

Metalle und Stickstoff angereichert in Moosen Sachsens

Andrea Kaltz · Harry Harmens · Marcel Holy · Ilia Ilyin · Roland Pesch · Winfried Schröder

Eingegangen: 26. Dezember 2009 / Akzeptiert: 19. Februar 2010 / Online veröffentlicht: 2. April 2010
© Springer-Verlag 2010

Zusammenfassung *Hintergrund, Ziel und Bereich* In die Atmosphäre emittierte Stoffe gelangen durch atmosphärische Deposition zurück auf die Erdoberfläche. Dort wird die Anreicherung von Schwermetalldepositionen seit 1990 alle fünf Jahre europaweit in den UNECE ICP Vegetation Heavy Metals in Mosses Surveys gemessen, seit 2005 auch die Stickstoffakkumulation. Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist die Kartierung der Metall- und Stickstoffanreicherung in Sachsen seit 1990 bzw. seit 2005, die Beschreibung der räumlichen Varianz der Metallbioakkumulation in Abhängigkeit von Eigenschaften der Moosbeprobungsstellen und ihrer Umgebung sowie erstmals auch die Verknüpfung der Stoffgehalte in den Moosen mit denen

der europaweit flächendeckend modellierten Gesamtdeposition von Cadmium (Cd), Blei (Pb) und Quecksilber (Hg).

Material und Methoden In Sachsen wurden die Moose *Pleurozium schreberi* (1990, 1995 häufigste Moosart, danach zweithäufigste), *Hypnum cupressiforme* (1990, 1995 zweithäufigste, danach häufigste Moosart), *Scelopodium purum* und *Brachytecium rutabulum* (1995, 2000) an bis zu 83 Standorten gesammelt. Die in diesen Moosen chemisch bestimmten Schwermetall- und Stickstoffkonzentrationen wurden mit topografischen und ökologischen Informationen über die Beprobungsorte und mit quantitativen Angaben über die Landnutzung in ihrer Umgebung in dem *WebGIS MossMet* zusammengefügt. Die standort- und metallspezifischen Messdaten sowie die daraus geostatistisch geschätzten Flächeninformationen über die Akkumulation von Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Blei (Pb), Titan (Ti), Vanadium (V) und Zink (Zn) wurden in einem Multimetallindex (MMI_{1990–2005}) zusammengefasst und kartiert. Die Zusammenhänge zwischen den Schwermetallanreicherungen, Standortcharakteristika und Landnutzung wurden korrelations- und kontingenzzanalytisch sowie am Beispiel von Cu multivariat-statistisch mit Classification and Regression Trees (Cart) quantifiziert. Die Konzentrationen von Cd, Hg und Pb in den Moosen wurden mit denen der europaweit flächendeckend modellierten EMEP-Gesamtdepositionen verknüpft und korrelationsstatistisch ausgewertet.

Ergebnisse Betrachtet man die Messwertverteilungen der Metallanreicherungen, so lassen sich folgende Tendenzen feststellen: Von 1990 bis 2000 nahmen die Metallakkumulationen in den Moosen Sachsens ab. Von 2000 nach 2005 stiegen die Konzentrationen von As, Cr, Cu, Fe, Ti und V signifikant an. Bei Ni und Zn waren nicht signifikante Konzentrationssteigerungen zu verzeichnen. Die Gehalte von Cd, Hg, Pb und Sb sanken, jedoch nicht statistisch signifikant. Der MMI_{1990–2005} nahm bis 2000 signifikant ab, danach

A. Kaltz
Arbeitskreis Bioindikation/Wirkungsermittlung
der Landesämter und -anstalten
c/o Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie,
Postfach 800132, Dresden, Deutschland
E-Mail: Andrea.Kaltz@lfug.smul.sachsen.de

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

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

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

signifikant zu. Die Stickstoffgehalte (N) betragen zwischen 1,36 und 1,96 % und sind positiv mit dem Agrarflächenanteil im Umkreis der Beprobungsstellen und der Bestandeshöhe sowie negativ mit Höhe über NN und Niederschlag korreliert. Der Waldflächenanteil steht in einem negativen statistischen Zusammenhang mit den Konzentrationen der Metalle in Moosen mit Ausnahme von Pb, Sb, und V. Demgegenüber sind die Gehalte von As, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Ti und V in den Moosen mit dem Anteil urbaner Flächen im Umkreis der Beprobungsorte positiv korreliert, Cd negativ. Der an der Straßendichte im Umkreis der Moossammelstellen gemessene Verkehrseinfluss ist positiv korreliert mit den Gehalten von Cr, Cu, Fe und Ni. Positiv verknüpft mit dem Agrarflächenanteil sind die Anreicherungen von Cd, Cu, Hg und Ni, umgekehrt verhält es sich bei As, Cr, Fe und V. Niederschläge sind mit Anreicherungen von As, Cd, Cr (1990–2000), Ni, Pb, Sb und V positiv assoziiert, negativ mit Cr (2005), Cu, Fe und Zn. Konzentrationen von As, Cd, Cr (1990), Ni, Pb, Sb, Ti und V sind positiv mit der Höhe über NN verbunden, bei Cr (2005), Cu, Fe und Zn verhält es sich umgekehrt. Die Geländeneigung zeigt statistisch signifikante Zusammenhänge mit den Konzentrationen von Cd, Cu, Ni und Pb in den Moosen. Negativ korreliert sind As, Pb und Sb mit der Entfernung der Moosprobenentnahme von Bäumen, positiv verknüpft sind Cd, Cr, Fe und Sb mit der Bestandeshöhe. Die Entfernung der Beprobungsstellen von Wohnsiedlungen spielt für die Gehalte von As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb und Sb eine Rolle. Durchweg negativ korreliert sind die Konzentrationen von As, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb V und Zn mit der Entfernung zu Straßen. Die multivariat-statistische Analyse mit CART identifiziert den Anteil urban genutzter Flächen im Umkreis der Moossammelorte und die Bestandeshöhe als wichtigste Einflussgrößen für die Cu-Gehalte in den Moosen 2005. Die Gesamtdeposition von Cd, Hg und Pb (EMEP) und die entsprechenden Metallkonzentrationen in Moosen Sachsens weisen signifikante Korrelationen auf (1995 Hg: $r_s = 0,62$, $p = 0,004$; 2005 Cd: $r_s = 0,43$, $p = 0,07$, Hg: $r_s = 0,44$, $p = 0,06$, Pb: $r_s = 0,39$, $p = 0,099$).

Diskussion Anders als etwa in Baden-Württemberg stiegen die Anreicherungen mehrerer Metalle in sächsischen Moosen von 2000 bis 2005 an, Cr drastisch. Signifikante Korrelationen zwischen den Konzentrationen von Cd, Hg und Pb in Moosen und der europaweit flächendeckend modellierten Gesamtdeposition (EMEP) bestehen anders als etwa in Baden-Württemberg für nur ein Metall im Jahr 1995 (Hg) und darüber hinaus nur für eine weitere Inventur (2005: Cd, Hg, Pb). In diesem Rahmen werden die deutschlandweit punktuellen Korrelationen zwischen gemessenen Depositionskonzentrationen und Metallanreicherungen in Moosen für Sachsen verifiziert.

Schlussfolgerungen Im Vergleich zu zeitlich höher aufgelösten Depositionsmessungen erfasst das Moosmonitoring europaweit mit mindestens 1,5 Moosbeprobungsstellen pro

1000 km² ein breites Stoffspektrum, das auch selten gemessene Stoffe mit humantoxikologischer Bedeutung (z. B. Al, As, Hg, Sb, V) umfasst. Damit bildet das Moosmonitoring ein wichtiges Bindeglied zwischen der technischen Erfassung von Stoffeinträgen durch Deposition und der Anreicherung dieser Stoffe in biologischem Material. Die Untersuchung zeigt, dass die Stoffanreicherung in biologischem Material nicht nur von den Depositionen, sondern auch von topografischen und ökologischen Merkmalen der Messstellen und der Landnutzung ihrer Umgebung abhängt. Das Moosmonitoring weist flächendeckend nach, wie sich Luftreinhaltepolitik auf die Anreicherung von atmosphärischen Stoffeinträgen in Schutzgütern auswirkt. Von besonderer umweltpolitischer Bedeutung ist, dass in keinem anderen Messprogramm räumlich so verdichtet Daten über ein breites, ökotoxikologisch und humanmedizinisch bedeutsames Stoffspektrum erhoben werden. Die hohe räumliche Auflösung ist ein wesentliches Kriterium für ihre Nutzbarkeit im Vollzug umweltpolitischer Maßnahmen auf Bundes- und Länderebene.

Empfehlungen und Perspektiven Das Moosmonitoring sollte im bisherigen Umfang langfristig fortgesetzt werden. Es liefert als einziges Messnetz in Europa räumlich hinreichend differenzierte, flächendeckende Informationen über die Metall- und Stickstoffexposition naturnaher und agrarisch genutzter Ökosysteme, die auch für einzelne Staaten und deren administrative Untergliederungen räumlich aussagekräftig sind. Die in anderen Untersuchungen jüngst belegten europaweiten Korrelationen zwischen Stoffanreicherungen in Moosen und EMEP-Depositionsdaten werden in nachfolgenden Arbeiten dazu genutzt, die Kartierung der Metall- und Stickstoffdepositionen räumlich höher aufzulösen.

Schlüsselwörter Bioakkumulation · CART · EMEP-Deposition · Geostatistik · ICP Vegetation · Schwermetalle · Stickstoff · WebGIS

Metals and nitrogen concentrations in Mosses sampled in Saxony

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 (N) 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 Saxony, 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. Exemplified for Cadmium (Cd), Mercury (Hg) and Lead (Pb) the metal loads in mosses are furthermore related to modelled deposition data provided from the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP).

Materials and methods In Saxony *Pleurozium schreberi* (1990, 1995 most frequent moss species, thereafter second most), *Hypnum cupressiforme* (1990, 1995 second most, thereafter most frequent moss species), *Scleropodium purum* and *Brachytecium rutabulum* (1995, 2000) were sampled at up to 83 sites. 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 arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), nickel (Ni), lead (Pb), titanium (Ti), vanadium (V) and zinc (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 Classification and Regression Trees (CART).

Results The results of the quality controlled chemical analyses show a decrease of the metal bioaccumulation in Saxony from 1990 to 2000. From 2000 to 2005 a significant increase can be stated for As, Cr, Cu, Fe, Ti and V. The element loads of Cd, Hg, Pb and Sb show a decreasing, although non significant, tendency. The $MMI_{1990-2005}$ decreased significantly from 1990 to 2000 and increased significantly from 2000 to 2005. The N concentration in mosses in Saxony reaches from 1.36 to 1.96 % in dry mass showing significant correlations to the agriculture density (+), the height of the surrounding trees (+), altitude (–) and the precipitation sum for the accumulation period (–). The ratios of forests around the monitoring sites show a negative correlation to all elements but for Pb, Sb and V. Unlike Cd the moss loads of As, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Ti and V are positively correlated to the density of urban areas calculated from the Corine Landcover map 2000. The same holds true for Cr, Cu Fe and Ni regarding traffic density and Cd, Cu, Hg and Ni regarding agricultural density. The precipitation sum within the accumulation period is positively correlated with As, Cd, Cr (1990–2000), Ni, Pb, Sb und V, negatively with Cr (2005), Cu, Fe and Zn. Regarding altitude a similar

tendency can be observed. The slope gradient shows significant association to Cd, Cu, Ni and Pb. Regarding the canopy effect negative correlation coefficients were calculated for As, Pb and Sb regarding the distance of the sampling site to the nearest tree crowns and positive correlations were calculated for Cd, Cr, Fe and Sb with respect to the height of the surrounding trees. The distance of the moss site to human settlements is significantly related to As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb and Sb. The impact of traffic becomes apparent for As, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V and Zn which are all negatively correlated with the distance of the moss site to the nearest road. The multivariate statistical CART analysis identifies the urban land use density in a radius of 5 km around the sampling site as well as the height of surrounding trees as the statistically most significant factors for the Cu concentrations in mosses sampled in 2005. The modelled total deposition of Cd, Hg and Pb (EMEP) and the respective concentrations in Saxon mosses are correlated significantly (1995 Hg: $r_s = 0.62$, $p = 0.004$; 2005 Cd: $r_s = 0.43$, $p = 0.07$, Hg: $r_s = 0.44$, $p = 0.06$, Pb: $r_s = 0.39$, $p = 0,099$).

Discussion Unlike in e.g. Baden-Württemberg the metal accumulation in mosses in Saxony increased between 2000 and 2005, Cr thereby increased dramatically. For Cd, Hg and Pb it could be shown that the metal loads in mosses are significantly correlated to the modelled total deposition provided by EMEP. Nevertheless, this does not hold true for all elements in all campaigns. Taking this into account, it can be verified that positive relationships between the metal bioaccumulation and the deposition for Saxony exist.

Conclusions Contrary to deposition measurements that exhibit a higher temporal resolution the moss surveys provide measurement data on a wide range of elements. Some of these elements are important with regard to human-toxicological aspects (e.g. Al, As, Hg, Sb, V). The standardised biomonitoring of atmospheric pollution with mosses is an important link between the technical acquisition of depositions and the accumulation in biological material. To claim that the element concentrations in mosses and in the deposition should correlate to a high degree is not appropriate since both approaches are physically related but are not identical. The degree of correlation thereby depends on the boundary conditions of the physical processes, like regional and site-specific meteorological conditions within the accumulation period, the vertical and horizontal vegetation structure or land use conditions.

Recommendations and perspectives 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). It can therefore be claimed that the moss survey is the only environmental monitoring network that provides high density and surface covering information on

the metal and N exposition of near-natural and agricultural ecosystems. The correlations of the metal bioaccumulation and the modelled deposition should therefore be used to complement the deposition measurement activities across Europe.

Keywords Bioaccumulation · CART · EMEP deposition · Geostatistics · Heavy metals · ICP vegetation · Nitrogen · WebGIS

1 Hintergrund, Ziel und Bereich

Die Agenda 21, das UNESCO-Programm Man and the Biosphere (MaB) und die UNECE (<http://www.unece.org/env/welcome.html>) betrachten Umweltbeobachtung als Kernelement nachhaltiger Entwicklung. Das Nachhaltigkeitsleitbild bedeutet für Umweltmonitoring zum einen, dass langjährige Messreihen benötigt werden und zum anderen, dass medienübergreifende Wirkungsaspekte wie die Anreicherung von Luftschadstoffen in Lebewesen berücksichtigt werden. Das Moosmonitoring ist ein Langfristmessprogramm, in dem die Anreicherung von atmosphärisch eingetragenen Metallen und Stickstoff in biologischem Material europaweit bestimmt wird. Es wird von der UNECE im ICP Vegetation¹ auf Grundlage des Genfer Luftreinhalteabkommens (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, CLRTAP) im Fünfjahresrhythmus an mindestens 1,5 Standorten pro 1000 km² nach einheitlicher Richtlinie (Harmens 2005) durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Berichten der Working Group on Effects (WGE) der CLRTAP und des Programms des ICP Vegetation (<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>) präsentiert (Harmens et al. 2008).

Metalle und Stickstoff werden vorwiegend durch natürliche und anthropogene Verbrennungsprozesse in die Atmosphäre emittiert. Bei Stickstoff spielt ferner die landwirtschaftliche Tierproduktion eine herausragende Rolle. Moose werden lokal sowie regional zur Bestimmung der atmosphärischen Bioakkumulation dieser Stoffkomponenten 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. 2008a,b; Tyler 1990; Wappelhorst et al. 2000; Zechmeister et al. 2006). Deutschland beteiligte sich seit 1990 an den Heavy Metals in Mosses Surveys, wobei die chemische Analyse der Moose und die Datenauswertung im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA) erfolgten und die Bundesländer die Moosprobenentnahme übernahmen. Der Arbeitskreis Bioindikation/Wirkungsermittlung der Landesämter und -anstalten für Umweltschutz (AKB) und

ein Vertreter des UBA begleiteten das Moosmonitoring als wissenschaftlicher Beirat.

Im Umweltbericht des Landes Sachsens (SMUL 2007) wird die gesetzliche Verpflichtung zur Umweltüberwachung und deren Bedeutung bei der Überführung von EU-Richtlinien in nationales Recht betont. Ebenso wird hervorgehoben, dass Umweltbeobachtung nach § 12 Bundesnaturschutzgesetz Aufgabe des Bundes und der Länder ist. Obwohl das Moosmonitoring gerade in dieser Hinsicht besonders hervorzuheben ist und obwohl es gegenüber anderen Messprogrammen wie z. B. Depositionsmessnetzen erhebliche Vorteile bietet (Abschn. 4), ist das Moosmonitoring nicht Gegenstand des sächsischen Umweltberichts 2007. Auch Schwermetalle spielen außer im Zusammenhang mit Feinstaubmessungen keine Rolle. Stickstoff hingegen wird im Zusammenhang mit Luftqualität, Klimawandel und Landwirtschaft erwähnt, doch geht es hier nicht um medienübergreifende Aspekte wie etwa die Anreicherung atmosphärischer Depositionen. Die Ergebnisse der Moosmonitoringkampagnen 1990, 1995 und 2000 wurden vom Sächsischen Landesamt für Umwelt und Geologie (SLUG) in Form eines Berichts veröffentlicht (SLUG 2004). Die Beschreibung der in Sachsen ermittelten Stoffgehalte in den Moosen wurden dabei durch eine Kartierung entsprechender Konzentrationen in der organischen Auflage und des mineralischen Oberbodens ergänzt.

Der vorliegende Artikel soll die in SLUG (2004) beschriebenen Ergebnisse des Moosmonitorings um diejenigen aus der Kampagne 2005 ergänzen. Die Kartierung der Metallakkumulation seit 1990 bzw. die Stickstoffanreicherung im Jahr 2005 wird dabei ergänzt durch Korrelationsanalysen zwischen den Cd-, Hg und Pb-Konzentrationen in den Moosen und in der modellierten Gesamtdeposition (EMEP² – Ilyin et al. 2006; Ilyin 2009) sowie die statistische Analyse der räumlichen Varianz der Bioakkumulation in Abhängigkeit von Eigenschaften der Probeentnahmestellen und ihrer Umgebung. Im Vergleich zu SLUG (2004) werden alternative Methoden bezüglich der kartografischen Darstellung und Datenauswertung eingesetzt. Dies bezieht sich v. a. auf die Verwendung geostatistischer Verfahren zur flächenhaften Kartierung der Metall- und Stickstoffgehalte. Auch werden multivariat-statistische Verfahren zur Ableitung statistischer Indikatoren für die Metallanreicherung und zur Evaluierung der in den Moosen bestimmten Stoffgehalte eingesetzt. Der diesbezügliche methodische Ansatz wurde mit dem Arbeitskreis Bioindikation und Wirkungsermittlung der Landesanstalten und -ämter sowie mit dem ICP-Vegetation-Programmzentrum abgestimmt. Dies gilt

¹ International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops.

² Das Europäische Monitoring und Bewertungsprogramm EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) ist ein wissenschaftliches Programm zur internationalen Zusammenarbeit im Rahmen der Genfer Luftreinhaltekonvention.

z. B. auch für die Kriterien und Daten, die der Datenauswertung zugrunde gelegt wurden.

2 Material und Methoden

2.1 Datenerhebung

In Sachsen wurden Proben von *Pleurozium schreberi*, *Hylacomium splendens*, *Scleropodium purum* und *Brachytecium rutabulum* an 27 (1990), 80 (1995), 83 (2000) bzw. 61 (2005) Standorten entnommen (Tabelle 1). Wenn möglich, erfolgte die Beprobung – abgesehen von neu hinzukommenden Standorten – an den Orten der vorangegangenen Beprobungen mit einer maximalen Abweichung von 2 km. Im Jahr 2005 wurden die in den Moosen enthaltenen 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) mit ICP-OES nach DIN EN ISO 11885 (E 22) und VDLUFA Methodenbuch 2.2.2.6 bestimmt. 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 ermittelt, die Gehalte von Quecksilber (Hg) mit einem Quecksilberanalysator (thermostatisierte Zweiwegzelle) nach DIN EN 1483 und VDLUFA Methodenbuch VII. In den vorangegangenen Kampagnen erfolgte die Bestimmung der Stoffgehalte in den Moosen z. T. mit unterschiedlichen Verfahren. Die zeitliche Vergleichbarkeit der Stoffgehalte wurde durch die Analyse von Rückstellproben aus den jeweils vorangegangenen Kampagnen sichergestellt. Die Massenkonzentration vom Gesamt-N (Gesamtstickstoff) wurde 2005 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 wurde zunächst in den einzelnen Teilnehmerstaaten kontrolliert und umfasste die Messung der von Steinnes et al. (1997) beschriebenen Referenzmaterialien M2 (hohe Metallkonzentrationen) und

M3 (Hintergrundwerte) in jeder Messserie sowie den Austausch und die Messung von Moosproben, die auf beiden Seiten der Grenzen Deutschlands zu benachbarten Staaten gesammelt wurden. Anschließend wurden alle qualitätskontrollierten Daten der Teilnehmerstaaten vom Programmzentrum des ICP Vegetation erneut daraufhin überprüft, ob sie den Anforderungen nach Steinnes et al. (1997) entsprechen. Zur Sicherung und Kontrolle der analytischen Qualität wurden ansonsten alle einschlägigen Maßnahmen ergriffen (Funk et al. 2006) und ausführlich dargestellt (Schröder et al. 2009). Bevor die qualitätskontrollierten Daten von den Teilnehmerstaaten an das Programmzentrum zur Plausibilitätsprüfung aller europaweit gemessenen Daten geschickt wurden, erfolgte eine Plausibilitätsprüfung in jedem Teilnehmerstaat und ggf. der Ausschluss einzelner Datensätze von der Auswertung.

2.2 Datenauswertung

Die räumlichen Muster der Bioakkumulation von As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti, V und Zn und des Multimetallindex (MMI, s. u.) wurden mit geostatistischen Methoden kartiert (Matheron 1965; Webster und Oliver 2001). Die Qualität der dazu berechneten Flächenschätzungen wurde durch Kreuzvalidierung bestimmt (Johnston et al. 2001; Pesch 2003; Pesch et al. 2007b). Der Multimetallindex (MMI) wurde sowohl für jeden Moosentnahmeort als auch für die aus ihnen berechneten flächenhaften Schätzwerte berechnet. Hierzu wurden pro Element 10 Perzentilklassen gebildet und jeder Perzentilklasse dann ein elementspezifischer Indexwert zwischen 1 (niedrige Akkumulation) und 10 (hohe Anreicherung) zugewiesen: So erhielten beispielsweise Standorte, deren As-Konzentration der ersten Perzentilklasse (0.–10. Perzentil) zugeordnet wurden, den As-spezifischen Indexwert 1, solche, die der zweiten Perzentilklasse (10.–20. Perzentil) zugeordnet wurden, den As-spezifischen Indexwert 2 usw. Entsprechend wurde mit jedem Element verfahren. Der $MMI_{1990-2005}$ eines jeden Moossammelortes und einer jeden Rasterzelle entspricht dem Durchschnitt der dort ermittelten elementspezifischen Indexwerte der Konzentrationen von As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Ti und Zn, die durchgängig 1990, 1995, 2000 und 2005 in Sachsen gemessen wurden. Ob sich die Messwertverteilungen der bisherigen vier Inventuren signifikant voneinander unterscheiden, wurde mit dem Mann-Whitney-U-Test (auch Mann-Whitney-Wilcoxon-Test) geprüft. Der U-Test ist ein parameterfreier statistischer Homogenitätstest, der zur Überprüfung der Signifikanz der Übereinstimmung zweier Verteilungen dient (Mann und Whitney 1947; Wilcoxon 1945).

Die Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen in Moosen einerseits und Depositionen sowie metrischen Merkmalen des Beprobungsortes und seiner Umgebung andererseits wurden mit Rangkorrelationskoeffizienten nach

Tabelle 1 Beprobte Moosarten in Sachsen 1990 bis 2005

	Brachytecium rutabulum		Hypnum cupressiforme		Pleurozium schreberi		Scleropodium purum	
	n	%	n	%	n	%	n	%
1990	0	0,0	0	0,0	20	74,1	7	25,9
1995	7	8,8	22	27,5	40	50,0	11	13,8
2000	11	13,3	35	42,2	24	28,9	13	15,7
2005	0	0,0	25	41,0	24	39,3	12	19,7

Spearman (r_s) gekennzeichnet. r_s misst, wie gut eine beliebige monotone Funktion den Zusammenhang zwischen zwei Variablen beschreiben kann, ohne Annahmen über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Variablen zu machen. Im Gegensatz zu dem Produkt-Moment-Korrelationskoeffizienten wird weder Linearität der Beziehung zwischen den Variablen vorausgesetzt noch ist Intervallskalenniveau erforderlich. Ferner ist der Rangkorrelationskoeffizient robust gegenüber Ausreißern. Das Prinzip der nichtparametrischen Korrelation besteht darin, jeden Wert einer Messreihe durch den Rang relativ zu allen anderen Werten zu ersetzen. Durch die Transformation der Originalwerte in Ränge geht Informati-

on verloren. Die Anwendung bei intervallskalierten Daten ist dennoch sinnvoll, da eine nicht parametrische Korrelation robuster ist als die lineare Korrelation (Bortz et al. 1990).

Im Falle nominaler Standortmerkmale wie z. B. Moosart wurde der Kontingenzkoeffizient Cramérs V berechnet. Cramérs V ist ein Chi-Quadrat-basiertes Zusammenhangsmaß, dessen numerischer Wert die Stärke des Zusammenhangs zwischen zwei nominalskalierten Variablen misst, wenn mindestens eine der beiden Variablen mehr als zwei Ausprägungen hat. Cramérs V liegt bei jeder Kreuztabelle unabhängig von der Anzahl ihrer Zeilen und Spalten zwischen 0 und 1. Er kann bei beliebig großen Kreuztabellen ange-

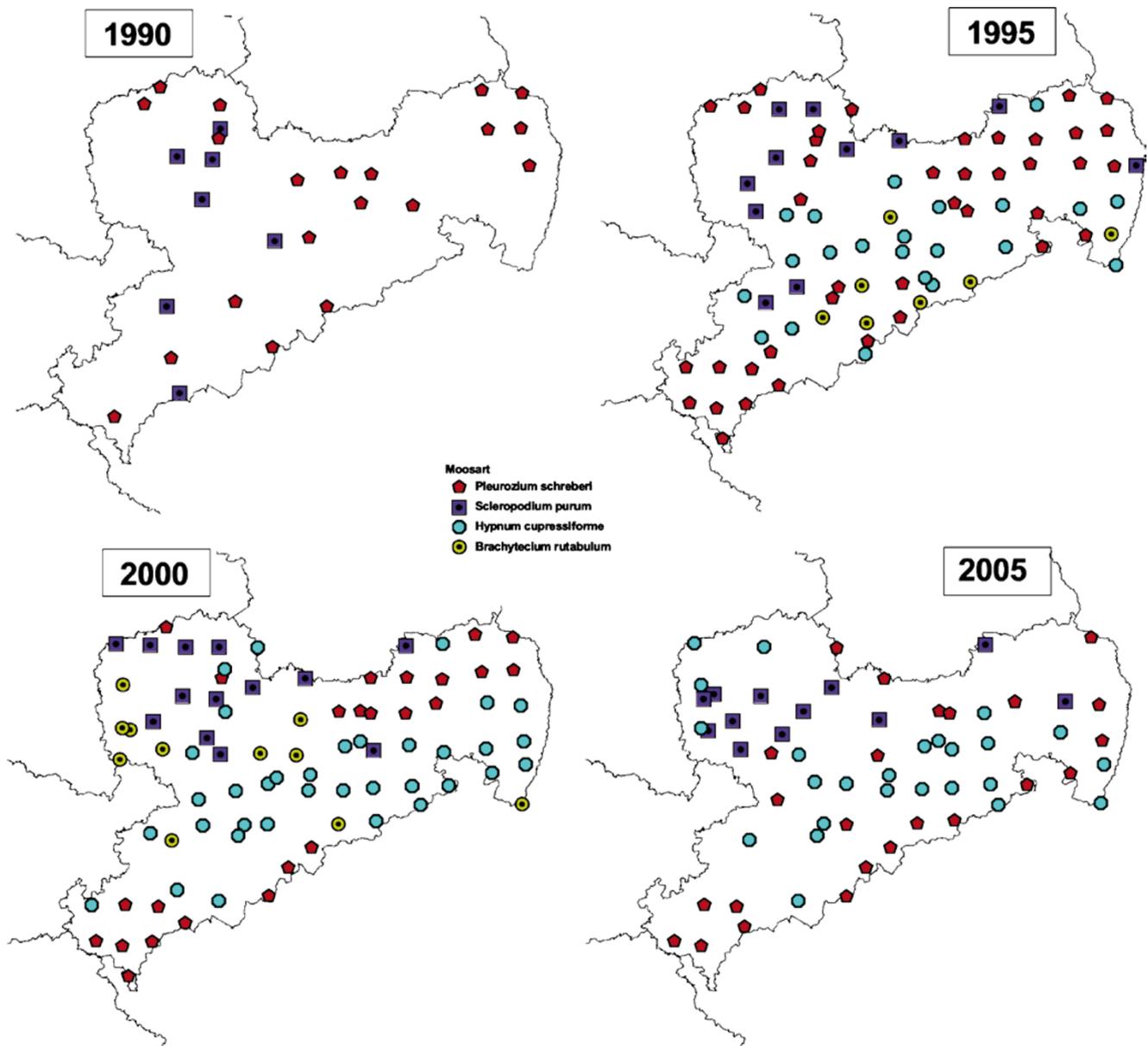


Abb. 1 Beprobte Moosarten und Sammelorte in Sachsen 1990–2005

Tabelle 2 Deskriptiv-statistische Maßzahlen der Elementgehalte in sächsischen Moosen und des $MMI_{1990-2005}$ 1990–2005 (Einheiten für die einzelnen Perzentilangaben der Metalle: $\mu\text{g/g}$; der $MMI_{1990-2005}$ ist dimensionslos)

1990													
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn	MMI
Anzahl	16	16	27	27	27	–	27	27	–	27	27	27	27
20. Perz.	0,798	0,264	3,02	9,33	1219	–	2,88	11,42	–	79,3	4,76	40,3	8,25
50. Perz.	1,471	0,333	4,33	11,55	1950	–	4,38	28,10	–	117,2	5,58	48,9	9,125
90. Perz.	6,373	0,677	8,07	17,28	5407	–	6,33	38,98	–	202,6	7,52	76,9	9,775
1995													
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn	MMI
Anzahl	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
20. Perz.	0,299	0,241	0,94	7,92	398	0,036	1,20	6,51	0,136	26,3	1,35	45,1	4,775
50. Perz.	0,515	0,303	1,41	9,58	566	0,047	1,84	9,62	0,183	35,3	1,82	55,7	6,188
90. Perz.	1,448	0,711	3,28	13,39	1077	0,083	4,00	29,41	0,314	65,6	4,23	127,3	9
2000													
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn	MMI
Anzahl	82	82	81	82	82	83	83	82	83	81	83	82	83
20. Perz.	0,226	0,196	0,77	5,82	302	0,033	0,94	3,83	0,120	8,9	0,76	35,0	2,225
50. Perz.	0,300	0,260	0,92	7,07	377	0,044	1,33	5,75	0,160	12,3	0,96	43,6	3,5
90. Perz.	0,674	0,350	1,57	9,62	739	0,066	2,46	11,61	0,260	23,5	1,90	61,2	6,325
2005													
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn	MMI
Anzahl	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61
20. Perz.	0,240	0,184	2,01	7,17	370	0,033	1,10	3,24	0,120	10,7	0,87	41,7	3,925
50. Perz.	0,390	0,260	3,27	8,85	510	0,041	1,40	5,27	0,160	15,7	1,28	55,1	5,375
90. Perz.	1,122	0,396	8,84	12,15	1168	0,078	2,85	10,77	0,328	32,6	2,25	89,5	7,875

wandt werden. Werte $>0,3$ gelten als bedeutsam, ab 0,6 als Hinweis auf einen starken Zusammenhang. Da Cramérs V immer positiv ist, kann keine Aussage über die Richtung des Zusammenhangs getroffen werden (Bortz et al. 1990).

Zusätzlich zu den bivariat-statistischen Korrelationen wurden multivariat-statistische Zusammenhänge zwischen den Cu-Konzentrationen 2005 in Moosen sowie den Standorts- und Umgebungsmerkmalen mit Classification and Regression Trees (CART, Breimann et al. 1984) berechnet. CART ermittelt eine Rangfolge der statistischen Bedeutung der Standorts- und Umgebungsmerkmale und deren Beziehungen untereinander.

Alle Messdaten, Ergebnisse und weiterführenden Informationen der Moosmonitoringkampagnen wurden im WebGIS *MossMet* zusammengeführt, dokumentiert und für Bund, Länder sowie ICP-Vegetation-Programmszentrum zugänglich (Kleppin et al. 2008; Pesch et al. 2007a). Die elementspezifischen Messdaten der Monitoringkampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005 sowie die daraus berechneten MMI wurden auf Korrelationen mit folgenden Daten untersucht: 1. standortspezifische Informationen (s. u.) im Sinne der Verfahrensrichtlinie (Harmens 2005), ökologische und topografische Standorteigenschaften, Ablauf und meteo-

rologische Randbedingungen der Moosprobenentnahme, 2. flächenhafte Informationen über das Klima, die Höhenlage über NN, Flächenanteile forstlicher, agrarischer und urbaner Landnutzung nach CORINE Land Cover (Keil et al. 2005) sowie die für Europa modellierte Gesamtdeposition von Cd, Hg und Pb (EMEP) (Ilyin 2009; Ilyin et al. 2006).

Um die Stickstoffgehalte in den Moosen um den Traufeffekt zu bereinigen, erfolgte eine Umrechnung der Stickstoffakkumulationen mit den Schwefelgehalten in den

Tabelle 3 Inferenz-statistische Analyse (U-Test) der Entwicklung der Stoffakkumulationen in sächsischen Moosen 1990–2005

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

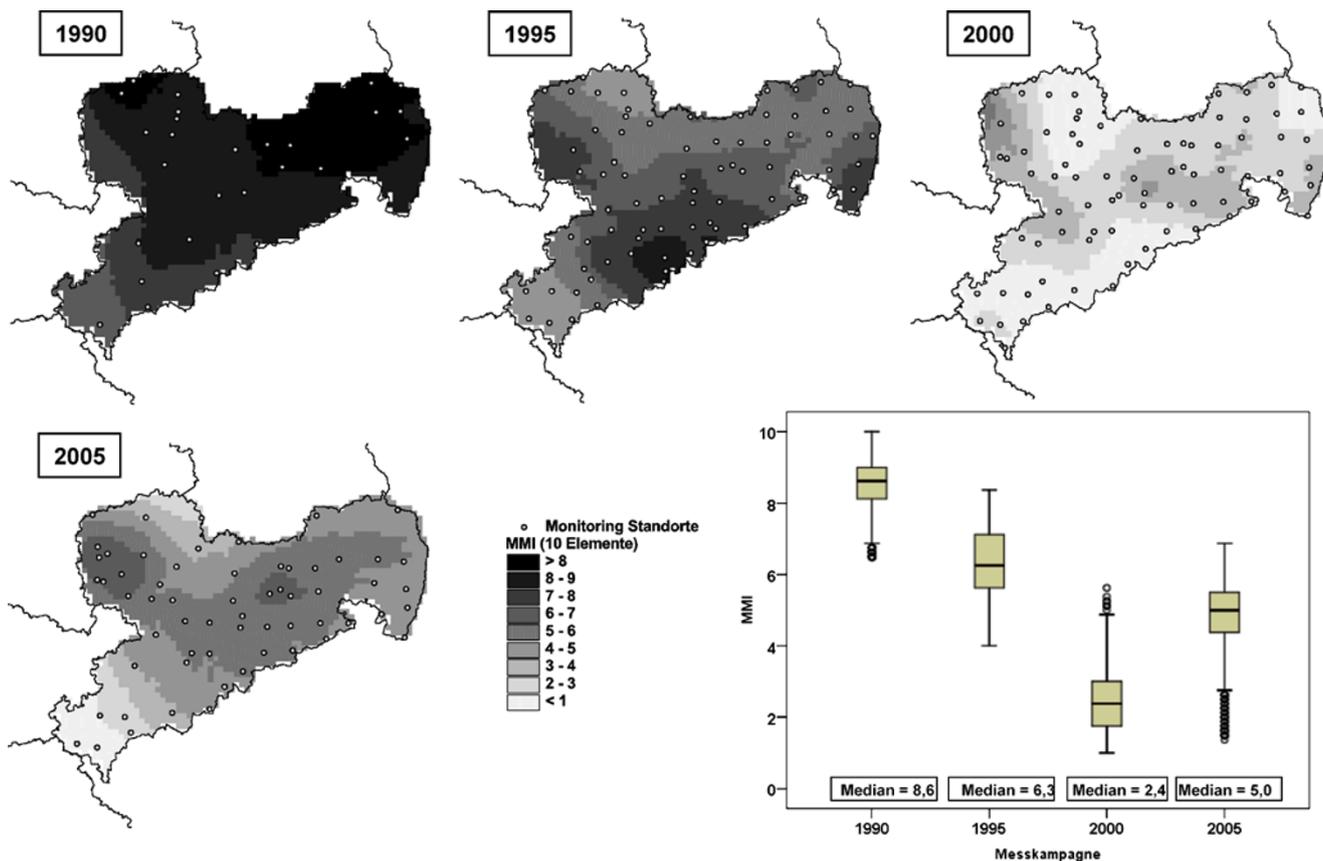


Abb. 2 Räumliches Muster und zeitliche Entwicklung des Multimetallindex MMI (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, V und Zn) in Sachsen 1990–2005

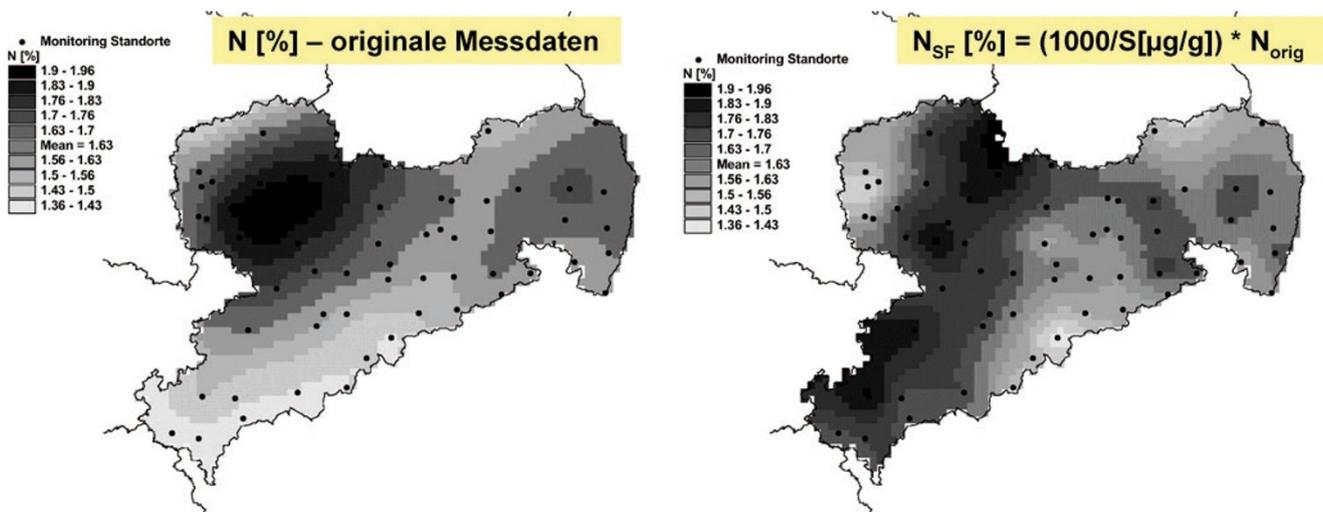


Abb. 3 Stickstoffakkumulation in Moosen Sachsens 2005

Moosen. Die S-Konzentrationen in Moosen variieren bei gegenwärtig niedrigen SO₂-Immissionen großräumig nur gering (Mohr 1999). Es ist daher anzunehmen, dass Un-

terschiede der S-Gehalte in großen Teilen Deutschlands 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 Moospflanzen (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: $N_{\text{koriert}} = (1000/S\text{-Konzentration}) \times N_{\text{gemessen}}$. Hierbei entsprechen 1000 $\mu\text{g/g}$ S der zu erwartenden S-Bioakkumulation unter Freilandbedingungen außerhalb des Kronentraufbereiches.

3 Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt die räumliche Verteilung der in Sachsen beprobten Orte und Moosarten. Das bundesweite Messnetz deckt das sächsische Landschaftsinventar häufigkeitsstatistisch repräsentativ ab und ermöglicht geostatistisch valide Flächenschätzungen der räumlich punktuellen Messergebnisse (Pesch et al. 2007c).

Anhand des 20., 50. und 90. Perzentils sowie des MMI lassen sich Abnahmen der Konzentrationen zwischen 1990 und 2000 und ein Zunahmen der Gehalte bis 2005 bei den

Tabelle 4 Korrelationsanalytische Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Stoffakkumulation in sächsischen Moosen 1990–2005

Jahr	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 [%]																								
Verkehrseinfluss im 300 m Radius [%]			-0,31				-0,24					-0,31				-0,43							-0,28	-0,45
Verkehrseinfluss im 1 km Radius [%]																0,29								
Verkehrseinfluss im 5 km Radius [%]															0,32							0,28		
Urbaner Flächenanteil im 300 m Radius [%]								-0,26							-0,34									0,25
Urbaner Flächenanteil im 1 km Radius [%]																								
Urbaner Flächenanteil im 5 km Radius [%]				0,34											-0,43									
Agrar Flächenanteil im 300 m Radius [%]																								
Agrar Flächenanteil im 1 km Radius [%]							0,27																	0,28
Agrar Flächenanteil im 5 km Radius [%]																								0,26
Niederschlagssumme 2004 - 2006 [mm]		0,40						0,34					-0,34		-0,27					0,23		-0,26		
Niederschlagssumme 2003 - 2006 [mm]		0,40						0,34					-0,32		-0,26							-0,28		
Distanz zur Nord- / Ostsee																								
Höhe über NN [m]	0,79	0,30						-0,67	0,24				-0,41		-0,35							-0,27		
Neigung								0,23																
Bestandeshöhe																								
Entfernung z. Baumkrone [m]																								
Entfernung z. Strauch [m]																								
Entfernung z. Wohnsiedlung [m]																								0,30
Entfernung z. vegetationsfreien Fläche [m]																								
Entfernung z. Landstraße [m]																								
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

Jahr	Ni				Pb				Sb				Ti				V				Zn				N			
	90	95	00	05	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 [%]																												
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 [%]																												
Agrar Flächenanteil im 1 km Radius [%]																												
Agrar Flächenanteil im 5 km Radius [%]																												
Niederschlagssumme 2004 - 2006 [mm]		0,47						0,55	0,39				0,50	0,39						0,43							-0,37	-0,32
Niederschlagssumme 2003 - 2006 [mm]		0,47						0,55	0,39				0,50	0,40					0,42								-0,37	-0,28
Distanz zur Nord- / Ostsee																												
Höhe über NN [m]		0,59						0,47	0,33				0,51	0,32					0,26								-0,42	-0,33
Neigung	-0,44	0,29	0,22					0,24																				
Bestandeshöhe																												0,37
Entfernung z. Baumkrone [m]																												
Entfernung z. Strauch [m]																												
Entfernung z. Wohnsiedlung [m]																												
Entfernung z. vegetationsfreien Fläche [m]																												
Entfernung z. Landstraße [m]																												
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

Tabelle 5 Kontingenzzanalytische Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Stoffakkumulation in sächsischen Moosen 1990–2005 (Assoziationsmaß: Cramérs V)

	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	–	–	0,39 ^a	–	0,40 ^a	–	–	–	–	–	0,36 ^b	0,35 ^b	–	–	0,36 ^b	–	0,38 ^a	0,46 ^a
Bewuchsform	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Vorkommenshäufigkeit	–	–	–	–	0,29 ^b	–	–	–	–	–	0,44 ^a	–	–	–	–	–	0,29 ^b	–

	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	–	0,45 ^a	0,57 ^a	–	0,41 ^a	0,43 ^a	–	0,41 ^a	0,47 ^a	–	–	0,38 ^b	–	0,31 ^b	0,43 ^a	–	0,41 ^a	–	–
Bewuchsform	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Vorkommenshäufigkeit	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,34 ^b	–	–	–	–	–

^a Korrelation hoch signifikant ($p < 0,01$)

^b Korrelation hoch signifikant ($0,01 < p < 0,05$)

– keine signifikante Korrelation ($p > 0,05$)

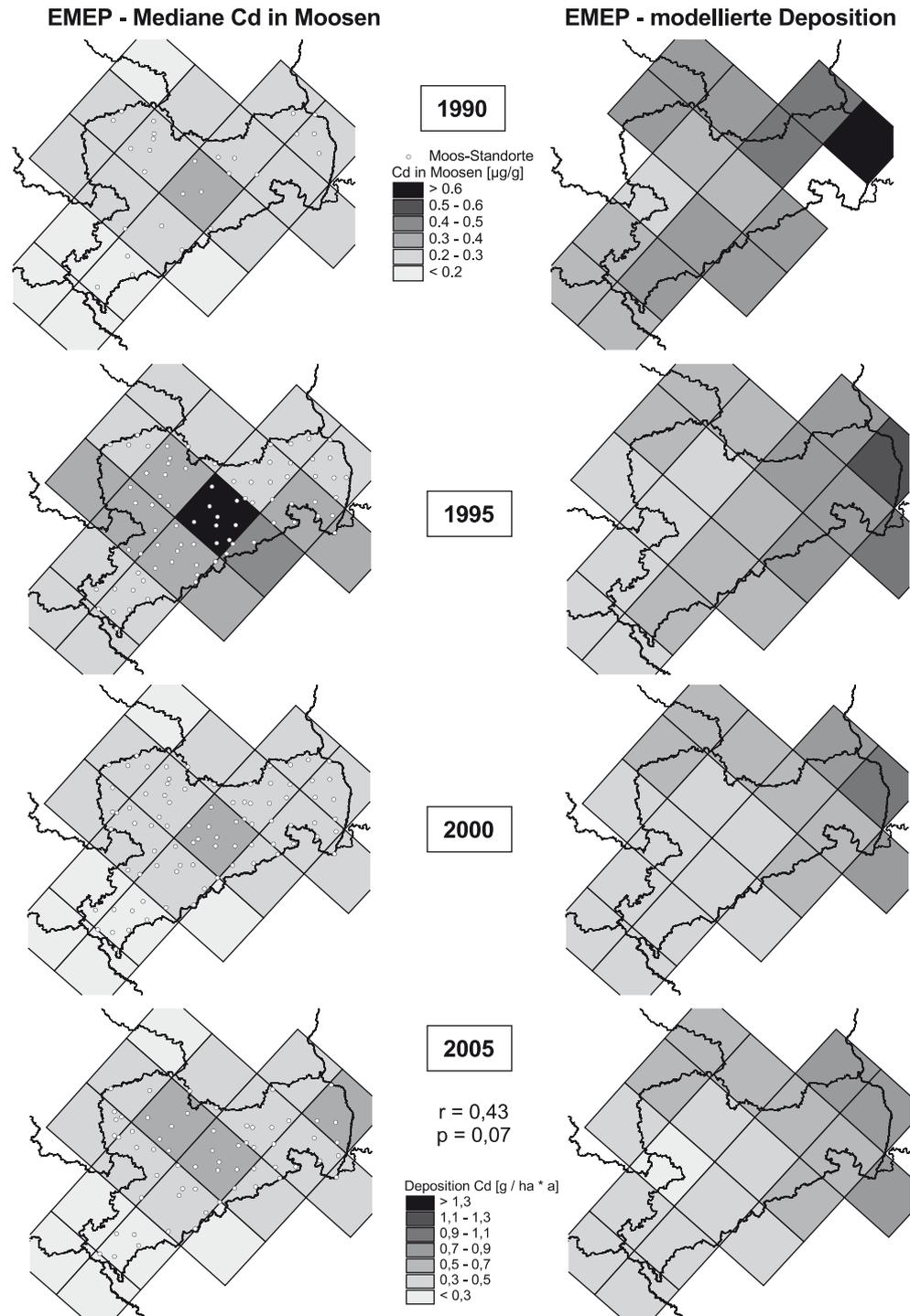
meisten Metallen nachweisen (Tabelle 2). Von 2000 nach 2005 stiegen die Konzentrationen von As, Cr, Cu, Fe, Ti und V signifikant an. Bei Ni und Zn waren nicht signifikante Konzentrationssteigerungen zu verzeichnen. Die Gehalte von Cd, Hg, Pb und Sb sanken, jedoch nicht statistisch signifikant. Der $MMI_{1990-2005}$ nahm bis 2000 signifikant ab, danach signifikant zu (Tabelle 3).

Abbildung 2 veranschaulicht die räumliche Differenzierung der in den Tabellen 2 und 3 quantitativ beschriebenen Entwicklung der Stoffanreicherung am Beispiel des $MMI_{1990-2005}$. Die Abweichungen zwischen den Medianen des auf den geostatistischen Flächenschätzungen basierenden $MMI_{1990-2005}$ in der Karte (1990:8,6, 1995:6,3, 2000:2,4, 2005:5,0 in Abb. 2) von denjenigen MMI , die auf den standortspezifischen Messwerten beruhen (1990:9,1, 1995:6,1, 2000:3,5, 2005:5,3; Tabelle 3), ist auf Abweichungen der interpolierten und in Abb. 2 dargestellten von den gemessenen Werten (Tabelle 3) zurückzuführen. Die Abweichungen zwischen Messwerten und den Flächenschätzungen sind methodisch bedingt. Sie liegen in der Größenordnung der Abweichungen (mehrerer Einzelproben, die an einem Ort gesammelt wurden) von ihrem gemeinsamen Mittelwert. Die Abweichungen sind akzeptabel, weil man von Schätzverfahren keine höhere Präzision erwarten kann als von Messverfahren. Das räumliche Muster der Stickstoffanreicherung wird anhand der Originalmessdaten sowie mit den mit der oben benannten Schwefelformel (Abschn. 2.2) umgerechneten Werten dargestellt (Abb. 3).

Die Stickstoffgehalte (N) betragen zwischen 1,36 und 1,96 % und sind positiv mit dem Agrarflächenanteil im Umkreis der Beprobungsstellen und der Bestandeshöhe sowie negativ mit der Höhe über NN und dem Niederschlag korreliert ($|0,26| \leq r_s \leq |0,37|$) (Tabelle 4). Bezogen auf die Metalle lassen sich in einigen Fällen signifikante Kor-

relationen feststellen. Dort, wo dies der Fall ist, lässt sich Folgendes festhalten: Der die Lage der Beprobungsstandorte in Hintergrundgebieten kennzeichnende Waldflächenanteil im Umfeld der Standorte steht in einem negativen statistischen Zusammenhang mit den Konzentrationen aller Metalle in Moosen mit Ausnahme von Pb, Sb, und V ($|0,24| \leq r_s \leq |0,45|$). Nachvollziehbar ist auch, dass der Anteil urbaner Flächen im Umkreis der Beprobungsstelle mit den meisten Elementgehalten in den Moosen (As, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Ti und V) positiv korreliert ist ($|0,26| \leq r_s \leq |0,43|$). Gleiches gilt für den an der Straßendichte im Umkreis der Moossammelstellen aus einem Straßennetz abgeleiteten Verkehrseinfluss, der positiv mit den Gehalten von Cr, Cu, Fe und Ni ($|0,29| \leq r_s \leq |0,39|$) korreliert ist. Durchweg negativ korreliert sind die Konzentrationen von As, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V und Zn mit der Entfernung zu Straßen ($|0,23| \leq r_s \leq |0,31|$). Die Entfernung der Beprobungsstellen von Wohnsiedlungen spielt für die Gehalte von As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb und Sb eine Rolle ($|0,25| \leq r_s \leq |0,50|$). Positiv verknüpft mit dem Agrarflächenanteil sind die Anreicherungen von Cd, Cu, Hg und Ni, umgekehrt verhält es sich bei As, Cr, Fe und V ($|0,24| \leq r_s \leq |0,49|$). Niederschläge sind mit Anreicherungen von As, Cd, Cr (1990–2000), Ni, Pb, Sb und V positiv assoziiert, negativ mit Cr (2005), Cu, Fe und Zn ($|0,23| \leq r_s \leq |0,55|$). Konzentrationen von As, Cd, Cr (1990), Ni, Pb, Sb, Ti und V sind positiv mit der Höhe über NN verbunden, bei Cr (2005), Cu, Fe und Zn verhält es sich umgekehrt ($|0,24| \leq r_s \leq |0,79|$). Die Geländeneigung zeigt statistisch signifikante Zusammenhänge mit den Konzentrationen von Cd, Cu, Ni und Pb in den Moosen ($|0,22| \leq r_s \leq |0,58|$). Negativ korreliert sind As, Pb und Sb mit der Entfernung der Moosprobenentnahme von Bäumen ($|0,30| \leq r_s \leq |0,39|$), positiv verknüpft sind Cd, Cr,

Abb. 4 Cd-Konzentrationen in Moosen und in der modellierten Gesamtdeposition (EMEP)



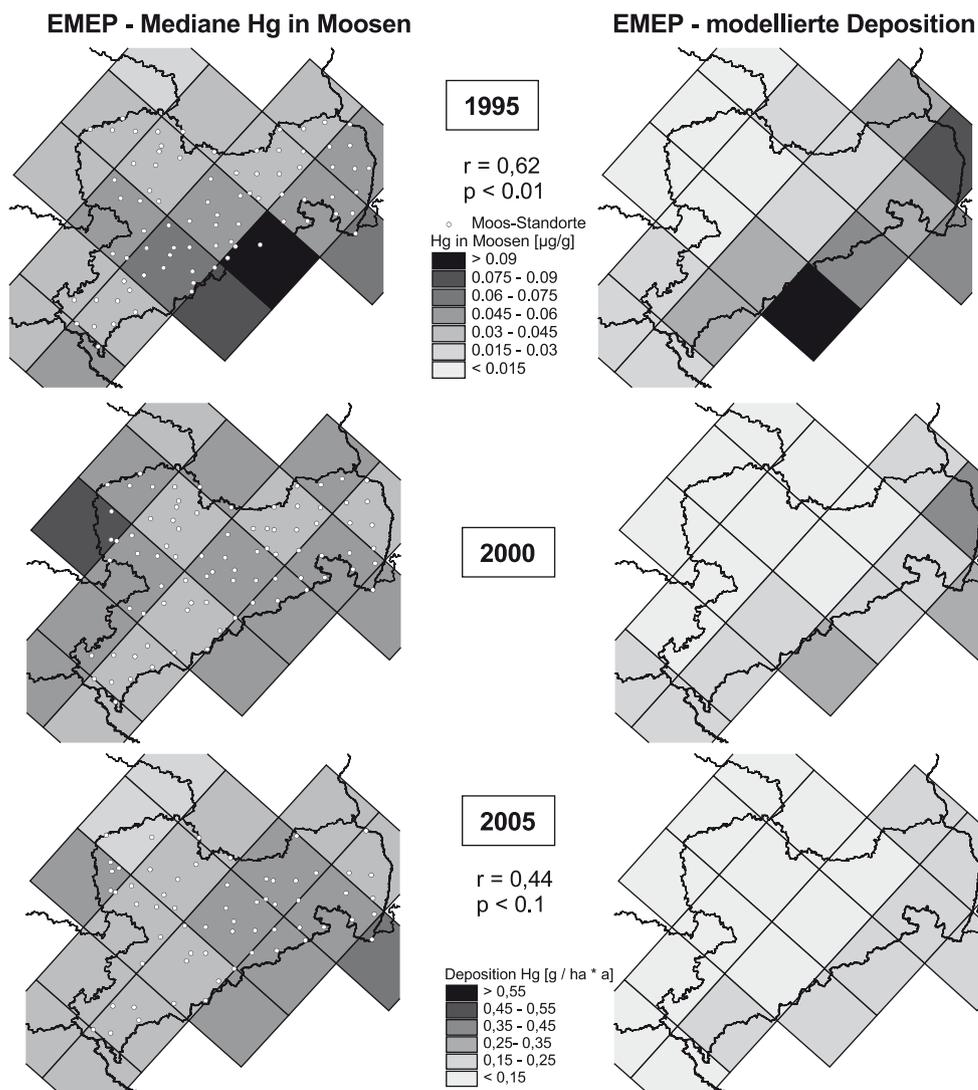
Fe und Sb mit der Bestandeshöhe ($|0,31| \leq r_s \leq |0,61|$). Beide Beobachtungsgrößen charakterisieren den potenziellen Einfluss des Trauffeffekts auf die Stoffakkumulation in den Moosen.

Zwischen den in Sachsen gesammelten Moosarten und den in ihnen gemessenen Stoffkonzentrationen bestehen mit Ausnahme von Cr und N statistische Beziehungen

(Cramérs-V-Werte zwischen 0,31 und 0,57) (Tabelle 5). Bei Cd, Cu und V spielt außerdem die Vorkommenshäufigkeit der jeweiligen Moosart am Ort ihrer Beprobung eine Rolle ($|0,23| \leq r_s \leq |0,31|$).

Die Abb. 4, 5 und 6 veranschaulichen im sachsenweiten Raster von 50×50 km die räumlichen Muster der innerhalb des Environmental Monitoring and Evaluation Program-

Abb. 5 Hg-Konzentrationen in Moosen und in der modellierten Gesamtdeposition (EMEP)



mes (EMEP) modellierten Gesamtdeposition von Cd, Hg und Pb (Ilyin et al. 2008; Ilyin 2009) und den entsprechenden Medianen der innerhalb der Rasterzellen verorteten Metallkonzentrationen in Moosen. Modellerte Depositionen und Mooskonzentrationen weisen zum Teil signifikante Korrelationen auf: Sie betragen für die Hg-Konzentrationen in Moosen und Depositionen 1995 $r_s = 0,62$ bei $p = 0,004$. Die entsprechenden Werte r_s liegen 2005 für Cd, Hg und Pb zwischen 0,39 und 0,55 bei Irrtumswahrscheinlichkeiten p zwischen 0,07 und 0,1 (Abb. 4, 5 und 6). Die nicht signifikanten Korrelationen sind in den Abbildungen nicht vermerkt.

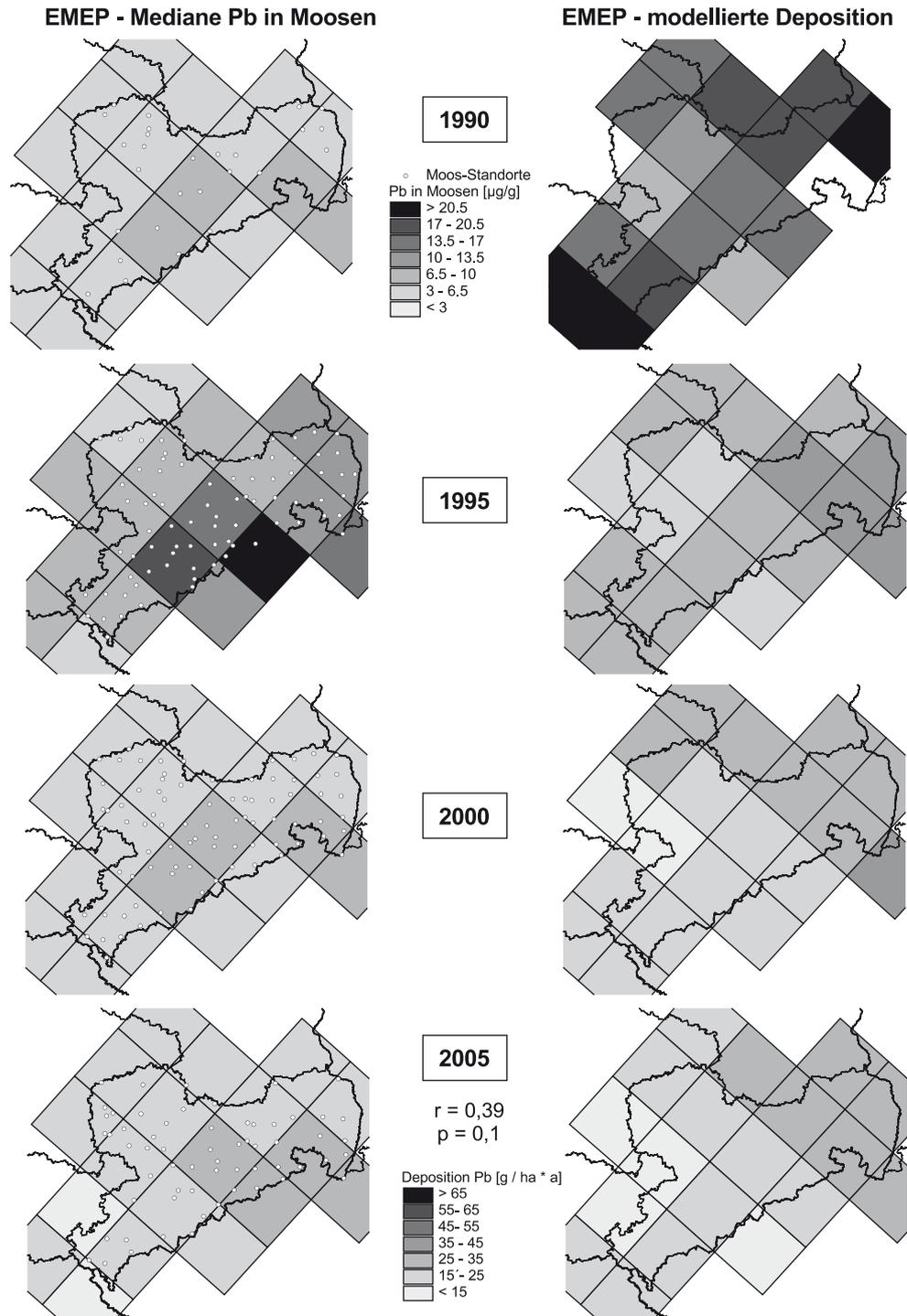
Die multivariat-statistische Analyse mit CART identifiziert den Anteil urban genutzter Flächen im Umkreis der Moossammelorte und die Bestandeshöhe als wichtigste Einflussgrößen für die Cu-Gehalte in den Moosen 2005 (Abb. 7): Der Mittelwert der Cu-Konzentration in den an 61 Standorten im Jahr 2005 gesammelten Moosen beträgt

8,8 $\mu\text{g/g}$. Beträgt der Anteil urbaner Flächennutzungen im Umkreis von 5 km um die Beprobungsorte mehr als 47,3 %, beträgt die durchschnittliche Cu-Konzentration 11,54 $\mu\text{g/g}$. Liegt die urbane Flächennutzung unter 47,3 %, spielt die Bestandeshöhe der Wälder, in denen die Moose gesammelt werden, eine Rolle: Sie ist positiv mit den Cu-Gehalten verknüpft.

4 Diskussion

Abweichend von den Verhältnissen im Bundesgebiet wurde in Sachsen die Bioakkumulation von Metallen und Stickstoff von dem Jahr 2000 an meistens in *Hypnum cupressiforme* bestimmt, gefolgt von *Pleurozium schreberi*, das – wie im Bundesgebiet durchgängig – in den beiden ersten Inventuren die Hauptmoosart in Sachsen bildete. Regional unterschiedliche Rangfolgen der gesammelten Moose füh-

Abb. 6 Pb-Konzentrationen in Moosen und in der modellierten Gesamtdeposition (EMEP)



ren immer wieder zu der Frage, ob man die in den verschiedenen Moosarten bestimmten Stoffgehalte auf eine Moosart umrechnen sollte. Dies lehnen Siewers et al. (2000) und Harmens et al. (2008) ab, weil dies Unschärfen erzeugen würde. Denn das statistische Design des Moosmonitorings ermöglicht es nicht, die mit den verschiedenen Moosarten statistisch assoziierten Metallgehalte so zu interpretieren,

dass die Unterschiede alleine durch eine unterschiedliche Sammeleffizienz der Moose bedingt sind. Eine solche Interpretation wäre nur dann zulässig, wenn die miteinander verglichenen Metallgehalte von Moosarten stammen, die an jeweils einem Standort gesammelt wurden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Für überregionale Vergleiche in Deutschland und Europa erscheint ferner eine Umrechnung auch des-

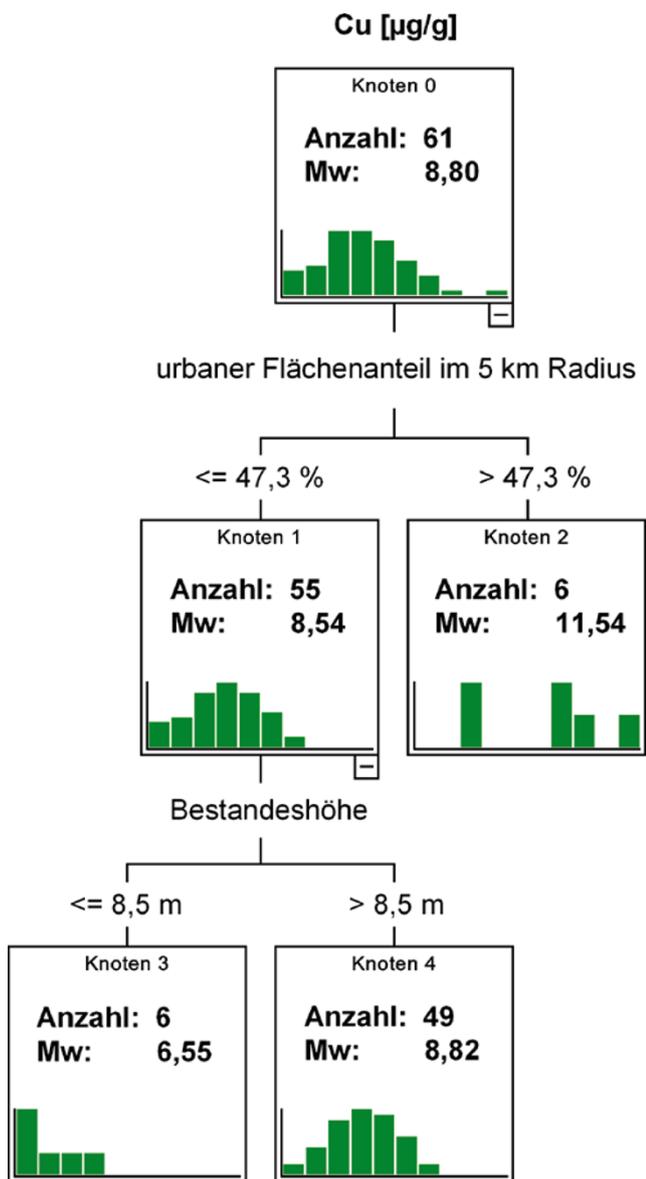


Abb. 7 CART-Dendrogramm der Cu-Akkumulation in Moosen in Sachsen 2005

halb nicht sinnvoll, weil dann eine Nivellierung räumlich differenzierter Hintergrundwerte der Stoffanreicherung erfolgen würde. Die Randbedingungen dieser räumlichen Differenzierung zu identifizieren, sollte vielmehr das Ziel des Umweltmonitorings sein. Im Moosmonitoring gelingt dies flächendeckend, weil in Deutschland und zukünftig auch in anderen europäischen Staaten neben den Messdaten auch wichtige Charakteristika der Moosbeprobungsorte und ihrer Umgebung aufgenommen und in die multivariat-statistischen Auswertungen einbezogen werden.

Die Ergebnisse der multivariat-statistischen Analyse mit CART (Abb. 7) bestätigen die Ergebnisse der bivariat-statistischen Berechnungen und ergänzen diese um die Identi-

fikation von Rangfolgen der Standorts- und Umgebungsvariablen sowie die Kombinationen zwischen Standorts- und Umgebungsfaktoren. Die bivariat-statistischen Korrelationsanalysen zeigen für die Hg-Konzentrationen 1995 sowie für die Gehalte von Cd, Hg und Pb 2005, dass sich mit dem Moosmonitoring flächendeckend und räumlich differenziert für Sachsen der Nachweis führen lässt, dass die Stoffgehalte in den Moosen mit den Schwermetallkonzentrationen in der Gesamtdosition statistisch korreliert sind. Allerdings trifft dies, bezogen auf die Zahl der Erhebungsjahre, in geringerem Maße zu als etwa für Baden-Württemberg, wo die Pb-Gehalte in Depositionen und Moosen 1990 ($r = 0,42$, $p < 0,05$) sowie 1995 ($r = 0,31$), 2000 ($r = 0,21$) und 2005 ($r = 0,52$) mit $p < 0,01$ korreliert sind, oder für Nordrhein-Westfalen, wo die Cd-Konzentrationen in Gesamtdosition und in Moosen von 1990 bis 2005 mit $r = 0,57$ bis $r = 0,71$ verknüpft sind. Für das Bundesgebiet betragen die Korrelationskoeffizienten für Cd zwischen 0,24 und 0,43, für Hg 0,01 bis 0,15 und für Pb 0,25 bis 0,32. Bezogen auf die Fläche Europas betragen die entsprechenden Korrelationskoeffizienten 0,60, 0,09 und 0,65 (Holy et al. 2009). Dabei lassen sich räumliche und elementspezifische Differenzierungen auch für ganz Europa nachweisen (Ilyin 2009). Die räumlichen Unterschiede innerhalb und zwischen Bundesländern und im gesamten europäischen Untersuchungsraum können durch die in der multivariat-statistischen Analyse identifizierten Faktoren gedeutet werden, doch sind weitergehende Untersuchungen der Emissionseinflüsse erforderlich. Einflüsse des Ferntransports, historischer Landnutzungen – Erzabbau und Hüttenindustrie – sowie, wie bei SLUG (2004), Stoffgehalte in Böden sind auch in Betracht zu ziehen, konnten jedoch im Rahmen dieser Studie nicht in die Auswertungen integriert werden.

Diese auf modellierten Depositionsdaten (EMEP) beruhenden Befunde können mit Daten aus deutschen Depositionsmessnetzen sowie deutschlandweiten Modellierungen von Gauger et al. (2002) unterfüttert werden: Bulk-Depositionsdaten stehen im Bundesgebiet für Freiland und Bestand im Falle von Cd von $n = 18$ Standorten zur Verfügung. Wet-only-Depositionsdaten (Freiland) stehen für Cd von sechs Standorten des UBA-Luftmessnetzes und des ICP Integrated Monitoring zur Verfügung (Schröder et al. 2009). Die Rangkorrelationen zwischen den Metallkonzentrationen in Moosen einerseits und diesen Depositionsmessdaten sowie der von Gauger et al. (2002) modellierten Nass-, Trocken- und Gesamtdosition andererseits variieren nach Stoffen und Depositionsmechanismus: Die statistischen Beziehungen zwischen den Konzentrationen in Bestandesdepositionen (bulk) und Moosen sind beispielsweise bei Cd gering, im Falle der Freilanddeposition (bulk) mittel und bei der Wet-only-Deposition sehr hoch (Schröder et al. 2009). Die Korrelationen von Cd in Moosen und den von Gauger et al. (2002) modellierten Nass-,

Trocken- und Gesamtdositionen sind niedrig bis mittel und variieren zeitlich, stoffspezifisch und nach modelliertem Depositionsprozess (Schröder et al. 2009). Die von Gauger et al. (2002) berechneten Karten bilden die Grundlage für die flächenhafte Berechnung von Überschreitungen der Critical Loads.

Der Zeittrend der Metallbioakkumulation in Sachsen unterscheidet sich von dem im Bundesgebiet und beispielsweise von demjenigen in Baden-Württemberg: Von 2000 bis 2005 stiegen die Konzentrationen der meisten Metalle in Sachsen an, wobei die Zunahme bei As, Cr, Cu, Fe, Ti und V statistisch signifikant war. Die Stickstoffgehalte der Moose sind sowohl im innerdeutschen als auch im internationalen Vergleich hoch. Sie sind wie andernorts in Deutschland und Europa positiv mit dem Agrarflächenanteil im Umkreis der Beprobungsstellen verknüpft. Deutlicher als im Bundesdurchschnitt sind neben Moosart und -bewuchs, Waldflächenanteil, Flächendichte agrarischer Landnutzung, Niederschlagssumme, Höhe über NN, Bestandeshöhe und Entfernung der Moosentnahmestelle von Baumkronen oder Sträuchern auch der Flächenanteil urbaner Landnutzung mit den Stoffgehalten in den Moosen statistisch verknüpft.

5 Schlussfolgerungen

Nachhaltigkeitsstrategien wie Agenda 21, UNESCO MaB oder diejenige der UNECE sehen räumlich differenzierte, langfristig angelegte Ansätze für die Erfassung von Zustand und Entwicklung der Umweltqualität vor: Umweltmonitoring soll für verschiedene Ebenen naturräumlicher und administrativer Raumgliederungen räumlich differenzierte und zuverlässige Daten aus langfristig betriebenen Messnetzen liefern. Das Moosmonitoring ist ein Langfristmessnetz des UNECE ICP Vegetation. Anders als Depositionsmessnetze liefert das Moosmonitoring räumlich hoch aufgelöste Daten, die für die räumliche Modellierung der Depositionen und die räumlich differenzierte Erfassung und Bewertung von Stoffanreicherungen in der Umwelt unentbehrlich sind. Im Gegensatz zu Depositionsmessungen gibt das Moosmonitoring Auskunft darüber, welche Stoffe und in welcher Menge an ausgewählten Rezeptoren der belebten Umwelt (Moos) ankommen. Erkenntnisse über solche Stoffanreicherungen sind für die Bewertung von Stoffeinträgen, z. B. in Schutzgebieten, aussagekräftiger als solche über atmosphärische Depositionen. Das Moosmonitoring liefert also nicht nur die Bestimmung der Umweltkonzentration von Stoffen, sondern immissionsschutzrechtlich relevante Beiträge zur Wirkungsermittlung, da die Anreicherung von Stoffen in Organismen die Vorstufe einer potenziellen physiologischen Wirkung bildet. Deshalb ist das Moosmonitoring insbesondere für Vorsorgemaßnahmen wichtig. Im Hinblick auf den Vollzug nationaler und internationaler Umweltschutzvor-

gaben (Doyle und Heiß 2009) sollte das Stoffspektrum des Moosmonitorings um Organika erweitert werden. Entsprechende Vorstudien zeigen, dass sich insbesondere das im Moosmonitoring verwendete Moos *Hypnum cupressiforme* sehr gut als Akkumulationsindikator für organische Schadstoffe eignet (Storm 1993).

6 Empfehlungen und Ausblick

Das Moosmonitoring sollte als Langfristmonitoring fortgeführt und zur Erfassung und Bewertung des Eintrags und der Anreicherung von Stoffen in Schutzgebieten genutzt werden. Um es noch stärker in Bezug zu den Inhalten von Nachhaltigkeitsstrategien zu setzen, sollte es enger mit dem Humanbiomonitoring (HBM) verknüpft werden und Beiträge zu dem Programm Transport Health and Environment Pan European Programme (THE PEP) von UNECE und WHO-Europe liefern (<http://www.thepep.org/en/welcome.htm>). Im HBM fehlt insbesondere 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 (Pesch et al. 2009; 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
- Bortz J, Lienert GA, Boehnke K (1990) Verteilungsfreie Methoden in der Biostatistik. Springer, Berlin
- Breimann L, Friedman JA, Olshen RA, Stone CJ (1984) Classification and regression trees. Wadsworth, Belmont
- Dämmgen U (2005) Bestimmung von Ammoniak-Einträgen aus der Luft und deren Wirkungen auf Waldökosysteme. ANSWER-Projekt, Landbauforschung Völknerode, Braunschweig 279:1–113
- Doyle U, Heiß C (2009) Bewertung von diffusen Stoffeinträgen im Rahmen der nationalen Biodiversitätsstrategie. Umweltwiss Schadst Forsch 21:539–548
- 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 materials analysis, biotechnology and medical engineering, 2nd edn. Wiley-VCH, Weinheim
- Gauger T, Anshelm F, Schuster H, Erisman JW, Vermeulen AT, Draaijers GPJ, 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. CEH, 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, Ilyin I, Harmens H, Alber R, Aleksiyayenak 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 (2009) Comparison of Europe-wide data on metal bioaccumulation in mosses with modelled emission and deposition data. *Atmos Environ* (eingereicht)
- 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 February 2009, Braunschweig. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK, S 27
- Ilyin I, Travnikov O, Aas W (2006) Heavy metals: transboundary pollution of the environment. EMEP/MS-C-E Status Report 2/2006. Meteorological Synthesizing Centre-East, Moscow
- Johnston K, Ver Hoef JM, Krivoruchko K, Lucas N (2001) Using ArcGIS Geostatistical Analyst. Redlands
- 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, Schröder W, Pesch R, Schmidt G (2008) 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
- 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
- Mann H, Whitney D (1947) On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. *Ann Math Stat* 18:50–60
- 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)). *Umweltwiss Schadst Forsch* 11:267–274
- Mohr K (2007) Biomonitoring von Stickstoffimmissionen. Möglichkeiten und Grenzen von Bioindikationsverfahren. *Umweltwiss Schadst Forsch* 19(4):255–264
- 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, 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. Umweltbundesamt, Berlin
- Pesch R, Schröder W, Dieffenbach-Fries H, Genßler L (2007c) 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 (im Druck)
- Rühling A, Tyler G (1968) An ecological approach to the lead problem. *Botan Not* 121:321–343
- Rühling A, Tyler G (1969) Ecology of heavy metals – a regional and historical study. *Botan Not* 121:248–259
- Rühling A, Tyler G (1970) Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br Et Sch *Oikos* 21:248–342
- Schröder W, Englert C, Pesch R, Zechmeister HG, Thöni L, Suchara I, Maňková B, Jeran Z, Harmens H, Grodzińska K, Alber R (2008a) Metallakkumulation in Moosen: Standortliche und regionale Randbedingungen des Biomonitoring von Luftverunreinigungen. *Umweltwiss Schadst Forsch* 20:120–132
- Schröder W, Hornsmann I, Pesch R, Schmidt G, Fränzle S, Wünschmann S, Heidenreich H, Markert B (2008b) Moosmonitoring als Spiegel der Landnutzung? Stickstoff- und Metallakkumulation in Moosen zweier Regionen Mitteleuropas. *Umweltwiss Schadst Forsch* 20:62–74
- Schröder W, Pesch R, Matter Y, Dieffenbach-Fries H, Genßler L (2009) Trend der Schwermetall-Bioakkumulation 1990 bis 2005 in Deutschland: Qualitätssicherung bei Probenahme, Analytik, geostatistischer Auswertung. *Umweltwiss Schadst Forsch* 21:549–574
- Siewers U, Herpin U, Straßburger S (2000) Schwermetalleinträge in Deutschland Moos-Monitoring 1995 Teil 2. *Geol Jahrb Sonderhefte*, Heft SD 3. Bornträger, Stuttgart
- SLUG – Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2004) Moosmonitoring – Untersuchung der über den Luftpfad bestehender Schwermetallbelastung mit Hilfe von Moosen im Jahr 2000. <http://www.smul.sachsen.de/umwelt/8642.htm>, Abgerufen am 23. 12. 2009
- SMUL (Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft) (2007) Umweltbericht 2007. Dresden
- Steinnes E, Rühling Å, Lippo H, Mäkinen A (1997) Reference materials for large-scale metal deposition surveys. *Accredit Qual Assur* 2(5):243–249
- Storm C (1993) Passives Biomonitoring organischer Schadstoff mit Moosen im Rahmen des Ökologischen Wirkungskatasters Baden-Württembergs. Abschlussbericht im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg, Karlsruhe
- 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 Elementeinträge in die Euroregion Neiß (D, PL, CZ). *Umweltwiss Schadst Forsch* 12(4):191–200
- Webster R, Oliver MA (2001) Geostatistics for environmental scientists. Wiley, Chichester New York Weinheim Brisbane Singapore Toronto
- Wilcoxon F (1945) Individual comparisons by ranking methods. *Biometrics Bull* 1:80–83
- Zechmeister HG, Dullinger S, Hohenwallner D, Riss A, Hanus-Ilmar 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-Illy A, Scharf S, Schneider J, Neuberger M, Moshhammer H, Hohenwallner D, Schierl R, Schröder W, Schmidt G, Pirintsos 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