Mn-Gehalt des Ausgangsmaterials, dem Boden-pH und der Menge der Mn-Oxide (Nebe 1967). Ein erhöhtes Mn-Angebot im Boden sollte sich auch in Pflanzenteilen widerspiegeln (Nihlgård und Lindgren 1977). In der tieferen pH-Klasse waren die Konzentrationen von Mn in Fichten und Buchen signifikant höher. Dies wurde auch in Buchen im Schwarzwald (DE) und in Südschweden (Skåne) nachgewiesen (Beck und Mittmann 1982, Nihlgård und Lindgren 1977). Entgegen der ursprünglichen Annahme einer Zunahme von Mn-Konzentrationen in Stammscheiben bei fortschreitender Bodenversauerung (Guyette et al. 1992, Augustin et al. 2005, Beck und Mittmann 1982), nahmen diese bei Fichten und Buchen bei der tieferen pH-Klasse ab. Eine ähnliche Abnahme von Mn-Konzentrationen wurde in belgischen Buchen und Eichen beobachtet (Penninckx et al. 2001). Aktuelle Daten aus den Interkantonalen Walddauerbeobachtungsflächen ( $N=185$ ) zeigen eine signifikante (nichtlineare) Beziehung zwischen Mangan in Laub- und Nadelproben und dem Boden-pH, mit einer maximalen Aufnahme von Mn bei tiefen pH-Werten von 3.8 bis 4.2 (**Abb. 17**, für Buchen: Braun et al. (2020a)). Bei diesen tiefen pH-Werten werden die  $\text{Mn}^{2+}$ -Oxide vermehrt im Boden gelöst Augustin et al. (2005). Da der Mn-Puffer eine geringe Kapazität hat, ist er relativ schnell aufgebraucht, d.h. alle verfügbaren Mn-Oxide sind aufgelöst. Sinkt der pH weiter wechselt die Pufferung zu  $\text{Al}^{3+}$  wodurch zweiwertige Kationen wie  $\text{Mn}^{2+}$  im Boden durch Al verdrängt werden (Wertigkeitseffekt). Wahrscheinlich ist, dass das Absinken der Mn-Konzentrationen in der vorliegenden Studie das Ergebnis der Auflösung (fast) aller Mn-Oxide ist, d.h. des Verlusts der Pufferkapazität durch Auflösung von Mn-Oxiden.



**Abb. 17.** Beziehung zwischen der Mn-Konzentration in Laub- und Nadelproben und dem pH-Wert (0-40 cm Tiefe), für Eichen und Fichten modifiziert nach Braun et al. (2020a). Anzahl Beobachtungen für Buchen = 6495, Eichen = 1112 und Fichten = 3567.

## 5.5 Weitere Elemente als Indikatoren für die Bodenversauerung

Ca-Konzentrationen nahmen bei Buchen und Fichten über die beobachteten Zeiträume von 1910-2017 stetig ab und standen in indirekter negativer Beziehung mit N-Depositionen. K-Konzentrationen sanken bei den Buchen und stiegen bei Fichten an. Bei den Buchen wurde zudem eine direkt negative Beziehung mit N-Deposition gefunden. Sinkende K-Konzentrationen wurden auch in der Studie von Hevia et al. (2019) für Weisstannen und Waldkiefern in Spanien gefunden. Die Eignung der Elemente Al, Mn, Ca und K für die Dendrochemie wurde unter anderem für Fichten in Deutschland und Edelkastanien in Frankreich nachgewiesen (Scharnweber et al. 2016), wobei Kationen-Verhältnisse zu einer besseren Interpretation von dendrochemischen Daten führen können (Scharnweber et al. 2016, Hoffmann et al. 1994). In dieser Studie konnten keine Trends für Mg-Konzentrationen festgestellt werden, jedoch einen Unterschied je nach pH des Standortes. Dies könnte auch auf die hohe Mobilität zurückgeführt werden (Cutter und Guyette 1993).

## 5.6 Validierung der durch SAFE modellierten Basensättigungswerten

Es konnte eine Rekonstruktion von historischen Basensättigungswerten auf der Grundlage der signifikant negativen Beziehung zwischen der Basensättigung und Al-Konzentrationen bei Fichten im letzten Zeitraum (Abb. 15) gemacht werden. Dabei wurde eine signifikante Übereinstimmung mit den SAFE modellierten Basensättigungswerten gefunden. Die Übereinstimmung ist nicht an allen Standorten gleich gut (Abb. 16), die Residuen weichen aber in keiner Periode signifikant von Null ab (Abb. 20). Tendenziell waren die rekonstruierten Werte bei tiefer Basensättigung eher überschätzt im Vergleich zu den mit SAFE berechnete Werten und glichen sich bei steigender Basensättigung an. Bei den Standorte Busswil und Frienisberg ist die mit SAFE modellierte Basensättigung massiv tiefer als die rekonstruierte Basensättigung. Es würde sich lohnen dies mit dem ForSAFE Modell (Sverdrup et al. 2019) zu überprüfen.

## 6 | Schlussfolgerung

Durch die Analyse von Elementkonzentrationen in Stammscheiben konnten Einblicke in vergangene und aktuelle Bodenprozesse gewonnen werden. Es zeigte sich, dass sich die Elementkonzentrationen von Al, Mn und Ca auf Fichten- und Buchenflächen als dendrochemische Indikatoren von Bodenprozessen eignen, da diese sowohl direkte als auch indirekte Effekte von Luftschadstoffen und von chemischen Waldbodeneigenschaften in ihrem zeitlichen Verlauf widerspiegeln. Mit Hilfe der dendrochemischen Rekonstruktion von historischen Basensättigungswerten konnte eine fortschreitende Bodenversauerung in den letzten Jahrzehnten aufgezeigt werden. Der bodenversauernde Effekt der N-Deposition konnte durch tiefere Basensättigungswerte und damit kausal verlinkt höheren Al-Konzentrationen bei Fichten und tieferen Mn-Konzentration bei Fichten und Buchen nachgewiesen werden. Des Weiteren konnten die rekonstruierten Basensättigungswerten benutzt werden um die durch SAFE modellierten Basensättigungswerte zu validieren.

---

# Danksagung

Für die Projektrealisierung und die wissenschaftlichen Begleitung dieser Studie bedanken wir uns bei Dr. Reto Meier, Abteilung Luftreinhalte und Chemikalien und Dr. Sabine Augustin, Abteilung Wald BAFU. Ein grosser Dank geht an René Badertscher und Carola Blaser vom Institut für Lebensmittelwissenschaften an der Agroscope in Bern Liebefeld für den Druckaufschluss der Proben und an Grégory Plateel vom Centre universitaire romand de médecine légale für die Aluminiummessungen auf dem ICP-MS. Auch möchten wir uns bei den Forstbetrieben, welche die Stammscheiben für diese Studie bereitgestellt haben und unseren technischen Mitarbeitern und Laborantinnen, welche beim Aufbereiten und Analysieren der Proben mitgewirkt haben, bedanken.

---

# Literaturverzeichnis

- Aber, J., McDowell, W., Nadelhoffer, K., et al. 1998. Nitrogen Saturation in Temperate Forest Ecosystems. *BioScience*, 48(11):921–934.
- Asche, N. 1988. Deposition, Interception und Pflanzenauswaschung im Kronenraum eines Eichen/Hainbuchen-Bestandes. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 151(2):103–107.
- Augustin, S. and Achermann, B. 2012. Deposition von Luftschadstoffen in der Schweiz: Entwicklung, aktueller Stand und Bewertung. *Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen*, 163(9):323–330.
- Augustin, S., Stephanowitz, H., Wolff, B., Schröder, J., and Hoffmann, E. 2005. Manganese in tree rings of Norway spruce as an indicator for soil chemical changes in the past. *European Journal of Forest Research*, 124(4):313–318.
- Bates, D., Mächler, M., Bolker, B., and Walker, S. 2015. Fitting Linear Mixed-Effects Models Using {lme4}. *Journal of Statistical Software*, 67(1):1–48.
- Beck, L. and Mittmann, H.-W. 1982. Zur Biologie eines Buchenwaldbodens 9. Die Pseudoskorpione. *Carolinea*, 40:65–90.
- Bobbink, R. and Hettelingh, J. P. 2011. Review and revision of empirical critical loads and dose-response relationships. Proceedings of an expert workshop, Noordwijkerhout, 23-25 June 2010.
- Bolte, A., Eichhorn, J., and Block, J. 2016. Nachhaltige Nutzung und Schutz von Wäldern und Waldböden. In Wellbrock, N., Bolte, A., and Flessa, H., editors, *Dynamik und räumliche Muster forstlicher Standorte in Deutschland: Ergebnisse der Bodenzustandserhebung im Wald 2006 bis 2008*, chapter 12, pages 457–464. Johann Heinrich von Thünen-Institut.
- Braun, S., Schindler, C., Volz, R., and Flückiger, W. 2003. Forest damages by the storm 'Lothar' in permanent observation plots in Switzerland: The significance of soil acidification and nitrogen deposition. *Water, Air, and Soil Pollution*, 142(1-4): 327–340.
- Braun, S., Cantaluppi, L., and Flückiger, W. 2005. Fine roots in stands of *Fagus sylvatica* and *Picea abies* along a gradient of soil acidification. *Environmental Pollution*, 137(3):574–579.
- Braun, S., Hopf, S.-E., and de Witte, L. C. 2018. *Wie geht es unserem Wald? 34 Jahre Jahre Walddauerbeobachtung*.
- Braun, S., Schindler, C., and Rihm, B. 2020a. Foliar Nutrient Concentrations of European Beech in Switzerland: Relations With Nitrogen Deposition, Ozone, Climate and Soil Chemistry. *Frontiers in Forests and Global Change*, 3(March):1–15.
- Braun, S., Tresch, S., and Augustin, S. 2020b. Soil solution in Swiss forest stands: A 20 year's time series. *PLOS ONE*, 15(7):e0227530.
- CLRTAP, 2017. Mapping critical loads for ecosystems, Chapter V of Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Technical report.
- Cutter, B. E. and Guyette, R. P. 1993. Anatomical, Chemical, and Ecological Factors Affecting Tree Species Choice in Dendrochemistry Studies. *Journal of Environmental Quality*, 22(3):611–619.
- de Vries, W., Dobbertin, M. H., Solberg, S., van Dobben, H. F., and Schaub, M. 2014. Impacts of acid deposition, ozone exposure and weather conditions on forest ecosystems in Europe: an overview. *Plant and Soil*, 380(1-2):1–45.
- de Witte, L. C., Rosenstock, N., van der Linde, S., and Braun, S. 2017. Nitrogen deposition changes ectomycorrhizal communities in Swiss beech forests. *Science of The Total Environment*, 605-606: 1083–1096.
- FOEN, 2020. Switzerland's Informative Inventory Report 2012 (IIR) Submission under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Technical report, Federal Office for the Environment FOEN Air Pollution Control and Chemicals Division.
- Guyette, R. P., Henderson, G. S., and Cutter, B. E. 1992. Reconstructing Soil pH from Manganese Concentrations in Tree-Rings. *Forest Science*, 38(4): 727–737.

- Hågvar, S. 1990. Reactions to soil acidification in microarthropods: Is competition a key factor? *Biology and Fertility of Soils*, 9(2):178–181.
- Hevia, A., Sánchez-Salguero, R., Camarero, J. J., et al. 2019. Long-term nutrient imbalances linked to drought-triggered forest dieback. *Science of the Total Environment*, 690:1254–1267.
- Hietz, P., Horsky, M., Prohaska, T., Lang, I., and Grabner, M. 2015. High-resolution densitometry and elemental analysis of tropical wood. *Trees*, 29(2):487–497.
- Hoffmann, E., Lüdke, C., Scholze, H., and Stephanowitz, H. 1994. Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350(4-5):253–259.
- Jacobsen, C., Rademacher, P., Meesenburg, H., and Meiwes, K. J., 2003. Gehalte chemischer Elemente in Baumkompartimenten: Literaturstudie und Datensammlung. Technical Report B 69, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme Universität Göttingen.
- Jonsson, A., Eklund, M., and Håkansson, K. 1997. Heavy Metals of the 20th Century Recorded in Oak Tree Rings. *Journal of Environmental Quality*, 26(6):1638–1643.
- Kurz, D., Sverdrup, H., and Warfvinge, P., 1998. Critical loads of acidity for forest soils. Regionalized PROFILE model. Technical report, Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL), Bern.
- Lang, F., Bauhus, J., Frossard, E., et al. 2016. Phosphorus in forest ecosystems: New insights from an ecosystem nutrition perspective. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 179(2):129–135.
- Lefcheck, J. S. 2016. piecewiseSEM: Piecewise structural equation modelling in r for ecology, evolution, and systematics. *Methods in Ecology and Evolution*, 7(5):573–579.
- Lévy, G., Bréchet, C., and Becker, M. 1996. Element analysis of tree rings in pedunculate oak heartwood: an indicator of historical trends in the soil chemistry, related to atmospheric deposition. *Annales des Sciences Forestières*, 53(2-3):685–696.
- Marschner, H. 1991. Mechanisms of adaptation of plants to acid soils. *Plant and Soil*, 134(1):1–20.
- Matzner, E. and Ulrich, B. 1984. Raten der Deposition, der internen Produktion und des Umsatzes von Protonen in zwei Waldökosystemen. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 147(3):290–308.
- Meerts, P. 2002. Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: a literature review. *Annals of Forest Science*, 59(7):713–722.
- Meisch, H. U., Kessler, M., Reinle, W., and Wagner, A. 1986. Distribution of metals in annual rings of the beech (*Fagus sylvatica*) as an expression of environmental changes. *Experientia*, 42(5):537–542.
- Nakagawa, S. and Schielzeth, H. 2013. A general and simple method for obtaining R<sup>2</sup> from generalized linear mixed-effects models. *Methods in Ecology and Evolution*, 4(2):133–142.
- Nebe, W. 1967. Zur Manganernährung der Fichte. *Archiv für Forstwesen*, 16:109–118.
- Nihlgård, B. and Lindgren, L. 1977. Plant Biomass, Primary Production and Bioelements of Three Mature Beech Forests in South Sweden. *Oikos*, 28(1):95.
- Offenthaler, I. and Weiss, P., 2008. Metalle und Nährstoffe in Fichtenholz. Entwicklung ab dem 18. Jahrhundert und heutige Situation. Technical report, Umweltbundesamt GmbH, Wien.
- Padilla, K. L. and Anderson, K. A. 2002. Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change. *Chemosphere*, 49(6):575–585.
- Penninckx, V., Meerts, P., Herbauts, J., and Gruber, W. 1999. Ring width and element concentrations in beech (*Fagus sylvatica* L.) from a periurban forest in central Belgium. *Forest Ecology and Management*, 113(1):23–33.
- Penninckx, V., Glineur, S., Gruber, W., Herbauts, J., and Meerts, P. 2001. Radial variations in wood mineral element concentrations: a comparison of beech and pedunculate oak from the Belgian Ardennes. *Annals of Forest Science*, 58(3):253–260.
- Potthoff, M., Asche, N., Stein, B., Muhs, A., and Bee-se, F. 2008. Earthworm communities in temperate beech wood forest soils affected by liming. *European Journal of Soil Biology*, 44(2):247–254.
- Prohaska, T., Stadlbauer, C., Wimmer, R., et al. 1998. Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. *Science of The Total Environment*, 219(1):29–39.

- 
- Reutter, B., Fink, K., Aebischer, C., Junge, A.-L., and Maret, E., 2018. Umwelt Schweiz 2018 Bericht des Bundesrates. Technical report, Schweizerischer Bundesrat, Bern.
- Rihm, B. and Künzle, T., 2019. Mapping Nitrogen Deposition 2015 for Switzerland. Technical Report on the Update of Critical Loads and Exceedance, including the years 1990, 2000, 2005 and 2010. Technical report, Bern.
- Scharnweber, T., Hevia, A., Buras, A., van der Maaten, E., and Wilmking, M. 2016. Common trends in elements? Within- and between-tree variations of wood-chemistry measured by X-ray fluorescence – A dendrochemical study. *Science of The Total Environment*, 566-567:1245–1253.
- Schöpp, W., Posch, M., Mylona, S., and Johansson, M. 2003. Long-term development of acid deposition (1880–2030) in sensitive freshwater regions in Europe. *Hydrology and Earth System Sciences*, 7(4): 436–446.
- Shipley, B. 2016. *Cause and correlation in biology: a user's guide to path analysis, structural equations and causal inference with R*. Cambridge University Press.
- Steffen, W., Richardson, K., Rockstrom, J., et al. 2015. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 347(6223): 1259855–1259855.
- Sverdrup, H. 1995. Modelling recent and historic soil data from the Rothamsted Experimental Station, UK using SAFE. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 53(2):161–177.
- Sverdrup, H. U., Oelkers, E., Erlandsson Lampa, M., et al. 2019. Reviews and syntheses: Weathering of silicate minerals in soils and watersheds: Parameterization of the weathering kinetics module in the PROFILE and ForSAFE models. *Biogeosciences Discussions*, (February):1–58.
- Ulrich, B. and Sumner, M. E. 1991. *Soil Acidity*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Ulrich, B. 1983. Interaction of Forest Canopies with Atmospheric Constituents: So<sub>2</sub>, Alkali and Earth Alkali Cations and Chloride. In *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*, pages 33–45. Springer Netherlands, Dordrecht.
- Ulrich, B. 1986. Natural and anthropogenic components of soil acidification. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 149(6):702–717.
- UNECE, 1996. Manual on methodologies for Mapping Critical Loads/Levels and geographical areas where they are exceeded. Technical report, UBA, Berlin.
- Van Den Berg, L. J. L., Dorland, E., Vergeer, P., et al. 2005. Decline of acid-sensitive plant species in heathland can be attributed to ammonium toxicity in combination with low pH. *New Phytologist*, 166(2): 551–564.
- Vitousek, P. M., Gosz, J. R., Grier, C. C., et al. 1979. Nitrate losses from disturbed ecosystems. *Science*, 204(4392):469–474.

# Anhang

## Ergänzende Tabellen

**Tab. 6.** Anzahl Proben bei welchen die Al-Konzentrationen unter der Nachweisgrenze von  $2.5\mu\text{l}^{-1}$  lagen. Zusammengestellt nach Baumart.

Baumart	Anzahl Proben	Anzahl Werte unter der Nachweisgrenze	Anteil (%)
Fichte	172	6	3
Buche	83	21	25
Eiche	73	18	25
Total	328	45	14

**Tab. 7.** Berechnungen der historischen N-Deposition, interpoliert nach Rihm und Künzle (2019) und Basensättigung nach Sverdrup (1995). Die Basensättigung für den Zeitraum 4 (2016) sind gemessene Werte.

Zeitraum	N-Deposition	Basensättigung
1	Mittelwert 1910, 1920, 1930	1950
2	Mittelwert 1960, 1970	1950
3	Mittelwert 1980, 1985, 1990	1985
4	Mittelwert 2000, 2007, 2010, 2015	2005

**Tab. 8.** LMEM der Elementkonzentrationen gemessen im Stammholz von Eichen mit Zeiträumen und pH-Klassen als fixed effects. Die Unterschiede zwischen den Standorten wurden als random effect in die Modelle aufgenommen.

Eichen							
Zielvariable	$R^2_M$	$R^2_C$	Fixed effects	Est.	SE	t val.	p
Al	0.04	0.21	(Intercept)	-6.88	0.25	-27.90	< 0.001 ***
			Zeitraum 2	-0.17	0.17	-1.00	0.305
			Zeitraum 3	-0.20	0.16	-1.20	0.234
			Zeitraum 4	-0.12	0.16	-0.80	0.444
			ph-Klasse tief	-0.15	0.22	-0.70	0.535
Mn	0.37	0.62	(Intercept)	-4.82	0.50	-9.60	0.00 ***
			Zeitraum 2	-0.02	0.25	-0.10	0.94
			Zeitraum 3	-0.17	0.24	-0.70	0.48
			Zeitraum 4	0.78	0.24	3.30	0.00 **
			ph-Klasse tief	0.76	0.50	1.50	0.24
Ca	0.33	0.48	(Intercept)	-1.10	0.32	-3.40	0.01 *
			Zeitraum 2	-0.16	0.20	-0.80	0.45
			Zeitraum 3	-0.30	0.20	-1.50	0.13
			Zeitraum 4	0.38	0.20	1.90	0.06
			ph-Klasse tief	0.46	0.30	1.60	0.20
K	0.63	0.79	(Intercept)	-0.49	0.33	-1.50	0.193
			Zeitraum 2	-0.05	0.15	-0.30	0.732
			Zeitraum 3	-0.01	0.14	-0.00	0.962
			Zeitraum 4	1.11	0.14	7.70	< 0.001 ***
			ph-Klasse tief	-0.36	0.33	-1.10	0.347
Mg	0.28	0.36	(Intercept)	-3.28	0.86	-3.80	0.00 **
			Zeitraum 2	-0.82	0.65	-1.30	0.21
			Zeitraum 3	-0.32	0.63	-0.50	0.62
			Zeitraum 4	1.42	0.63	2.20	0.03 *
			ph-Klasse tief	-0.38	0.70	-0.50	0.63

**Tab. 9.** LMEM Al-Konzentrationen in Fichten und Basensättigung als fixed effect mit Standort als random effect. Der Effektplot ist in **Abb. 15** angegeben.

Zielvariable	$R^2_M$	$R^2_C$	Fixed effects	Est.	SE	t val.	p	
Al	0.21	0.31	(Intercept)	-5.80	0.15	-39.20	< 0.001	***
			Basensättigung 2016	-0.01	0.00	-3.00	0.011	*

**Tab. 10.** LMEM rekonstruierte Basensättigung und SAFE modellierte Basensättigung als fixed effect mit Zeiträumen als random effect.

Zielvariable	$R^2_M$	$R^2_C$	Fixed effects	Est.	SE	t val.	p	
Basensättigung rekonstruiert	0.41	0.54	(Intercept)	61.52	6.01	10.20	0.002	**
			Basensättigung SAFE, linear	492.75	22.51	21.90	< 0.001	***
			Basensättigung SAFE, quadratisch	185.27	22.48	8.20	< 0.001	***

# Ergänzende Abbildungen

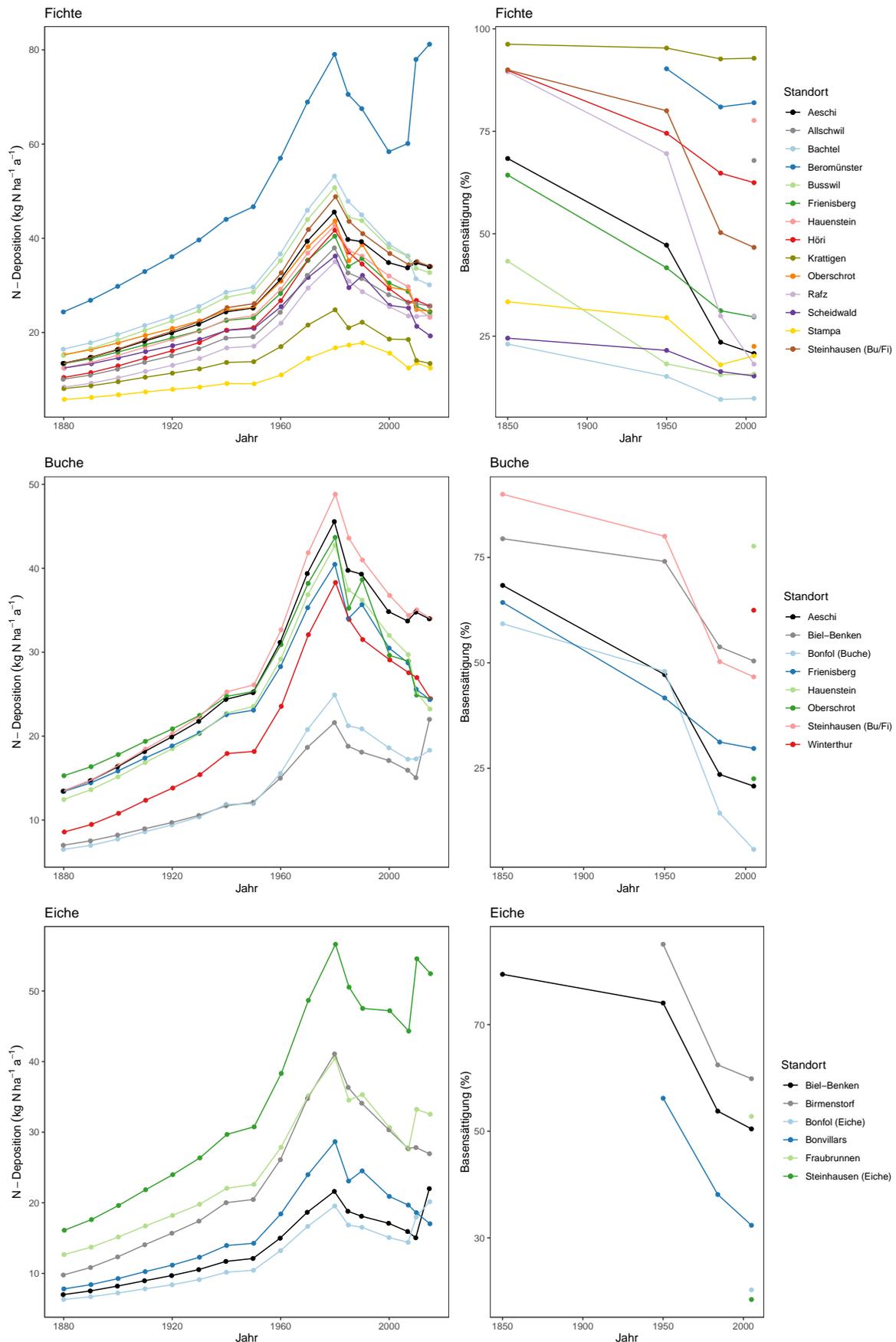
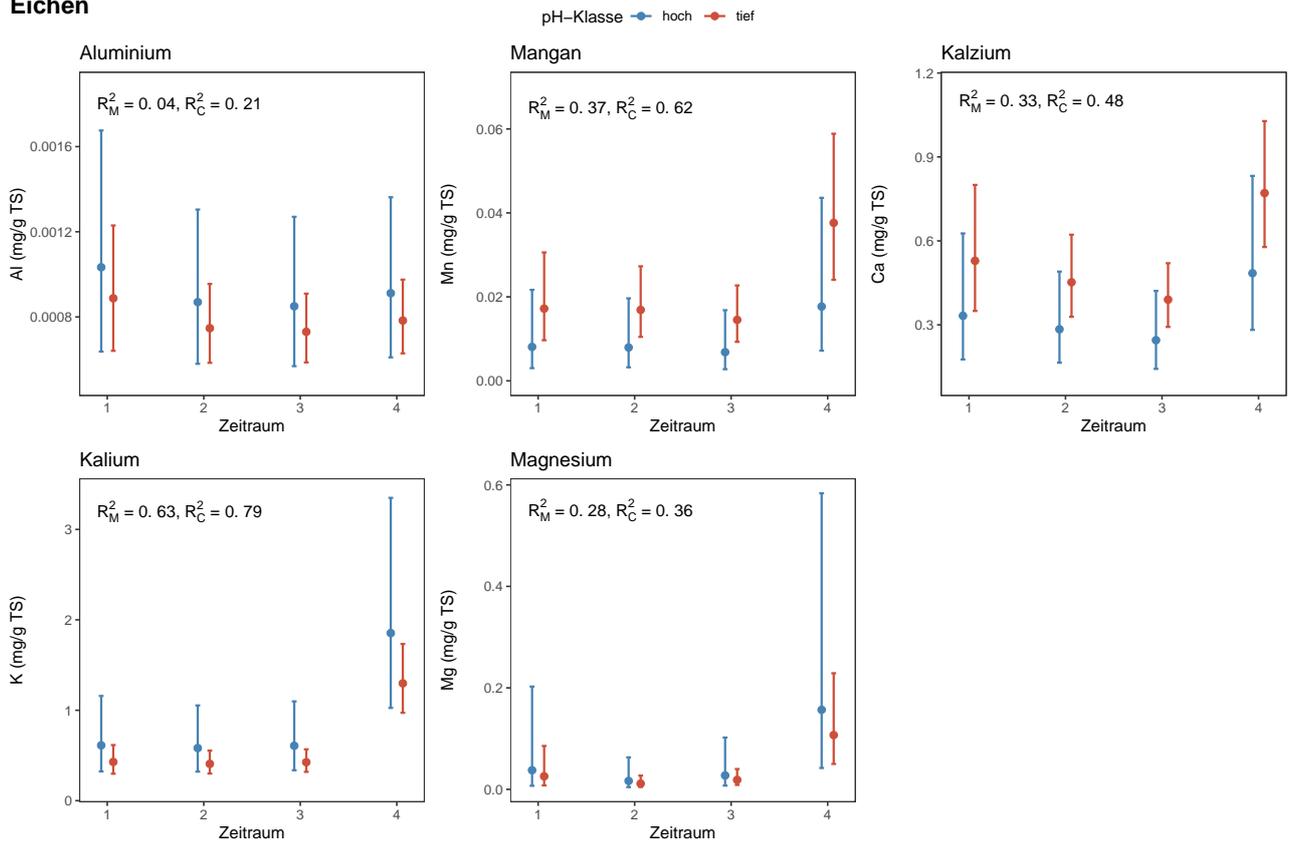
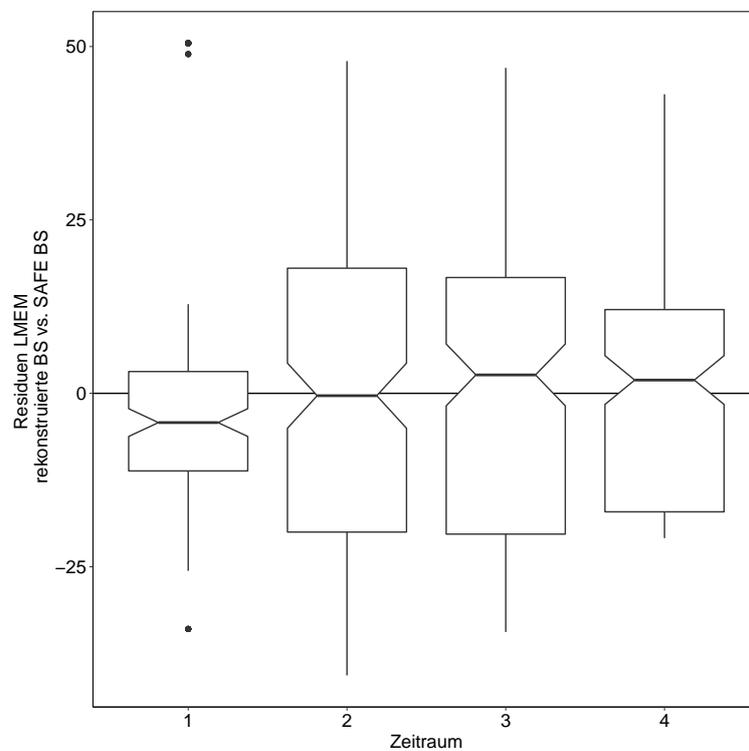


Abb. 18. Zeitlicher Verlauf der modellierten Stickstoffdeposition und der Basensättigung, nach Baumart sortiert.

## Eichen



**Abb. 19.** Effektplots der in der Hypothese **H1** aufgestellten LMEM. Elementkonzentrationen gemessen im Stammholz von Eichen mit Zeiträumen und pH-Klassen als fixed effects und Standort als random effect.



**Abb. 20.** Residuen (LMEM **Tab. 9**) der Beziehung zwischen der Basensättigung berechnet aus den Schätzwerten des LMEM (**Tab. 10**) und mit SAFE berechnet.