

Anreicherung atmosphärischer Depositionen von Metallen und Stickstoff in Moosen Mecklenburg-Vorpommerns von 1990 bis 2005

Lutz Genßler · Marcel Holy · Harry Harmens · Ilia Ilyin · Roland Pesch · Winfried Schröder

Eingegangen: 28. Dezember 2009/Akzeptiert: 14. März 2010/Online veröffentlicht: 7. April 2010
© Springer-Verlag 2010

Zusammenfassung *Hintergrund, Ziel und Bereich* Das Moosmonitoring liefert seit 1990 alle fünf Jahre flächendeckende Informationen über die Anreicherung atmosphärischer Depositionen von Metallen in Moosen. Seit 2005 wird auch die Stickstoffanreicherung erfasst. Bund und Länder führen das Moosmonitoring arbeitsteilig in dem International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation) durch. Dieser Artikel behandelt die Kartierung der zeitlichen Entwicklung der Metallanreicherung in Mecklenburg-Vorpommern seit 1990, die Stickstoffanreicherung 2005 sowie die räumliche Varianz der Metallbioakkumulation in Abhängigkeit von Eigenschaften der Probeentnahmestellen und ihrer

Umgebung unter Berücksichtigung der modellierten Cd-, Hg- und Pb-Gesamtdeposition (EMEP).

Material und Methoden Die Sammlung und chemische Analyse der von bis zu 114 Orten stammenden Moose erfolgte nach europaweit harmonisierter Methodik. Die Qualität und die Plausibilität wurden sowohl auf nationaler als auch auf internationaler Ebene geprüft. Die ökologischen und topografischen Informationen der Beprobungsstandorte wurden mit Informationen über die Landnutzung in der Umgebung der Moosprobenentnahmeorte sowie mit den Messdaten in dem *WebGIS MossMet* zusammengeführt, ausgewertet und über das PortalU bereitgestellt. Aus den Standort- und metallspezifischen Messdaten sowie aus den daraus geostatistisch berechneten Flächendaten über die Metallakkumulation wurde ein zusammenfassender Multimetallindex ($MMI_{1990-2005}$) für As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, V und Zn berechnet und kartiert. Die Zusammenhänge zwischen den Schwermetallakkumulationen, den Standortcharakteristika sowie der Landnutzung und den Emissionen wurden mit Rangkorrelationskoeffizienten und Kontingenztafeln sowie am Beispiel von Cu multivariat-statistisch mit Chisquare Automatic Interaction Detection (CHAID) bestimmt.

Ergebnisse Die chemischen Analysen der Moosproben belegen einen statistisch signifikanten Rückgang der Bioakkumulation von 1990 bis 2005 für die meisten Metalle. Jedoch liegen die Werte für Cr und Zn statistisch signifikant sogar über denjenigen, die 1990 gemessen wurden. Weiterhin nahmen von 2000 bis 2005 die Konzentrationen von As, Cu, Ni, und Ti zu, allerdings nicht signifikant. Die Cd- und Pb-Konzentrationen sanken über alle Messzeitpunkte hinweg signifikant. Nachdem der MMI von 1990 bis 2000 signifikant zurückging, stieg er von 2000 bis 2005 signifikant an. Die in den Moosen Mecklenburg-Vorpommerns gemessenen Stickstoffgehalte rangieren zwischen 1,3 und 2,3 % und sind mit dem Waldflächenanteil negativ korreliert und im selben

L. Genßler
als Obmann des Arbeitskreises Bioindikation/Wirkungsermittlung
der Landesanstalten und -ämter,
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW,
Leibnizstr. 10, 45659 Recklinghausen, Deutschland
E-Mail: lutz.genssler@lanuv.nrw.de

M. Holy · R. Pesch · W. Schröder (✉)
Lehrstuhl für Landschaftsökologie, Hochschule Vechta,
PF 1553, 46364 Vechta, Deutschland
E-Mail: wschroeder@iuw.uni-vechta.de

M. Holy
E-Mail: mholy@iuw.uni-vechta.de

R. Pesch
E-Mail: rpesch@iuw.uni-vechta.de

H. Harmens
Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales,
Deiniol Road, Bangor, Gwynedd LL57 2UW, Vereinigtes Königreich
E-Mail: hh@ceh.ac.uk

I. Ilyin
Meteorological Synthesizing Centre East of EMEP,
Krasina pereulok, 16/1, 123056 Moskau, Russland
E-Mail: ilia.ilyin@msceast.org

Maße mit dem Anteil landwirtschaftlich genutzter Flächen in der Umgebung der Beprobungsstellen positiv korreliert. Außer Cd, Pb und Sb sind alle Metallkonzentrationen in den Moosen negativ mit dem Waldflächenanteil korreliert. Alle Metalle außer Cd sind positiv mit dem Agrarflächenanteil im Umfeld der Beprobungsorte assoziiert. Mit Ausnahme von Cr sind alle Metallkonzentrationen in den Moosen negativ mit den Niederschlagssummen korreliert. Nur die Cu- und Zn-Gehalte der Moose weisen keine bzw. eine negative Korrelation mit der Bestandeshöhe auf, für alle anderen Stoffe zeigen sich positive Zusammenhänge. Alle Stoffe außer Cr sind signifikant mit Art, Wuchsform und Häufigkeit der Moose an den Beprobungsorten assoziiert. Die multivariatstatistische CHAID-Analyse identifiziert die Häufigkeit der Moosarten am Beprobungsort, die Moosart und die Entfernung der Moossammelstelle zu Autobahnen und der Ostsee als statistisch wichtigste Begleitmerkmale der Cu-Konzentrationen in den 2005 gesammelten Moosen. Zwischen der modellierten Gesamtdeposition und den Konzentrationen von Cd, Hg und Pb in den Moosen konnten für Hg bei $p < 0,1$ keine Korrelationen nachgewiesen werden. Für Pb betrug 1995 $r = 0,52$ bei $p = 0,012$. Für die anderen Erhebungsjahre ließen sich keine Korrelationen mit $p < 0,05$ finden.

Diskussion Der Anstieg der Cr-Bioakkumulation vom Jahr 2000 zum Jahr 2005 ist in Mecklenburg-Vorpommern besonders deutlich ausgeprägt. Dieser Trend ist mit regionalen Unterschieden auch im Bundesmittel und auch in anderen Teilnehmerstaaten, wie z. B. in der Schweiz, bestätigt. Depositionsmessnetze haben diesen Trend nicht registriert. Anders als für das UNECE-Gebiet, das Bundesgebiet und einige Bundesländer, lässt sich keine signifikante Korrelation zwischen den Metallkonzentrationen in der Gesamtdeposition und in den Moosen nachweisen.

Schlussfolgerungen Die für das Gebiet Mecklenburg-Vorpommern nicht nachweisbaren signifikanten Korrelationen zwischen Stoffkonzentrationen in Depositionen und Moosen mögen dadurch bedingt sein, dass die EMEP-Depositionsdaten mit 50×50 km zu gering aufgelöst sind. Das Moosmonitoring liefert wesentliche Beiträge zur Langzeitumweltbeobachtung, die Bestandteil der UNECE-Nachhaltigkeitsstrategie ist. Es belegt flächendeckend die Erfolge der Luftreinhaltepolitik auf regionaler, nationaler und europäischer Ebene. Anders als Depositionsmessnetze hat das Moosmonitoring eine Trendumkehr identifiziert: Die von 1990 bis 2000 durchgehende Verringerung der Metallanreicherung in Moosen hat sich zwischen 2000 und 2005 in Mecklenburg in einen Anstieg der Konzentration mehrerer Metalle verkehrt. Dieser ist bei Cr und Zn statistisch signifikant

Empfehlungen und Perspektiven Die EMEP-Depositionsdaten sollten auf Grundlage der europaweit zu regionalisierenden Regressionsbeziehungen zwischen Depositions- und Mooskonzentrationen räumlich höher aufgelöst werden. Für regionale Betrachtungen sollten die in den Bundesländern

vorhandenen, bislang aber nicht nutzbaren Depositionsmessdaten zur Verfügung gestellt werden. Es sollte untersucht werden, worauf der Anstieg der Cr-Konzentrationen über das Niveau im Jahre 1990 hinaus zurückzuführen ist – etwa durch Emissionen oder biogene Effekte – z. B. infolge gleichzeitig angestiegener Stickstoffbelastung? Das Moosmonitoring sollte als methodisch standardisiertes Verfahren, das über mehrere naturräumliche und administrative Ebenen methodisch abgestimmte, qualitätskontrollierte Daten über die Stoffanreicherung in der Umwelt liefert, im bisherigen Umfang fortgeführt werden. Es sollte geprüft werden, ob es um die Erfassung persistenter organischer Stoffe erweitert und auch im Humanbiomonitoring eingesetzt wird. Dies würde es ermöglichen, die Schadstoffbelastung innerhalb und außerhalb von Gebäuden mit demselben Rezeptor zu erfassen.

Schlüsselwörter Bioakkumulation · CHAID · EMEP-Gesamtdeposition Cd, Hg, Pb · Geostatistik · Schwermetalle · Stickstoff · Umweltkonzentration

Accumulation of metals and nitrogen from atmospheric depositions between 1990 and 2005 in Mecklenburg-Western Pomerania

Abstract *Background, aim and scope* Since 1990 the UN ECE Heavy Metals in Mosses Surveys provide data inventories of the atmospheric heavy metal bioaccumulation across Europe. In the survey 2005 the nitrogen accumulation was measured for the first time in most of the participating countries. In Germany, the surveys were conducted in close cooperation of the relevant authorities of both the Federal Republic and the sixteen states. Therefore, statistical evaluations of the moss survey data with regard to the whole German territory and single federal states are of interest. This article concentrates on Mecklenburg-Western Pomerania, dealing with the mapping of the spatiotemporal trends of metal accumulation from 1990 to 2005, the spatial patterns of nitrogen accumulation in 2005, and the spatial variability of bioaccumulation due to characteristics of the sampling sites and their surroundings.

Materials and methods The bioaccumulation of up to 40 trace elements in mosses was determined according to a Europe-wide harmonised methodology. The according experimental protocol regulates the selection of sampling sites and moss species, the chemical analysis and quality control and the classification of the measured values for mapping spatial patterns. In Mecklenburg-Western Pomerania all sampling sites were described with regard to topographical and ecological characteristics and several criteria to be fulfilled according to the guideline. Together with the measurements this metadata was combined with other information regarding land use in the surroundings of the sampling sites

in the *WebGIS MossMet*. The spatial structure of the metal bioaccumulation was analysed and modelled by variogram analyses and then mapped by applying different kriging techniques. Furthermore, multi metal indices (MMI) were derived for both the sampling sites and raster maps with help of percentile statistics: The $MMI_{1990-2005}$ was calculated for As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, V and Zn. The statistical association of the metal bioaccumulation, site specific characteristics as well as information on land use and emissions was analysed by bivariate nonparametric correlation analysis, contingency tables and Chi-square Automatic Interaction Detection (CHAID).

Results The results of the quality controlled chemical analyses show a significant decrease of the metal bioaccumulation in Germany from 1990 to 2000 for all elements. However, in Mecklenburg-Western Pomerania the concentrations of Cr and Zn are even significantly higher than those found in 1990. From 2000 to 2005 a further non-significant increase can be stated for As, Cu, Ni and Ti. The concentrations of Cd and Pb decreased significantly throughout all four surveys. The MMI illustrates the temporal trend of the metal bioaccumulation as a whole: After a significant decrease from 1990 to 2000 it increased significantly till 2005. The N concentration in mosses in Mecklenburg-Western Pomerania reaches from 1.3 to 2.3 % in dry mass and is negatively correlated with the forest ratio in the surroundings of the moss sampling sites and to the same degree positively correlated with the area ratio of agricultural land uses. Except for Cd, Pb and Sb all metal concentrations in the mosses are negatively correlated with the forest ratio around the sampling sites. With the exception of Cr all metal concentrations are further negatively correlated with the precipitation sums of the accumulation periods. Only the Cu and Zn concentrations show no or rather a negative correlation with the tree height whereas all other elements exhibit positive correlations. Furthermore, all elements except Cr are significantly associated to the sampled moss species, the growth pattern and the frequency of occurrence of the mosses at the respective sampling sites. Exemplified for Cu multivariate correlations were furthermore detected by CHAID. It could be shown that the frequency of the mosses, the sampled moss species, the distance to motorways and the distance to the Baltic Sea are the statistically most significant boundary conditions of the Cu concentrations in the mosses sampled in Mecklenburg-Western Pomerania in 2005. No correlations were found between the modelled total depositions and the concentrations of Cd, Hg and Pb in the mosses at $p < 0.1$. For Pb in 1995 r is 0.52 at $p = 0.012$, for the other surveys no correlations at $p < 0.05$ could be found.

Discussion The increase of the Cr bioaccumulation from 2000 till 2005 is particularly pronounced in Mecklenburg-Western Pomerania. This trend is confirmed with regional differences in the national average as well as in other partic-

ipating countries like in Switzerland. Deposition measurements did not register this trend. In contrast to the UNECE area, the federal territory and several federal states no correlations were found between the modelled total depositions and the metal concentrations in the mosses.

Conclusions The fact that no correlations were found between the modelled total depositions and the element concentrations in the mosses may be caused by the low spatial resolution (50×50 km) of the EMEP data. The moss surveys contribute to the heavy metal and the multi-component-model of CLRTAP because they prove on different spatial scales how air pollution control influences the accumulation of emitted substances in environmental subjects of protection like vegetation. In contrast to deposition measurement networks the moss monitoring identified a trend reversal in Mecklenburg-Western Pomerania: The continuous decrease of the metal bioaccumulation in mosses from 1990 till 2000 has changed to an increase of several metals between 2000 and 2005. This increase is significant for Cr and Zn.

Recommendations and perspectives The spatial resolution of the EMEP deposition data should be enhanced based on the Europe-wide regression relationship between the element concentrations in the deposition and in the mosses. For regional studies the existing but so far not useable deposition measurement data of the federal states should be made available. It should further be investigated what caused the increase of the Cr concentrations above the level of 1990 – perhaps emissions or biogenic effects as a consequence of simultaneously increased nitrogen loads? The Heavy Metals in Mosses Surveys are a positive example for environmental monitoring activities reaching across three spatial and administrative levels: regional (e.g. federal state or natural landscape), nation wide (e.g. Germany) and continental (e.g. Europe). In Germany the harmonised and quality controlled moss data are made available via a WebGIS portal. Therefore the moss data may easily be accessed for environmental monitoring purposes and the control of environmental political actions. Hence, the continuous task of environmental monitoring can be met and carried on in the future. It should further be considered to expand the moss monitoring on the survey of persistent organic pollutants and apply it in human-biomonitoring. This would facilitate the acquisition of indoor and outdoor pollution with the same receptor.

Keywords Bioaccumulation · CHAID · EMEP modelled total deposition Cd, Hg, Pb · Geostatistics · Heavy metals · Predicted environmental concentration · Nitrogen

1 Hintergrund, Ziel und Bereich

Moose eignen sich für die Erfassung der Anreicherung atmosphärisch deponierter Stoffe wie Metalle und Stickstoff

und werden zu diesem Zweck auf lokaler, regionaler und bis hin zur kontinentalen Ebene eingesetzt (Bealey et al. 2008a, b; Forster et al. 1993; Genßler et al. 2001; Herpin et al. 2004; Kostka-Rick et al. 2001; Mohr 1999, 2007; Rühling und Tyler 1968, 1969, 1970; Schröder et al. 2008; Tyler 1990; Wappelhorst et al. 2000; Zechmeister et al. 2006). Deutschland beteiligt sich seit 1990 alle fünf Jahre an den Heavy Metals in Mosses Surveys, die von der UNECE auf Grundlage des Genfer Luftreinhalteabkommens (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, CLRTAP) im Fünfjahresturnus an mindestens 1,5 Standorten pro 1000 km² europaweit durchgeführt werden. Dabei werden die Anreicherungen von Metallen (seit 1990) und Stickstoff (seit 2005) ermittelt und in Berichten der Working Group on Effects (WGE) der CLRTAP und des Programmzentrums des International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation) veröffentlicht (<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>) (Harmens et al. 2008). Einen Überblick der Metall- und Stickstoffgehalte in Deutschland zwischen 1990 und 2005 geben Schröder et al. (2009).

Chemische Analyse und Datenauswertung der deutschen Moosmesskampagnen erfolgen im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA). Die Bundesländer übernehmen die Moosprobenentnahme. Der Arbeitskreis Bioindikation/Wirkungsermittlung der Landesämter und -anstalten für Umweltschutz (AKB) und ein Vertreter des UBA begleiten das Moosmonitoring als wissenschaftlicher Beirat. Neben den europa- und bundesweiten Auswertungen sind auch räumlich differenziertere Auswertungen auf der Ebene der Bundesländer von Interesse. Dieser Artikel behandelt die Kartierung der Metallanreicherung in Mecklenburg-Vorpommern seit 1990, der Stickstoffanreicherung 2005 sowie die räumliche Varianz der Metallbioakkumulation in Abhängigkeit von Eigenschaften der Probeentnahmestellen und ihrer Umgebung bei Berücksichtigung der modellierten Gesamtdeposition (EMEP – Ilyin et al. 2006; Ilyin 2009) von Cd, Hg und Pb.

2 Material und Methoden

2.1 Datenerhebung

In Mecklenburg-Vorpommern wurden 1990 an 37 Standorten Moose beprobt, 1995 an 114, 2000 an 113 und 2005 an 49 Stellen. Das entspricht einer räumlichen Beprobungsdichte von 1,6, 4,9, 4,9 und 2,1 Sammelstellen pro 1000 km². Damit werden sowohl die entsprechenden deutschlandweiten Werte (1,7, 2,9, 2,9, 2,0) sowie die Mindestvorgabe der Richtlinie (1,5 Moosprobenentnahmestandorte pro km², Harmens 2005) erfüllt. Die Messnetzausdünnung zwischen 2000 und 2005 erfolgte ohne signifikante Auswirkungen auf die

geostatistische Validität und Landschaftsrepräsentanz des Moosmessnetzes für das Bundesgebiet und jedes einzelne Bundesland (Pesch et al. 2008; Schröder et al. 1991, 2004; Schröder und Schmidt 2000). Die Entnahme und chemische Analyse der gesammelten Moose erfolgte nach der europaweit verwendeten Richtlinie (Harmens 2005). Die Massenkonzentrationen der Elemente Aluminium (Al), Barium (Ba), Calcium (Ca), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Kalium (K), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na), Strontium (Sr), Titan (Ti) und Zink (Zn) wurden in der Aufschlusslösung mit ICP-OES nach DIN EN ISO 11885 (E 22) und VDLUFA Methodenbuch 2.2.2.6 gemessen. Die Massenkonzentrationen der Elemente Arsen (As), Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Blei (Pb), Antimon (Sb) und Vanadium (V) wurden mit ICP-MS nach DIN 38406-29 (E 29) und VDLUFA Methodenbuch 2.2.2.5 bestimmt, die Gehalte von Quecksilber (Hg) in den Moosen mit einem Quecksilberanalysator (thermostatisierte Zweiwegzelle) nach DIN EN 1483 und VDLUFA Methodenbuch VII. Die Massenkonzentration vom Gesamt-N (Gesamtstickstoff) wurde mit einem C/N-Analyser (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) nach VDLUFA Methodenbuch II 3.5.2.7 durch die Verbrennung von 0,2 g Moosprobenmaterial im Sauerstoffstrom ermittelt. Die Qualität der Messungen und Probenentnahmen wurde, beginnend mit der Planung und der Schulung der Moosprobensammler, in mehreren Schritten sichergestellt und kontrolliert (Funk et al. 2006; Schröder et al. 1991, 2004, 2009): Die analytischen Kontrollen erfolgten durch die Messung der von Steinnes et al. (1997) beschriebenen Referenzmaterialien M2 (hohe Metallkonzentrationen) und M3 (Hintergrundwerte) in jeder Messserie sowie durch Austausch und Messung von Moosproben, die auf beiden Seiten der Grenzen Deutschlands zu benachbarten Staaten gesammelt wurden. Die Daten wurden von den Teilnehmerstaaten und nachfolgend auch vom Programmzentrum des ICP Vegetation daraufhin überprüft, ob sie den Anforderungen nach Steinnes et al. (1997) entsprechen. In Deutschland erfolgte dies zuvor durch den Arbeitskreis Bioindikation/Wirkungsermittlung der Landesämter und -ämter für Umweltschutz: Auffällige Messwerte, die entweder über dem bundes- oder dem landesweiten 98. Perzentil lagen, wurden anhand der Metadaten im *WebGIS MossMet* (Abschn. 2.2) zusammen mit Geoinformationen u. a. zur Landnutzung in der Umgebung der Moosprobenentnahmorte geprüft. Hierzu wurden die über das *WebGIS MossMet* zugänglichen Probenentnahmeprotokolle und Standortbeschreibungen analysiert sowie Probensammler und ortskundige Fachleute befragt. Ferner wurde ermittelt, ob die Daten derselben Messpunkte bereits bei vorangegangenen Surveys auffällig waren. Anschließend wurde eingeschätzt, ob die Werte der regional zu erwartenden Belastung entsprechen. Erschien der gefundene Wert auch danach nicht erklärbar, so wurde dieser nicht weiter berücksichtigt.

2.2 Datenauswertung

Die flächenhafte Kartierung der Anreicherung atmosphärischer Depositionen erfolgte mit geostatistischen Verfahren (Matheron 1965; Webster und Oliver 2001). Die Qualität dieser geostatistischen Flächenschätzungen wurde durch Kreuzvalidierung ermittelt (Johnston et al. 2001; Pesch 2003; Pesch et al. 2007b). Für die Berechnung des Multimetallindizes (MMI) wurden pro Element 10 Perzentilklassen gebildet. Jedem Mess- und Schätzwert wurde dann je nach Zugehörigkeit zu einer Perzentilkategorie ein Indexwert zwischen 1 (niedrige Akkumulation) und 10 (hohe Anreicherung) zugewiesen. Der $MMI_{1990-2005}$ eines jeden Moossammelortes oder eines geostatistisch interpolierten Rasterschätzwertes entspricht dem Durchschnitt der dort ermittelten element-spezifischen Indexwerte der Konzentrationen von As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Ti und Zn, die durchgängig 1990, 1995, 2000 und 2005 in Mecklenburg-Vorpommern gemessen bzw. geostatistisch geschätzt wurden.

Die Messdaten der Monitoringkampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005 sowie die daraus berechneten MMI wurden im *WebGIS MossMet* dokumentiert und sind darüber dem Bund, den Ländern sowie dem ICP Vegetation zugänglich (Kleppin et al. 2008b; Pesch et al. 2007a). Ferner wurden in das Informationssystem folgende Daten eingebaut: 1. standortspezifische Informationen: ökologische und topografische Eigenschaften des Moosbeprobungsortes, Ablauf und meteorologische Randbedingungen der Moosprobenentnahme, 2. flächenhafte Informationen über: Klima, Höhenlage über NN, Flächenanteile forstlicher, agrarischer und urbaner Landnutzung nach CORINE Land Cover (Keil et al. 2005), atmosphärische Depositionen aus dem EMEP-Luftmessnetz des Umweltbundesamtes (wet only¹), aus dem ICP-Forest-Messnetz (Freiland- und Bestandesdeposition), bundesweite Flächenschätzungen der modellierten Nass-, Trocken- und Gesamtd deposition von Cd, Pb (Gauger et al. 2002) sowie europaweite Flächenschätzungen der modellierten Gesamtd deposition von Cd, Hg und Pb (EMEP).

Stärke und Richtung der statistischen Zusammenhänge zwischen Metallkonzentrationen in Moosen und gemessenen Depositionen (bulk² und Wet-only-Freiland, Bestandesdeposition), zwischen Metallgehalten und modellierter Nass-, Trocken- und Gesamtd deposition (Gauger et al. 2002) sowie zwischen Metallkonzentrationen in Moosen und europaweit modellierter Gesamtd deposition wurden durch (Rang-)Korrelationskoeffizienten bzw. durch das Kontingenzmaß *Cramérs V* quantifiziert. Zur Identifikation von

mehrdimensionalen Interaktionsnetzen wurden zusätzlich multivariat-statistische Korrelationsmuster mit Chisquare Automatic Interaction Detection (CHAID, Kass 1980) am Beispiel der Cu-Konzentrationen 2005 berechnet. Dabei dienten die standortbeschreibenden Metainformationen sowie flächenhaft vorliegende Daten zur Umgebungsbeschreibung als Prädiktoren.

In dichten Waldbeständen werden Moosproben, die innerhalb des Kronentraufenbereichs entnommen wurden, stärker mit Ammonium und Nitrat beaufschlagt als solche Proben, die außerhalb des Kronenraumes gesammelt wurden. Dadurch kann es zu einer Verzerrung des großräumigen Verteilungsmusters kommen (Mohr 2007). Um diesen in manchen Regionen unvermeidbaren Einfluss zu berücksichtigen, erfolgte eine Umrechnung der Stickstoffkonzentrationen mit den Schwefelgehalten in den Moosen; denn die S-Konzentrationen in Moosen variieren bei den gegenwärtig niedrigen SO₂-Immissionen großräumig nur gering (Mohr 1999), sodass Unterschiede der S-Gehalte vorrangig auf abweichende Depositionsbedingungen am Probenentnahmeort zurückzuführen sind. Aufgrund der hohen Korrelation sedimentierender S- und N-Einträge im Niederschlag (Dämmgen 2005) sowie solcher in den untersuchten Moosen (2005: $r = 0,83$, $p < 0,0001$) kann der S-Gehalt als Indikator für den Traufeeinfluss der Begleitvegetation (vornehmlich Bäume und Sträucher) und zur Standardisierung der N-Gehalte herangezogen werden. Die Umrechnung basiert auf der folgenden empirischen Formel: $N_{korrigiert} = [1000/S - \text{Konzentration}] \times N_{gemessen}$. Hierbei entspricht 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ S der zu erwartenden S-Bioakkumulation unter Freilandbedingungen. Dieser Wert wurde in Niedersachsen unter Freilandbedingungen festgestellt. Höhere S-Konzentrationen resultierten aus Probenentnahmen in Entfernungen < 10 m zu Gehölzbeständen (Mohr 2007).

3 Ergebnisse

Scleropodium purum ist in Mecklenburg-Vorpommern die am häufigsten gesammelte Moosart, *Pleurozium schreberi* mit Ausnahme vom Jahr 2000 das zweithäufigste (Tab. 1). *Hypnum cupressiforme* war 2000 das zweithäufigste Moos und erreichte 1995 einen Anteil von 10,5 %, wurde jedoch in den Kampagnen 1990 und 2005 nicht berücksichtigt. Die räumliche Struktur des Messnetzes und der in Mecklenburg-Vorpommern gesammelten Moosarten zeigt Abb. 1.

Tabelle 2 gibt anhand der Perzentilstatistik und des zusammenfassenden MMI einen Überblick der zeitlichen Entwicklung der Bioakkumulation der zwölf Standardmetalle. Von 1990 bis 2005 nahmen As, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, V und MMI signifikant ab, Cr und Zn signifikant zu (Tab. 3). Die Cr- und Zn-Werte in 2005 überschreiten sogar diejenigen, die in den Moosen 1990 gemessen wurden. Auffällige Cr-

¹ Wet-only-Sammler sind Depositionssammler, die nur bei Niederschlagsereignissen offen sind. Demzufolge dienen sie der Erfassung der nassen Deposition.

² Bulk-Depositionssammler sind offene Auffangbehälter, die für die Messung der nassen und trockenen Deposition eingesetzt werden.

Tabelle 1 Beprobte Moosarten in Mecklenburg-Vorpommern 1990 bis 2005

	Brachytecium rutabularum		Eurhynchium praelongum		Hypnum cupressiforme	
	n	%	n	%	n	%
1990	0	0,0	0	0,0	0	0,0
1995	0	0,0	1	0,9	12	10,5
2000	7	6,2	0	0,0	35	31,0
2005	0	0,0	0	0,0	0	0,0

	Hylocomium splendens		Pleurozium schreberi		Scleropodium purum	
	n	%	n	%	n	%
1990	0	0,0	37	100,0	0	0,0
1995	6	5,3	24	21,1	71	62,3
2000	0	0,0	16	14,2	55	48,7
2005	0	0,0	13	26,5	36	73,5

Gehalte, die 2005 mit durchschnittlich (Median) 7,18 mg kg⁻¹ deutlich über dem bundesweiten Durchschnittswert (3,71 mg kg⁻¹) lagen, wurden auch in anderen Bundesländern festgestellt – allerdings nicht so deutlich ausgeprägt (Schröder et al. 2009).

Die räumliche Differenzierung der in Tab. 2 beschriebenen zeitlichen Entwicklung der Stoffanreicherung wird am Beispiel des MMI_{1990–2005} in Abb. 2 und für Stickstoff in

Abb. 3 kartografisch veranschaulicht. Die Trendumkehr der Metallexposition sowie die beiden Zentren der Stickstoffanreicherung gehen aus den Karten klar hervor.

Bei der Untersuchung von statistischen Zusammenhängen zwischen der Metallanreicherung und möglichen Einflüssen wurden die bei der Moosprobenentnahme erhobenen Informationen über Eigenschaften der Sammelorte und ihrer Umgebung berücksichtigt, welche die Landnutzung und insofern potenzielle Quellen für Metalle und Stickstoff in ihrer Umgebung kennzeichnen. Ferner standen die Cd-, Hg- und Pb-Konzentrationen der für Europa flächendeckend modellierten Gesamtdosition (EMEP) zur Verfügung.

Die Ergebnisse der bivariaten Korrelationsanalysen werden für metrische Daten in Tab. 4 in Form des Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (r_s) und in Tab. 5 für die kategorialen Daten durch das Kontingenzmaß Cramérs-V-Werte präsentiert. Die Werte dieser beiden Zusammenhangsmaße liegen, sofern statistisch signifikant, überwiegend zwischen 0,3 und 0,6. Die in den Moosen Mecklenburg-Vorpommerns gemessenen Stickstoffgehalte rangieren zwischen 1,3 und 2,3 % und sind negativ korreliert mit dem Waldflächenanteil und im selben Maße ($r_s \approx |0,4|$) positiv korreliert mit dem Anteil landwirtschaftlich genutzter Flächen in der Umgebung der Beprobungsstellen. Außer Cd, Pb und Sb sind alle Metallkonzentrationen in den Moosen negativ mit dem Waldflächenanteil korreliert ($|0,2| \leq r_s \leq |0,4|$). Im selben Maße sind alle

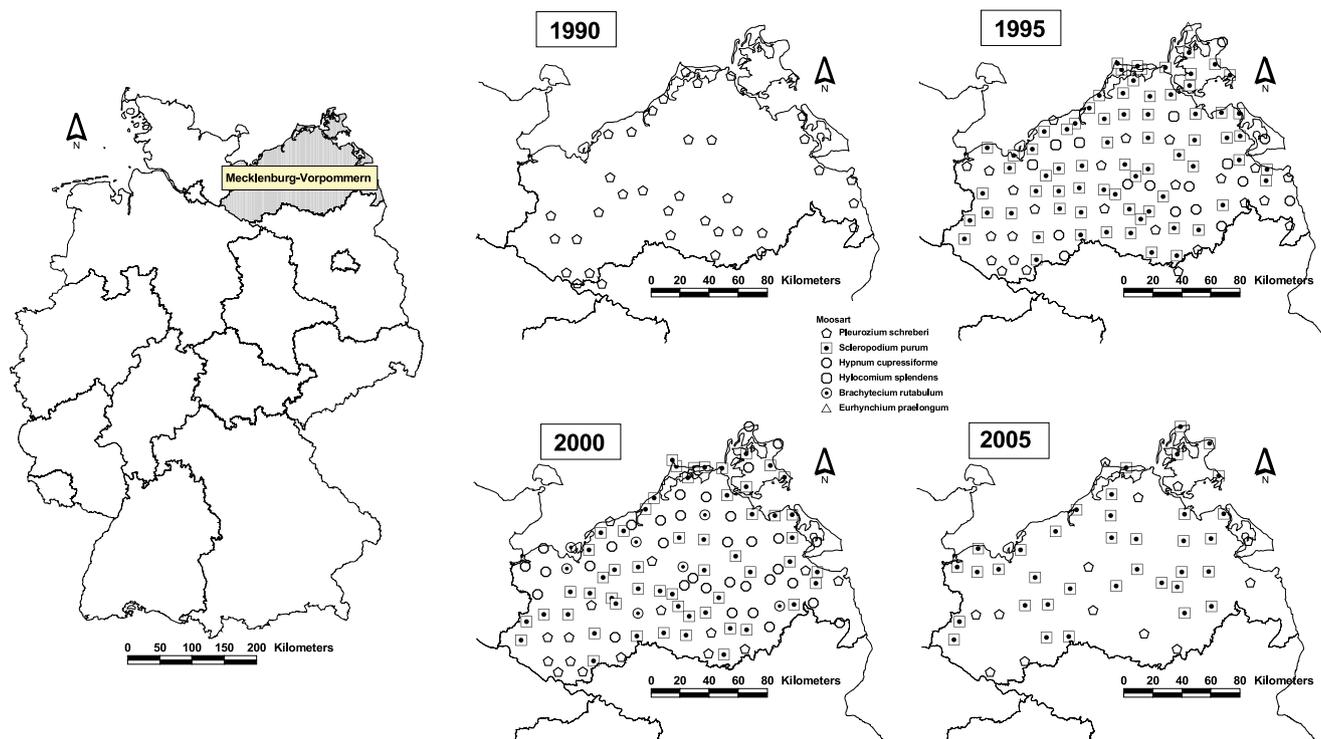


Abb. 1 Messnetzverteilung und beprobte Moosarten in Mecklenburg-Vorpommern 1990–2005

Tabelle 2 Deskriptiv-statistische Maßzahlen der Elementgehalte in Mecklenburg-Vorpommern Moosen 1990–2005 (Maßeinheit für die Perzentilangaben: $\mu\text{g/g}$)

1990													
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn	MMI
Anzahl	–	–	37	37	37	–	37	36	–	37	37	37	37
20. Perz.	–	–	2,42	8,29	620	–	2,23	10,50	–	36,9	2,54	37,9	7,25
50. Perz.	–	–	2,87	10,10	776	–	2,67	13,70	–	44,4	2,94	44,5	8,125
90. Perz.	–	–	4,27	13,86	1080	–	5,16	21,82	–	56,7	3,66	58,8	9,375
1995													
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn	MMI
Anzahl	113	114	114	114	113	114	114	114	114	114	114	114	114
20. Perz.	0,170	0,230	0,58	7,91	321	0,040	1,08	4,37	0,130	14,5	1,20	47,0	4,25
50. Perz.	0,260	0,280	0,93	10,50	455	0,050	1,43	5,56	0,175	21,4	1,54	61,4	6,313
90. Perz.	0,540	0,400	2,30	14,70	951	0,082	2,84	11,75	0,270	51,7	4,01	85,1	8,625
2000													
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn	MMI
Anzahl	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113
20. Perz.	0,120	0,188	0,63	6,72	252	0,038	0,83	2,99	0,100	5,5	0,82	36,3	2,35
50. Perz.	0,160	0,230	0,84	8,37	350	0,047	1,11	3,91	0,130	8,5	1,16	47,2	3,875
90. Perz.	0,320	0,340	1,33	11,23	704	0,086	2,00	7,99	0,200	18,0	2,27	61,4	6,5
2005													
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn	MMI
Anzahl	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
20. Perz.	0,120	0,140	3,29	7,22	279	0,031	0,99	2,13	0,080	5,7	0,89	47,9	3,625
50. Perz.	0,180	0,200	7,18	9,00	419	0,044	1,41	2,90	0,110	8,9	1,16	57,4	5,375
90. Perz.	0,280	0,270	18,93	13,65	796	0,069	1,96	4,44	0,180	16,2	1,74	76,1	7,25

Tabelle 3 Inferenz-statistische Analyse der Entwicklung der Stoffanreicherungen in Mecklenburg-Vorpommern 1990–2005

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn	MMI
1990 - 1995	–	–	A ^a	Z ^c	A ^a	–	A ^a	A ^a	–	A ^a	A ^a	Z ^a	A ^a
1990 - 2000	–	–	A ^a	A ^a	A ^a	–	A ^a	A ^a	–	A ^a	A ^a	Z ^c	A ^a
1990 - 2005	–	–	Z ^a	A	A ^a	–	A ^a	A ^a	–	A ^a	A ^a	Z ^a	A ^a
1995 - 2000	A ^a	A ^a	A ^c	A ^a	A ^a	A ^c	A ^a						
1995 - 2005	A ^a	A ^a	Z ^a	A ^b	A ^c	A ^b	A ^c	A ^a	A ^a	A ^a	A ^a	A ^c	A ^a
2000 - 2005	Z ^c	A ^a	Z ^a	Z ^b	Z ^c	A ^b	Z ^b	A ^a	A ^c	Z ^c	A ^c	Z ^a	Z ^a

^a Signifikante Änderung (A = Abnahme; Z = Zunahme; $p < 0,01$)

^b Signifikante Änderung (A = Abnahme; Z = Zunahme; $0,01 < p < 0,05$)

^c keine signifikante Zu- oder Abnahme

Metalle außer Cd positiv mit dem Agrarflächenanteil im Umfeld der Beprobungsorte assoziiert. Mit Ausnahme von Cr sind alle Metallkonzentrationen in den Moosen negativ mit den Niederschlagssummen im o. g. Wertebereich korreliert. Nur die Cu- und Zn-Gehalte der Moose weisen keine bzw. eine negative Korrelation mit der Bestandeshöhe auf, für alle anderen Stoffe außer Zn werden positive Zusammenhänge nachgewiesen (max. $r_s = 0,48$). Alle Stoffe außer Cr sind mit Art, Wuchsform und Häufigkeit der Moose an den Beprobungsorten signifikant assoziiert ($|0,29| \leq r_s \leq |0,56|$). Zwischen der modellierten Gesamtdeposition und den Konzentrationen von Cd, Hg und Pb in den Moosen (nicht aufgeführt in der Tab. 4) konnten für Hg

bei $p < 0,1$ keine Korrelationen nachgewiesen werden. Für Pb betrug 1995 $r = 0,52$ bei $p = 0,012$. Für die anderen Erhebungsjahre ließen sich keine Korrelationen mit $p < 0,05$ finden.

Die CHAID-Analyse identifiziert die statistisch wichtigsten Begleitmerkmale der Cu-Akkumulation in Moosen (Abb. 4). Hierbei handelt es sich um die Häufigkeit der Moosarten am Beprobungsort, die Moosart sowie die Entfernung der Moossammelstelle zu Autobahnen und Ostsee. Der mittlere Akkumulationswert der an 49 Orten im Jahr 2005 beprobten Moose betrug $9,4 \mu\text{g Cu/g}$ Trockensubstanz Moos. Wird an den Beprobungsstellen das zu beprobende Moos häufig gefunden, was an 25 Standorten

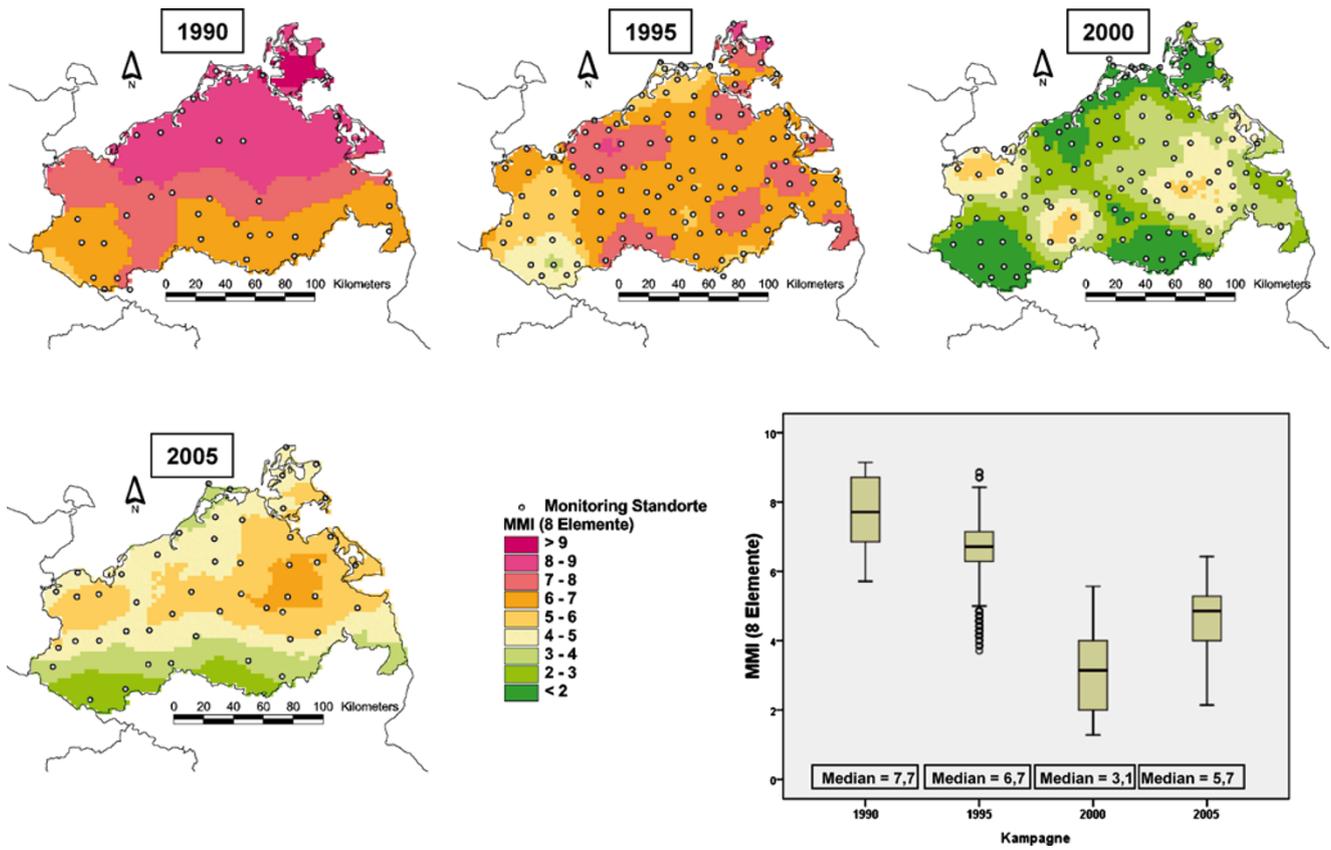


Abb. 2 Zeitlicher Verlauf der Akkumulation von Metallen in Moosen in Mecklenburg-Vorpommern 1990–2005

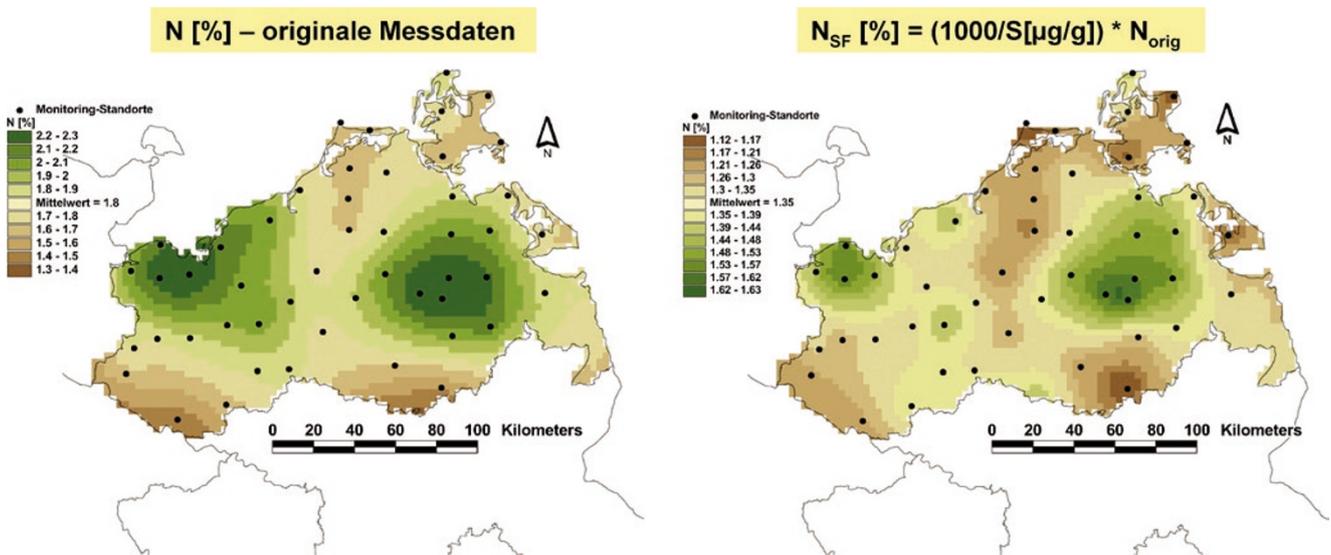


Abb. 3 Stickstoffakkumulation in Moosen in Mecklenburg-Vorpommern 2005

der Fall war, dann beläuft sich der durchschnittliche Wert angereicherten Kupfers auf 8,3 µg/g. An diesen Standorten gesammeltes *Pleurozium schreberi* enthielt rund 6,7 µg Cu/g Moostrockensubstanz, *Scleropodium purum* 9,0 µg/g.

An Beprobungsorten mit seltenem Moosvorkommen sind die Cu-Konzentrationen negativ korreliert mit der Entfernung zu Autobahnen, hingegen positiv mit der Distanz zur Ostsee.

Tabelle 4 Korrelationsanalytische Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Stoffakkumulation in Mecklenburg-Vorpommerschen Moosen 1990–2005

	As				Cd				Cr				Cu				Fe				Hg			
	90	95	00	05	90	95	00	05	90	95	00	05	90	95	00	05	90	95	00	05	90	95	00	05
Waldflächenanteil im 5 km Radius [%]	/	/	-0,23	/	/	/	/	/	/	-0,19	-0,29	/	/	-0,21	-0,33	/	/	-0,29	/	/	-0,27	-0,38		
Verkehrseinfluss im 300 m Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
Verkehrseinfluss im 1 km Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
Verkehrseinfluss im 5 km Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
Urbaner Flächenanteil im 300 m Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
Urbaner Flächenanteil im 1 km Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
Urbaner Flächenanteil im 5 km Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		
Agrar Flächenanteil im 300 m Radius [%]	/	/	0,20	/	/	/	/	/	/	0,23	/	/	/	/	/	/	0,25	/	/	/	/	/		
Agrar Flächenanteil im 1 km Radius [%]	/	/	0,23	/	/	/	/	/	/	0,28	/	/	/	/	0,43	/	0,32	/	/	/	/	/		
Agrar Flächenanteil im 5 km Radius [%]	/	0,27	0,35	/	/	/	/	/	0,27	0,41	/	/	0,24	0,23	0,31	0,28	0,42	/	/	0,31	0,38			
Niederschlagssumme 2004 - 2006 [mm]	/	-0,24	-0,29	/	/	-0,22	-0,29	/	/	/	/	/	/	-0,38	/	-0,24	/	/	-0,30	-0,34				
Niederschlagssumme 2003 - 2006 [mm]	/	-0,25	-0,26	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	-0,34	/	-0,19	/	/	-0,26					
Distanz zur Nord- / Ostsee	/	/	/	/	/	/	/	-0,49	/	/	/	-0,35	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Höhe über NN [m]	/	0,21	/	/	0,21	0,35	-0,33	0,24	-0,30	/	/	/	/	/	/	0,24	/	/	/	/	0,31			
Neigung	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Bestandeshöhe	/	0,22	0,24	/	0,24	/	/	0,19	/	/	/	/	/	/	0,19	0,20	/	/	0,27	/	/			
Entfernung z. Baumkrone [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Entfernung z. Strauch [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Entfernung z. Wohnsiedlung [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Entfernung z. vegetationsfreien Fläche [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Entfernung z. Landstraße [m]	/	-0,20	/	/	/	/	/	-0,28	/	/	/	-0,19	/	/	-0,24	/	/	/	/	/	/			
Entfernung z. Autobahn [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Entfernung z. Industrie [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/			
Entfernung z. landwirtsch. Nutzfläche [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/			

Korrelation hoch signifikant ($p < 0,01$)
 Korrelation hoch signifikant ($0,01 < p < 0,05$)
 keine signifikante Korrelation ($p > 0,05$)
 keine Vergleichsdatensätze vorhanden

	Ni					Pb					Sb					Ti					V					Zn					N				
	90	95	00	05	05	90	95	00	05	05	90	95	00	05	05	90	95	00	05	05	90	95	00	05	05	90	95	00	05	05	90	95	00	05	05
Waldflächenanteil im 5 km Radius [%]	/	-0,27	-0,30	/	/	/	/	/	/	/	/	-0,28	-0,30	/	/	-0,23	/	/	-0,35	-0,43															
Verkehrseinfluss im 300 m Radius [%]	/	/	/	/	/	0,26	/	/	0,25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	-0,20															
Verkehrseinfluss im 1 km Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/															
Verkehrseinfluss im 5 km Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/															
Urbaner Flächenanteil im 300 m Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/															
Urbaner Flächenanteil im 1 km Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/															
Urbaner Flächenanteil im 5 km Radius [%]	/	/	/	/	/	/	/	/	0,20	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/															
Agrar Flächenanteil im 300 m Radius [%]	/	/	/	/	/	0,32	/	/	0,27	/	/	/	/	/	0,27	/	/	/	/	/															
Agrar Flächenanteil im 1 km Radius [%]	/	0,20	/	/	/	0,29	/	/	0,19	/	/	/	/	0,32	/	/	/	0,33	0,43																
Agrar Flächenanteil im 5 km Radius [%]	/	0,21	0,36	/	/	0,21	0,25	/	0,28	/	/	0,35	0,41	0,22	0,28	/	/	0,44																	
Niederschlagssumme 2004 - 2006 [mm]	/	-0,22	-0,35	/	/	-0,40	-0,28	/	-0,28	/	/	-0,23	/	-0,19	/	/	-0,40																		
Niederschlagssumme 2003 - 2006 [mm]	/	-0,22	-0,20	-0,38	/	-0,37	-0,23	/	-0,19	-0,38	/	/	-0,19	-0,38	/	/	-0,33																		
Distanz zur Nord- / Ostsee	-0,59	/	/	-0,43	/	/	/	0,35	/	/	/	/	/	/	/	-0,43	-0,21																		
Höhe über NN [m]	-0,40	0,34	-0,34	0,25	0,29	0,22	0,24	0,35	0,27	0,19	/	/	0,23	0,23	-0,28	-0,20																			
Neigung	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/																
Bestandeshöhe	/	0,32	/	0,48	/	0,42	/	0,21	/	0,23	0,23	-0,28	-0,20	-0,24	-0,21	/	/	/	/																
Entfernung z. Baumkrone [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/																
Entfernung z. Strauch [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/																
Entfernung z. Wohnsiedlung [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/																
Entfernung z. vegetationsfreien Fläche [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/																
Entfernung z. Landstraße [m]	/	-0,27	/	0,36	/	-0,22	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/																
Entfernung z. Autobahn [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/																
Entfernung z. Industrie [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/																
Entfernung z. landwirtsch. Nutzfläche [m]	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/																

Korrelation hoch signifikant ($p < 0,01$)
 Korrelation hoch signifikant ($0,01 < p < 0,05$)
 keine signifikante Korrelation ($p > 0,05$)
 keine Vergleichsdatensätze vorhanden

4 Diskussion

Auch in Mecklenburg-Vorpommern lässt sich mit dem Moosmonitoring aus den Jahren 1990 bis 2005 nachweisen, dass die abnehmenden Metallemissionen und -depositionen in Deutschland auch zu sinkenden Metallkonzentrationen in Moosen führten. Allerdings belegt das Moosmonitoring auch, dass die Gehalte einiger Metalle von 2000 bis 2005 statistisch signifikant angestiegen sind. Wie im gesamten

Bundesgebiet war dieser Trend bei Cr auch in Mecklenburg-Vorpommern zu beobachten, dort jedoch am deutlichsten. Da vorhandene Depositionsmessdaten keine Hinweise zu möglichen Immissionseinflüssen ergaben, erfolgte im Jahr 2007 eine wiederholte Beprobung an ausgewählten Punkten in Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen. In den drei erneut beprobten Regionen bestätigten sich die hohen Cr-Konzentrationen tendenziell (Mohr et al. 2009). Häufig wiesen die Cr-belasteten Proben

Tabelle 5 Kontingenztabelle zur Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Stoffakkumulation in Mecklenburg-Vorpommerschen Moosen 1990–2005

	As			Cd			Cr			Cu			Fe			Hg		
	95	00	05	95	00	05	95	00	05	95	00	05	95	00	05	95	00	05
Moosart	–	–	–	–	–	0,45 ^a	–	–	–	–	–	0,43 ^a	–	–	–	–	–	–
Bewuchsform	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,51 ^a	–	–	0,40 ^b	–	–	0,43 ^b
Vorkommenshäufigkeit	–	–	0,40 ^b	–	–	–	–	–	–	–	–	0,56 ^a	–	–	0,49 ^a	–	–	–

	Ni			Pb			Sb			Ti			V			Zn			N	
	95	00	05	95	00	05	95	00	05	95	00	05	95	00	05	95	00	05	05	
Moosart	–	–	–	–	–	–	–	–	0,29 ^b	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,34 ^b	0,43 ^a
Bewuchsform	–	–	0,43 ^b	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,43 ^b
Vorkommenshäufigkeit	–	–	0,44 ^b	–	–	0,53 ^a	–	–	–	–	–	0,45 ^b	–	–	0,46 ^b	–	–	–	–	–

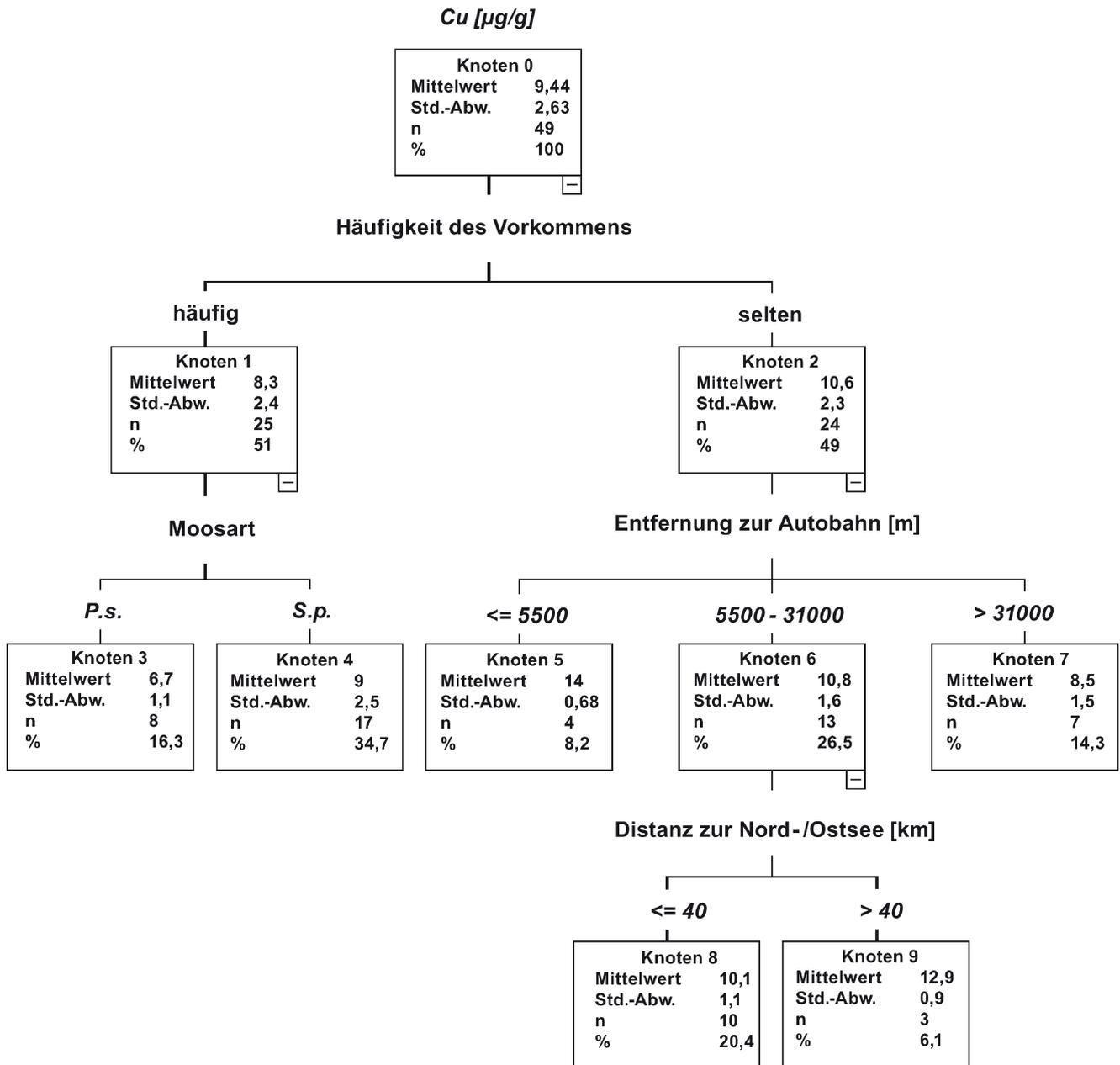
^a Korrelation hoch signifikant ($p < 0,01$)
^b Korrelation hoch signifikant ($0,01 < p < 0,05$)
 – keine signifikante Korrelation ($p > 0,05$)

einen starken Besatz mit Grünalgen auf, was auf das humide Klima und die in dieser Region erhöhten N-Depositionen zurückzuführen ist (Mohr 2007). Grünalgen weisen ein hohes Potenzial zur Biosorption von Schwermetallen auf. Untersuchungen der aus coccalen und fädigen Algen bestehenden Gallerte ergaben zum Teil sehr hohe Cr-Konzentrationen zwischen 2 und 38 mg kg⁻¹ (Klimmek 2003). Der Eintrag von Cr erfolgt offensichtlich überproportional über die trockene Deposition (Tab. 4). Durch ein Zusammenwirken dieser und anderer Umweltbedingungen erhöht sich möglicherweise die Bioverfügbarkeit von Cr. Der durch erhöhte N-Depositionen zunehmend auch an anderen Umweltmedien festgestellte Algenbesatz (Mohr 2007) könnte dabei eine Rolle spielen: Bei Zugabe von Cr³⁺ in Grünalgenkulturen kommt es zu einer raschen Oxidation zum stärker löslichen und im Extrakt messbaren Cr⁶⁺. Die Ergebnisse des Moosmonitoring geben die Cr-Depositionen möglicherweise nicht ausreichend wieder, aufgrund der Toxizität von Cr⁶⁺ erhalten diese Ergebnisse dennoch eine besondere Bedeutung.

Die Korrelationsanalysen zeigen, dass die statistischen Beziehungen zwischen den in den Moosen akkumulierten Metallen und Stickstoff sowie Eigenschaften der Beprobungsorte und ihrer Umgebung plausibel und überwiegend niedrig bis mittelstark ausgeprägt sind. Diese Zusammenhänge vermögen es, kleinräumige Varianzen der Metall- und Stickstoffgehalte zu erklären. Die Korrelationen zwischen den modellierten EMEP-Depositionsdaten lassen sich – bezogen auf das Territorium Deutschlands – für einige Orte und Stoffe mit Daten aus Depositionsmessnetzen tendenziell bestätigen: Bulk-Depositionsdaten stehen im Bundesgebiet für Freiland und Bestand im Falle von Cd von $n = 18$ Standorten und bei Pb von $n = 19$ Standorten zur Verfügung. Wet-only-Depositionsdaten (Freiland) sind

für Cd von sechs Standorten des UBA-Luftmessnetzes und des ICP Integrated Monitoring nutzbar, Pb wird hier nicht bestimmt (Schröder et al. 2009). Vergleichend lassen sich ferner bundesweite Depositionsmodellierungen für Cd und Pb (Gauger et al. 2002) hinzuziehen. All diese zum Vergleich genutzten Daten zeigen, dass die Rangkorrelationen zwischen den Metallkonzentrationen in Moosen einerseits und den verfügbaren Depositionsdaten sowie modellierter Nass-, Trocken- und Gesamtdosition andererseits nach Stoffen und Depositionspfad variieren. Bundesweit ergeben sich auf der Grundlage der wenigen Messstationen (s. o.) hohe und sehr hohe Korrelationen zwischen den Konzentrationen von Cd in Moosen und in der Wet-only-Deposition (Schröder et al. 2010). Keine bis niedrige Korrelationen ($0,0 \leq r_s \leq 0,2$) weisen die Konzentrationen von Cd und Pb in Moosen und Kronentrauf-bulk-Depositionen auf. Die statistischen Beziehungen zwischen der Cd- und Pb-Konzentration in der Bulk-Deposition im Freiland und in Moosen beläuft sich auf $0,0 \leq r_s \leq 0,5$. Die Korrelationen von Cd in Moosen und den modellierten Depositionen sind niedrig und variieren zeitlich, stoffspezifisch und nach modelliertem Depositionspfad: Die höchsten Korrelationen bestehen zwischen den Konzentrationen von Cd in Moosen und in der Gesamtdosition ($r_s \approx 0,35$) (Schröder et al. 2009). Cd in der Gesamtdosition und in Moosen sind europaweit mit $r_s = 0,65$ korreliert (Schröder et al. 2010).

Inwieweit Eigenschaften der Moosprobenentnahmestellen und ihrer Umgebung mit den Stoffgehalten in den Moosen statistisch verknüpft sind, wurde bivariat- und multivariat-statistisch untersucht. Die Befunde bestätigen zum Teil diejenigen für das Bundesgebiet oder einzelne Bundesländer. Es zeigt sich jedoch, dass es regionale Besonderheiten gibt. Diese bestehen in Mecklenburg-Vorpommern beispielsweise in dem Einfluss der Distanz zum Meer und zu



erstmalig in die Auswertungen einbezogen wurden (Holy et al. 2009a). In Frankreich und Deutschland werden die höchsten MMI-Werte für Gegenden mit hohem Flächenanteil urbaner Landnutzung ermittelt. Während in Frankreich auch eine positive Korrelation der MMI (2005) mit der Höhenlage über NN gefunden wurde (Holy et al. 2009b), konnte dies von Schröder et al. (2009) anhand der deutschlandweiten Daten aus dem Jahr 2005 ebenso wenig bestätigt werden wie von Pesch et al. (2007b) auf Grundlage der Daten aus dem Jahr 2000. In den für einzelne Bundesländer durchgeführten Auswertungen hingegen zeigen sich elementspezifische Korrelationen zwischen der Höhe über NN und den Konzentrationen in Moosen. Die Dichte der Moosdecke wurde in Frankreich und Deutschland als weiterer wichtiger Standortfaktor für die Metallakkumulation identifiziert (Holy et al. 2009b, Pesch et al. 2007b).

5 Schlussfolgerungen

Die hohen Cr-Werte in den Moosen Mecklenburg-Vorpommerns sind ein Beleg dafür, dass es zweckmäßig ist, methodisch komplementäre Umweltbeobachtungssysteme wie z. B. das Moosmonitoring und Depositionsmessnetze nebeneinander zu betreiben. Biomonitoringverfahren sind anders als physikalische Messnetze in der Lage, Auswirkungen von Wechselwirkungen sich wandelnder Umweltbedingungen zu erfassen. Hierauf deutet die Tatsache hin, dass das Moosmonitoring einen z. T. drastischen Anstieg der Cr-Exposition belegt, dies jedoch von Depositionsmessungen nicht bestätigt wurde. Die hinter dem Cr-Phänomen möglicherweise stehenden Ursachen wurden andiskutiert, eine Klärung alleine aus dem Datenbestand des Moosmonitorings ist jedoch nicht möglich. Dennoch stellt das Moosmonitoring eine wichtige Ergänzung zu den Depositionsmessnetzen dar. Diese liefern gegenüber dem Moosmonitoring zeitlich besser aufgelöste Informationen. Die hohe räumliche Auflösung der Daten aus dem Moosmonitoring ist für die räumliche Modellierung der Deposition nützlich, denn es liefert derzeit die einzige Datengrundlage für eine Validierung ihrer räumlichen Differenzierung. Das Moosmonitoring gibt Auskunft darüber, welche Stoffe in welcher Höhe an natürlichen Rezeptoren der atmosphärischen Deposition ankommen. Zudem ist die Bioakkumulation von Stoffen in der Umwelt für die ökotoxikologische Bewertung der Erheblichkeit von Stoffeinträgen z. B. in Naturschutzgebieten und FFH-Gebieten aussagekräftiger als die gemessene atmosphärische Deposition. Das Moosmonitoring ermöglicht nicht nur die Bestimmung der Umweltkonzentration von Stoffen, sondern immissionschutzrechtlich relevante Beiträge zur Wirkungsermittlung, denn die Stoffanreicherung in einem Organismus ist die Vorstufe einer potenziellen physiologischen Wirkung. Insofern ist das passive Exposi-

tionsmonitoring mit Moosen insbesondere im Hinblick auf Vorsorgemaßnahmen wichtig. Technische Depositionsmessungen und die Bestimmung der Akkumulation von Stoffen in Ökosystemkompartimenten resultieren in Informationen zu verschiedenen, aufeinanderfolgenden Schritten in der Prozesskette Emission, Immission, Deposition sowie Akkumulation/Wirkung. Das Moosmonitoring ist ein wichtiges Bindeglied zwischen technischen Depositionsmessungen und biologischen Wirkungen. Ein Schwermetallindikator auf Grundlage der Moosmonitoringdaten liegt für einzelne Naturräume, Bundesländer und Schutzgebiete vor.

6 Empfehlungen und Ausblick

Das Moosmonitoring sollte zukünftig enger mit dem Humanbiomonitoring verknüpft werden, denn die räumlich differenzierte Erfassung der Beziehungen zwischen der inneren Exposition von Probanden durch Humanbiomonitoring einerseits sowie der äußeren Exposition innerhalb und außerhalb von Gebäuden durch Umweltmonitoring andererseits fehlt (Pesch et al. 2009). Eine methodische Verknüpfung von Indoor- und Outdoorexpositionsmonitoring könnte durch die Verwendung derselben Schadstoffrezeptoren im Indoor- und im Outdoorbereich ermöglicht werden. Untersuchungen zeigen, dass Moos ein sehr gut geeignetes Rezeptormedium für das Indoor- und Outdoorexpositionsmonitoring ist. Ziel sollte es sein, eine Biomonitoringmethode für die Langzeiterfassung organischer und anorganischer Schadstoffe mit einem Rezeptor zu entwickeln und zu erproben, der über ein breites Spektrum von Stoffen und Klimabedingungen im Indoor- und Outdoormonitoring einsetzbar ist und die Beziehungen zwischen innerer Exposition und äußerer Exposition (indoor, outdoor) zuverlässig erfasst (Zechmeister et al. 2007).

Literatur

- Bealey W, Cape JN, Leith ID, Long S, Kinnerlsey RP (2008a) Air quality outcomes in pollution regulation: strengths, limitations and potential. Science Report – SC030175/SR1, CEH Project Number: C02600. Environment Agency, Bristol, S 1–47
- Bealey WJ, Long S, Spurgeon DJ, Leith I, Cape JN (2008b) Review and implementation study of biomonitoring for assessment of air quality outcomes. Science Report – SC030175/SR2. Environment Agency, Bristol, S 1–170
- Dämmgen U (2005) Bestimmung von Ammoniak-Einträgen aus der Luft und deren Wirkungen auf Waldökosysteme. ANSWER-Projekt, Landbauforschung Völknerode, Braunschweig. Sonderheft 279:1–113
- Forster E-M, Matthies M, Brüggemann R (1993) Optimierung eines Bioindikator-Meßnetzes mit geostatistischen Methoden und einem geographischen Informationssystem. Umweltwiss Schadst Forsch 5:286–294
- Funk W, Dammann V, Donnevert G (2006) Quality assurance in analytical chemistry. Applications in environmental, food and ma-

- terials analysis, biotechnology and medical engineering, 2. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim
- Gauger T, Anshelm F, Schuster H, Erisman JW, Vermeulen AT, Draaijers GJ, Bleeker A, Nagel HD (2002) Mapping of ecosystem specific long-term trends in deposition loads and concentrations of air pollutants in Germany and their comparison with Critical Loads and Levels: Part 1: Deposition Loads 1990–1999. Final Report 29942210 on behalf of Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt), Berlin
- Genßler L, Rademacher J, Rammert U (2001) Arbeitskreis der Landesanstalten und -ämter. Konzeption der künftigen Aufgabenbereiche. *Umweltwiss Schadst Forsch* 13:1–4
- Harmens H (2005) Monitoring of atmospheric deposition in Europe using bryophytes. Monitoring manual 2005/2006 survey. Bangor
- Harmens H, Norris D and the participants of the moss survey (2008) Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990–2005). Programme Coordination Centre for the ICP Vegetation, Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales, Bangor
- Herpin U, Siewers U, Markert B, Rosolen V, Breulmann G, Bernoux M (2004) Second German heavy-metal survey by means of mosses, and comparison of the first and second approach in Germany and other European countries. *Environ Sci Pollut Res* 11:57–66
- Holy M, Pesch R, Schröder W, Harmens H, Alber R, Aleksiyenak Y, Blum O, Coskun M, Dam M, de Temmermann L, Frolova M, Frontasyeva M, Grodzińska K, Jeran Z, Kubin E, Kvietkus K, Leblond S, Liiv S, Magnússon S, Maňková B, Miodrag K, Rühling Å, Santamaria J, Steinnes E, Suchara I, Szymon K, Thöni L, Urumov V, Yurukova L, Zechmeister HG (2009a) Europe-wide analysis of factors influencing the spatial variation of cadmium, lead and mercury concentrations in mosses. In: Harmens H, Mills G, Menichino N, Bender J, Weigel H (Hrsg) 22nd Task Force Meeting of the ICP Vegetation, 2.–5. Februar 2009, Braunschweig. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor
- Holy M, Leblond S, Pesch R, Schröder W (2009b) Assessing spatial patterns of metal bioaccumulation in French mosses by means of an exposure index. *Environ Sci Pollut Res* 16(5):499–507, DOI 10.1007/s11356-009-0146-0
- Ilyin I, Travnikov O, Aas W (2006) Heavy metals: transboundary pollution of the environment. EMEP/MS-CHE Status Report 2/2006. Meteorological Synthesizing Centre – East, Moscow, Russian Federation. <http://www.msceast.org>, abgerufen am 23. 12. 2009
- Ilyin I (2009) Modelled EMEP heavy metal deposition vs moss measurements: Evaluation of spatial patterns and log-term temporal trends. In: Harmens H, Mills G, Menichino N, Bender J, Weigel H (Hrsg) 22nd Task Force Meeting of the ICP Vegetation, 2.–5. Februar 2009, Braunschweig. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor
- Johnston K, Ver Hoef JM, Krivoruchko K, Lucas N (2001) Using ArcGIS Geostatistical Analyst. Redlands
- Kass GV (1980) An exploratory technique for investigating large quantities of categorical data. *Appl Stat* 29:199–127
- Keil M, Kiefl R, Strunz G (2005) CORINE Land Cover 2000 – Germany. Final Report. German Aerospace Center, German Remote Sensing Data Center, Oberpfaffenhofen
- Kleppin L, Pesch R, Schröder W (2008a) CHAID-Models on boundary conditions of metal accumulation in mosses collected in Germany 1990, 1995 and 2000. *Atmos Environ* 42:5220–5231
- Kleppin L, Schröder W, Pesch R, Schmidt G (2008b) Entwicklung und Erprobung einer Metadaten- und WebGIS-Applikation für das Expositionsmonitoring mit Moosen in Deutschland Ein Beitrag zum LTER-Netzwerk. *Umweltwiss Schadst Forsch* 20:38–48
- Klimmek S (2003) Charakterisierung der Biosorption von Schwermetallen an Algen. Dissertation TU Berlin, S 1–142
- Kostka-Rick R, Leffler US, Markert B, Herpin U, Lusche M, Lehrke J (2001) Biomonitoring zur wirkungsbezogenen Ermittlung der Schadstoffbelastung in terrestrischen Ökosystemen. Konzeption, Durchführung und Beurteilungsmaßstäbe im Rahmen von Genehmigungsverfahren. *Umweltwiss Schadst Forsch* 12:5–12
- Matheron G (1965) Les variables régionalisées et leur estimation. Masson, Paris
- Mohr K (1999) Passives Monitoring von Stickstoffeinträgen in Kiefernforsten mit dem Rotstengelmoss (*Pleurozium schreberi* (Brid)) Mitt *Umweltwiss Schadst Forsch* 11:267–274
- Mohr K (2007) Biomonitoring von Stickstoffimmissionen. Möglichkeiten und Grenzen von Bioindikationsverfahren. *Umweltwiss Schadst Forsch* 19(4):255–264
- Mohr K, Holy M, Pesch R, Schröder W (2009) Bioakkumulation von Metallen und Stickstoff zwischen 1990 und 2005 in Niedersachsen. *Umweltwiss Schadst Forsch* 21:454–469
- Pesch R (2003) Geostatistische und multivariat-statistische Analyse des Moos-Monitorings 1990, 1995 und 2000 zur Ableitung von Indikatoren für die Bioakkumulation atmosphärischer Metalleinträge in Deutschland. Dissertation, Hochschule Vechta
- Pesch R, Schröder W (2006) Integrative exposure assessment through classification and regression trees on bioaccumulation of metals, related sampling site characteristics and ecoregions. *Ecol Inf* 1:55–65
- Pesch R, Schmidt G, Schröder W, Aden C, Kleppin L, Holy M (2007a) Development, implementation and application of the WebGIS MossMet. In: Tochtermann K, Scharl A (Hrsg) The geospatial web. How geo-browsers, social software and the Web 2.0 are shaping the network society. Springer, London, S 191–200
- Pesch R, Schröder W, Genßler L, Göritz A, Holy M, Kleppin L, Matter Y (2007b) Moos-Monitoring 2005/2006: Schwermetalle IV und Gesamtstickstoff. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. FuE-Vorhaben 205 64 200, Abschlussbericht, Berlin
- Pesch R, Schröder W, Dieffenbach-Fries H, Genßler L, Kleppin L (2008) Optimierung des Moosmonitoring-Messnetzes in Deutschland. *Umweltwiss Schadst Forsch* 20:49–61
- Pesch R, Schmidt G, Schröder W, Conrad A, Kolossa-Gehring M, Feigenspan S, Utermann J (2009) Das Potenzial raumbezogener Daten im Human-Biomonitoring am Beispiel des Kinder-Umwelt-Surveys. In: Strobl J, Blaschke T, Griesebner G (Hrsg) Angewandte Geoinformatik 2009. Wichmann, Heidelberg, S. 248–257
- Rühling A, Tyler G (1968) An ecological approach to the lead problem. *Botaniska Notis* 121:321–343
- Rühling A, Tyler G (1969) Ecology of heavy metals – a regional and historical study. *Botaniska Notis* 121:248–259
- Rühling A, Tyler G (1970) Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylacomium splendens* (Hedw.) Br Et Sch *Oikos* 21:248–342
- Schröder W, Garbe-Schönberg CD, Fränze O (1991) Die Validität von Umweltdaten. Kriterien für ihre Zuverlässigkeit: Repräsentativität, Qualitätssicherung und -kontrolle. *Umweltwiss Schadst Forsch* 3:237–241
- Schröder W, Schmidt G (2000) Raumgliederung für die Ökologische Umweltbeobachtung des Bundes und der Länder. *Umweltwiss Schadst Forsch* 12:237–243
- Schröder W, Pesch R, Schmidt G (2004) Soil monitoring in Germany. Spatial representativity and methodical comparability. *J Soils Sediments* 4:49–58
- Schröder W, Pesch R (2005) Time series of metals in mosses and their correlation with selected sampling site-specific and ecoregional characteristics in Germany. *Environ Sci Pollut Res* 12:159–167
- Schröder W, Englert C, Pesch R, Zechmeister HG, Thöni L, Suchara I, Maňková B, Jeran Z, Harmens H, Grodzińska K, Alber R

- (2008) Metallakkumulation in Moosen: Standörtliche und regionale Randbedingungen des Biomonitoring von Luftverunreinigungen. *Umweltwiss Schadst Forsch* 20:120–132
- Schröder W, Pesch R, Matter Y, Dieffenbach-Fries H, Genßler L (2009) Trend der Schwermetall-Bioakkumulation 1990 bis 2005 in Deutschland. *Umweltwiss Schadst Forsch* 21:549–574
- Schröder W, Holy M, Pesch R, Harmens H, Ilyin I, Steinnes E, Alber R, Aleksiyenak Y, Blum O, Coşkun M, Dam M, De Temmerman L, Frolova M, Frontasyeva M, Gonzalez Miqueo L, Grodzińska K, Jeran Z, Korzekwa S, Krmar M, Kubin E, Kvietkus K, Leblond S, Liiv S, Magnússon S, Maňková B, Piispänen J, Rühling Å, Santamaria JM, Spiric Z, Suchara I, Thöni L, Urumov V, Yurukova L, Zechmeister HG (2010) Are cadmium, lead and mercury concentrations in mosses across Europe primarily determined by atmospheric deposition of these metals? *J Soils Sediments* (submitted)
- Steinnes E, Rühling Å, Lippo H, Mäkinen A (1997) Reference materials for large-scale metal deposition surveys. *Accredit Qual Assur* 2(5):243–249
- Tyler G (1990) Bryophytes and heavy metals: a literature review. *Bot J Linnean Soc* 104:231–253
- Wappelhorst O, Korhammer S, Leffler US, Markert B (2000) Ein Moosbiomonitoring zur Ermittlung atmosphärischer Elementeträger in die Euroregion Neißة (D, PL, CZ). *Z Umweltchem Ökotox* 12(4):191–200
- Webster R, Oliver MA (2001) *Geostatistics for environmental scientists*. Wiley, Chichester New York Weinheim Brisbane Singapore Toronto
- Zechmeister HG, Dullinger S, Hohenwallner D, Riss A, Hanus-Illnar A, Scharf S (2006) Pilot study on road traffic emissions (PAHs, heavy metals) measured by using mosses in a tunnel experiment in Vienna, Austria. *Environ Sci Pollut Res* 13:398–405
- Zechmeister HG, Köllensperger G, Hann S, Hanus-Illnar A, Scharf S, Schneider J, Neuberger M, Moshhammer H, Hohenwallner D, Schierl R, Schröder W, Schmidt G, Pirintosos SA, Loppi S, Gaggi C, Nante N, Namiesnik J, Zygmunt B, Jeran Z, Perharic L, Künzli N, Frontasyeva M, Lyapunov S, Ilchenko I, Harmens H (2007) *INDOMO*. New tool for monitoring indoor pollutants with health relevance across Europe. Wien