

Umweltforschungsplan
des Bundesministers für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Umweltprobenbank einschließlich Human- und Biomonitoring

Moos-Monitoring 2005 / 2006
Schwermetalle IV und Gesamtstickstoff
- Abschlussbericht -

Förderkennzeichen (UFOPLAN) 205 64 200

von

Dr. Roland Pesch

Prof. Dr. Winfried Schröder

Dr. Karsten Mohr

Dr. Yehia Matter

Lukas Kleppin

Marcel Holy

Dr. Axel Goeritz

Lutz Genßler*

im Auftrag des Umweltbundesamtes

Dezember 2007

*als Obmann stellvertretend für den Arbeitskreis Bioindikation und Wirkungsermittlung der Landesanstalten und -ämter

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer	2.	3.
4. Titel des Berichts Moos-Monitoring 2005 / 2006 - Schwermetalle IV und Gesamtstickstoff		
5. Autoren Pesch, R.; Schröder, W.; Genßler, L.; Goeritz, A.; Holy, M.; Kleppin, L.; Matter, Y.		8. Abschlussdatum 31.12.2007
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Lehrstuhl für Landschaftsoekologie Hochschule Vechta Postfach 15 53 49364 Vechta		9. Veröffentlichungsdatum
		10. UFOPLAN-Nr. 205 64 200
		11. Seitenzahl 102
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt Fachgebiet II 4.4 - Experimentelle Untersuchungen zur Luftgüte Paul-Ehrlich-Str. 29 63225 Langen		12. Literaturangaben 86
		13. Tabellen 11 (Text), 34 (Anhang)
		14. Abbildungen, Karten 2 (Text), 41 Karten + 46 Diagramme (Anhang)
15. Zusätzliche Angaben		
16. Zusammenfassung Das in diesem Bericht beschriebene Moos-Monitoring 2005 zielte wie seine Vorgängerkampagnen 1990, 1995 und 2000 darauf ab, die flächendeckende atmosphärische Bioakkumulation ausgewählter Metall- und Schwermetallelemente in Hintergrundgebieten der Bundesrepublik Deutschland mit Hilfe von ektohydren Moosen quantitativ zu erfassen. In Ergänzung dazu sollten erstmals die Stickstoffgehalte in den Moosen bestimmt werden. Die Beprobung erfolgte auf der Basis eines gemäß der Kriterien Effizienz und Suffizienz optimierten Messnetzes, wobei das in 2000 auf 1028 angewachsene Messnetz um rund ¼ auf 726 Standorte ausgedünnt wurde. Die Ergebnisse der qualitätskontrollierten chemischen Analysen zeigen seit 2000 bundesweit gesehen signifikante Zunahmen für Cd, Cr, Cu, Sb und Zn. Besonders deutlich sind hierbei die Zunahmen für Cr (160 %). das nahezu ähnlich hohe Werte erreicht wie schon 1990. Signifikante Abnahmen lassen sich festhalten für Hg, Pb und Ti. Die entsprechenden Tendenzen für die einzelnen Länder sind allerdings z. T. unterschiedlich. Die Metallgehalte in den Moosen zeigen bis auf Cr ähnliche räumliche Verteilungsmuster wie in den Kampagnen 1995 und 2000. Die Hot Spots finden sich zumeist in dem urban-industriell geprägten Ruhrgebiet, der dicht besiedelten Rhein-Main-Region sowie in den industriell geprägten Regionen der neuen Länder (z.B. Raum Halle/Leipzig). Die räumlichen Trends der Stickstoffbioakkumulationen sind z. T. schwer nachvollziehbar, da gerade in dem durch hohe Viehbesatzdichten gekennzeichnetem niedersächsischen Raum relativ niedrige Stickstoffgehalte gefunden wurden. Trotzdem treten bundesweit gesehen hoch signifikante Korrelationen zu den aus der Corine Landcover 2000 abgeleiteten Agrardichten auf. Die statistische Datenauswertung mittels bi- und multivariater Verfahren ergab, dass signifikante Abhängigkeiten der Stickstoff-, aber auch der Metallbioakkumulation vom Traueffekt der Bäume bestehen. Diesem die natürlichen Bedingungen in der freien Landschaft widerspiegelnden Effekt ist bei weitergehenden Auswertungen und künftigen Untersuchungen zur europaweiten Methodenstandardisierung eine verstärkte Aufmerksamkeit zu schenken.		
17. Schlagwörter Bioindikation, Biomonitoring, Bioakkumulation, atmosphärische Stickstoffeinträge, atmosphärische Metalleinträge, Moos-Monitoring, ektohydre Moose, Geostatistik, Entscheidungsbaumanalysen		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No	2.	3.
4. Report Title German Moss-Survey 2005 / 2006: Heavy Metals IV and Total Nitrogen		
5. Authors Pesch, R.; Schröder, W.; Genßler, L.; Goeritz, A.; Holy, M.; Kleppin, L.; Matter, Y.		8. Report date 31.12.2007
6. Performing Organisation Chair of Landscape Ecology University of Vechta PO Box 1553 49364 Vechta		9. Publication Date
		10. UFOPLAN-Ref. No 205 64 200
		11. No of Pages 102
7. Funding Agency Federal Environment Agency Section II 5.4-H – Experimental Monitoring Paul-Ehrlich-Str. 29 D-63225 Langen,		12. No of Reference 86
		13. No of Tables 11 (Text), 34 (Annex)
		14. No of Figures, maps 2 (Text), 41 Maps + 46 diagrams (Annex)
15. Supplementary Notes		
16. Abstract Like the previous campaigns in 1990, 1995 and 2000, the objective of the German moss survey 2005 was to quantify the atmospheric bioaccumulation of selected metal elements in background areas of the Federal Republic of Germany with the aid of selected ectohydric moss species. Additionally, the nitrogen bioaccumulation was to be determined for the first time. The sampling was based on a monitoring network optimised with regard to efficiency and sufficiency, whereas the 1028 measuring sites from the campaign in 2000 were reduced by about ¼ to 726 measuring sites. The results of the quality controlled chemical analyses show nationwide significant increases of Cd, Cr, Cu, Sb and Zn since 2000. Particularly Cr shows considerable increases (160 %) and almost reaches its high level of 1990. Significant decreases can be stated for Hg, Pb and Ti. The respective tendencies for the federal states are yet varying. The metal loads in mosses, except for Cr, show spatial distributions similar to those in 1995 and 2000. Hot spots are mostly found in the urbanised and industrially influenced Ruhr Area, the densely populated Rhein-Main region and in the industrially influenced regions of former East Germany (e.g. Halle-Leipzig region). The spatial patterns of the nitrogen bioaccumulation are to most parts not as expected, as especially in the regions characterized by high cattle densities, e.g. in Lower Saxony, relatively low nitrogen loads were measured in the mosses. Yet highly significant correlations with agriculture densities derived from Corine Landcover 2000 were found throughout Germany. The bi- and multivariate statistical data evaluation revealed significant dependencies between N and also metal bioaccumulation and the canopy drip effects of trees. This effect, as it mirrors the natural conditions in the open landscape, should be taken into account in future analyses and research on a European-wide standardisation of empirical methods.		
17. Key Words Bioindication, biomonitoring, bioaccumulation, atmospheric Nitrogen deposition, atmospheric metal deposition, moss survey, geostatistics, decision tree models		
18. Price	19.	20.

Gliederung

Danksagung	4
Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	6
Glossar	7
Abkürzungsverzeichnis	13
1 Hintergrund und Ziel	17
2 Material und Methoden	20
2.1 Messnetzoptimierung	20
2.2 Moosprobenentnahme.....	23
2.3 Chemische Analytik.....	32
2.4 Plausibilitätsprüfungen	37
2.5 (Geo)Statistische Datenanalysen	37
2.5.1 Geostatistische Analysen.....	37
2.5.2 Entscheidungsbaumanalysen	42
3 Ergebnisse	47
3.1 Räumlich-zeitliche Trends der Metallakkumulation in Moosen	47
3.1.1 Elementspezifische Darstellung	47
3.1.2 Gesamtmetallbetrachtung	67
3.2 Stickstoffakkumulation in Moosen	71
3.3 Statistische Evaluierung der Elementkonzentrationen in Moosen	73
3.4 Integrative Analysen.....	82
3.5 Das WebGIS MossMet.....	88
3.6 Internationale Vergleichsanalysen.....	90
4 Schlussfolgerungen und Empfehlungen	92
Literatur	97

Danksagung

Das Projekt 205 64 200 „Moos-Monitoring 2005 / 2006 - Schwermetalle IV und Gesamtstickstoff“ wurde vom BMU finanziert und vom UBA fachlich begleitet. Die in dem vorliegenden Abschlussbericht vorgestellten Ergebnisse sind durch die Zusammenarbeit vieler Beteiligter zustande gekommen. Den am Moos-Monitoring 2005 beteiligten Landesbehörden und ihren MitarbeiterInnen, die das Vorhaben im Arbeitskreis Bioindikation und Wirkungsermittlung fachlich begleiteten, sei für die konstruktive Zusammenarbeit gedankt:

- Frau Dr. Kaltz (Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Sachsen),
- Frau Dr. Rademacher (Landesumweltamt Brandenburg),
- Herr Gustav-Adolf Engeli, Herr Michel Quermann (Behörde für Wirtschaft und Arbeit, Hamburg),
- Herr Dr. Gebhardt, (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg),
- Herr Genßler, Herr Radermacher (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Nordrhein-Westfalen)
- Herr Dr. Klaus-Peter Giesen (Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim, Niedersachsen),
- Herr Hoppe (Landesamt für Umweltschutz, Sachsen-Anhalt),
- Herr Kröhan (Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern),
- Herrn Dr. Mohr (Landwirtschaftskammer Niedersachsen)
- Herr Dr. Peichl (Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Bayern),
- Herr Dr. Rammert (Landesamt für Natur und Umwelt, Schleswig-Holstein),
- Herr Reischl (Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Thüringen),
- Herr Dr. Wagner (Universität Trier, Rheinland-Pfalz),
- Herr Dr. Wahl (Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht, Rheinland-Pfalz),
- Herr Dr. Wolf (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Hessen),
- Herr Prof. Dr. Zimmermann (Fachhochschule Bingen, Rheinland-Pfalz),

Allen, die das Projekt finanziell und ideell unterstützt haben, sei herzlich gedankt. Dies gilt vor allem für die Projektbetreuung durch Frau Dr. Dieffenbach-Fries (UBA) sowie die beteiligten Projektpartner, die Herren Dr. Matter, Dr. Goeritz, Cipra (LUFA Nordwest) sowie Dr. Mohr. Weiterhin gedankt sei den Herren Dr. Birke und Dr. Utermann (BGR Hannover) für die Bereitstellung der Hintergrundkarten für Stoffgehalte in Oberböden und Sedimenten sowie Frau Hentschel (DWD) für die Lieferung von Niederschlagsdaten. Dr. Roland Pesch, Dipl.-Umweltwiss. Lukas Kleppin sowie die studentische Hilfskraft cand. rer. nat. Marcel Holy haben die Projektarbeiten im Wesentlichen für mich ausgeführt.

Vechta, im Dezember 2007

Prof. Dr. W. Schröder

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Kenngößen der Variogramm-Analyse	38
Abbildung 2:	Ergebnis der CHAID-Analyse für den MMI_{2005} (Ebene 1 und 2)	78

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Probenentnahmezeiträume im Moos-Monitoring 2005	25
Tabelle 2:	Anzahl Moosprobenentnahmen / Umsetzung Messvorgabe im Moos-Monitoring 2005	26
Tabelle 3:	Messnetzdicke Moos-Monitoring 1990 bis 2005	27
Tabelle 4:	Anzahl wiederbeprobter Standorte 1990 – 2005	28
Tabelle 5:	Länderbezogene Auflistung beprobter Moosarten im Moos-Monitoring 2005	28
Tabelle 6:	Bundesweiter Vergleich beprobter Moosarten: Moos-Monitoring 1990, 1995, 2000, 2005	29
Tabelle 7:	Verknüpfung des Moos-Monitoring 2005 mit anderen Umweltmessnetzen	30
Tabelle 8:	Bestimmungsgrenzen der im Moos-Monitoring 2005 analysierten Elemente	33
Tabelle 9:	Z-Scores des Internationalen Ringversuchs "Wageningen" für Juli-September 2006	34
Tabelle 10:	Vergleichbarkeit der Analysemethoden 2000 und 2005 anhand der Mittel- wertbildung von jeweils 8 Proben aus der Kampagne 2000	35
Tabelle 11:	Korrelationsanalysen (Spearman) UBA-Luftmessnetz/ ICP Forests – Moos- Monitoring 2005	84

Glossar

Ausdruck	Bedeutung
AAS (Atomabsorptions-Spektrometrie)-Kaldampf-Technik	Die AAS ist ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Quantifizierung von Elementgehalten, beruhend auf der Wechselwirkung zwischen Atomen im dampfförmigen Zustand und elektromagnetischer Strahlung. Die AAS-Kaldampf-Technik ist das geeignete Verfahren für diejenigen Elemente, die gasförmige Hydride bilden (u.a. Hg, As, Sb).
Akkumulation	Anreicherung von Stoffen z.B. im Boden, im Grundwasser oder in Pflanzen.
Autokorrelation, räumliche	Das Vorhandensein einer räumlichen Autokorrelation von Messwerten setzt voraus, dass Messwertunterschiede zwischen Messpunkten mit geringerem Abstand zueinander kleiner sind als zwischen solchen, die weiter voneinander entfernt liegen.
Bioindikation	Aufzeigen und Ermittlung von Umwelteinwirkungen mit Hilfe ausgewählter Tier- oder Pflanzenarten, die auf Umweltbelastungen reagieren.
Biomonitoring	qualitative und quantitative Überwachung von Schadstoffen in der Umwelt mit Hilfe von Organismen
Bodenzustandserhebung (BZE)	systematische, flächenrepräsentative und bundesweit abgestimmte Großrauminventur, die Daten über den aktuellen Zustand der Waldböden und deren Veränderungen im Laufe der Zeit liefert
Button	(engl. für "Knopf") eine Schaltfläche, die mit der PC-Maus betätigt werden kann, um ein Ereignis (Aktion) auszulösen
Checkbox	ein Kontrollkästchen in einem HTML-Formular, wobei mehrere Checkboxen, die in einer Gruppe zusammengefasst sind, aktiviert werden können

Ausdruck	Bedeutung
Classification and Regression Trees (CART)	Entscheidungsbaumverfahren, dessen Ziel es ist, die Homogenität der Ausprägung einer gewählten Zielvariablen über eine durch gewählte Prädiktoren gesteuerte Abfolge von binären Aufteilungen eines Gesamtdatensatzes zu erhöhen
Chi-square Automatic Interaction Detectors (CHAID)	Entscheidungsbaumverfahren, das auf inferenz-statistischen Methoden beruht
Corine Landcover	Das Ziel des europaweiten Projekts CORINE Land Cover ist die Bereitstellung von einheitlichen und vergleichbaren Daten der Bodenbedeckung für Europa. Die Ersterfassung erfolgte 1990 auf der Basis von Satellitendaten im Maßstab 1:100.000 (CLC1990). Im Rahmen von CORINE Land Cover 2000 (CLC2000) erfolgte die Aktualisierung des Datenbestandes zum Bezugsjahr 2000. Mit CLC2000 ist eine flächendeckende Landnutzungs-Kartierung von Deutschland verfügbar.
Dendrogramm	Entscheidungsbaum zur Darstellung von Entscheidungsregeln
Deposition	Ablagerung von Schadstoffen auf die Oberfläche biotischer und abiotischer Systeme. Dabei ist trockene Deposition (Ablagerung von Staubpartikeln direkt an der Oberfläche) von nasser Deposition (Niederschlag von Gasen und Partikeln durch Ausregnen) zu unterscheiden.
Entscheidungsbaumverfahren	Entscheidungsbaumverfahren dienen dem Aufdecken verdeckter Strukturen in komplexen Datenmatrizen, wobei versucht wird, für eine interessierende Variable ein Erklärungsmodell in Form eines Entscheidungsbaums oder Dendrogramms abzuleiten. Dies geschieht derart, dass eine vorliegende Stichprobe in einer Abfolge multipler Aufteilungen oder Splits in Untergruppen stratifiziert wird. Diese Splits werden mittels einer nach fachlichen Gesichtspunkten getroffenen Auswahl von Vorhersagevariablen oder Prädiktoren definiert und erfolgen auf Basis eines statistischen Optimierungskriteriums, das je nach Entscheidungsbaumverfahren unterschiedlich ist.

Ausdruck	Bedeutung
Epiphyten	Aufsitzerpflanzen, die nicht auf anorganischen Stoffen (zumeist Boden), sondern auf anderen lebenden oder abgestorbenen Wirtspflanzen leben
Ersatzmoosarten	Die Ersatzmoosarten im Moos-Monitoring sind diejenigen Moosarten, die erst bei Nicht-Auffinden der Hauptmoosart beprobt werden sollen. Im deutschen Moos-Monitoring 2000 sind <i>Scleropodium purum</i> und <i>Hypnum cupressiforme</i> die Ersatzmoosarten.
Exposition	Richtung, in die die Oberfläche des Geländes geneigt ist
Fehlarten	Moosarten, die im Moos-Monitoring zwar bislang beprobt wurden, aber nicht zu den Haupt- und Ersatzmoosarten gehören
Geoinformationssystem / Geografisches Informationssystem (GIS)	Software zur Verwaltung, statistischen Auswertung und kartografischen Abbildung räumlich verorteter Daten
Geostatistik	statistische Verfahren zur Untersuchung der räumlichen Autokorrelation punktuell gemessener metrisch-kontinuierlicher Daten (Variogramm-Analyse) und zu ihrer räumlich gewichteten Extrapolation (Kriging)
Hauptmoosart	Die Hauptmoosart im Moos-Monitoring ist diejenige Moosart, die vor allen anderen Moosarten beprobt werden soll. Im deutschen Moos-Monitoring stellt <i>Pleurozium schreberi</i> die Hauptmoosart dar.
HTML-Formular	mittels HTML konzipierte Eingabemaske für die Datenübergabe im World Wide Web (WWW)
Indikator	beobachtbarer, messbarer Sachverhalt, der als Teil eines komplexeren, nicht oder nur mit hohem Aufwand direkt messbaren Sachverhalts (Indikandum) auf diesen verweist; kann auch Ergebnis von Aggregierungsprozessen sein

Ausdruck	Bedeutung
Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer (ICP-MS)	Die ICP-MS (deutsch: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) ist eine empfindliche Analysemethode zur schnellen Multielementbestimmung im Spuren- und Ultraspurenbereich von Proben. Im induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma erzeugte Elementionen werden im Massenspektrometer nach ihrem Masse / Ladungsverhältnis getrennt.
Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)	Bei der ICP-OES (zu deutsch: Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) wird das induktiv gekoppelte Plasma als Anregungsquelle benutzt. Beim Übergang von Elektronen aus angeregten Atom- bzw. Ionenzuständen in niedrigere Energieniveaus werden elementspezifische Emissionslinien ausgesendet, deren Intensität proportional zur Elementkonzentration in der Messlösung ist.
Kreuzvalidierung	ein in der Geostatistik gebräuchliches Instrument, um für ein gewähltes experimentelles Variogramm eine bestmögliche Modellanpassung durchzuführen: Aus der Gesamtmenge der Messpunkte wird nacheinander je ein Wert dem Datensatz entnommen und durch Kriging mit dem gewählten Modellvariogramm neu geschätzt. Die daraus resultierende Fehlerverteilung kann durch geeignete statistische Kenngrößen beschrieben werden.
Kriging	geostatistisches Verfahren zur Extrapolation von Punktdaten, das die mittels Variogramm-Analyse modellierte räumliche Autokorrelationsstruktur zur räumlich gewichteten Messdaten-Interpolation nutzt
Landschaftsrepräsentanz	Die Prüfung der Landschaftsrepräsentanz eines Messnetzes gibt Aufschluss darüber, ob die zugehörigen Messstationen innerhalb ausgewählter Raumeinheiten flächenproportional vertreten sind.
Layer	Ebene in einem GIS, die geokodierte, geografische Informationen enthält; bspw. haben topografische Karten unterschiedliche Informationsebenen wie Verkehrswege, bebauten Flächen etc.

Ausdruck	Bedeutung
Median	in einer nach Größe geordneten Messwertreihe ist der Median derjenige Wert, der die Reihe halbiert
Metadaten	Informationen über Messdaten (Wo werden sie erhoben? Wie werden sie erhoben? Wer erhebt sie?)
Nugget-Effekt	Im Variogramm definiert der Nugget-Effekt den Abstand zwischen Ordinaten Schnittpunkt des Modellvariogramms und dem Ursprung des Koordinatensystems. Der Nugget-Effekt kann hervorgerufen werden durch kleinräumige Messwertvariabilitäten oder durch Messfehler.
Perzentil	Durch Perzentile (lat. "Hundertstelwerte"), auch Prozenstränge genannt, wird eine nach Größe geordnete Messwertverteilung in 100 gleich große Teile zerlegt. Perzentile teilen die Verteilung also in 1%-Segmente auf.
Prädiktor	Merkmal (Variable), das in einem statistischen Modell (z.B. in einem Entscheidungsbaum) eine Zielvariable beschreibt, bzw. zur Vorhersage dieser herangezogen werden kann
Range	aus dem Variogramm abgeleiteter Raumausschnitt, in dem Messwerte autokorreliert sind und innerhalb dessen zwischen Messpunkten statistisch begründet und räumlich gewichtend, z.B. mit Kriging, interpoliert werden kann
Semivarianz	Innerhalb vorzugebender Distanzintervalle berechnet sich die Semivarianz über die Hälfte der mittleren quadrierten Differenzen der Messwerte aller möglichen Probenpunktpaare.
Sill	aus dem Variogramm abgeleitete, dem Range zugeordnete Semivarianz
Splitkriterium	gewählte Merkmalsausprägung des Prädiktor, der bei Entscheidungsbaumverfahren zur Segmentierung einer Objektmenge herangezogen wird

Ausdruck	Bedeutung
Variationskoeffizient	Der Variationskoeffizient standardisiert die Standardabweichung am Mittelwert. Dadurch können unterschiedliche metrisch-kontinuierliche Messwertreihen mit unterschiedlichen Skalenspreizungen hinsichtlich deren Streuung miteinander verglichen werden.
Variogramm-Analyse	statistisches Verfahren zur Überprüfung der räumlichen Autokorrelation von räumlich verorteten Messwerten: Mittels der Variogramm-Analyse kann u.a. die Reichweite oder der Range ermittelt werden, innerhalb derer Messwerte räumlich autokorreliert sind und innerhalb derer zwischen Messpunkten statistisch begründet und räumlich gewichtend, z.B. mit Kriging interpoliert, werden kann
Web Map Service (WMS)	internetgestützte Erstellung von Karten innerhalb eines WebGIS: Ein WMS liefert georeferenzierte Karten in Form von Grafiken an den Browser. Darüber hinaus definiert der WMS den Standard, über den Kartenbilder angefordert werden können.
Zielvariable	Variable, die in einem statistischen Modell durch andere Merkmale (Prädiktoren) beschrieben wird.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Al	Aluminium
AKBW	Arbeitskreis Bioindikation und Wirkungsermittlung
ANOVA	Analysis of Variance
ArcGIS	GIS-Software der Firma ESRI
As	Arsen
Ba	Barium
BB	Brandenburg
BE	Berlin
BFH	Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
<i>B.r.</i>	<i>Brachythecium rutabulum</i>
BW	Baden-Württemberg
BY	Bayern
BZE	Bodenzustandserhebung
Ca	Calcium
CART	Classification and Regression Trees
Cd	Cadmium
CEN	European Committee for Standardization
CHAID	Chi-square Automatic Interaction Detector
CLRTAP	Convention on Long-range Transboundary Air Pollution
C/N	Kohlenstoff/Stickstoff
Cr	Chrom
CSV	Comma Separated Values (Textdatei-Format)
Cu	Kupfer
DBMS	Datenbank-Managementsystem
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DWD	Deutscher Wetterdienst
ECE	Economic Commission for Europe
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme

Abkürzung	Bedeutung
EU-Level II	Walddauerbeobachtungsflächen der EU
Fe	Eisen
FuE	Forschung und Entwicklung
GIS	Geographisches Informationssystem
GRASS-GIS	Open-source GIS-Software
HB	Hansestadt Bremen
<i>H.c.</i>	<i>Hypnum cupressiforme</i>
HE	Hessen
Hg	Quecksilber
HH	Hamburg
<i>H.s.</i>	<i>Hylocomium splendens</i>
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer
ICP Vegetation	International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops
ID	Identifikationsziffer
ISO	International Standards Organization
K	Kalium
K	Korrelationskoeffizient (nach Pearson)
Ln	lognormaltransformiert
LUFA	Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt
MAE	Median of Absolute Errors
ME	Mean Error
Mg	Magnesium
MM	Moos-Monitoring
MMI	Multi-Metall-Index
Mn	Mangan
MNR	Multidimensionaler Nachbarschaftsrepräsentanzindex
MPE	Median of Percental Errors
MPEc	korrigierter MPE
MS Excel	Microsoft Excel (Produktbezeichnung)

Abkürzung	Bedeutung
MW	Mittelwert
MV	Mecklenburg-Vorpommern
N	Stickstoff
Na	Natrium
Ni	Nickel
NI	Niedersachsen
N/S	Nugget/Sill-Ratio
NW	Nordrhein-Westfalen
OGC	Open Geospatial Consortium
Pb	Blei
PDA	Personal Digital Assistant
PHP	Hypertext Preprocessor (Programmiersprache)
PortalU	Umweltportal Deutschland
<i>P.s.</i>	<i>Pleurozium schreberi</i>
R	Reichweite oder Range der räumlichen Autokorrelation
RMSE	Root Mean Square Error
RP	Rheinland-Pfalz
<i>R.s.</i>	<i>Rhytidiadelphus squarrosus</i>
PTFE-TFM	Polytetrafluorethylen
S	Schwefel
Sb	Antimon
SH	Schleswig-Holstein
Sk	Skewness (Schiefe)
SL	Saarland
SN	Sachsen
<i>S.p.</i>	<i>Scleropodium purum</i>
SPSS	Statistical Package for the Social Sciences
Sr	Strontium
SR	Spannweiten-Ratio
ST	Sachsen-Anhalt
Stabw.	Standardabweichung
TH	Thüringen

Abkürzung	Bedeutung
Ti	Titan
UBA	Umweltbundesamt
UN ECE	United Nations Economic Commission for Europe
UPB	Umweltprobenbank
V	Vanadium
Vk	Variationskoeffizient
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
WebGIS	webbasiertes Geoinformationssystem
WFR	Wiederfindungsrate
WFS	Web Feature Service
WMS	Web Map Service
Zn	Zink

1 Hintergrund und Ziel

Die Umweltbelastung atmosphärisch deponierter Metalle lässt sich durch die chemische Bestimmung der Metallgehalte in ektohydren Moosen quantifizieren. Moose haben eine große spezifische Oberfläche und akkumulieren trocken oder nass deponierte Metalle kontinuierlich über mehrere Jahre ohne eine nennenswerte Beeinträchtigung des Wachstums. Die großräumige Bestimmung der Metallanreicherung in den Moosen besitzt enorme finanzielle Vorteile gegenüber technischen Messverfahren zur Quantifizierung von atmosphärischen Metalleinträgen. Unter den internationalen Monitoring-Aktivitäten zum UN ECE¹-Übereinkommen über den weiträumigen, grenzüberschreitenden Transport von Luftverunreinigungen (CLRTAP²) stellt daher das europaweite EMEP/ECE-Projekt „Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe – estimations based on moss analysis“ (kurz: Moos-Monitoring) mit derzeit rund 7000 Probenentnahmestandorten in 32 europäischen Staaten das verlässlichste Instrument zur flächendeckenden Ermittlung der atmosphärischen Bioakkumulation von Metallen in terrestrischen Ökosystemen dar (Harmens et al. 2006). Die europaweiten Moos-Monitoring-Aktivitäten zielen darauf ab, den Zustand von emittentfernen, also nicht unmittelbar von lokalen Emissionsquellen beeinflussten terrestrischen Ökosystemen, so v. a. Waldökosystemen, zu erfassen. Die Metallgehalte in den Moosen sollen somit v. a. die Auswirkung weiträumiger Stofftransporte widerspiegeln und nicht primär auf lokale Emittenten zurückzuführen sein.

Als Bestandteil des UN ECE-Kooperativprogramms *ICP Vegetation*³ (Working Group on Effects) wurde das Moos-Monitoring seit 1990 in Deutschland in enger Kooperation zwischen Bund und Ländern durchgeführt. In jedem dieser Vorhaben erfolgte die Vergabe eines FuE-Vorhaben zur Projektkoordination, chemischen Moos-Analytik, statistischen Datenauswertung und Berichterstellung durch das Umweltbundesamt (UBA). Die Aufgabe der Länder bezog sich jeweils auf die Moosprobenentnahme, wobei die Planung und Durchführung der Vorhaben im Arbeitskreis Bioindikation / Wirkungsermittlung der Landesanstalten und –ämter (Genßler et al. 2001) diskutiert und abgestimmt wurde. Nachfolgend eine kurze Chronologie der drei zurückliegenden Probenentnahme-Kampagnen:

¹ United Nations Economic Commission for Europe

² Convention on Long-range Transboundary Air Pollution

³ International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops

- Mit dem FuE Vorhaben 108 02 087 „Monitoring der Schwermetallbelastung in der Bundesrepublik Deutschland mit Hilfe von Moosanalysen“ (im Folgenden abgekürzt Moos-Monitoring 1990) erfolgte 1990 erstmalig ein Moos-Monitoring auf nationaler Ebene unter Leitung der Universität Osnabrück (Herpin et al. 1995). Es wurden bundesweit 592 Standorte auf die Moosarten *Pleurozium schreberi* (*P.s.*), *Scleropodium purum* (*S.p.*), *Hypnum cupressiforme* (*H.c.*) und *Hylocomium splendens* (*H.s.*) beprobt. Die in den Moosen chemisch analysierten Elemente umfassten dabei Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Blei (Pb), Titan (Ti), Vanadium (V) und Zink (Zn).
- Das FuE Vorhaben 108 02 087/01 „Moos-Monitoring 1995/96: Zeitabhängige und flächenhafte Untersuchungen von Schwermetalleinträgen in Deutschland“ (im Folgenden abgekürzt Moos-Monitoring 1995) wurde 1995/96 durch die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) durchgeführt (Siewers & Herpin 1998). Das Messnetz wurde auf insgesamt 1026 Probenentnahmestellen ausgeweitet, wobei dieselben Moosarten wie schon 1990 zu entnehmen waren. Neben den im Vorgängerprojekt analysierten Elementen erfolgte eine Erweiterung der Liste der zu analysierenden Elemente um Quecksilber (Hg) und Antimon (Sb). Weiterhin wurden noch 28 weitere Elemente quantitativ erfasst und flächenhaft dargestellt (Siewers et al. 2000).
- Die Durchführung des FuE-Vorhabens 200 64 218 „Untersuchung von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren – Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem Moos-Monitoring 1990/91, 1995/96 und 2000/01“ (im Folgenden abgekürzt Moos-Monitoring 2000) erfolgte durch das Institut für Umweltwissenschaften der Hochschule Vechta (Schröder et al. 2002). Es wurden insgesamt 1028 Standorte beprobt, wobei die Auswahl der zu entnehmenden Moosarten gegenüber den Vorgängerkampagnen auf die Arten *P.s.*, *S.p.* und *H.c.* eingeschränkt wurde. Neben den als Standardmetallen deklarierten Metallen As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti, V und Zn erfolgte die chemische Analyse und kartografische Aufarbeitung weiterer acht Zusatzelemente Aluminium (Al), Barium (Ba), Calcium (Ca), Kalium (K), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na) und Strontium (Sr). Die Ableitung von Flächenkarten wurde diesmal auch mit Hilfe geostatistischer Verfahren durchgeführt. Ferner wurden in weiteren Arbeiten die elementspezifischen Mess- und Rasterdaten mit Hilfe clusteranalytischer und perzentilstatistischer Verfahren zu Gesamtmetallindikatoren aggregiert (Pesch 2003, Schröder & Pesch 2004 a, b, Pesch & Schröder 2005, 2006a) und diese naturräumlich

differenziert abgebildet (Schröder & Pesch 2004 c, 2005 a, 2006). Durch die Verknüpfung von Mess- und standortbeschreibenden Metainformationen konnten des Weiteren bivariate und baumanalytische Verfahren zur statistischen Evaluierung der Elementgehalte in den Moosen eingesetzt werden (Schröder & Pesch 2005 b, Pesch & Schröder 2006 b, c).

Das in diesem Bericht beschriebene vierte Moos-Monitoring-Vorhaben „Moos-Monitoring 2005 / 2006 Schwermetalle IV und Gesamtstickstoff“ (FuE-Vorhaben 205 64 200, im Folgenden abgekürzt Moos-Monitoring 2005) zielte wie das Moos-Monitoring 2000 darauf ab, die flächenhafte atmosphärische Bioakkumulation der zwölf Standardelemente quantitativ zu erfassen, (geo)statistisch zu analysieren und kartografisch darzustellen. Das gleiche sollte erstmalig auch für den Gehalt an Stickstoff (N) in den Moosen erfolgen. Im Vorfeld der Probenentnahme war das Messnetz von 1028 auf 720 Standorte ohne Einschränkung der räumlich-statistischen Aussagekraft auszudünnen, wobei gleichzeitig eine räumliche Verknüpfung mit anderen Umweltbeobachtungsprogrammen angestrebt werden sollte. Weitere, ursprünglich nicht im Projektauftrag vorgesehene Arbeitsziele umfassten die Programmierung eines webgestützten Informationssystems zur Optimierung der Datenhaltung und -integration, die multivariat-statistische Evaluierung Stoffgehalte in den Moosen sowie exemplarische integrierende Auswertungen mit den Daten anderer Umweltbeobachtungsprogramme.

Berichtsstruktur. Im folgenden Kapitel 2 werden vorerst die empirischen Vorgaben und deren Umsetzung (Kap. 2.1 bis 2.4) sowie Grundlagen und methodische Vorgehensweise bei der (geo)statischen Datenauswertung (Kap. 2.5) erläutert. Im Kapitel 3 erfolgt die Beschreibung räumlich-zeitlicher Trends der Metall- und Stickstoffbioakkumulation (Kap. 3.1 und 3.2) sowie der Ergebnisse der statistischen Evaluierung der in den Moosen gemessenen Stoffgehalte mittels Korrelationsanalysen und Entscheidungsbaumverfahren (Kap. 3.3). Der integrierenden Auswertung der Moosdaten mit Depositions- oder Bioakkumulationsdaten aus dem UBA-Luftmessnetz, den ICP-Programmen ‚Integrated Monitoring‘ und ‚Forests – Level II‘ sowie der Umweltprobenbank widmet sich anschließend das Kapitel 3.4. Das Kapitel 3 endet mit einer eingehenden Beschreibung des vom Forschungsnehmer entwickelten WebGIS *MossMet* (Kap. 3.5) sowie der Ergebnisse von Laborvergleichen mit den an Deutschland angrenzenden Ländern Belgien, Schweiz, Österreich, Tschechien und Polen (Kap. 3.6). Der Bericht schließt mit einer Zusammen-

fassung der wesentlichen Berichtsaussagen und einer Liste von Empfehlungen zur Optimierung der Durchführung zukünftiger Moos-Monitoring-Kampagnen (Kap. 6).

2 Material und Methoden

2.1 Messnetzoptimierung

Optimierungsvorgabe. Gemäß Projektauftrag war das auf 1028 Standorte angewachsene Moos-Monitoring-Messnetz im Vorfeld der Probenentnahme auf 720 Standorte auszudünnen⁴. Dabei sollte dessen Effizienz unter Aufrechterhaltung seiner Suffizienz optimiert werden. Effizienz bedeutet hier zum einen, dass andere Messprogramme mit dem Moos-Messnetz räumlich verknüpft werden und somit einzelne Standorte multifunktional genutzt werden können. Neben den damit verbundenen Synergieeffekten bedeutet Effizienz auch, dass Moosproben nicht an mehr Standorten entnommen werden sollen als für die Erlangung zuverlässiger Informationen erforderlich ist. Suffizienz bedeutet hier, dass das auf 720 Standorte reduzierte Messnetz in (geo)statistischer, frequenzanalytischer und raumstruktureller Hinsicht dem Messnetz 2000 entspricht: Die Ausdünnung des Messnetzes sollte keine signifikanten Änderungen gegenüber dem Messnetz des Jahres 2000 in Bezug auf die durch die metallspezifischen Messwerte ausgedrückte Bioakkumulation sowie die geostatistische Validität der Messdaten herbeiführen. Ferner sollte im Sinne der Landschaftsrepräsentanz nach Schröder et al. (2002) gewährleistet werden, dass die 720 Standorte die 21 landschaftsökologischen Raumeinheiten Deutschlands nicht schlechter repräsentieren als die 1028 Standorte des Messnetzes 2000. Von einer entsprechenden flächenproportionalen Repräsentierung der 16 Bundesländer wurde zugunsten fachlicher Überlegungen abgesehen. Letztlich sollte die mit dem Multidimensionalen Nachbarschaftsrepräsentanzindex (MNR) gemessene raumstrukturelle Repräsentanz des Messnetzes⁵ sowie die potenziellen Metall- und N-Emissionen in einem 5 km-Umkreis der Probenentnahmestellen ohne statistisch signi-

⁴ Die hier beschriebene Vorgehensweise zur Messnetzoptimierung wurde bereits in Pesch et al. 2007 publiziert. Im Folgenden erfolgt daher nur eine kurze Zusammenfassung der damit verbundenen Arbeiten.

⁵ Der MNR nach Vetter und Maass (1994) quantifiziert im Intervall [0,1] die Übereinstimmung der räumlichen Umgebung jeder Rasterzelle einer GIS-Karte mit derjenigen aller anderen Rasterzellen in bezug auf mehrere Merkmale. In dieser Untersuchung wurden der MNR für die Merkmale landschaftsökologische Ausstattung nach Schröder und Schmidt (2000), die Landnutzung (Corine Landcover, Aufnahme Stand 2000; Keil et al. 2005) die Multi-Metallakkumulation 2000 (Kap. 3.1.2) sowie die N-Deposition 1999 (Gauger et al. 2002) berechnet.

fikante Veränderungen bleiben. Wenn dies erreicht wird, gilt das ausgedünnte Messnetz 2005 auch als suffizient.

Optimierungskonzept. Zur Operationalisierung der Kriterien Effizienz und Suffizienz bei der Messnetzrestrukturierung wurde ein vierstufiges Konzept angewendet:

- Im ersten Schritt wurden aus dem Moos-Monitoring-Messnetz Hot Spot Standorte für die Metall und N-Bioakkumulation selektiert. Hot Spot Standorte für die Metallbioakkumulation wurden dabei mit Hilfe eines aus den Moos-Daten 1995 und 2000 berechneten Multi-Metall-Index (MMI) erzeugt (→ Kap. 3.1.2). Dieser MMI fasst die 1995 und 2000 geostatistisch geschätzten Akkumulationen von As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti, V und Zn zusammen und berechnet sich auf Basis des durchschnittlichen Rangs aller zwölf Metalle pro Rasterzelle. Der MMI nimmt Werte zwischen 1 (geringe Metallakkumulation) und 10 (hohe Metallakkumulation) an. Als Hot Spots für die Metallbioakkumulation wurden Flächen definiert, die sowohl in 1995 als auch in 2000 MMI-Werte oberhalb von 8 aufwiesen.
Hot Spots für die N-Bioakkumulation wurden mit Hilfe einer von Gauger et al. (2002) für 1999 berechneten Karte modellierter jährlicher Gesamtstickstoffdepositionen ermittelt. Als Hot Spot Grenze wurde hier eine jährliche Überschreitung des N-Eintrags von 35 kg / ha festgelegt.
Durch die Verschneidung dieser flächenhaften Metall- und N-Hot-Spots mit der Messnetzkarte des Moos-Monitorings konnten die in den Hot Spot Flächen befindlichen Moos-Monitoring-Standorte identifiziert werden.
- Im zweiten Schritt wurden die Moos-Monitoring-Standorte der Hot Spot-Regionen mit Standorten geeigneter Umweltbeobachtungsprogramme zusammengeführt. Dabei handelt es sich um Standorte der Umweltprobenbank (Wagner et al. 1997), des UBA-Luftmessnetzes (Ihle et al. 2001) sowie des ICP Forests Level II (Fischer et al. 2006) und des ICP Integrated Monitoring Programms (Kleemola & Forsius 2006) und. An einigen Standorten dieser Umweltbeobachtungsprogramme wurden bereits Moosproben gesammelt. Wo dieses noch nicht geschah, sollte dies zukünftig erfolgen. In dem ersten und zweiten Schritt wurden insgesamt 484 Monitoring-Standorte für die vierte Kampagne bestimmt.
- Im dritten Schritt wurden unter den noch zur Auswahl stehenden 544 Standorten die jeweils nächsten Nachbarn berechnet. Sodann wurden von den Paaren mit einer räumlichen Distanz kleiner als 10 km diejenigen Standorte entfernt, die keine Hot Spots der Metallakkumulation sind, nicht in mehreren der bisherigen Kampagnen beprobt wurden und im Jahr 2000 nicht

die prioritäre Moosart *P.s.* aufwiesen. Diese Selektion erfolgte schrittweise mit jeweils um 1 km größeren Distanzen, bis aus den 544 Standorten 236 ausgewählt waren. Zusammen mit den 484 Standorten des zweiten Auswahlsschrittes waren somit 720 für das Monitoring selektiert.

Die ermittelten 720 Standorte wurden abschließend im Hinblick auf ausgewählte Kriterien auf ihre Suffizienz überprüft. Dies umfasste erstens die Überprüfung der raumstrukturellen Nachbarschaftsrepräsentanz im Hinblick auf den oben erwähnten MNR sowie auf zwei Kennziffern für potenzielle Metallemissionen und N-Emissionen. Die Kennziffern für Metall- und N-Emissionen wurde in Ermangelung der Verfügbarkeit hinreichend differenzierter Emissionskataster durch die Anteile urban-industrieller und landwirtschaftlicher Landnutzungen im 5 km-Umkreis der Moosprobenentnahmestandorte quantifiziert. Zweitens wurde überprüft, ob die räumliche Verteilung der 720 Standorte derjenigen der 21 Raumklassen der landschaftsökologischen Raumgliederung entspricht. Schließlich wurde getestet, ob sich die Moos-Monitoring-Messnetze 2000 und 2005 in Bezug auf statistische und geostatistische Kriterien signifikant voneinander unterscheiden.

Optimierungsergebnis. Als Ergebnis wurden 720 Standorte bundesweit ausgewählt (Anhang A.1). Hierunter befinden sich alle Moos-Monitoring-Standorte, die gemäß oben genannter Definition den Metall- und N-Hot Spots entsprechen und solche, die weniger als 2 km entfernt sind von 80 Standorten des ICP Forests Level II, von 13 Standorten der Umweltprobenbank und von 8 Standorten des UBA-Luftmessnetzes bzw. des ICP Integrated Monitoring. Erste, dadurch nun mögliche, integrierende Auswertungen werden im Kapitel 3.4 ausgeführt. Im Hinblick auf die Überprüfung der Suffizienzkriterien lässt sich weiterhin Folgendes festhalten:

- Im Hinblick auf die gewählten Kennziffern zeigen sich bezüglich der durchschnittlichen Umgebung der 720 bzw. 1028 Standorte keine signifikanten Unterschiede. Dies gilt sowohl für den MNR wie auch für die Kennziffern für Metall- und N-Emissionen (Pesch et al. 2007). Der Anhang A.1 verdeutlicht dies am Beispiel der aus der Corine Landcover 2000 abgeleiteten Kennziffer für N-Emissionen.
- Für 679 der 720 Standorte des Messnetzes 2005 lagen Messdaten über die Metallakkumulation im Jahr 2000 vor. Weder auf Bundes- noch auf Landesebene ruft die Monitoring-Netzausdünnung signifikante Veränderungen relevanter statistischer Kennzahlen der Mess-

datenverteilung hervor. Dies zeigt sich sowohl hinsichtlich der 20er, 50er als auch der 90er Perzentile aller zwölf Metalle (Pesch et al. 2007).

- Am Beispiel As verdeutlicht der Anhang A.1 zudem, dass die flächenbezogene Aussagekraft (geostatistische Validität) der Daten auch nicht eingeschränkt ist. Weder die Stärke der räumlichen Autokorrelation (ausgedrückt durch das Variogramm) noch die aus der Kreuzvalidierung abgeleitete Schätzgüte zeigen nennenswerte Veränderungen. Auch die abgebildeten räumlichen Trends unterscheiden sich zwischen beiden Messnetzen nicht wesentlich (5,2 % im Falle As).
- Bei der Landschaftsrepräsentanz beider Messnetze ergeben sich kaum Unterschiede. So repräsentiert das neue Messnetz die 21 landschaftsökologischen Raumklassen nach Schröder & Schmidt (2000) ähnlich gut wie das um 308 Standorte umfangreichere Messnetz 2000: Die maximale Über- bzw. Unterbelegung liegt in beiden Fällen lediglich bei ca. 3 %.

2.2 Moosprobenentnahme

Vorbereitung. Das empirische Design der europaweit durchgeführten Moos-Monitoring-Programme folgt einer UN ECE Richtlinie, die auf den skandinavischen Empfehlungen von Rühling et al (1989) aufbaut und seit 2000 von der Koordinationsstelle des ICP Vegetation kontinuierlich fortgeschrieben wird (Harmens et al. 2006). Die dort enthaltenden Empfehlungen und Vorgaben wurden im Zuge des Moos-Monitorings 1990 den bundesdeutschen Verhältnissen angepasst und im Vorfeld jeder bislang durchgeführten Kampagne im Arbeitskreis Bioindikation / Wirkungsermittlung diskutiert und überarbeitet. Die Richtlinie soll eine bundesweit harmonisierte Moosprobenentnahme gewährleisten und ist somit ausschlaggebend für die Qualität und Vergleichbarkeit der Analysedaten.

Die im Moos-Monitoring 2005 zu verwendende Probenentnahmerichtlinie wurde im Nachgang zur 50. Sitzung des Arbeitskreis Bioindikation / Wirkungsermittlung in Langen am 23. und 24. März 2006 zwischen dem Forschungsnehmer, dem UBA und den Ländern abgestimmt. Die Richtlinie wurde im Vergleich zur Vorgängerversion im Hinblick auf Struktur und Inhalt leicht verändert. Dies bezog sich vorrangig auf die Präzisierung der Beschreibung des Auswahlverfahrens geeigneter Probeentnahmestandorte sowie auf die Entnahme, die Zwischenlagerung und den Versand der entnommenen Moosproben. Auch wurde das Probenentnahmeformular um Angaben zur Ve-

getationsstruktur, zur möglichen Kontamination durch Kalkpartikel, zum Moosprobenvolumen, zur Hauptwindrichtung (abzulesen am Epiphytenbewuchs an benachbarten Bäumen) sowie um Distanzangaben zu landwirtschaftlichen Nutzflächen und Stallanlagen ergänzt. Die Festlegung des Probenentnahmezeitraums auf einen etwa vierwöchigen Zeitraum zwischen September und Oktober wurde nicht verändert. Die Prioritätenregelung bei der Moosprobenentnahme erfolgte wie im Moos-Monitoring 2000 in der Reihenfolge *P.s.* (Hauptmoosart), gefolgt von den Ersatzmoosarten mit vergleichbarem Akkumulationsverhalten *S.p.* und *H.c.* Bei parallelem Vorkommen zweier Moosarten wurde grundsätzlich das Moos mit höherer Priorität beprobt, auch wenn es bei der Kampagne zuvor noch nicht vorhanden war (Moosartenwechsel). Fehlarten waren diesmal bei der Probenentnahme allerdings prinzipiell auszuschließen.

Die modifizierte Richtlinie wurde den länderseitig beauftragten Probenentnehmern mitsamt einer tabellarischen Liste der zu beprobenden Standorte am 4./5. September 2006 in Schneverdingen von Dr. Karsten Mohr und dem Forschungsnehmer übergeben und vorgestellt. Aufgrund der während der Probenentnahmeschulung geäußerten Kritik an der vorgeschriebenen Durchführung der Probenentnahme, besonders im Hinblick auf Aspekte wie Mindestabstände und Standortdokumentation, wurden den Probenentnehmern die Gelegenheit gegeben, Korrektur- und Verbesserungsvorschläge sowie kritische Kommentare auf einer vom Forschungsnehmer installierten Webseite zu dokumentieren. Eine Zusammenstellung der von den Vertretern Hessens, Nordrhein-Westfalens, Saarlands und Sachsen-Anhalts gemachten Einträge findet sich im Anhang D.1, die auf Basis der geäußerten Kritik nachträglich modifizierte Richtlinie im Anhang D.2.

Die Erfassung der von den Probenentnehmern dokumentierten standortbeschreibenden Informationen sollte diesmal über die vom Forschungsnehmer programmierte WebGIS- und Metadaten-Applikation MossMet erfolgen (Pesch et al. 2006, Kleppin et al. 2007). Die Anwendung ermöglicht die automatische zentrale Erfassung der im Gelände aufgenommenen Standortbeschreibungen sowie detaillierte, kriteriengeleitete Datenrecherchen. Zur Unterstützung des Auffindens von Probenentnahmestandorten konnten des Weiteren alle Monitoring-Standorte zusammen mit Geoinformationen wie Naturraumeinheiten, Landnutzungskategorien oder Verkehrsnetzen über eine WebGIS-Oberfläche kartografisch abgebildet werden. Im Vergleich zur Vorgehensweise im Moos-Monitoring 2000 ermöglicht die Anwendung ein Vermeiden von Datenredundanz, die Ver-

ringerung der Fehleranfälligkeit des Datenbestandes und somit die Unterstützung der Qualitätssicherung der Daten. Eine genauere Beschreibung der Applikation erfolgt im Ergebniskapitel 3.5.

Durchführung. Insgesamt wurden in der Kampagne 2005 an 728 Standorten bundesweit Moosproben entnommen. Die Durchführung der Probenentnahme erfolgte dabei vom 17.08.2006 bis zum 26.02.2007. 83 % der Moosproben wurden im September / Oktober 2006 entnommen. Eine bundeslandspezifische Auflistung der einzelnen Probenentnahmezeiträume findet sich in der Tabelle 1.

Bundesland	Probenentnahmezeitraum	
	von	bis
BB	11.09.2006	26.02.2007
BW	16.09.2006	25.10.2006
BY	17.08.2006	19.10.2006
HE	20.10.2006	23.12.2006
HH	07.11.2006	07.11.2006
MV	28.11.2006	13.12.2006
NI	04.09.2006	07.11.2006
NW	07.09.2006	24.10.2006
RP	12.09.2006	29.09.2006
SH	27.09.2006	05.10.2006
SL	13.10.2006	17.10.2006
SN	31.08.2006	26.10.2006
ST	29.08.2006	28.11.2006
TH	08.09.2006	23.10.2006

Tabelle 1: Probenentnahmezeiträume im Moos-Monitoring 2005

Insgesamt konnten an 663 der ursprünglich geplanten 720 Standorte Moose entnommen werden (Tab. 2)⁶. Dies entspricht einer bundesweiten Umsetzung der Messnetzvorlage von 92 %. Im Hinblick auf die einzelnen Bundesländer lassen sich Umsetzungsraten zwischen 82 % in Sachsen-Anhalt und 100 % in Hamburg und Schleswig-Holstein festhalten. In 45 Fällen wurden Moose außerhalb des 2 km Toleranzradius entnommen und somit gemäß Probenentnahmerichtlinie neue Standorte beprobt (Anhang D.2). In zehn Fällen konnten auch im erweiterten Umfeld der geplanten Probenentnahmestellen keine geeigneten Standorte ausfindig gemacht werden. Ferner beteiligte sich Berlin in dieser Kampagne nicht am bundesweiten Moos-Monitoring, so dass die

⁶ An einem der diesbezüglichen Standorte aus Baden-Württemberg (BW40) erfolgte eine Doppelbeprobung.

dort vorgesehenen zwei Standorte nicht beprobt wurden. In zwanzig Fällen wurden zusätzlich an Standorten Moose entnommen, deren Beprobung nicht vorgesehen war⁷.

Eine Übersicht der Anzahl an Standorten pro Bundesland sowie daraus abgeleiteter relativer Standortdichten gibt die Tabelle 3. Bei einer bundesweiten Standortdichte von etwa 2 Standorten pro 1000 km² lässt sich feststellen, dass bis auf Thüringen und Sachsen in jedem Land zwischen 1,5 und 3 Standorten pro 1000 km² beprobt wurden. 1995 und 2000 war dies lediglich in acht bzw. sieben Ländern der Fall. Alle Länder bis auf das Saarland und Hessen weisen des Weiteren weniger Standorte auf als in 2000. Besonders deutlich ist der Rückgang an Beprobungen in den neuen Ländern: Wurden in der Kampagne 2000 noch in allen fünf Ländern über 4 Standorte pro 1000 km² beprobt, zeigen sich in der Kampagne 2005 nur Sachsen und Thüringen mit einer Standortdichte von über 3 Standorten pro 1000 km². In Brandenburg und in Mecklenburg wurden 2005 70 bzw. 64 Standorte weniger beprobt als 2000, resultierend in 1,7 bzw. 2,1 Standorten pro 1000 km².

Land	Moosprobenentnahmen		Umsetzung Messnetzvorgabe	
	geplant	realisiert	n	%
BB	49	51	45	92
BE*	2	0	0	0
BW	58	56**	56	97
BY	105	104	87	83
HE	46	60	44	96
HH	3	3	3	100
MV	49	49	47	96
NI + HB	86	88	79	92
NW	79	81	77	97
RP	34	33	33	97
SH	32	31	32	100
SL	7	7	6	86
SN	63	61	58	92
ST	51	49	42	82
TH	56	55	54	96
BRD	720	728	663	92

* Berlin beteiligte sich nicht an der Monitoring-Kampagne 2005

** Am Standort BW040 erfolgte eine Doppelbeprobung.

Tabelle 2: Anzahl Moosprobenentnahmen / Umsetzung Messvorgabe im Moos-Monitoring 2005

⁷ Die Beprobung und chemische Analyse von 14 hessischen Standorten wurde dabei im Auftrag der Hessischen Landesanstalt für Umwelt finanziert und nach Absprache mit Herrn Dr. Wolf in die Moosdatenbank übernommen.

Ein Abgleich der Standortkoordinaten mit jenen der Kampagnen 1990, 1995 und 2000 lässt erkennen, dass in der Kampagne 2005 305 der in 1990, 582 der in 1995 sowie 668 der in 2000 beprobten Standorte wiederbeprobt wurden (Tab. 4). Dies entspricht einer Wiederbeprobungsrate von 52 (gegenüber 1990), 57 (gegenüber 1995) sowie 65 (gegenüber 2000) Prozent. Die Anzahl der durchgängig beprobten Standorte seit 1990 beläuft sich des Weiteren auf 358, derer seit 1995 auf 577 Standorte.

Land	Fläche [km ²]	Standorte				Standorte/1000 km ²			
		1990	1995	2000	2005	1990	1995	2000	2005
BB	29476	55	126	121	51	1,9	4,3	4,1	1,7
BE*	889	3	3	3	0	3,4	3,4	3,4	0,0
BW	35751	59	74	78	56	1,7	2,1	2,2	1,6
BY	70553	118	119	119	104	1,7	1,7	1,7	1,5
HE	21114	26	52	60	60	1,2	2,5	2,8	2,8
HH	755	4	4	4	3	5,3	5,3	5,3	4,0
MV	23196	37	113	113	49	1,6	4,9	4,9	2,1
NI + HB	47572	82	126	95	88	1,7	2,6	2,0	1,8
NW	34071	55	84	88	81	1,6	2,5	2,6	2,4
RP	19845	31	31	39	33	1,6	1,6	2,0	1,7
SH	15731	41	46	50	31	2,6	2,9	3,2	2,0
SL	2570	6	7	7	7	2,3	2,7	2,7	2,7
SN	18408	27	80	83	61	1,5	4,3	4,5	3,3
ST	20442	26	86	91	49	1,3	4,2	4,5	2,4
TH	16175	22	75	77	55	1,4	4,6	4,8	3,4
BRD	356952	592	1026	1028	728	1,7	2,9	2,9	2,0

* Berlin beteiligte sich nicht an der Monitoring-Kampagne 2005

Tabelle 3: Messnetzdicke Moos-Monitoring 1990 bis 2005

Anzahl wiederbeprobter Standorte						
	1990 - 1995	1990 - 2000	1990 - 2005	1995 - 2000	1995 - 2005	2000 - 2005
BB	54	54	30	104	43	49
BE	2	1		2		
BW	58	58	40	67	46	56
BY	99	97	62	116	72	74
HE	25	25	24	50	48	58
HH	4	4	3	4	3	3
MV	33	19	9	78	37	48
NI/HB	45	39	37	78	71	81
NW	54	53	47	83	76	80
RP	30	30	26	31	27	33
SH	33	35	25	45	28	31
SL	6	6	6	7	7	7
SN	26	25	12	69	45	56
ST	24	25	17	77	35	41
TH	16	16	12	70	44	51
BRD	509	487	350	881	582	668

Tabelle 4: Anzahl wiederbeprobter Standorte 1990 – 2005

Land	Beprobte Standorte	Hauptmoosart	Ersatzmoosarten			Fehlarten	
		<i>P.s.</i>	<i>S.p.</i>	<i>H.c.</i>	<i>H.s.*</i>	<i>Brachytecium rutabulum</i>	<i>Rhytidiadelphus squarrosus</i>
BB	51	45	6	0	0	0	0
BE	0	0	0	0	0	0	0
BW	57	2	0	55	0	0	0
BY	103	73	21	8	1	0	0
HE	60	20	32	8	0	0	0
HH	3	3	0	0	0	0	0
MV	49	13	36	0	0	0	0
NI + HB	88	48	28	12	0	0	0
NW	81	24	45	12	0	0	0
RP	33	12	13	8	0	0	0
SH	31	8	9	14	0	0	0
SL	7	5	2	0	0	0	0
SN	61	24	12	25	0	0	0
ST	49	14	26	5	0	3	1
TH	55	16	7	32	0	0	0
BRD	728	307	237	179	1	3	1
<i>Anteil [%]</i>	<i>100</i>	<i>42,2</i>	<i>32,6</i>	<i>24,6</i>	<i>0,1</i>	<i>0,4</i>	<i>0,1</i>

* Seit der Kampagne 2000 sollte *H.s.* eigentlich nicht mehr entnommen werden. Da es sich aber um eine ehemalige Ersatzmoosart handelt, ist diese hier auch entsprechend mit aufgeführt.

Tabelle 5: Länderbezogene Auflistung beprobter Moosarten im Moos-Monitoring 2005

Moosart	1990	1995	2000	2005
Hauptart				
<i>Pleurozium schreberi</i>	415	468	424	307
Ersatzarten				
<i>Scleropodium purum</i>	99	328	285	237
<i>Hypnum cupressiforme</i>	74	168	246	179
<i>Hylocomium splendens</i>	4	10	3	1
Summe Ersatzarten	177	506	534	416
Fehlarten				
<i>Abietinella abietina</i>	--	1	--	--
<i>Brachytecium albicans</i>	--	1	--	--
<i>Brachytecium rutabulum</i>	--	39	54	3
<i>Eurhynchium praelongum</i>	--	1	--	--
<i>Hypnum juticulandum</i>	--	5	--	--
<i>Leckea polycarpa</i>	--	--	1	--
<i>Plagiothecium undulatum</i>	--	1	1	--
<i>Rhytidiadelphus squarrosus</i>	--	3	14	1
<i>Rhytidiadelphus triquetrus</i>	--	1	--	--
Summe Fehlarten	--	52	70	4
Gesamt	592	1026	1028	728

Tabelle 6: Bundesweiter Vergleich beprobter Moosarten: Moos-Monitoring 1990, 1995, 2000, 2005

Moosarten. Eine landesspezifische Auflistung der in 2005 entnommenen Moosarten sowie ein bundesweiter Vergleich der in den Kampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005 entnommenen Moosarten finden sich in den Tabellen 5 und 6. Es lassen sich folgende Auffälligkeiten festhalten:

- Mit einem Anteil von 42,2 Prozent (= 307 Probenentnahmestellen) stellt die Hauptmoosart *P.s.* wie im Moos-Monitoring 1990, 1995 und 2000 die am häufigsten entnommene Moosart dar. Allein 70 % der im Moos-Monitoring 2005 mit *P.s.* beprobten Standorte finden sich dabei in Bayern (73), Niedersachsen (48) sowie in Brandenburg (45), Sachsen und Nordrhein-Westfalen (je 24).
- Die Ersatzmoosart *S.p.* wurde an bundesweit 237 Probenentnahmestellen entnommen (= 32,6 %). Besonders häufig erfolgte deren Entnahme dabei in Mecklenburg-Vorpommern (in 73 % aller Fälle), Nordrhein-Westfalen (55 %), Hessen (53 %) sowie in Sachsen-Anhalt (53 %). Mit 179 Standorten bundesweit erreicht die Anzahl der mit der anderen Ersatzmoosart *H.c.* beprobten Standorte in etwa den Stand von 1995 (n = 168). Wie schon in den Vorgängerkampagnen liegt Baden-Württemberg mit einer entsprechenden Beprobungsrate von 96

% weit vor Thüringen (58 %) und den übrigen Ländern. *H.s.*, dessen Beprobung aufgrund seiner Seltenheit in Deutschland gemäß Probenentnahmerichtlinie eigentlich nicht mehr vorgesehen war, wurde an nur einem Standort in Bayern entnommen.

- Fehlarten wurden im Moos-Monitoring 2005 nur an vier Standorten in Sachsen-Anhalt entnommen. Hierbei handelt es sich um drei Entnahmen von *Brachythecium rutabulum* (*B.r.*) und einer von *Rhytidiadelphus squarrosus* (*R.s.*). Die Entnahme von Fehlarten war eigentlich nicht vorgesehen, wurde aber in diesen drei Fällen durchgeführt, da sonst größere räumliche Lücken in dem Messnetz entstanden wären. Dies erfolgte in enger Abstimmung zwischen Herrn Hoppe (Landesanstalt für Umwelt Sachsen-Anhalt), dem Forschungsnehmer und dem UBA.

Land	ICP Forests Level II		UBA Luft / ICP IM		Umweltprobenbank	
	geplant	beprobt	geplant	beprobt	geplant	beprobt
BB	6	5(1)	1	0(1)	0	0
BE	2	0	0	0	0	0
BW	11	11	1	1	0	0
BY	20	12(2)	1	0(1)	1	1
HE	7	6(1)	0	0	0	0
HH	0	0	0	0	0	0
MV	1	0(1)	1	1		
NI + HB	4	3	1	1	1	1
NW	7	5(1)	0	0	0	0
RP	7	7	0	0	1	0
SH	1	1	1	1	1	1
SL	0	0	0	0	3	2
SN	6	5	0	0	2	2
ST	2	2	0	0	3	3
TH	6	6	1	0(1)	0	0
BRD	80	63(6)	7	4(3)	12	10

Die Zahl vor der Klammer gibt an, wieviele der Standorte weniger als 2 km von den nächsten Moos-Monitoring-Standort entfernt liegen.

Die Zahl in Klammern gibt an, wieviele der Standorte zwischen 2 km und 4 km vom nächsten Moos-Monitoring-Standort entfernt liegen.

Tabelle 7: Verknüpfung des Moos-Monitoring 2005 mit anderen Umweltmessnetzen

Messnetzanbindung. Gemäß Optimierungsvorgabe war das Messnetz 2005 mit den Messnetzen der ICP-Programme Forest Level II und Integrated Monitoring, des Luftüberwachungsprogramms des UBA und der Umweltprobenbank räumlich zu verknüpfen (Kap. 2.1). Die Tabelle 7 dokumentiert die erfolgte Umsetzung der entsprechenden geplanten Moosprobenentnahmen. Es

zeigt sich, dass von den ursprünglich geplanten 80 Standorten des ICP-Forest Programms Level II in 63 Fällen Moose im 2 km Radius der jeweiligen Level II Flächen beprobt werden konnten. Dies entspricht einer Umsetzungsrate von 79 %. In sechs weiteren Fällen konnten Moose innerhalb eines Radius von 4 km um die Walddauerbeobachtungsstandorte beprobt werden. Die geplanten Standorte des UBA Luftmessnetzes wurden in vier von fünf Fällen in Abständen unterhalb von 2 km beprobt. In einem Fall (Standort ‚Schmücke‘) wurden Moose erst im erweiterten Umfeld (Distanz = 2698 m) gefunden. Dies gilt auch für die beiden ICP Integrated Monitoring Stationen ‚Neuglobsow‘ und ‚Forellenbach‘, die in Abständen von 2308 sowie 2556 m beprobt wurden. Im Hinblick auf die Anbindung der Umweltprobenbank wurden bis auf die Standorte ‚Biosphärenreservat Pfälzer Wald - ‚Wassereinzugsgebiet Moosbachtal‘ und ‚Saarländischer Verdichtungsraum - Saartal‘ in allen Fällen in der näheren Umgebung Moose gefunden.

Metadatendokumentation. Die Probenentnahmerichtlinie schreibt vor, dass begleitend zur Probenentnahme die vegetationskundlichen, pedologischen und landnutzungsbedingten Standortfaktoren in einem analogen Metadatenformular festzuhalten sind. Die im Feld aufgenommenen Angaben sollten anschließend mit Hilfe der webbasierten Metadatenapplikation mit den Messdaten verknüpft werden (Kap. 3.5), um so einer statistischen Evaluierung der Elementgehalte in den Moosen zugänglich zu sein (Kap. 3.3). Wie dem Anhang B.1 zu entnehmen ist, wurden im Moos-Monitoring 2005 zu folgenden Rubriken bundesweit vollständige Angaben gemacht: Gauß-Krüger-Koordinaten, Datum, Gemeinde und Landkreis, Anzahl der Teilproben, entnommene Moosart, Bewuchsform, Moosprobenvolumen, Häufigkeit des Vorkommens, Höhe über NN, Witterung während der Probenentnahme, Landnutzung im Umfeld der Probenentnahmestelle, Vegetationsstruktur, Bestandeshöhe (inkl. geschätzter Fehlerabweichung) sowie Entfernungsangaben zur nächsten Baumkrone oder zum nächsten Strauch. Angaben zur Exposition, zur lokalen Hauptwindrichtung, zum Vorhandensein von Kalkpartikeln sowie zur Entfernung zur nächsten Landstraße liegen des Weiteren in über 80 % der Fälle vor. Sonstige Distanzangaben zu potentiellen Emittenten belaufen sich auf 68 % (Entfernung Wohnsiedlung), 51 % (Entfernung landwirtschaftliche Fläche), 27 % (Entfernung Autobahn), 22 % (Entfernung vegetationsfreie Fläche), 11 % (Entfernung Industrie) sowie 4 % (Entfernung Stallanlage).

2.3 Chemische Analytik

Probenpräparation. Die von den Probenentnehmern an die LUFA Nord-West verschickten Moosproben wurden beim Eintreffen im Labor zunächst mit einer Untersuchungsnummer versehen und, sofern sie nicht direkt weiterbearbeitet wurden, bei 8° C zwischengelagert. Nach der Bestimmung der Moosart erfolgte die Präparation der Moosproben, bei der auf eine gleich bleibend hohe Qualität geachtet wurde, unter Mitwirkung von bis zu 15 Personen. Die Proben wurden entsprechend der europäischen Richtlinie von anhaftendem Fremdmaterial (Blätter, Wurzeln, Humuspartikel usw.) gesäubert, jedoch keiner weiteren Waschprozedur unterzogen. Die Abtrennung der grünen Moosspitzen erfolgte z. T. mit Hilfe einer Kunststoffschere, um so 20 – 40 g je Probe in einer Kunststoffschale zu sammeln. Von jeder der derart präparierten Proben wurden Fotoaufnahmen angefertigt.

Homogenisierung und Aufschluss. Die Trocknung der präparierten Moosproben erfolgte mind. 10 Stunden bei 70 °C im Trockenschrank⁸. Nach der Trocknung wurde eventuell am Schalenboden angesammelter Staub verworfen und die Moosproben mit einer Tecator-Mühle gemahlen. Die Mahlgarnitur der Mühle bestand hauptsächlich aus Aluminium. Nebenbestandteile sind Elemente, die in Edelstahllegierungen vorkommen⁹.

Der Aufschluss der derart vorbehandelten Moosproben erfolgte mittels mikrowellenbeheizten Druckaufschlusses (VDLUFA-Methode): Unter Verwendung von 80 ml PTFE-TFM Probengefäßen wurden 0,75 bis 0,85 g des fein gemahlene Mooses auf 1 mg genau eingewogen. Nach Zugabe von 5 ml 65 %iger Salpetersäure und 1 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid (beide zur Spurenanalyse geeignet) wurden die Gefäße verschlossen und in das Aufschlusssystem (Mikrowelle MLS 1200 Mega und MLS-Ethos plus) eingesetzt. Vor dem Druckaufschluss wurde eine Entlüftung der Gefäße durchgeführt und parallel zu jeder Serie eine Blindwertprobe aufgeschlossen. Der Druckaufschluss wurde mit 250 Watt gestartet und stetig bis auf 600 Watt erhöht. Das Auf-

⁸ Die Unterschiede in der Trocknungstemperatur gegenüber der Kampagne 2000 (= 40°C) ist im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Hg-Bestimmung nicht problematisch. Metallisches Hg ist bei Raumtemperatur flüchtig und seine quantitative Bestimmung entsprechend der hier verwendeten Methode schwer möglich. Die Wiederfindung von metallischem Hg in Referenz- oder Rückstellproben, die nicht eingefroren sind, ist somit sehr schlecht. Was in den Umweltproben analysiert wird, sind die verschiedenen Hg-Salze bzw. -Oxide, die erst bei höheren Temperaturen verdampfen. Die Trocknung bei 70 °C hat somit keinen Einfluss auf den Hg-Gehalt der Moosproben.

⁹ In der Kampagne 2000 erfolgte ein Vergleich einer Scheibenschwingmühle mit Achatmahlgarnitur und der 2005 verwendeten Tecator-Mühle hinsichtlich des Abriebs der Elemente Al, Fe, Kobalt (Co), Cr, Molybdän (Mo), Ni und V. Die Kontamination der Proben durch Abrieb war insgesamt sehr gering, bei der Tecator-Mühle sogar noch geringer als bei der Scheibenschwingmühle (Schröder et al. 2002).

schluss-Programm endete jeweils nach 19 Minuten. Nach dem Abkühlen wurden die Probengefäße aus dem Gerät entnommen, geöffnet und ca. 20 Minuten unter dem Abzug stehengelassen. Anschließend wurde die Aufschlusslösung in einem 25 ml Messkolben mit destilliertem Wasser überspült und unfiltriert analysiert.

Instrumentelle Analytik. Die Massenkonzentrationen der Elemente Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti und Zn wurden in der Aufschlusslösung mit dem ICP-OES Optima 300 der Firma Perkin-Elmer (Ecelle-Polychromator Optik, Segmentierter "Charge coupeld device" Detektor, Wellenlängenbereich UV und VIS) nach DIN EN ISO 11885 (E 22) und VDLUFA Methodenbuch 2.2.2.6 gemessen. Die Messung der Massenkonzentrationen der Elemente As, Cd, Kobalt (Co), Cr, Molybdän (Mo), Ni, Pb, Sb und V erfolgte mit dem ICP-MS System 7500c der Firma Agilent (Shield Thorch, Octapol Massendetektor, Gaskollisionszelle) nach DIN 38406-29 (E 29) und VDLUFA Methodenbuch 2.2.2.5. Die Bestimmung der Hg-Gehalte in den Moosen erfolgte mit dem PS200 Quecksilberanalysator der Firma Leeman Labs (Thermostatisierte Zweiwegzelle) nach DIN EN 1483 und VDLUFA Methodenbuch VII. Die Bestimmungsgrenzen aller analysierten Metall-Elemente, gruppiert nach Analysemethode, finden sich in der Tabelle 8.

ICP-OES Optima 300 - Bestimmungsgrenze [mg/kg]

Element	Al	Ba	Ca	Fe	K	Cu	Mg	Mn	Na	Sr	Ti	Zn
Best.grenze	1,13	1	1,13	1,13	7,4	0,19	3,1	0,19	0,84	0,09	1	0,19

ICP-MS System 7500c - Bestimmungsgrenze [mg/kg]

Element	Sb	As	Pb	Cd	Cr	Co	Mo	Ni	V
Best.grenze	0	0,01	0	0,01	0,01	0	0	0	0

PS200 Quecksilberanalysator - Bestimmungsgrenze [mg/kg]

Element	Hg
Best.grenze	0,01

Tabelle 8: Bestimmungsgrenzen der im Moos-Monitoring 2005 analysierten Elemente

Die Massenkonzentration vom Gesamt-N wurde mit einem C/N 2000 Analyser der Firma Leco (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) nach VDLUFA Methodenbuch II 3.5.2.7 durch die Verbrennung von 0,2 g Moosprobenmaterial im Sauerstoffstrom bestimmt. Bei dieser Methode wird Stickoxid zu molekularem N reduziert und dieser mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors detektiert.

Probe	Tulpe	Gras	Mais	Schilfrohr
Ca	0,24	-0,57	1,07	0,45
Cd	0,77	-0,20	1,35	-0,22
Co	0,36	-0,18	1,45	-1,13
Cr		-0,32	-4,60	-0,21
Cu	0,21	0,11	0,73	0,14
Fe	1,32	0,22	0,86	0,81
Hg	-0,28	0,59	2,54	-0,37
K	0,92	0,16	1,70	0,37
Mg	-0,07	-1,42	0,06	-0,13
Mo	0,15	-0,73	-0,05	-0,73
Na	-1,17	-1,01	-0,77	0,04
Ni	-0,89	-1,15	0,70	0,34
P	0,68	-0,23	0,70	-0,27
S	0,17	0,07	0,37	0,26
V			0,70	-0,63
Zn	0,79	0,06	1,11	0,80

Tabelle 9: Z-Scores des Internationalen Ringversuchs "Wageningen" für Juli-September 2006

Qualitätskontrolle. Seit über 20 Jahren nimmt die LUFA Nord-West an einem internationalen Ringversuch der holländischen Universität Wageningen teil¹⁰. Dabei werden in vierteljährlichen Abständen die Gehalte von über 20 Elementen in verschiedenen Pflanzenproben ermittelt. Die Auswertung erfolgt dabei nach dem statistischen Medianwertkonzept (van Dijk & Houba 1999). Die Ergebnisse des Internationalen Ringversuchs "Wageningen" für die Periode Juli-September 2006 im Hinblick auf die Z-Score-Werte von 4 Proben (Tulpe, Gras, Mais und Schilfrohr) finden sich in der Tabelle 9. Es zeigt sich, dass über alle 61 Z-Scores nur zwei Ausreißer (Z-Score > 2; < - 2) vorhanden sind, was eine sehr gute Untersuchungsqualität des LUFA Labors aufzeigt.

Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der in den Moosen bestimmten Elementgehalte in den Kampagnen 1995 und 2000 erfolgte in 2000 eine Analyse von Rückstellproben aus dem Moos-Monitoring 1995 (Schröder et al. 2002). Die Ergebnisse zeigten eine sehr gute Vergleichbarkeit zwischen den Laboren der BGR und der LUFA-Nordwest. Einschränkungen ergaben sich lediglich bei Elementen, die durch den gewählten Aufschluss nur unvollständig gelöst (Al, Cr, Ti) oder deren Analyse im Nachweisbereich mit unvermeidbaren Streuungen behaftet ist (Hg) (Anhang

¹⁰ Department Environmental Sciences, Sub-Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University (1999): International Manure and Refuse Sample Exchange Programme (MARSEP), quarterly report 99.1

D.3). In Bezug auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Kampagnen 2000 und 2005 wurden 2006 8 Moosproben aus dem vorhandenen Rückstellmuster aus der Kampagne 2000 ausgewählt und auf 20 Elemente untersucht. Zum Vergleich wurden die Analysenergebnisse der 8 Proben vom Jahr 2000 gemittelt und die daraus resultierenden Werte als 100 % gesetzt. Die entsprechend abgeleiteten Mittelwerte des Jahres 2006 wurden anschließend als prozentuale Wiederfindungsraten der in der Kampagne 2000 gemessenen Werte berechnet. Zwei Messwerte (1 x Na und 1 x Al) wurden als Ausreißer aus den Analysen von 2000 eliminiert. Wie die Tabelle 10 zeigt, liegt die Wiederfindungsrate für die verschiedenen Elemente zwischen 95 % und 108 %.

Element	Mittelwert [mg/kg]		Wfr.* [%]	Element	Mittelwert [mg/kg]		Wfr.* [%]
	2000	2005			2000	2005	
Al	329	324	98,6	Mg	1264	1242	98,2
As	0,17	0,17	100,3	Mn	243	252	103,5
Ba	24,0	23,4	97,7	Na	246	267	108,0
Ca	3886	3694	95,1	Ni	1,42	1,39	97,7
Cd	0,25	0,26	102,8	Pb	5,9	6,0	102,0
Cr	1,09	1,11	101,8	Sb	0,19	0,19	99,7
Cu	8,3	8,4	101,8	Sr	16,6	17,0	102,9
Fe	393	396	100,6	Ti	7,8	7,8	100,5
Hg	0,05	0,05	99,8	V	1,31	1,33	102,1
K	8318	8540	102,7	Zn	45	47	104,4

* Wiederfindungsrate

Tabelle 10: Vergleichbarkeit der Analysemethoden 2000 und 2005 anhand der Mittelwertbildung von jeweils 8 Proben aus der Kampagne 2000

Die Überprüfung der Zuverlässigkeit der Ergebnisse der chemischen Analysen erfolgte anhand zweier Moos-Referenzmaterialien (M2 und M3), die im Rahmen des internationalen Moos-Monitorings 2005 europaweit einzusetzen waren. Die zwei Referenzmaterialien wurden 1993 in Finnland gesammelt, an 76 Labore aus 19 europäischen Ländern verteilt und dort mit Hilfe unterschiedlicher instrumenteller Analysemethoden quantitativ untersucht (Steinnes et al. 1997). Die analysierten Ergebnisse wurden anschließend zusammengefasst und statistisch aufbereitet. Für 44 Elemente wurden, nachdem Werte jenseits der doppelten Standardabweichung vom Mittelwert entfernt wurden, mit Hilfe arithmetischer Mittelwertbildung Referenzwerte abgeleitet, die entweder als *recommended* oder als *indicated* eingestuft wurden. Als *recommended* wurden Referenzwerte bezeichnet, die in guter Übereinstimmung mit mindestens zwei der eingesetzten

Analysemethoden lagen, ansonsten wurden die ermittelten Referenzwerte als *indicated* bezeichnet (Steinnes et al. 1997).

Zum Abgleich der von Steinnes et al. 1997 ermittelten Referenzwerten mit den Labor der LUFA Nord-West wurden die zwei Referenzproben M2 und M3 in einem ersten Schritt jeweils viermal aufgeschlossen und auf die in Frage kommenden Elemente analysiert. Aus den daraus resultierenden Ergebnissen wurden Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet und den vorgegebenen Referenzwerten und -standardabweichungen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung beider Analyseergebnisse kann als gut bis sehr gut eingestuft werden. Eine entsprechende tabellarische Zusammenfassung findet sich im Anhang B.2.

Bei der Durchführung der instrumentellen Analysen der zu untersuchenden Moosproben wurde bei jeder Mess-Serie jeweils eine M2- und eine M3-Referenzprobe mit in die Analysen einbezogen und die daraus resultierenden Messwerte in eine Kontrollkarte eingetragen. Es wurde festgelegt, dass die Analysenwerte für M2 und M3 bestenfalls nicht mehr als $\pm 10\%$, jedoch höchstens nicht mehr als ± 2 Standardabweichungen von vorgegebenen Referenzwerten abweichen sollten. War dies doch der Fall wurde die Serie überprüft, das Messsystem optimiert und die Messung wiederholt. Die Ergebnisse der derart durchgeführten Qualitätskontrollen sind dem Anhang B.3 zu entnehmen. Wie zu sehen ist, liegt die Wiederfindungsrate für die Moosreferenz M2 zwischen 78 % (Sb) und 110 % (K und Na) sowie für die Moosreferenz M3 zwischen 69 % (Mo) und 121 % (Ni).

Die Durchführung von Doppelbestimmungen erfolgte für die ersten 120 Moosproben. Bei Abweichungen von mehr als 10 % wurde die Probe einer dritten Untersuchung unterzogen. Danach wurde ein Mittelwert gebildet und die Ergebnisse an den Forschungsnehmer weitergeleitet. Die Messung der restlichen 600 Moosproben erfolgte einfach, wobei im nachhinein 10 % der Proben mit sehr niedrigen und sehr hohen Gehalten nochmals analysiert wurden. Die Werte der ersten Messung galten als bestätigt, wenn die Abweichung zu diesen Analyseergebnissen weniger als 10 % betrug.

2.4 Plausibilitätsprüfungen

Um die fachliche Plausibilität der in den Moosen analysierten Stoffgehalte zu gewährleisten, wurde den Ländern im März 2007 eine Zusammenstellung entsprechender charakteristischer deskriptiv-statistischer Kenngrößen übermittelt. Dies beinhaltete auch eine tabellarische Auflistung der für jedes Land gemessenen Stoffkonzentrationen, inkl. markierter Extremwerte zu den zwölf Standardelementen und N sowie zu den Elementen Al, Ba, Ca, Co, K, Na, Mg, Mn, Mo, Schwefel (S) und Sr. Als extrem wurden solche Messwerte gekennzeichnet, die entweder über dem bundes- oder dem landesweiten 98er-Perzentil lagen. In Ergänzung dazu lieferte das WebGIS *MossMet* die Möglichkeit, die standortbezogenen Mess- und Metadaten zusammen mit anderen Geoinformationen zur Landnutzung und zu Verkehrswegen kartografisch zu veranschaulichen.

Aufgrund von unterschiedlichen Herangehensweisen bei der Durchführung der Plausibilitätsüberprüfungen wurde den Ländern am 31.05.2007 eine vom Land Nordrhein-Westfalen erstellte Vorlage zur Vorgehensweise bei der Plausibilitätsüberprüfung übermittelt (Anhang D.4). Die Länder wurden gebeten, die Überprüfung erneut auf Basis dieser Vorlage durchzuführen und falls notwendig, bereits übermittelte Plausibilitätsbeschreibungen zu überarbeiten und dem Forschungsnehmer zukommen zu lassen. Eine darauf basierende Zusammenstellung der mit großem Aufwand erstellten Dokumentationen der Länder Bayern, Hamburg, Hessen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Sachsen-Anhalt, Saarland und Thüringen ist dem Anhang D.5 zu entnehmen. Als Ergebnis der Plausibilitätsuntersuchungen wurden 12 Messwerte aus Nordrhein-Westfalen (NW11 - Cd), NW17 - Zn, NW29 - As, NW30 - Ba, Cu, Pb, NW31 - Cd, NW36 - N, NW65 - Sb, NW63 - Cr, NW70 - Zn, NW86 - Na), ein kompletter Standortdatensatz (BY121) und zwei einzelne Messwerte (BY217 - Ni; BY49 - Zn) aus Bayern sowie ein kompletter Standortdatensatz aus Sachsen-Anhalt (ST203) bei den weiteren statistischen Analysen nicht weiter berücksichtigt.

2.5 (Geo)Statistische Datenanalysen

2.5.1 Geostatistische Analysen

Grundlagen. Zur räumlichen Verallgemeinerung punktuell erhobener Messinformationen kommen in der terrestrischen Umweltforschung geostatistische Ansätze zur Anwendung (Goovaerts 1999). Derartige Verfahren basieren im Wesentlichen auf der Theorie regionalisierter Variablen, in der eine räumlich verortete metrisch skalierte Merkmalsausprägung als die Realisierung einer

dort vorliegenden Zufallsfunktion angesehen wird (Matheron 1965). Ferner wird angenommen, dass diese Realisierungen in einer räumlichen Abhängigkeit zueinander stehen. Räumlich abhängig meint, dass sich Messwerte dicht beieinander liegender Standorte ähnlicher sind als Messwerte weiter entfernt liegender Standorte. Diese auch als räumliche Autokorrelation bezeichnete Annahme wird in der Geostatistik mit der Variogramm-Analyse überprüft. Nur wenn eine räumliche Autokorrelation der Messwerte nachgewiesen werden kann, ist die weiterführende Verwendung des Datensatzes zur Durchführung von Flächenschätzungen in Form von Kriging-Prozeduren sinnvoll.

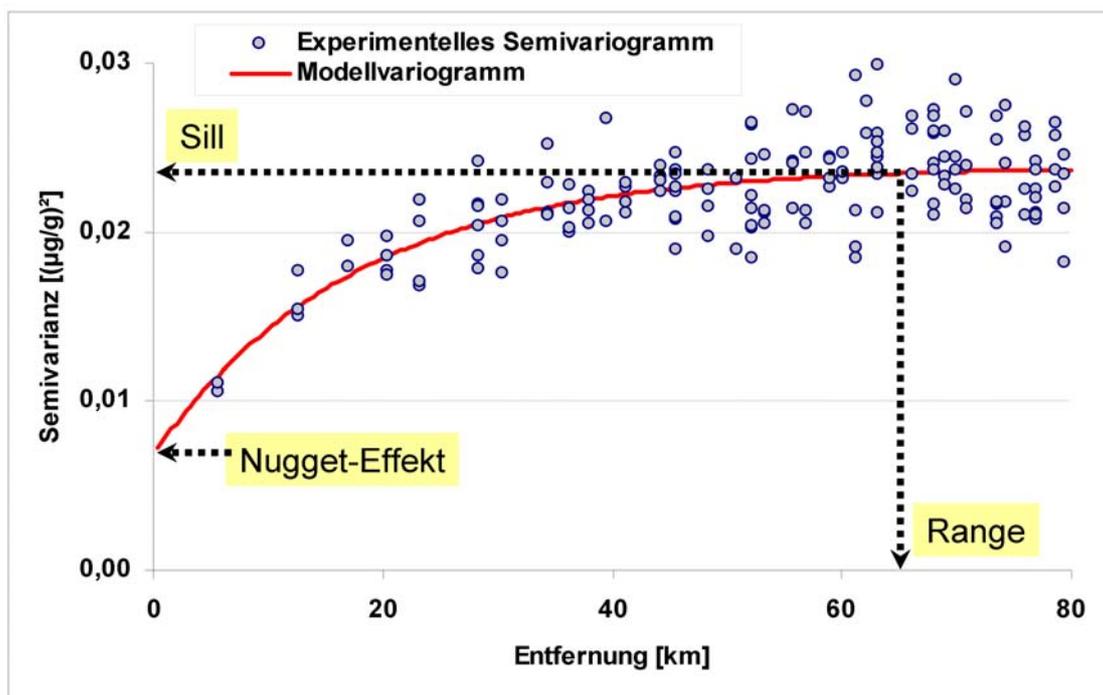


Abbildung 1: Kenngrößen der Variogramm-Analyse

Der erste Schritt der Variogramm-Analyse ist die Berechnung eines experimentellen Variogramms und kann mit Hilfe so genannter Variogramm-Karten erfolgen (Johnston et al. 2001). Hierfür werden zuerst alle vorhandenen Messpunktpaare in Form von Richtungsvektoren in einem virtuellen Raum abgebildet, wobei deren Ursprünge zusammengelegt werden. Über das derart generierte Vektorenbündel wird anschließend ein Raster gelegt und für jede Rasterzelle auf Basis der dort endenden Richtungsvektoren bzw. den ihnen zugeordneten Messwertpaaren die mittleren quadrierten Messwertdifferenzen (= Semivarianzen) gebildet. Anschließend werden diese in einem Koordinatensystem gegen die Distanz aufgetragen (Abbildung 1). Der den einzel-

nen Semivarianzen zugehörigen Distanz entspricht dabei die Entfernung des Mittelpunkts der Variogramm-Karte zum Mittelpunkt der jeweiligen Rasterzelle. Wenn die Semivarianzen mit zunehmender Messpunktdistanz steigen, so weist dies auf eine distanzabhängige Struktur im Datenfeld hin.

Im Hinblick auf die nachfolgende Kriging-Schätzung muss dem experimentellen Variogramm in einem zweiten Schritt ein geeignetes Modellvariogramm angepasst werden. Hierfür existieren unterschiedliche mathematische Modellfunktionen, von denen vor allem das sphärische und das exponentielle Modell häufig Verwendung finden. Die Anpassung eines Modellvariogramms an ein experimentelles Variogramm kann interaktiv oder automatisiert erfolgen, letzteres z.B. in Form der Methode der kleinsten Quadrate. Die maximale räumliche Aussagekraft der punkthaften Messwerte ergibt sich aus der Projektion des Scheitelpunkts der Modellvariogrammkurve auf die Distanzachse (Abbildung 1). Innerhalb dieses Bereiches, der auch als *Range* (= Reichweite) bezeichnet wird, wird eine Interpolation zwischen Messpunkten noch als statistisch sinnvoll angesehen. Der Range gibt demzufolge die maximale Ausdehnung des Suchfensters in der nachfolgenden Kriging-Interpolation wieder. Die dem Range zugeordnete Semivarianz wird als *Sill* bezeichnet. Bei starken Messwertvariabilitäten benachbarter Messpunkte sowie bei Vorhandensein von Messfehlern kann es sein, dass das Modellvariogramm die Ordinate oberhalb des Ursprungs des Koordinatensystems schneidet. Der Abstand zwischen Schnittpunkt und Ursprung wird dann als *Nugget-Effekt* bezeichnet. Die Stärke des Nugget-Effekts kann durch das Verhältnis von Nugget-Effekt zum Sill (*Nugget-Sill-Ratio*) ausgedrückt werden. Ist dieses Verhältnis 1, liegt ein reiner Nugget-Effekt und somit keine räumliche Autokorrelation vor.

Im Anschluss an die positive Prüfung des Datenmaterials per Variogramm-Analyse und der Auswahl eines geeigneten Modellvariogramms wird zur Regionalisierung der Punktwerte das Kriging-Verfahren angewendet. Je nach Annahmen über die Ausprägung der Zufallsfunktion im Raum existieren unterschiedliche Kriging-Methoden. Das Ordinary-Kriging ist hierbei die am häufigsten verwendete Kriging-Art, wobei der Mittelwert (oder Erwartungswert) der Zufallsfunktion an jeder beliebigen Stelle im Raum zwar als unbekannt aber auch als konstant angenommen wird. Kann dies aufgrund von Voranalysen und fachlichen Überlegungen nicht angenommen werden, so existieren Kriging-Varianten, die der Veränderlichkeit des Erwartungswertes (auch als Drift bezeichnet) Rechnung tragen. Ein Beispiel hierfür bildet das Universal Kriging, bei dem die Drift

durch geeignete polynomische Trendflächenfunktionen modelliert und in den Kriging-Prozess integriert wird (Johnston et al. 2001). Bei starken Linksschiefen in der Messdatenverteilung empfiehlt sich vor der Durchführung der Variogramm-Analyse und des Krigings ferner die Lognormaltransformation der Rohdaten (Webster & Oliver 2001).

Die Beurteilung der Güte des aus dem Kriging hervorgegangenen Schätzergebnisses kann mit Hilfe der Kreuzvalidierung erfolgen. Bei der Kreuzvalidierung wird nacheinander je ein Wert aus der Gesamtmenge der Messwerte entnommen und durch Kriging mit dem gewählten Modellvariogramm neu geschätzt. Die Differenzen zwischen den Mess- und Schätzwerten können anschließend durch geeignete statistische Kennzahlen beschrieben werden: So verweist beispielsweise der Mittlere Fehler (Mean Error ME) auf Über- oder Unterschätzungstendenzen des Modellvariogramms. Der ME berechnet sich aus den durchschnittlichen Abweichungen zwischen Mess- und Schätzwerten und ist im Idealfall 0. Die Varianz des Mittleren Standardisierten Fehlers (Root Mean Square Standardised Error - RMSE) entspricht dem mittleren Verhältnis zwischen der quadrierten Abweichung der Mess- und Schätzwerte an den Messorten und den dort berechneten minimalen Schätzvarianzen (Kriging-Varianzen). Dieser Wert spiegelt somit das Verhältnis zwischen experimentellen und theoretischen Varianzen wider und ist im Idealfall 1. Zur Beschreibung der durchschnittlichen absoluten Abweichung von Mess- und Schätzwerten kann weiterhin der Median der Fehlerbeträge (Median of Absolute Errors - MAE) herangezogen werden. Will man mehrere Messgrößen mit unterschiedlichen Skalenausdehnungen miteinander vergleichen, bietet sich die Berechnung des Medians der prozentualen Fehler (Median of Percental Errors - MPE). Hier setzt man den jeweiligen Messwert gleich 100 %, wodurch die Differenz zwischen Mess- und Schätzwert in Prozent angegeben werden kann. Zeigen die Kreuzvalidierungsfehler eine niedrigere Spannbreite als die empirischen Messwerte, spricht dies für die Qualität des Schätzmodells. Eine Möglichkeit, dies bei der Berechnung eines Schätzgütemaßes zu berücksichtigen bildet die Multiplikation des Verhältnisses zwischen Fehlerspannweiten und empirischen Spannweiten (SR – Spannweiten-Ratio) mit dem MPE (resultierend in dem MPEc). Letztlich schlägt Olea (1999) den Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen Mess- und Schätzergebnissen als Gütekennzahl vor. Dieser ist im Idealfall 1.

Durchführung. Vor der Durchführung der geostatistischen Analysen mittels der Erweiterung ‚Geostatistical Analyst‘ der Software ArcGIS 9.1 wurden die Messdaten einer deskriptiv-statistischen Analyse unterzogen. Ergaben sich hieraus starke Linksschiefen der Messdatenver-

teilungen, erfolgte eine Lognormaltransformation der Rohdaten. Variogramm-Analyse und Kriging wurden anschließend mit den lognormaltransformierten Daten durchgeführt.

Wie oben beschrieben, besteht der erste Schritt der geostatistischen Datenanalyse in der Berechnung von Variogramm-Karten bzw. daraus resultierender experimenteller Variogramme. Vom Anwender müssen hierzu zwei Eingangsgrößen festgelegt werden: (1) die Kantenlänge der Rasterkästchen der Variogramm-Karte, die auch als *Lag Size* bezeichnet wird sowie (2) die räumliche Ausdehnung der Variogramm-Karte. Wie bei irregulär verteilten Messpunkten üblich, wurde die mittlere Distanz jedes Punktes zu seinem jeweils nächsten Nachbarn (= mittlere Nachbarschaftsdistanz) als Anhaltspunkt für die *Lag Size* verwendet. Die räumliche Ausdehnung der Variogramm-Karte wurde so gewählt, dass sowohl der Anstieg als auch das Abflachen des Modellvariogramms in dem aus Messpunktdistanz und Semivarianz aufgespannten Koordinatenkreuz, bestenfalls in einem Verhältnis von 2/3 zu 1/3, erkennbar war. War mit zunehmender Entfernung der Messpunkte ein stetiger Anstieg der Semivarianzen zu beobachten, erfolgte eine Trendanalyse der Messdatenverteilung. Derartige Variogramm-Verläufe verweisen auf das Vorhandensein einer Drift (s.o.), wodurch nicht länger davon ausgegangen werden kann, dass der Erwartungswert der Zufallsfunktion im Untersuchungsgebiet überall derselbe ist. In einem solchen Fall wurden polynomische Funktionen dazu verwendet, den deterministischen Trendeinfluss von den Messwerten abzuziehen. Die Variogramm-Analyse wurde anschließend mit den daraus resultierenden Residuen durchgeführt.

Ausgehend von dem experimentellen Variogramm wurde unter Verwendung der Kreuzvalidierung ein optimales Modellvariogramm ausgewählt. Die Anpassung an das experimentelle Variogramm erfolgte dabei automatisiert gemäß der Methode der kleinsten Quadrate (Johnston et al. 2001). Je nach Schiefe der Messdatenverteilung, erfolgte die Anwendung des Ordinary oder Universal Krigings entweder mit den Rohdaten oder den lognormaltransformierten Daten. Für die Kriging-Berechnung wurde das jeweilige aus dem Range abgeleitete Suchfenster in vier Sektoren unterteilt und innerhalb dieser vier Sektoren jeweils maximal 10 Messpunkte für die Berechnung eines Schätzwerts herangezogen. Gemäß Vorgabe aus früheren Arbeiten wurde die Auflösung des Schätzzusters auf $3 \times 3 \text{ km}^2$ festgelegt. Alle mit den Kriging-Verfahren berechneten Karten wurden abschließend mit den oben genannten Kreuzvalidierungskenngrößen beschrieben.

2.5.2 Entscheidungsbaumanalysen

Grundlagen. Zur statistischen Evaluierung der in den Moosen gemessenen Stoffgehalte werden neben bivariaten Korrelationsanalysen auch multivariate *Decision Tree Models* oder Entscheidungsbaumverfahren eingesetzt (Kap. 3.3). Entscheidungsbaumverfahren dienen der Identifikation von latenten Strukturen in Datensätzen, in denen eine Vielzahl an Objekten anhand zahlreicher Ausprägungen kategorialer und metrischer Merkmale beschrieben wird. Ziel ist es, anhand der statistischen Beziehung zwischen einer interessierenden Variable (Zielvariable) und mehreren mit dieser in einem fachlichen Zusammenhang stehenden beschreibenden Variablen (Prädiktoren) ein Erklärungs- oder Vorhersagemodell für die interessierende Variable abzuleiten. Es existieren unterschiedliche Entscheidungsbaumalgorithmen, von denen zwei hier Anwendung finden: Classification and Regression Trees (CART - Breimann et al. 1984) sowie Chi-square Automatic Interaction Detector (CHAID – Kass 1980). Anwendungsbeispiele derartiger Verfahren in der terrestrischen und marinen Umweltforschung gibt es reichlich (Schröder et al. 1992, Norcross et al. 1999, Huettmann & Diamond 2001, Walmsey et al. 2001, Lawrence & Labus 2003, Thuiller 2003). Deren Nutzen im Hinblick auf die Untersuchung des Einflusses der Stoffakkumulation in Moosen durch lokale und regionale Standortfaktoren zeigen Englert (2006), Kleppin (2006), Pesch & Schröder (2006 b) Schröder et al. (2007).

Das Prinzip von Entscheidungsbaumverfahren wie CART oder CHAID beruht auf der schrittweisen Segmentierung eines gegebenen Ausgangsdatensatzes mittels einer Abfolge von binären oder multiplen ‚Splits‘. Dabei wird der Ausgangsdatensatz in einem ersten Schritt in eine bestimmte Anzahl von Gruppen (Klassen, Knoten) aufgeteilt, die ihrerseits wiederum in Unter- oder Subgruppen aufgeteilt werden. Auf diese Art werden Dendrogramme berechnet, deren Verzweigungsgrad gewöhnlich durch anwenderspezifische Voreinstellungen kontrolliert wird (z.B. in Form von kritischen Grenzwerten für die Anzahl von Objekten pro Klasse). Die Teilung erfolgt bei Entscheidungsbaumverfahren anhand der Merkmalsausprägungen der zur Verfügung stehenden Prädiktorvariablen. Dabei wird derjenige Prädiktor zur Teilung herangezogen, welcher im Vergleich zu allen anderen Prädiktoren ein statistisches Zielkriterium optimiert. Dabei gehen das CART- und das CHAID-Verfahren unterschiedlich vor:

CART wählt aus allen beschreibenden Variablen denjenigen Prädiktor als Teilungs- oder Splitvariable aus, der den größten Zuwachs an Homogenität (Improvement) in Bezug auf die Ausprä-

gung der Zielvariable erreicht. Die Bestimmung der gruppeninternen Homogenität erfolgt in Abhängigkeit der Skalenausprägung der Zielvariablen. Ist diese kategorial skaliert, stehen Homogenitätsmaße wie Gini-Index oder Devianz zur Verfügung. Bei metrisch skalierten Zielvariablen wird die Homogenität an der klasseninternen Varianz und das Improvement pro Split anhand der Verringerung der Varianz des Ausgangsdatensatzes in Bezug auf die Varianz der durch die Teilung gebildeten neuen Bauebene bestimmt. Beim CART-Verfahren werden ausschließlich binäre Untergruppen gebildet und es können sowohl metrische, ordinale als auch nominale Daten verarbeitet werden.

Im Vergleich zu CART müssen bei CHAID metrisch skalierte Prädiktoren im Vorfeld der Analyse in eine Ordinalskala überführt werden. Im Hinblick auf die Zielvariable können alle Skalentypen verarbeitet werden, wobei im Vergleich zu CART auch multiple Splits gebildet werden können. CHAID bemisst den Zusammenhang zwischen der Zielvariablen und den Prädiktoren mittels ausgewählter Verfahren der schließenden Statistik. Die Nullhypothese lautet jeweils: Es gibt keinen Zusammenhang zwischen der Zielvariable und der Prädiktorvariable. Die Berechnung der Irrtumswahrscheinlichkeit (p-Level) erfolgt dabei je nach Skalenniveau der Zielvariablen: Handelt es sich um eine kategoriale Zielvariable, so wird der χ^2 -Test nach Pearson verwendet. Bei metrisch skalierten Zielvariablen kommen ANOVA (Analysis of Variance) F-Tests zum Einsatz. Die Berechnung eines CHAID-Dendrogramms entspricht einer Abfolge von Zusammenfügungen und Zerlegungen: In einem ersten Schritt werden die kategorialen Ausprägungsstufen jedes Prädiktors in möglichst wenige, statistisch signifikant voneinander unterschiedliche Klassen zusammengelegt. Die derart aggregierten Prädiktorvariablen werden anschließend im Hinblick auf deren statistischen Zusammenhang mit der Zielvariable in eine Rangfolge gebracht, wobei derjenige Prädiktor mit dem kleinsten p-Level zur Unterteilung von Ausgangs- und Unterknoten herangezogen wird (Baltes-Götz 2004).

Je nach Komplexität des analysierten Datensatzes verfügen die berechneten Dendrogramme über unterschiedlich tief gegliederte Äste, von denen jeder eine spezifische Prädiktorenkombination abbildet. Die derart berechneten Dendrogramme machen den Gruppierungsvorgang ohne fundierte Statistikkenntnisse problemlos nachvollziehbar und unterstützen so eine fachliche Plausibilitätsprüfung der interessierenden Zielgröße. Bei beiden Verfahren lässt sich zudem für jeden zur Teilung ausgewählten Prädiktor diejenige konkurrierende Variable identifizieren, die zur Teil-

lung benutzt würde, wenn die ausgewählte Variable im Datensatz nicht vorkäme. Damit wird eine Rangfolge der statistischen Relevanz der Prädiktoren ermöglicht.

Durchführung. In den Analysen dieser Untersuchung bilden die metrisch skalierten Gehalte der in den Moosen 2005 gemessenen Stoffgehalte die Zielvariable. Aufgrund von Interpretationsschwierigkeiten (Kap. 3.1 und 3.2) wurde sich dabei auf die Cr- und N-Akkumulationen beschränkt. Des Weiteren erfolgte die Berechnung jeweils eines CHAID- und eines CART-Baumes für den MMI_{2005} , der die gemessenen Stoffgehalte der 12 Standardelemente im Moos-Monitoring 2005 zusammenfasst (vgl. Kap. 3.1.2).

Als Prädiktoren dienten einerseits die standortbeschreibenden Metainformationen, die von den Probenentnehmern in die webgestützte Metadatenbank überführt wurden. Dabei erfolgte eine nach fachlichen Gesichtspunkten getroffene Auswahl der entsprechenden Standortcharakteristika (vgl. markierte Metadaten im Anhang A.1). In Ergänzung dazu wurden fachlich relevante, flächenhaft vorliegende Daten mit den Monitoring-Stationen verschnitten und in den Analyseprozess einbezogen:

- Im Hinblick auf die Charakterisierung der Immissions- bzw. Depositionssituation im näheren oder erweiterten Umfeld der Probenentnahmestandorte wurde auf ein $100 * 100 \text{ m}^2$ Grid der Corine Landcover 2000¹¹ (Keil et al. 2005) sowie auf einen frei verwendbaren Verkehrsnetzlayer der Firma ESRI zurückgegriffen (Anhang A.2). Der Straßenlayer wurde in einem ersten Schritt um die in der Probenentnahmerichtlinie deklarierten Mindestabstände zu Autobahnen und Landstraßen (= 300 m) gepuffert, das Ergebnis auf $100 * 100 \text{ m}^2$ gerastert und anschließend mit dem Corine Landcover Grid verschnitten. Anschließend wurde in 300 m, 1 km und 5 km Radien um jede Rasterzelle der prozentuale Flächenanteil gewählter Landnutzungsarten berechnet und auf die entsprechende Rasterzelle projiziert. Dies erfolgte sowohl für urbane Flächennutzungen¹² als auch für agrarisch genutzte Flächen¹³. Zusätzlich wurden entsprechende Kennziffern für verkehrsbeeinflusste Flächen (entsprechend der um 300 m gepuffer-

¹¹ Die Corine Landcover wurde anstelle der in den Metadaten enthaltenden Landnutzungsbeschreibungen verwendet, da diese wesentlich detailliertere Informationen zu den einzelnen Landnutzungstypen liefert.

¹² Corine Landcover Rubriken 111 (durchgehend bebaut), 112 (teilweise bebaut), 121 (Industrieflächen), 122 (Verkehrsnetz), 123 (Hafen), 124 (Flughafen), 131 (Abbauflächen), 132 (Deponien), 133 (Baustellen), 1000 (300 m Straßenbuffer)

¹³ Corine Landcover Rubriken 211 (Acker), 221 (Weinanbau), 222 (Obstanbau), 231 (Wiesen und Weiden), 242 (Parzellen), 243 (Acker und Brachen)

ten Straßen) für Radien von 1 km und 5 km sowie für Waldnutzungen¹⁴ für einen Radius von 5 km berechnet. Letzteres erfolgte, um die Monitoring-Standorte im Hinblick auf deren Lage in Hintergrundgebieten zu beschreiben. Um dem Traufe-Effekt von Bäumen Rechnung zu tragen, wurde das Corine Landcover Grid des Weiteren hinsichtlich des relativen Flächenanteils von Waldnutzungen innerhalb jeder 100 * 100 m² großen Rasterzelle kodiert: Waren Waldnutzungen innerhalb der Grid Zellen zu mehr als 50 % enthalten, wurden diese mit 1, ansonsten mit 0 kodiert. Eine Übersicht aller aus der Corine Landcover abgeleiteten Prädiktoren ist dem Anhang A.2 zu entnehmen.

- Im Rahmen der multivariaten Analysen sollte auch überprüft werden, inwieweit sich hohe Akkumulationsraten durch hohe Bodenhintergrundwerte erklären lassen. Hierzu wurden von der BGR flächenhaft vorliegende Daten über Hintergrundwerte der Elemente Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb und Zn zur Verfügung gestellt (LABO 2003, Birke et al. 2007). Deren Ableitung erfolgte in Abhängigkeit von den Ausgangsgesteinen der Bodenbildung, den Bodenhorizonten, den Hauptnutzungsarten sowie den siedlungsstrukturellen Gebietstypen (Datengrundlage: Nutzungs- und klimaregionendifferenzierte Karte der Gruppen der Bodenausgangsgesteine in Deutschland 1:1000000). Für die Entscheidungsbaumanalysen Verwendung fanden die 90. Perzentile der Gehalte der oben genannten Elemente für Oberböden (Anhang A.3)
- Um den Niederschlagsverhältnissen während der Akkumulations- und Probenentnahmeperiode Rechnung tragen zu können, wurden vom Deutschen Wetterdienst (DWD) monatsweise gemittelte Niederschlagsmessdaten im Hinblick auf alle vier Monitoring-Kampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005 bereitgestellt. Da die Niederschlagsmessstationen und die Moos-Monitoring-Standorte zum überwiegenden Teil zu weit entfernt voneinander lagen, wurden die für die jeweiligen Zeiträume aufsummierten Niederschlagsmessungen entsprechend der in 2.5.1 beschriebenen Vorgehensweise geostatistisch verallgemeinert und die derart berechneten Karten mit den Moos-Monitoring-Standorten im GIS verschnitten. Hinsichtlich der **Akkumulationszeiträume** wurden Flächenschätzungen für die Niederschlagssummen sowohl der zwei- als auch der dreijährigen Zeitintervalle vor der jeweiligen ersten Probenentnahme durchgeführt. Verwendung fanden dabei nur Daten derjenigen Messstationen, an denen über den gesamten zwei- bzw. dreijährigen Zeitraum und für das

¹⁴ Corine Landcover Rubriken 311 (Laubwälder), 312 (Nadelwälder), 313 (Mischwälder), 324 (Wald und Sträucher)

gesamte Bundesgebiet Messdaten vorlagen. Für die Akkumulationszeiträume der Kampagne 1990 konnten daher keine entsprechenden Analysen durchgeführt werden, da durchgängig von 1988 bzw. 1989 bis 1991 nur für die alten Länder flächendeckend Daten vorhanden waren. Die Ergebnisse der geostatistischen Analysen für die Niederschlagssummen der Akkumulationszeiträume der Kampagnen 1995 (Messdatenbasis August 1993 bis August 1995: 4238; August 1992 bis August 1995: 4193), 2000 (Messdatenbasis September 1998 bis September 2000: 3858; September 1997 bis September 2000: 3799) sowie 2005 (Messdatenbasis August 2004 bis August 2006: 2120; August 2003 bis August 2006: 2034) werden im Kapitel 3.3 beschrieben.

Neben der geostatistischen Berechnung von Niederschlagssummenkarten für die Akkumulationszeiträume wurden auch für die **Probenentnahmezeiträume** Flächenschätzungen durchgeführt. Dabei wurde sich auf diejenigen Monate beschränkt, in denen auch der Hauptteil der Probenentnahmen erfolgte. Dies entsprach in jeder der drei Kampagnen den Monaten September und Oktober (1995 zu ca. 66 %; 2000 zu ca. 90 %; 2005 zu ca. 83 %). Die Anzahl der dafür verwendeten Messdatensätze beläuft sich auf 4383 (September 1995), 4381 (Oktober 1995), 3989 (September 2000), 3980 (Oktober 2000), 2578 (September 2006) sowie auf 2599 (Oktober 2006). Die resultierenden Niederschlagssummenkarten für die Probenentnahmezeiträume wurden in dem vorliegenden Bericht nicht in den Entscheidungsbaumanalysen berücksichtigt, sondern ausschließlich bei den bivariaten Korrelationsanalysen (Kap. 3.3).

- Als Indikator für den Einfluss des Sea Spray Effekts wurde im GIS ein Distanzraster bezüglich der Entfernung jeder innerhalb Deutschlands gelegenen 1 X 1 km² großen Rasterzellen zur Küstenlinie der Nord- bzw. der Ostsee berechnet. Die Rasterzellen wurden anschließend in zehn Distanzklassen eingeteilt: Rasterzellen, deren Mittelpunkt zwischen 0 und 10 km zur Küste entfernt lagen, wurde der Wert 1, solche die zwischen 10 und 20 km von der Küste entfernt lagen, der Wert 2 zugewiesen, usw. Um die Überlagerung des Sea Spray Effekts mit anderen Kovariablen wie der Höhe über NN zu minimieren, wurden diejenigen Rasterzellen, deren Mittelpunkte jenseits von 100 km Entfernung zur Küste lagen, einer einzigen Klasse mit dem Wert 11 zugewiesen.

Alle Entscheidungsbaumanalysen wurden mit den originalen Primärdaten durchgeführt, lediglich bei Cr erfolgte aufgrund der extremen Linksschiefe in der Messdatenverteilung (Kap. 3.1) eine

Lognormaltransformation der Rohdaten. Um den Verzweigungsgrad der aus den Entscheidungsbaumanalysen hervorgehenden Bäume zu begrenzen, wurde festgelegt, dass die Menge an Standorten in den zu bildenden Untergruppen nicht kleiner als 7 sein sollte, entsprechend ungefähr 1 % der Größe des Ausgangsdatensatzes. Ferner wurde bei den CART-Analysen ein minimales Improvement von 1 % der Ausgangsvarianz zur Bildung eines neuen Splits festgesetzt. Bei CHAID erfolgte die Festlegung eines Signifikanzniveaus von 0,01 zur Zusammenlegung der Ausgangsmenge an Prädiktorkategorien sowie zur Auswahl einer der derart aggregierten Prädiktoren für die Unterteilung des Ausgangsdatensatzes bzw. der daraus hervorgehenden Untergruppen. Mittels der verwendeten Software SPSS Answer Tree 3.1 war es möglich, statt des erstbesten Split-Prädiktors, auch die nachstehenden, möglicherweise nur geringfügig schlechteren Prädiktoren zur Aufteilung der jeweiligen Gruppen heranzuziehen. War der Unterschied zum erstbesten Prädiktor nur geringfügig schlechter und aus fachlichen Überlegungen sinnvoll, wurde in einzelnen Fällen der zweitbeste Prädiktor zur Unterteilung des Datensatzes herangezogen¹⁵.

3 Ergebnisse

3.1 Räumlich-zeitliche Trends der Metallakkumulation in Moosen

3.1.1 Elementspezifische Darstellung

In dem folgenden Kapitel erfolgt in Analogie zu den Abschlussberichten der Vorgängerkampagnen eine Beschreibung der räumlich-zeitlichen Trends der Bioakkumulation der zwölf Standardelemente. Die aus dem Moos-Monitoring 1995 von Siewers & Herpin (1995) angefertigten Elementbeschreibungen sind dabei diesmal nicht in den Berichtstext integriert, sondern dem Anhang beigelegt (Anhang D.6). Die statistische Beschreibung der Ergebnisse des Moos-Monitorings 2005 erfolgt wie in den Vorgängerprojekten mit Hilfe von Karten, Tabellen und Diagrammen. So wurden für jedes Metall pro Land und Moosart Angaben zu deskriptiv-statistischen Kenngrößen (Minimum, Maximum, Mittelwert sowie 20., 50., 90., 98. Perzentil) in Tabellen zusammengetra-

¹⁵ So wurden in allen Fällen die gemäß Metadatenformular dokumentierten Bodentypen durch den entsprechenden zweitbesten Prädiktor ersetzt, da diese, im Gegensatz zu den Angaben zur Bodenart und zum Ausgangsgestein, auf keinem einheitlichen Klassifikationsschema beruhten. Ferner führte die Auswahl der Prädiktoren ‚Exposition‘ sowie ‚Hauptwindrichtung‘ in allen Fällen zu schwer interpretierbaren Klassenbildungen, da völlig unterschiedliche Richtungsangaben jeweils einer Klasse zugeordnet wurden. Die zwei Variablen wurden daher in dieser ersten Pilotauswertung der Ergebnisse des Moos-Monitorings 2005 beim Baufeld durch die jeweiligen zweitbesten Prädiktoren ersetzt.

gen (Anhang B.4 bis B.15). Um weiterhin die Unterschiede der Stoffakkumulation in den Ländern untereinander und im Verhältnis zum Bund zu verdeutlichen, wurden die landesweiten Mediane in Diagrammen dem bundesweiten Median gegenübergestellt (Anhang C.1 bis C.12). Der Median wurde hierbei dem Mittelwert als beschreibende Größe für die Zentraltendenz der Messwertverteilung vorgezogen, da sich dieser als nicht parametrische statistische Kenngröße robust gegenüber Ausreißern zeigt. Die Mediandarstellungen sollten aus Gründen der z.T. niedrigen Fallzahlen (Berlin, Hamburg, Saarland) mit Bedacht bewertet werden. Die statistisch gesehen sinnvolle Zusammenlegung von angrenzenden Ländern mit geringer und höherer Standortanzahl (z.B. Hamburg und Schleswig-Holstein) wurde zugunsten der Vergleichbarkeit mit der Berichtserstellung der früheren Kampagnen nicht durchgeführt. Die räumliche Darstellung der Elementgehalte in den Moosen erfolgte auch diesmal wieder in Form von Punkt- und Flächenkarten (Anhang A.4 bis A.15 bzw. A.16 bis A.27). Die Klassifizierung von Mess- und Schätzwerten richtet sich dabei erneut jeweils nach den Vorgaben aus den Vorgänger-Kampagnen. Um die flächenhaften Muster der Metallakkumulation kartografisch zu veranschaulichen, kamen diesmal ausschließlich geostatistische, und nicht wie in den Vorgängervorhaben deterministische, Verfahren zum Einsatz¹⁶. Eine Zusammenfassung der Eingangs- und Kenngrößen der Variogramm-Analysen sowie der aus der Kreuzvalidierung abgeleiteten Schätzgütekennziffern sind in den Anhängen B.16 und B.17 aufgeführt.

Um die flächenhafte Entwicklung der Stoffgehalte seit dem Moos-Monitoring 1990 bzw. 1995 zu veranschaulichen, sind die in den Anhängen A.16 bis A.27 dargestellten Flächenkarten den in früheren Arbeiten durchgeführten geostatistischen Flächenberechnungen der Kampagnen 1990, 1995 und 2000 gegenübergestellt (Anhang A.28 bis 33). Zusätzlich wurden die landesspezifischen Mediane der Messergebnisse aller Moos-Monitoring-Kampagnen in einem Balkendiagramm aufgetragen (Anhang C.13 bis C.24). Um die dadurch abzuleitenden Entwicklungstendenzen auch in Zahlen auszudrücken sowie inferenz-statistisch zu untermauern, wurden für jeweils zwei der insgesamt vier Kampagnen für jedes Land pro Element Mediandifferenzen be-

¹⁶ Die kartografische Darstellung der Schätzwerte für die Metallgehalte in den Moosen erfolgte erneut für das gesamte Bundesgebiet und nicht beschränkt auf die beprobten Hintergrundgebiete. Dies entspricht einer generalisierten Betrachtung der räumlichen Verbreitungsmuster der Metallbioakkumulation, da Ballungszentren sowie punktuelle und linienhafte Emissionsquellen z.T. nicht in den Karten auszumachen sind. Eine Beschränkung der rasterbasierten Darstellung der Schätzgehalte auf die Hintergrundgebiete wäre unter Einbeziehung der Geometrien der Corine Landcover 2000 prinzipiell möglich, würde aber aufgrund deren geringen Flächenanteile eine übersichtliche Veranschaulichung der räumlichen Muster behindern.

rechnet sowie Mann und Whitney U-Tests durchgeführt. Derartige Berechnungen erfolgten für alle paarweisen Kampagnenkombinationen: 1990/2005, 1995/2005, 2000/2005, 1990/1995, 1990/2000, 1995/2000. Die Mediandifferenzen sind prozentual angegeben, wobei der Median aus der jeweils jüngeren Kampagne 100 % gesetzt wurde (Anhang B.19). Die Vorgehensweise ermöglicht einen bundeslandspezifischen, inferenz-statistischen abgesicherten, quantitativen Vergleich der Ergebnisse jeweils zweier Kampagnen. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass als signifikant ermittelte zeitlichen Trends zwar im statistischen Sinne bedeutsam sein mögen, es jedoch nicht auszuschließen ist, dass chemisch-analytische Bedingungen (infolge Aufschlussproblematik – z.B. Cr, Ti – oder infolge analytischer Unsicherheiten nahe der Nachweisgrenze – As, Cd, Hg und Sb – vgl. Anhang D.3), Unterschiede in der Durchführung der Probenentnahme (z.B. hinsichtlich des Abstands zu Baumkronen) oder kleinräumige Messwertvariabilitäten (Siewers et al. 2000) diese beeinflussen.

As - Arsen. In Deutschland wurden im Moos-Monitoring 2005 an insgesamt 725 Standorten As-Gehalte in Moosen zwischen 0,035 und 2,03 $\mu\text{g/g}$ quantitativ bestimmt (Anhang B.4). Betrachtet man die Elementkonzentrationen moosartenspezifisch, so zeigt sich, dass *P.s.* und *S.p.* gegenüber *H.c.* jeweils z.T. deutlich niedrigere 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte aufweisen. Der bundesweit höchste Wert wurde allerdings in der Hauptmoosart in Sachsen, im westlichen Bereich des Erzgebirges gemessen. Wie die Punktkarte im Anhang A.4 weiterhin veranschaulicht, liegen im Raum Sachsen insgesamt größtenteils erhöhte Metallbioakkumulationen vor. Dies zeigt sich an der dort auffindbaren Ballung von Standorten mit As-Gehalten oberhalb des 90. Perzentils (= 0,38 $\mu\text{g/g}$). Weitere Regionen mit z. T. auffällig erhöhten As-Werten finden sich in der erweiterten Umgebung des Raums Halle/Leipzig und in Abschnitten des Thüringer Walds. Punktuell Extremwerte oberhalb von 0,8 $\mu\text{g/g}$ As sind ferner in der südlichen schwäbischen Alb, der Rhein-Main-Region, der westlichen Eifel sowie im Bayrischen Wald gemessen worden. Wie dem Anhang C.1 zu entnehmen ist liegen die Länder Brandenburg, Baden-Württemberg, Hessen, Hamburg ($n = 3$), Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen über dem Bundesdurchschnitt von 0,16 $\mu\text{g/g}$ As. Die im Schnitt niedrigsten As-Mediane zeigen jeweils Niedersachsen und Schleswig-Holstein.

Die räumliche Verallgemeinerung der As-Gehalte in den Moosen erfolgte aufgrund vorliegender deterministischer Trends mittels Universal Kriging und wurde wegen der hohen Schiefe der Mess-

datenverteilung (4,5) mit den lognormaltransformierten Messdaten durchgeführt (Anhang B.16). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine schwache räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 138 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,71. Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine relativ unverzerrte Schätzung ($ME = 0 \mu\text{g/g}$; $RMSE = 1,29$), mit mittleren Korrelationen ($K = 0,52$) und im Schnitt hohen Abweichungen zwischen Messwerten und Kreuzvalidierungsschätzungen ($MPEc = 26,9\%$) (Anhang B.17). Wie der Anhang A.16 zeigt, bedingt der hohe Nugget-Effekt eine starke Glättung der aus den Messwerten berechneten Schätzkarte. Das durch die entsprechende Karte veranschaulichte räumliche Muster zeigt erhöhte As-Schätzungen in weiten Teilen Südbrandenburgs, Sachsen-Anhalts und Thüringens und v.a. im Bereich des Erzgebirges sowie im Verdichtungsraum Halle-Leipzig. Weitere im Bundesschnitt als gering erhöht einzustufende As-Schätzungen zeigen sich in der Rhein-Main-Region, im Südschwarzwald (Freiburger Raum) sowie im Ruhrgebiet.

Die räumlich-zeitliche Entwicklung der bundesweiten As-Schätzungen zeigt der Anhang A.28 (oben) in Form einer Gegenüberstellung der für die vier Kampagnen berechneten Kriging-Karten. Die Karten veranschaulichen eine bundesweit annähernd kontinuierliche Abnahme der As-Bioakkumulationen von 1990 bis 2000. Von 2000 bis 2005 sind keine wesentlichen Änderungen auszumachen. Eine Übersicht der Entwicklung der gemessenen As-Gehalte pro Land seit 1990 geben die Anhänge C.13 und B.18. Es zeigt sich, dass annähernd in jedem Land ein stufenweiser, meist signifikanter Rückgang der As-Mediane festgemacht werden kann. Dennoch zeigen sich Ausnahmen, da in Bayern, Hessen, und Sachsen die As-Mediane 2005 um 9, 66 bzw. 30 % signifikant höher liegen als 2000. Allerdings weist hierbei Bayern, zusammen mit Niedersachsen und Schleswig-Holstein 2005, mit $0,12 \text{ mg/kg}$ nach wie vor 2005 den niedrigsten Median auf. Von 1990 bis 2005 sind bis auf eine Ausnahme (Hamburg) sowohl bundesweit als auch in jedem Land in allen Fällen signifikante Rückgänge der As-Mediane um mindestens 37 % festzustellen.

Cd - Cadmium. Im Moos-Monitoring 2005 wurden insgesamt 724 Cd-Messwerte bei der statistischen Datenauswertung berücksichtigt. Bei Gehalten zwischen $0,06$ und $1,71 \mu\text{g/g}$ zeigt *P.s.* hierbei z.T. deutlich niedrigere 20., 50., 90. und 98. Perzentil-Werte, als dies bei *H.c.* und *S.p.* der Fall ist. Der bundesweit höchste Cd-Wert wurde südlich von Aachen (Nordrhein-Westfalen) in einer *S.p.* Probe gemessen. Die Punktkarte im Anhang A.5 zeigt hohe Cd-Konzentrationen in den

Abschnitten um Dresden-Chemnitz und Leipzig sowie im Ostharz, Schwarzwald, Westerwald und im Wiehengebirge. Auffällige Ballungen von Cd-Konzentrationen oberhalb des 90. Perzentils ($0,37 \mu\text{g/g}$) finden sich im Harz, in Sachsen und in Nordrhein-Westfalen, das den bundesweit höchsten Cd-Median aufweist ($0,32 \mu\text{g/g}$). Wie in Anhang C.2 dargestellt, liegen auch die Länder Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland, Sachsen und Thüringen über dem bundesweiten Median von $0,21 \mu\text{g/g}$ Cd. Die niedrigsten Cd-Mediane finden sich in Hamburg ($n = 3$), Bayern und Niedersachsen.

Zur flächenhaften Darstellung mittels Universal Kriging wurden die Messwerte aufgrund der hohen Schiefe der Datenverteilung (4,2) lognormaltransformiert (Anhang B.16). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine äußerst schwache räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 145 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,76. Die Ergebnisse der Kreuzvalidierung deuten auf eine relativ unverzerrte Schätzung ($ME = 0 \mu\text{g/g}$; $RMSE = 1,2$) mit mäßig hoch korrelierten Abweichungen von Mess- und Schätzwerten ($K = 0,47$) hin. Die durchschnittliche relative, an das SR angepasste, Abweichung zwischen den empirischen Messwerten und den über die Kreuzvalidierung ermittelten Schätzwerten liegt bei $MPE_C = 18,9 \%$ (Anhang B.17). Wie der Anhang A.17 zeigt, bedingt der hohe Nugget-Effekt wie bei As eine starke Glättung der aus den Messwerten berechneten Schätzkarte. Die Karte zeigt erhöhte Cd-Werte im Bereich Dresden-Chemnitz, im Ostharz, im nördlichen Rheinland-Pfalz, sowie in weiten Teilen Nordrhein-Westfalens, schwerpunktmäßig im Westen des Landes.

Anhang A.28 (unten) zeigt die räumlich-zeitliche Entwicklung der Cd-Bioakkumulation anhand von Kriging-Karten seit 1990. Nachdem im Zeitraum 1990 - 1995 zunächst ein entsprechender Anstieg zu beobachten ist, gehen die Werte nach 2000 hin flächendeckend zurück. Im Zeitraum 2000 bis 2005 ist in Norddeutschland sowie in Thüringen und Baden-Württemberg ein weiterer Rückgang der Cd-Bioakkumulation zu erkennen. Gleiches zeigt sich auch in Nordrhein-Westfalen, jedoch zeigt der Westen des Landes eine kleinräumige Zunahme. Leichte Anstiege sind zudem in Bayern und in Brandenburg zu erkennen. Die Diagrammdarstellung der bundeslandspezifischen Medianentwicklung seit 1990 in Anhang C.14 sowie die tabellarische Übersicht der prozentualen Mediandifferenzen in Anhang B.18 unterstreichen diese Ergebnisse: Nach einer bundesweiten Zunahme der Cd-Medians von 1990 - 1995 um 2 %, kam es in den folgenden Messzeiträumen stets zu signifikanten Abnahmen im Bereich zwischen 27 und 28 %. Die glei-

chen Tendenzen lassen sich auch auf Länderebene beobachten. Im Zeitraum 2000 – 2005 zeigen sich signifikante Abnahmen in Baden-Württemberg (-15 %), Mecklenburg-Vorpommern (-13 %), Niedersachsen/Bremen (-10 %) und in Thüringen (-9 %). In Brandenburg (+ 5 %), Hessen (+3 %), Rheinland-Pfalz (+8 %) und in Bayern (+13 %) sind hingegen statistisch signifikante Zunahmen zu verzeichnen. Die Werte befinden sich damit z.T. aber immer noch auf vergleichsweise niedrigem Konzentrationsniveau. Bundesweit gesehen zeigen sich keine statistisch signifikanten Veränderungen der Cd-Bioakkumulation seit 2000 (Trend: +/- 0).

Cr - Chrom. Im Moos-Monitoring 2005 wurden in Deutschland an 725 Standorten Cr-Gehalte zwischen 0,48 und 90,3 µg/g in Moosen gemessen (Anhang B.6). Bei moosartenspezifischer Betrachtung fällt auf, dass *S.p.* deutlich höhere 20., 50., 90., und 98. Perzentil-Werte aufweist als *P.s.* und besonders als *H.c.* So wurde auch der bundesweit höchste Wert (90,3 µg/g) im Raum Halle-Leipzig in Sachsen in *S.p.* gemessen. Wie die Punktkarte in Anhang A.6 ferner zeigt, finden sich in allen Ländern außer in Rheinland-Pfalz und Baden-Württemberg stark erhöhte Cr-Messwerte von über 8 µg/g. Ballungen von Cr-Gehalten oberhalb des 90. Perzentils (7,07 µg/g) zeigen sich im Rhein-Main-Gebiet, in den Verdichtungsräumen Halle-Leipzig und Dresden-Chemnitz, aber auch im Harz, in Ostfriesland und in ganz Mecklenburg-Vorpommern. Die Medien gegenüberstellung im Anhang C.3 zeigt, dass die Länder Brandenburg, Hessen, Hamburg (n = 3), Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Schleswig-Holstein, Sachsen und Sachsen-Anhalt über dem bundesweiten Median von 2,36 µg/g Cr liegen. Die im Schnitt niedrigsten Cr-Mediane weisen Baden-Württemberg und Bayern auf.

Die räumliche Verallgemeinerung der Cr-Gehalte in den Moosen erfolgte mittels Ordinary Kriging. Zuvor wurde die Messdatenverteilung jedoch wegen der extremen hohen Schiefe (8,5) lognormaltransformiert (Anhang B.16). Das an das experimentelle Variogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine schwache räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 123 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,61. Die Kreuzvalidierung verweist auf eine gering verzerrte Schätzung (ME = -0,2 µg/g; RMSE = 1,9), der MPE_c -Wert von 40,4 % deutet auf hohe Abweichungen zwischen Messwerten und Kreuzvalidierungsschätzungen hin (Anhang B.17). Die unter Verwendung des Modellvariogramms berechnete Ordinary Kriging Karte zeigt flächenhaft hohe Cr-Werte im Ruhrgebiet, in ganz Hessen (Schwerpunkt Rhein-Main-Gebiet), in den Verdichtungsräumen Halle-Leipzig und Dresden-Chemnitz, im nördlichen Harzvorland, in Nordwest-

Niedersachsen und Bremen sowie in Nordbrandenburg auf (Anhang A.18). Im Nordosten Mecklenburg-Vorpommerns liegen die Cr-Gehalte sogar flächendeckend bei über 8 µg/g. Großflächige, mit geringen Bioakkumulationen gekennzeichnete Abschnitte finden sich lediglich im Nordwesten von Rheinland-Pfalz (Eifel und Hunsrück), sowie in Baden-Württemberg und Bayern.

In Anhang A.29 (oben) ist die räumlich-zeitliche Entwicklung der Cr-Bioakkumulation im Zeitraum von 1990 – 2005 kartografisch veranschaulicht. Die Karten zeigen flächendeckende Rückgänge der Cr-Gehalte im gesamten Bundesgebiet im Zeitraum von 1990 bis 2000. Von 2000 – 2005 steigen die Cr-Werte in allen Bundesländern z. T. deutlich an. Starke Anstiege sind im Ruhrgebiet, in Nordwest-Niedersachsen, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Brandenburg und besonders in weiten Teilen Mecklenburg-Vorpommerns zu verzeichnen. Die in Anhang B.18 aufgeführten prozentualen Änderungen der aus den empirischen Messwerten abgeleiteten Cr-Mediane zwischen den Messkampagnen sowie die Diagrammdarstellung in Anhang C.15 verdeutlichen den durch die Karten vermittelten Eindruck: Von 1990 – 2000 sind in allen Ländern starke Abnahmen der Cr-Mediane zu verzeichnen, was sich auch in der statistisch signifikanten hohen Abnahme von 59 % auf Bundesebene widerspiegelt. Trotz der starken Abnahmen von 1990 – 2000 weist die Entwicklung von 1990 – 2005 auf Bundesebene einen gegenläufigen Trend auf (+8%; $p < 0,05$). Im Zeitraum 2000 – 2005 wird die Zunahme extrem deutlich: Alle Länder, ausgenommen die durch niedrige Standortzahlen charakterisierten Länder Hamburg (+521 %; $p > 0,05$) und das Saarland (+106 %; $p > 0,05$), weisen größtenteils hohe, statistisch signifikante, Zunahmen auf. Am stärksten fallen diese, wie schon durch den kartografischen Abgleich angedeutet, in Mecklenburg-Vorpommern (755 %) auf. Auf Bundesebene ergibt sich für den Zeitraum 2000 – 2005 eine signifikante Zunahme von 159 %.

Cu - Kupfer. Im Rahmen der Moos-Monitoring-Kampagne 2005 wurden in Deutschland an 725 Standorten Cu-Konzentrationen zwischen 3,34 µg/g und 41,7 µg/g in Moosen gemessen (Anhang B.7). Betrachtet man die gemessenen Cu-Gehalte moosartenspezifisch auf Basis des 20., 50., 90. und 98. Perzentils, so weist *S.p.* erhöhte Werte gegenüber *P.s.* und *H.c.* auf. Der mit Abstand höchste Cu-Wert wurde jedoch in der Fehlart *R.s.* im Bereich Halle (Sachsen-Anhalt) gemessen. Ballungen von Cu-Akkumulationen oberhalb des 90. Perzentils (11,09 µg/g) finden sich im Raum Hamburg-Lübeck, im Osthartz, im Verdichtungsraum Halle-Leipzig, von Ludwigshafen bis Frankfurt und im gesamten Ruhrgebiet. Die Punktkarte in Anhang A.7 weist weitere Ansamm-

lungen von Standorten mit erhöhten Werten in weiten Teilen von Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen, dem südlichen Sachsen-Anhalt, in Ostbrandenburg, Hessen, sowie in Rheinland-Pfalz auf. Wie in Anhang C.4 dargestellt, liegen die Cu-Mediane der Länder Hessen, Hamburg (n = 3), Mecklenburg-Vorpommern Nordrhein-Westfalen und Sachsen über dem bundesweiten Median von 7,27 µg/g. Die niedrigsten Cu-Mediane finden sich in Niedersachsen und Schleswig-Holstein.

Die räumliche Verallgemeinerung der gemessenen Cu-Werte erfolgte mittels Universal Kriging der zuvor aufgrund einer Schiefe der Messdatenverteilung von 3,3 lognormaltransformierten Messwerte (Anhang B.16). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm deutet auf eine mittelmäßige räumliche Autokorrelation der Messdaten hin (Reichweite = 132 km; Nugget/Sill Verhältnis = 0,52). Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine unverzerrte Schätzung (ME = 0 µg/g; RMSE = 1,1), die durchschnittliche, relative, an das SR angepasste, Abweichung zwischen Mess- und Schätzwerten betragen MPEc = 14,3 % (Anhang B.17). Wie der Anhang A.19 zeigt, bedingt der Nugget-Effekt auch bei Cu eine Glättung der aus den Messwerten berechneten Schätzkarte. Die Flächenkarte zeigt hoher Cu-Schätzungen in Mecklenburg-Vorpommern, Ostbrandenburg, Sachsen, Hessen und Rheinland-Pfalz. Schwerpunkte mit hohen Gehalten sind der Bereich Hamburg-Lübeck, der Ostharz bis in den Leipziger Raum, der Odenwald sowie das gesamte Ruhrgebiet. Niedrige Schätzwerte weisen vor allem das nördliche Schleswig-Holstein, der Bereich Weser-Ems (Niedersachsen), Thüringen und das südwestliche Baden-Württemberg auf.

Die in Anhang A.29 (unten) dargestellte Gegenüberstellung der Kriging-Karten aller vier Moos-Monitoring-Kampagnen weist für den Zeitraum von 1990 bis 1995 Zunahmen der Cu-Schätzungen in weiten Teilen Südwest-Deutschlands auf. In den neuen Ländern sind zwar Abnahmen zu beobachten, die Cu-Werte bleiben 1995 jedoch auf einem ähnlich hohen Niveau wie 1990. Zur Kampagne 2000 nimmt die Cu-Bioakkumulation flächendeckend in deutlichem Maße ab, sodass Bereiche mit erhöhten Cu-Werten nur noch im Osten Mecklenburg-Vorpommerns, im Süden Sachsen-Anhalts und in Nordrhein-Westfalen (Ruhrgebiet) zu finden sind. Von 2000 bis 2005 sind Zunahmen der Cu-Gehaltsschätzungen im gesamten östlichen Teil der Bundesrepublik, im Bereich Hamburg-Lübeck sowie in Hessen, Rheinland-Pfalz und Nordrhein-Westfalen zu beobachten. Hinsichtlich der in Anhang B.18 und C.16 dargestellten Mediangegegenüberstellung lässt sich Folgendes festhalten: Im Zeitraum 1990 – 1995 zeigen sich in sechs Ländern statistisch

signifikante Cu-Zunahmen. Auch der bundesweite Trend zeigt eine signifikante Zunahme von 8 %. Von 1995 nach 2000 sinken die Cu-Mediane in allen Ländern signifikant. Ausnahmen bilden lediglich Berlin, Hamburg und das Saarland, die keine signifikanten Änderungen aufzeigen. Von 2000 bis 2005 kommt es bundesweit gesehen zu einer signifikanten Zunahme des Cu-Medians (+ 2%). Auf Länderebene zeigen sich entsprechende Tendenzen in Hessen (+ 18 %), Mecklenburg-Vorpommern (+ 8 %), Rheinland-Pfalz (+ 25 %) und Sachsen (+ 25 %). Eine signifikante Abnahme des Cu-Medians ist nur in Thüringen (- 15 %) zu verzeichnen.

Fe - Eisen. In 2005 wurden in Deutschland an 726 Standorten Fe-Gehalte zwischen 113 µg/g und 3568 µg/g quantitativ nachgewiesen, bei einem bundesweit mittleren Wert von 415 µg/g (Anhang B.8). Betrachtet man die Ergebnisse moosartenspezifisch, so zeigt sich, dass sowohl *S.p.*, als auch *H.c.* deutlich höhere 20., 50., 90., und 98. Perzentil-Werte aufweisen als *P.s.* Der bundesweit höchste Wert wurde folglich auch in *S.p.* im Raum Leipzig gemessen. Räumliche Schwerpunkte mit Messwerten oberhalb des 90. Perzentils (712 µg/g) finden sich im Harz, im Raum Halle-Leipzig, im Thüringer Becken, im Rhein-Main- und Ruhrgebiet, sowie im Südschwarzwald. Wie die Punktkarte in Anhang A.8 zeigt, gibt es weitere Standorte mit erhöhten Messwerten im Saarland und im Bereich des Vogelsbergs. Der Ländervergleich anhand der Mediane in Anhang C.5 stellt dar, dass die Fe-Mediane der Länder Hessen, Hamburg (n = 3), Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Sachsen und Thüringen über dem bundesdeutschen Median von 328 µg/g liegen. Vergleichsweise niedrige Werte wurden in Bayern, Niedersachsen und Schleswig-Holstein ermittelt.

Die flächenhafte Darstellung der Fe-Bioakkumulation erfolgte mittels Universal Kriging Karten auf Grundlage der zuvor lognormaltransformierten Messwerte. Die Transformation der Messwerte wurde aufgrund der hohen Schiefe der Messdatenverteilung (4,4) durchgeführt (Anhang B.16). Das der Kriging-Prozedur zugrunde liegende sphärische Modellvariogramm zeigt eine schwache räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 121 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,68. Bei der hohen Spannweite der empirischen Fe-Werte verweist der durch die Kreuzvalidierung ermittelte Mean Error (ME) von -5 auf eine relativ unverzerrte Schätzung, der RMSE beträgt 1,3. Bei einer Korrelation der Mess- und Schätzwerte von 0,47, zeigen diese im Schnitt eine prozentuale Abweichung von $MPEc = 23 \%$ (Anhang B.17). Der durch die Flächenschätzung vermittelte optische Eindruck verweist auf leicht erhöhte Fe-Akkumulationen im Osten Mecklenburg-

Vorpommerns, in weiten Teilen Sachsens, im Süden Sachsen-Anhalts, im Thüringer Becken, in Süd- und Mittelhessen, im Südschwarzwald und Ruhrgebiet sowie sehr kleinräumig im Saarland (Anhang A.20). Das übrige Bundesgebiet weist flächendeckend niedrige Fe-Konzentrationen auf.

Der in Anhang A.30 (oben) anhand der vier Kriging-Karten dargestellte räumlich-zeitliche Trend der Fe-Bioakkumulation zeigt bis 2000 deutliche Rückgänge im gesamten Bundesgebiet auf. Ausnahmen bilden lediglich der Raum Hamburg von 1990 bis 1995 sowie die Region um Mainz-Wiesbaden von 1995 bis 2000. Weite Teile Brandenburgs und Sachsens (Schwerpunkt Oberlausitz), die im Jahre 1990 noch vergleichsweise hohe Fe-Schätzungen aufwiesen, verzeichnen Rückgänge. Im Zeitraum 2000 bis 2005 nehmen die Fe-Gehalte im Norden und Süden der Bundesrepublik weiter flächenhaft ab. Nur im Ruhrgebiet, Hessen und Sachsen sind leichte Zunahmen zu verzeichnen. Die prozentualen Veränderungen der landesweiten Fe-Mediane verweisen für die Zeiträume 1990 bis 2000 bzw. 2005 auf abnehmende Fe-Akkumulationen in allen Ländern und somit auch auf Bundesebene (Anhang B.18; Anhang C.17). Im Zeitraum zwischen 1990 und 2000 zeigen die Fe-Mediane bundesweit statistisch signifikante Abnahmen um 44 %, von 1990 bis 2005 entsprechend um 47 %. Von 2000 nach 2005 zeigen sich erstmalig seit 1990 signifikante Zunahmen der Fe-Mediane in Hessen (+ 49 %) und in Sachsen (+ 35 %). Bundesweit gesehen sind allerdings im genannten Zeitraum keine signifikanten Änderungen festzuhalten.

Hg - Quecksilber. In der Kampagne 2005 wurden in Deutschland an 726 Standorten Hg-Gehalte zwischen 0,016 µg/g und 0,144 µg/g ermittelt. Betrachtet man die gemessenen Werte moosartenspezifisch, so weist *H.c.* deutlich höhere 20., 50., 90. und 98. Perzentil-Werte auf, als *S.p.* und *P.s.* (Anhang B.9). Der bundesweit höchste Hg-Gehalt findet sich dann auch in einer *H.c.*-Probe, die am nördlichen Rand des Ruhrgebietes entnommen wurde. Ballungen von Hg-Konzentrationen oberhalb des 90. Perzentils (0,056 µg/g) finden sich in Mecklenburg-Vorpommern, im Erzgebirge, im Raum Halle-Leipzig, im Thüringer Becken, im Süd-Schwarzwald und Odenwald, sowie im Ruhrgebiet. Die Punktkarte in Anhang A.9 stellt ferner vergleichsweise erhöhte Messwerte in den Bereichen Münster (Nordrhein-Westfalen), Wismar und Neubrandenburg (Mecklenburg-Vorpommern) dar. Das Land Mecklenburg-Vorpommern weist auch den höchsten Hg-Median aller Bundesländer auf. Weitere Länder, die den bundesweiten Median von 0,035 µg/g überschreiten, sind Baden-Württemberg, Hessen, Nordrhein-Westfalen, Sachsen und

Thüringen. Die niedrigsten Hg-Mediane weisen das Saarland ($n = 7$) und Hamburg ($n = 3$) auf (Anhang C.6).

Zur flächenhaften Darstellung mittels Universal Kriging wurden die Messwerte aufgrund der nachgewiesenen Schiefe der Datenverteilung (1,6) lognormaltransformiert (Anhang B.16). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine äußerst schwache räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 142 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,72. Die Ergebnisse der Kreuzvalidierung deuten auf eine relativ unverzerrte Schätzung ($ME = 0 \mu\text{g/g}$; $RMSE = 1,1$) mit mäßig hoch korrelierten Mess- und Schätzwerten ($K = 0,47$) hin. Die durchschnittliche, relative korrigierte Abweichung zwischen den empirischen Messwerten und den über die Kreuzvalidierung ermittelten Schätzwerten liegt bei $MPE_C = 14,1 \%$ (Anhang B.17). Die Flächenkarte zeigt zusammenhängende im Vergleich zum übrigen Bundesgebiet leicht erhöhte Hg-Konzentrationen in Ost-Brandenburg (Raum Frankfurt/Oder), Sachsen, im Süden Sachsen-Anhalts, im Norden Thüringens, in Nord- und Südwest-Hessen, im überwiegenden Teil Nordrhein-Westfalens, sowie im gesamten Westen Baden-Württembergs. Entsprechendes zeigt sich auch in weiten Teilen Mecklenburg-Vorpommerns, im Bayerischen Wald und Berchtesgadener Land (Bayern).

In Anhang A.33 ist der Trend der Hg-Bioakkumulation in Moosen im Zeitraum von 1995 bis 2005 anhand von Kriging-Karten dargestellt. Generell zeigen die Karten aller drei Kampagnen gemessen an der vorgegebenen Legendeneinteilung niedrige Hg-Werte. Im Zeitraum von 1995 bis 2000 sind leichte Zunahmen im Osten Schleswig-Holsteins, im Süden Sachsen-Anhalts, Nord-Thüringen und Baden-Württemberg zu verzeichnen. Großflächig abnehmende Hg-Akkumulationen finden sich in Nordrhein-Westfalen. Im Zeitraum 2000 – 2005 sind im gesamten Bundesgebiet weitere Abnahmen zu beobachten. Die in Anhang B.18 aufgeführten prozentualen Änderungen der Hg-Mediane zeigen für den Zeitraum von 1995 bis 2000 signifikante Zunahmen in Baden-Württemberg, Rheinland-Pfalz, Sachsen-Anhalt und Thüringen. Bundesweit sind im genannten Zeitraum dennoch keine signifikanten Änderungen festzustellen. Im Zeitraum 2000 – 2005 nehmen die Hg-Mediane in annähernd allen Ländern ab, auf Bundesebene zeigt sich eine statistisch signifikante Abnahme von 14 %. Auch der längerfristige Trend von 1995 bis 2005 zeigt eine signifikante Abnahme um 16 % auf Bundesebene.

Ni – Nickel. In Deutschland wurden im Moos-Monitoring 2005 an 725 Standorten Ni-Gehalte zwischen 0,35 µg/g und 9,37 µg/g in Moosen gemessen. Betrachtet man die Elementkonzentrationen moosartenspezifisch, so weist *H.c.* deutlich höhere 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte auf als *P.s.* und *S.p.* (Anhang B.2). Der höchste Wert auf Bundesebene wurde jedoch in einer *S.p.* Probe im Bereich des Vogelsberges in Hessen ermittelt. Wie die Punktkarte in Anhang A.10 zeigt, finden sich erhöhte Ni-Messwerte in weiten Teilen Nordrhein Westfalens, in Mittelhessen, Thüringen (Thüringer Becken und südwestlicher Thüringer Wald) und Sachsen. Auffällige Ballungen von Werten oberhalb des 90. Perzentils (2,33 µg/g) zeigen sich in den Bereichen Dresden, Chemnitz und Leipzig (Sachsen), im Ruhrgebiet, im Hessischen Bergland und Südschwarzwald. Punktuell erhöhte Werte finden sich im Nordosten der Länder Rheinland-Pfalz und Baden-Württemberg. Wie Anhang C.7 darstellt, liegen die Länder Baden-Württemberg, Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Saarland, Sachsen und Thüringen über dem bundesweiten Ni-Median von 1,16 µg/g. Lediglich Brandenburg, Bayern, Hamburg (n = 3), Niedersachsen, Schleswig-Holstein und Sachsen-Anhalt weisen niedrigere Ni-Mediane auf. Den niedrigsten Ni-Median zeigt Niedersachsen.

Die räumliche Verallgemeinerung der gemessenen Ni-Werte erfolgte mittels Universal Kriging der zuvor aufgrund einer Schiefe von 2,9 lognormaltransformierten Messwerte (Anhang B.16). Das mit der Methode der kleinsten Quadrate an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine schwache räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 174 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,7. Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine relativ unverzerrte Schätzung (ME = 0 µg/g; RMSE = 1,0), mit einer mäßig hohen Korrelation zwischen Mess- und Schätzwerten (K = 0,48). Die relativen Kreuzvalidierungsfehler betragen angepasst im Schnitt $MPEc = 23,4\%$ (Anhang B.17). Wie der Anhang A.22 zeigt, weist die aus den Messwerten berechneten Schätzkarte Gebiete mit erhöhten Schätzwerten in Nordrhein-Westfalen (Ruhrgebiet und Rothaargebirge), Mittelhessen und im Südschwarzwald (Raum Freiburg) aus. Die bundesweit niedrigsten Ni-Schätzungen wurden für Niedersachsen (Bereich Weser-Ems und Lüneburger Heide), den nördlichen Teil Sachsen-Anhalts, sowie den Südwesten Bayerns und das Berchtesgadener Land ermittelt.

Die räumlich-zeitliche Entwicklung der Ni-Bioakkumulation in Deutschland ist in Anhang A.30 (unten) anhand der Kriging-Karten der vier bislang durchgeführten Moos-Monitoring-Kampagnen

dargestellt. Diese zeigen im Zeitraum von 1990 bis 1995 einen flächendeckenden Rückgang der Ni-Bioakkumulationen. Der Zeitraum von 1995 bis 2000 ist durch eine weitere Abnahme der bundesweiten Ni-Bioakkumulationen gekennzeichnet. Von 2000 bis 2005 zeigen die Flächenschätzungen sowohl im Norden Schleswig-Holsteins, in Nordrhein-Westfalen (Ruhrgebiet) und Hessen, als auch in Brandenburg und Bayern leichte Zunahmen der Ni-Gehalte. Die in Anhang B.18 dargestellten prozentualen Entwicklungen der Ni-Bioakkumulation zeigen für den Zeitraum von 1990 bis 2000 signifikante Abnahmen der Ni-Mediane in allen Bundesländern, mit Ausnahme Berlins (nicht signifikante Abnahme um 61 %). Auch auf Bundesebene ist eine statistisch signifikante Abnahme um 52 % zu beobachten. Im Zeitraum 2000 – 2005 kommt es, nach stets signifikanten Abnahmen, erstmals zu einer, allerdings nicht signifikanten, Zunahme der Elementmediane auf Bundesebene (+ 3 %). Signifikante Zunahmen sind in Hessen (+ 20 %) und Mecklenburg-Vorpommern (+ 27 %) zu verzeichnen. Signifikante Abnahmen weisen im gleichen Zeitraum Baden-Württemberg (- 16 %) und Rheinland-Pfalz (- 28 %) auf. Der bundesweite Trend von 1990 bis 2005 zeigt in allen Ländern hohe, statistisch signifikante Abnahmen der Ni-Mediane, eine Ausnahme bildet lediglich Hamburg mit einer nicht signifikanten Abnahme um 64 %. Auf Bundesebene kommt es zu einem signifikanten Rückgang um 51 %.

Pb – Blei. In 2005 wurden in Deutschland an 725 Standorten Pb-Gehalte zwischen 1,19 µg/g und 40,41 µg/g gemessen. Betrachtet man die gemessenen Elementgehalte moosartenspezifisch, so zeigt *H.c.* gegenüber *S.p.* und *P.s.* weit höhere 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte (Anhang B.7). Der bundesweit höchste Wert wurde jedoch in einer *S.p.* Probe im Raum Aachen (Nordrhein-Westfalen) gemessen. Ballungen von Werten oberhalb des 90. Perzentils (7,63 µg/g) finden sich im Harz, im gesamten Südosten Sachsens, im Rhein-Main-Gebiet und besonders in Nordrhein-Westfalen. Wie die Punktkarte in Anhang A.11 veranschaulicht, wurden weiter vergleichsweise erhöhte Pb-Werte in Moosen im Schwarzwald und Bayerischen Wald, sowie im Raum Münster gemessen. Betrachtet man die gemessenen Pb-Werte auf Länderebene, so liegen Baden-Württemberg, Hessen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, das Saarland, Sachsen und Thüringen über dem bundesweiten Median von 3,69 µg/g. Die niedrigsten Pb-Mediane weisen die Länder Bayern, Hamburg (n = 3), Schleswig-Holstein und Sachsen-Anhalt auf (Anhang C.8).

Die flächenhafte Darstellung der Pb-Bioakkumulation erfolgte mittels Universal Kriging auf Grundlage der aufgrund der hohen Schiefe der Messdatenverteilung (4,1) zuvor lognormaltransformierten Messwerte (Anhang B.16). Das sphärische Modellvariogramm zeigt eine äußerst schwache räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 153 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,78. Der durch die Kreuzvalidierung ermittelte Mean Error (ME) von -0,06 deutet auf eine relativ unverzerrte Schätzung hin, der RMSE beträgt 1,2. Ferner wurde für das Modell eine Korrelation von Mess- und Schätzwerten von 0,43 mit einer durchschnittlichen prozentualen korrigierten Abweichung von $MPE_c = 27,7\%$ berechnet (Anhang B.17). Wie der Anhang A.23 zeigt, weist die berechnete Schätzkarte Gebiete mit leicht erhöhten Pb-Konzentrationen im Bereich des Harzes und Thüringer Beckens, im Raum Leipzig und dem gesamten Südosten Sachsens, im Schwarzwald, der Rhein-Main-Region, dem Saarland, sowie in weiten Teilen von Rheinland Pfalz und auf der gesamten Landesfläche von Nordrhein-Westfalen auf. Im übrigen Bundesgebiet zeigt die Flächenkarte niedrige Pb-Schätzungen.

In Anhang A.31 (oben) ist der räumlich-zeitliche Trend der Pb-Bioakkumulation anhand der Kriging-Karten der Messkampagnen von 1990 bis 2005 dargestellt. Diese zeigen einen flächendeckenden Rückgang der Pb-Werte über alle Teilzeiträume. Die stärksten Rückgänge sind hierbei in Nordrhein-Westfalen und in Regionen Südbrandenburgs und Sachsens (Lausitz und Erzgebirge) zu verzeichnen. Folglich zeigt die prozentuale Darstellung der Akkumulationstrends in Anhang B.18 für alle untersuchten Zeiträume statistisch signifikante Rückgänge der bundesweiten Pb-Mediane. Auch auf Länderebene nahmen die Elementmediane in allen Messkampagnen ab. Einzige Ausnahme ist das Land Hessen, in dem im Zeitraum von 1990 bis 1995 (+ 27 %) und von 2000 bis 2005 (+ 8 %) nicht signifikante Zunahmen der Pb-Mediane festzuhalten sind. Der langfristige Trend von 1990 bis 2005 zeigt eine signifikante Abnahme um 71 % auf Bundesebene.

Sb – Antimon. Im Rahmen der Moos-Monitoring-Kampagne 2005 wurden in Deutschland an 725 Standorten Sb-Gehalte zwischen $0,05\ \mu\text{g/g}$ und $1,31\ \mu\text{g/g}$ in Moosen gemessen (Anhang B.12). Betrachtet man die gemessenen Elementgehalte moosartenspezifisch, so zeigt *S.p.* deutlich niedrigere 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte, als *H.c.* und besonders als *P.s.* So wurde auch der bundesweit höchste Sb-Wert in einer *P.s.* Probe in der Oberlausitz nördlich von Dresden (Sachsen) gemessen. Ballungen von Messwerten oberhalb des 90. Perzentils ($0,28\ \mu\text{g/g}$) finden sich im Raum Dresden, Mittelhessen, der Rhein-Main-Region und im Großraum München, sowie

im Norden von Rheinland-Pfalz und auf der gesamten Landesfläche Nordrhein-Westfalens. Die Punktkarte in Anhang A.12 zeigt weitere punktuell erhöhte Sb-Messwerte im Harz, im Raum Leipzig, östlich von Stuttgart, im Nordschwarzwald und im Raum Kassel. Wie dem Anhang C.9 zu entnehmen ist, liegen die Länder Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Hamburg (n = 3), Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Sachsen und Thüringen über dem bundesweiten Median von 0,16 µg/g. Die im Schnitt niedrigsten Mediane zeigen Mecklenburg-Vorpommern und das Saarland.

Die räumliche Verallgemeinerung der gemessenen Sb-Werte erfolgte mittels Universal Kriging der zuvor aufgrund einer extremen Schiefe (7,9) lognormaltransformierten Messwerte (Anhang B.16). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine sehr schwache räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 175 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,81. Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine relativ unverzerrte Schätzung (ME = 0 µg/g; RMSE = 1,1), mit einer Korrelation von Mess- und Schätzwerten von 0,47. Die mit dem SR multiplizierte durchschnittliche Abweichungen zwischen Messwerten und Kreuzvalidierungsschätzungen beträgt MPEc = 24,2% (Anhang B.17). Wie die Karte im Anhang A.24 zeigt, liegen relativ hohe Sb-Schätzungen im Ruhrgebiet und Sauerland (Nordrhein-Westfalen). Weitere Gebiete mit vergleichbar höheren Sb-Schätzungen sind die übrige Landesfläche Nordrhein-Westfalens, das nördliche Rheinland-Pfalz, weite Teile Hessens, das Rhein-Main-Gebiet bis in den Großraum Stuttgart, der Großraum München bis ins Berchtesgadener Land, sowie die Region Dresden-Chemnitz. Niedrige Sb-Werte finden sich in Sachsen-Anhalt, Brandenburg (Uckermark und Havelland) und im gesamten Bereich der Nord- und Ostseeküste und deren Hinterland, mit Ausnahme des Raumes Hamburg-Lübeck. Im südlichen Teil der Bundesrepublik weisen das Saarland, der Süden Baden-Württembergs und das Allgäu die niedrigsten Sb-Konzentrationen auf.

Die in Anhang A.33 (unten) anhand von Kriging-Karten dargestellte räumlich-zeitliche Entwicklung der Sb-Bioakkumulation zeigt im Zeitraum von 1995 bis 2000 flächendeckend teils deutliche Abnahmen. Im Zeitraum von 2000 bis 2005 zeigt die Flächenschätzung in Nordrhein-Westfalen (Ruhrgebiet), Hessen, Rheinland-Pfalz, Sachsen und Bayern wieder eine Zunahme der Sb-Gehalte. Eine Abnahme der Werte ist besonders im Saarland zu beobachten. Wie Anhang B.18 ausweist, ist nach einer signifikanten Abnahme der bundesweiten Sb-Mediane im Zeitraum von

1995 bis 2000 (- 13 %) im Zeitraum von 2000 bis 2005 ein signifikanter Anstieg um 7 % zu beobachten. Auf Länderebene zeigen die Sb-Mediane in Bayern (+ 14 %) und Hessen (+ 19 %) statistisch signifikante Zunahmen. Ein signifikanter Rückgang der Sb-Mediane ist lediglich im Saarland (- 50 %) zu beobachten. Der langfristige Trend von 1995 bis 2005 zeigt eine signifikante Abnahme der Sb-Mediane auf Bundesebene (- 8 %).

Ti – Titan. Die Zusammenstellung der wichtigsten deskriptiv-statistischen Kenngrößen für die an bundesweit 726 Standorten quantifizierten Ti-Gehalte in Moosen zeigt der Anhang B.13. Die Ti-Konzentrationen schwanken insgesamt zwischen 1,2 und 194,5 µg/g und liegen im Mittel bei 10,15 µg/g. Es fällt auf, dass von den drei prioritären Moosarten *P.s.* bei allen dargestellten Kenngrößen mit Abstand die niedrigsten Werte aufweist. Bezüglich der vier Perzentile liegt *H.c.* beim 20., 50. und 90. Perzentil vorn, *S.p.* beim 98. Perzentil (55,89 µg/g). Der höchste Wert wurde in der Kampagne in einer ca. 30 km nordöstlich von Frankfurt am Main genommenen *S.p.* Probe gemessen. Weitere Extremwerte oberhalb des 98. Perzentils können in direkter Nachbarschaft zum Maximum sowie im Raum Kassel, im Bereich des Osthazes, in der Rhön, im Erzgebirge (südöstlich von Annaberg), im Südschwarzwald (südlich von Freiburg) sowie in den Verdichtungsräumen Halle/Leipzig, Dresden und Rhein-Main ausgemacht werden (Anhang A.13). Eine Gegenüberstellung der landesweiten Ti-Mediane findet sich im Anhang C.10: Die höchsten Ti-Mediane weisen Sachsen, Hessen, Thüringen und Mecklenburg-Vorpommern auf. Die niedrigsten Mediane sind in Niedersachsen, in Schleswig-Holstein und im Saarland auszumachen. Das Ergebnis der geostatistischen Analyse der Ti-Konzentrationen findet sich im Anhang A.25. Wie bei fast allen Metallen wurden die Messwerte aufgrund der hohen Verteilungsschiefe vorerst einer Lognormaltransformation unterzogen. Die flächenhafte Verallgemeinerung der derart transformierten Daten erfolgte aufgrund des Vorhandenseins einer nachweisbaren Drift mit dem Universal Kriging. Das der Flächenschätzung zugrunde liegende sphärische Modellvariogramm zeigt eine schwache räumliche Autokorrelation (Nugget/Sill Verhältnis = 0,63) mit einer maximalen räumlichen Autokorrelation von 170 km. Die Ergebnisse der Kreuzvalidierung verweisen bei einem MPEc von 30,8 im Vergleich zu allen anderen Elementen auf eine unterdurchschnittliche Schätzqualität hin (Anhang B.17). Das durch die Karte veranschaulichte räumliche Muster zeigt aufgrund des aus den Vorgängerkampagnen übernommenen Klassifikationsschemas kaum eine räumliche Differenzierung der Ti-Schätzungen. Es fällt lediglich auf, dass der Nordosten des Ver-

dichtungsraums um Frankfurt am Main sowie die Verdichtungsräume Leipzig und Dresden durch leicht erhöhte Ti-Akkumulationen ($> 20 \mu\text{g/g}$) hervortreten.

Die Gegenüberstellung der Kriging-Karten für die Kampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005 findet sich im Anhang A.31 (unten). Ein extremer Rückgang der flächenhaften Ti-Bioakkumulationen lässt sich für die Entwicklung von 1990 über 1995 nach 2000 festhalten. Von 2000 nach 2005 sind so gut wie keine Änderungen auszumachen. Die gleichen Tendenzen kristallisieren sich auch bei einer näheren Betrachtung der Anhänge C.22 und B.18 heraus: stufenweise zum größten Teil signifikante Abnahmen der Ti-Mediane von 1990 bis 1995 und 1995 bis 2000 in allen Ländern und bundesweit, dann von 2000 bis 2005 keine signifikanten Änderungen bundesweit und für die meisten Länder. Signifikante Abnahmen finden sich in letztgenanntem Zeitraum lediglich in zwei Fällen (Baden-Württemberg und Rheinland-Pfalz mit jeweils 37 %), signifikante Zunahmen sind für Hessen (+47%) sowie für Sachsen (+27%) festzuhalten.

V – Vanadium. Die Ergebnisse der deskriptiv-statistischen Analysen für die an 726 Standorten bundesweit ermittelten V-Gehalte in Moosen sind im Anhang B.14 zusammengefasst. Die Werte zeigen eine Spannweite von rund $6 \mu\text{g/g}$ ($0,31 - 6,04 \mu\text{g/g}$) und liegen bundesweit gesehen im Mittel bei $1,2 \mu\text{g/g}$. Bezüglich der 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte zeigt von den prioritären Moosarten *H.c.* jeweils die höchsten Werte. Das Maximum wurde allerdings in einer *S.p.* Probe gemessen, die in unmittelbarer Nähe zum Verdichtungsraum Leipzig entnommen wurde. Die räumliche Verteilung der V-Messwerte zeigt Gehalte oberhalb des 90. Perzentils besonders im Ostharz, im Bereich des Thüringer Walds, in den Verdichtungsräumen Halle/Leipzig, Dresden, Rhein-Main, Ruhrgebiet, Bremen und Freiburger Raum (Südschwarzwald) sowie in einzelnen Abschnitten des Saarlands, Bayerns, Schleswig-Holsteins und Baden-Württembergs (Anhang A.14). Die Gegenüberstellung der landesweiten V-Mediane im Anhang C.11 zeigt die höchsten Mediane für Nordrhein-Westfalen, Schleswig-Holstein und Sachsen. Den niedrigsten Wert weist Bayern auf ($0,8 \mu\text{g/g}$).

Das Ergebnis der geostatistischen Analyse der V-Konzentrationen findet sich im Anhang A.26. Weitere diesbezügliche Eingangsgrößen und Schätzgütekennziffern sind in den Anhängen B.16 und B.17 zusammengetragen. Zur räumlichen Verallgemeinerung der V-Gehalte in den Moosen wurde wie bei den meisten Metallen das Universal Kriging angewendet, wobei die Messdaten im Vorfeld der Analyse aufgrund der hohen Schiefe der Messdatenverteilung ($= 2,7$) lognormaltrans-

formiert wurden. Die durch das sphärische Modellvariogramm modellierte räumliche Autokorrelation zeigt einen äußerst niedrigen räumlichen Zusammenhang zwischen den Messwerten auf (Nugget/Sill Verhältnis = 0,79). Dementsprechend veranschaulicht die damit berechnete Kriging-Karte eine niedrige räumliche Differenzierung der Schätzwerte. Durch die Verwendung des Klassifikationsschemas aus den früheren Kampagnen lassen sich kaum räumliche Unterschiede ausmachen, außer das Bayern sowie weite Teile Baden-Württembergs, Brandenburgs und Sachsen-Anhalts im Vergleich zum übrigen Bundesgebiet durch niedrige Schätzungen auffallen.

Die Gegenüberstellung der vier Kriging-Karten 1990, 1995, 2000 und 2005 findet sich im Anhang A.32 (oben). Die Karten zeigen eine quasi kontinuierliche Abnahme der V-Akkumulationen von 1990 über 1995 nach 2000. Zwischen 2000 und 2005 zeigen sich wenige Veränderungen. Die landesweit berechneten Mediane aller vier Kampagnen im Anhang C.23 zeigen denselben zeitlichen Trend auf: deutliche Abnahmen zwischen 1990, 1995 und 2000 sowie teils Zunahmen, teils Abnahmen in den Ländern zwischen 2000 und 2005. Auch die prozentualen Mediandifferenzen im Anhang B.18 verdeutlichen, dass bis auf den Medianvergleich zwischen 2000 und 2005 ausschließlich signifikante Abnahmen oder aber gar keine signifikanten Änderungen festzuhalten sind. Von 2000 nach 2005 liegen die V-Mediane in Hessen und in Sachsen 2005 signifikant höher als 2000 (47 bzw. 33 %), bundesweit ist keine Änderung auszumachen.

Zn – Zink. Die in der Kampagne 2005 in Moosen gemessenen Zn-Gehalte weisen mittlere Gehalte von 53,4 µg/g auf und schwanken zwischen 17,2 und 426,4 µg/g (Anhang B.15). Obgleich der höchste Zn-Wert in einer *H.c.* Probe 10 km südöstlich von Heide in Schleswig-Holstein bestimmt wurde, weist hinsichtlich der 20., 50., 90. und 98. Perzentile durchgängig *S.p.* die höchsten Werte auf. Im Hinblick auf einen Vergleich der landesbezogenen Zn-Mediane liegt Nordrhein-Westfalen vorn, gefolgt vom Saarland, Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt, Hessen und Rheinland-Pfalz (Anhang C.12). Der niedrigste Zn-Median findet sich in Baden-Württemberg (33,9 µg/g). Wie die Punktkarte im Anhang A.15 zeigt, spiegeln sich diese Tendenzen auch in der räumlichen Verteilung der Zn-Gehalte wider. So liegen in dem dicht besiedelten Nordrhein-Westfalen an 65 von 81 Standorten (= 80 %) Zn-Werte vor, die über dem bundesweiten Median von 46,7 µg/g liegen. An 31 der 81 Standorte zeigen sich gar Zn-Bioakkumulationen oberhalb des bundesweiten 90. Perzentils (= 82,1 µg/g). Im bundesweiten Vergleich hohe Zn-Werte zei-

gen weiterhin der Ostharz, die Verdichtungsräume Rhein-Main, Halle/Leipzig und Dresden sowie die Bereiche um Zwickau und Chemnitz (Sachsen).

Das Ergebnis der geostatistischen Analyse der Zn-Konzentrationen findet sich im Anhang A.27. Als geeignet erwies sich wie bei den meisten Metallen wiederum das Universal Kriging, wobei die Rohdaten aufgrund der hohen Schiefe der Datenverteilung (= 4,6) lognormal transformiert wurden. Das der Kriging-Berechnung zugrunde liegende sphärische Modellvariogramm zeigt bei einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,64 nur eine mäßig ausgeprägte räumliche Autokorrelationsstruktur an. Die Schätzgütequalitätsmaße verweisen auf eine relativ unverzerrte Schätzung (ME = -0,2; RMSE = 1,3) mit einer im Vergleich zu den anderen Elementen durchschnittlich ausgeprägten mittleren Abweichung zwischen Mess- und Schätzwerten ($MPE_C = 19,8 \%$). Das durch die Flächenkarte vermittelte räumliche Muster spiegelt den bereits oben beschriebenen räumlichen Trend wider: flächenhaft hohe Schätzwerte in Nordrhein-Westfalen, im Saarland sowie in den östlichen Abschnitten des Harzes und davon übergehend in den Verdichtungsräumen Sachsen-Anhalts und Sachsens.

Die Gegenüberstellung der vier Zn Kriging-Karten 1990, 1995, 2000 und 2005 findet sich im Anhang A.32 (unten). Es zeigt sich von 1990 nach 1995 vorerst eine flächenhafte Zunahme der Zn-Gehalte, dann von 1995 nach 2000 ein entsprechender Rückgang und von 2000 nach 2005 wiederum eine flächenhafte Zunahme. Die jeweiligen Zn Hot Spots sind dabei immer dieselben (s.o). Die landes- und bundesweit berechneten Mediane aller vier Kampagnen sind im Anhang C.24 als Balkendiagramm aufgeführt. Der durch den optischen Abgleich der Flächenkarten vermittelte Eindruck bestätigt sich auch hier: Bundesweit statistisch signifikante Zunahme von 1990 nach 1995 (+23 %), dann entsprechende Abnahme von 1995 nach 2000 (-24 %), anschließend wiederum signifikante Zunahme (+14 %) (Anhang B.18). Dieselbe Tendenz, allerdings nicht immer statistisch signifikant, ist in insgesamt neun Ländern (Bayern, Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Saarland, Sachsen, Sachsen-Anhalt) zu verzeichnen. Von 1990 nach 2005 zeigt sich eine statistisch signifikante Abnahme des bundesweiten Zn-Medians (-7 %). Die entsprechende landesbezogene Entwicklung zeigt nur für Baden-Württemberg eine statistisch signifikante Abnahme (-25 %), ansonsten liegen bei drei Ländern signifikante Zunahmen (Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen) bzw. gar keine signifikanten Änderungen vor.

Fazit. Die Metallgehalte in den Moosen zeigen bis auf Cr ähnliche räumliche Verteilungsmuster wie in den Kampagnen 1995 und 2000. Die Hot Spots finden sich zumeist in dem urban-industriell geprägten Ruhrgebiet, der dicht besiedelten Rhein-Main-Region sowie in den industriell geprägten Regionen der neuen Länder (z.B. Raum Halle/Leipzig). Im Hinblick auf zeitliche Trends der Metallbioakkumulation seit 2000 lassen sich für Hg, Pb und Ti signifikante Abnahmen ausmachen, keine signifikanten Änderungen zeigen sich für As, Cd, Fe, Ni und V. Für Cr, Cu, Sb und Zn treten bundesweit gesehen signifikante Zunahmen auf. Die entsprechenden Tendenzen für die einzelnen Länder sind allerdings z. T. unterschiedlich.

Besonders auffällig zeigt sich die Entwicklung für die Cr-Gehalte in den Moosen, die im Bundesmittel nahezu ähnlich hohe Werte erreichen wie schon 1990¹⁷. Die Cr-Gehalte zeigen sich dabei flächendeckend erhöht, wobei die Verdichtungsräume Bremen, Dresden, Hamburg, Halle/Leipzig und Rhein-Main sowie das gesamte Mecklenburg-Vorpommern in den Flächenkarten als Cr-Hotspots ausgemacht werden können. Die teilweise extreme und in Mecklenburg-Vorpommern großräumige Zunahme der Cr-Gehalte lässt sich nach derzeitigem Kenntnisstand nicht abschließend erklären¹⁸. Die Probenentnahme-Standorte wiesen keine Abweichungen von den Vorgaben der Probenentnahmerichtlinie oder den vorausgegangenen Untersuchungen auf. Auch bestehen keine Hinweise dafür, dass Unsicherheiten bei der Vorbereitung und Analyse der Moosproben hierfür in Frage kommen. Die hohen Cr-Gehalte wurden in Proben festgestellt, die zu unterschiedlichen Terminen beprobt, vorbereitet und analysiert wurden. Vergleichsmessungen mit Rückstellproben aus dem Moos-Monitoring 1995 und 2000 zeigten, dass die Ergebnisse der drei Kampagnen sehr gut vergleichbar sind. Wie im Kapitel 3.3 ausgeführt wird, weisen die Cr-Gehalte hoch signifikante negative Korrelationen mit den Niederschlagssummen innerhalb des Akkumulationszeitraums auf, was auf Abwaschungseffekte hindeutet. Die Cr-Werte könnten somit auf den Einfluss von anhaftendem Bodenpartikel oder Feinstaubteilchen zurückzuführen sein.

¹⁷ Ebenfalls partiell deutlich angestiegene Cr-Konzentrationen konnten in der Schweiz ausgemacht werden (persönliche Mitteilung Dr. Lotti Thöni)

¹⁸ Vom Juli 2005 bis Juni 2006 fanden an zwei Standorten in Hamburg, als sogenannte Vorbelastungsmessungen in einem Kraftwerk-Genehmigungsverfahren, Cr-Depositionsmessungen statt. Die Standorte liegen etwa zwischen 7 und 25 km von den Probenentnahmestellen entfernt und befinden sich mitten im urbanen Bereich und Einflussgebiet. Die Messungen wurden mit dem Bergerhoff-Verfahren zur Ermittlung der Gesamtdeposition (trocken und nass) durchgeführt. Der Vollaufschluss der Staubproben ergab einen Jahresmittelwert von 5,6 µg/(m²d) bzw. 5,5 µg/(m²d). Cr im Staubniederschlag wird nicht häufig untersucht. Es gibt keinen Grenz- oder Richtwert für Cr-Depositionen. Als Anhalt können zum Vergleich die in Bayern (Lufthygienische Jahresberichte) gemessenen Werte herangezogen werden, die in ähnlicher Größenordnung von 1 bis 5 µg/(m²d) und nur in wenigen Fällen darüber liegen (schriftl. Mitteilung von Dr. Thomas Reich, Institut für Hygiene und Umwelt / Luftuntersuchungen, Hamburg 2007).

An insgesamt 76 Standorten, davon an 43 Standorten in Mecklenburg-Vorpommern, wurde von den Probenentnehmern ferner das Vorhandensein von Kalkpartikeln in der Web-Datenbank dokumentiert. Diese zeigen bei den statistischen Auswertungen dann auch signifikante Zusammenhänge zu den Cr-Gehalten auf (Kap. 3.3). Allerdings ergaben nachträgliche Nachfragen bei den Landesforstämtern Mecklenburg-Vorpommerns, dass dort in jüngster Zeit keine Waldkalkungen durchgeführt wurden.

3.1.2 Gesamtmetallbetrachtung

In Ergänzung zu den Ausführungen über die zwölf Standardelemente soll in diesem Kapitel die räumlich-zeitliche Entwicklung der Bioakkumulationen anhand eines aus den Mess- und geostatistisch geschätzten Rasterwerten berechneten Multi-Metallindex (MMI) dargestellt werden. Der MMI wurde bereits im Nachgang zur letzten Kampagne zur Veranschaulichung räumlich-zeitlicher Trends, zur Ableitung von Hotspots sowie zur Ökoregionalisierung und statistischen Evaluierung der Stoffgehalte in den Moosen benutzt. Die erarbeiteten Ergebnisse sind in mehreren wissenschaftlichen Veröffentlichungen publiziert (Pesch & Schröder 2006 a, b, c; Schröder & Pesch 2004 a, b, c, 2005b, 2006).

Methode. Die Ableitung des MMI fußt auf einem perzentilstatistischen Ansatz, wobei die elementspezifischen Informationen in einem mehrstufigen Verfahren zu einem Gesamtmetall-Index aggregiert werden. Zuerst werden alle Objekte (hier Standorte bzw. Rasterzellen) gemäß der in Frage kommenden Elemente nacheinander der Größe nach geordnet und jeweils in zehn Perzentilklassen (0 bis 10. Perzentil, 10. bis 20. Perzentil, 90. bis 100. Perzentil) eingeteilt. Den Klassen werden anschließend elementspezifische Indexwerte zugeordnet: Die Objekte innerhalb der ersten Perzentilkategorie (0 bis 10. Perzentil) erhalten den Indexwert 1, die der zweiten Klasse (10. bis 20. Perzentil) den Indexwert 2 usw. Zur Berechnung des von 1 (geringe Metallakkumulation) bis 10 (hohe Metallakkumulation) reichenden MMI werden die elementspezifischen Indexwerte für jedes Objekt gemittelt.

Entsprechend den Ausführungen von Pesch & Schröder (2006a) sowie Schröder & Pesch (2005b) erfolgte die Berechnung des MMI in 2005 auf zwei unterschiedlichen Wegen – für jede Kampagne einzeln (MMI₁₉₉₀, MMI₁₉₉₅, MMI₂₀₀₀, MMI₂₀₀₅) sowie kampagnenübergreifend (MMI₉₀₋₂₀₀₅, MMI₉₅₋₂₀₀₅):

- Die für jede Kampagne einzeln berechneten Indizes wurden für die Kampagnen 1995, 2000, 2005 für die zwölf Standardelemente und 1990 für die Elemente Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, V und Zn abgeleitet. Letzteres ist darin begründet, dass 1990 nur für diese acht Elemente flächendeckend Messinformationen vorlagen. Hg und Sb wurden gar nicht, As und Cd fast ausschließlich in Moosproben aus den alten Ländern quantitativ bestimmt.
- Für die Berechnung der kampagnenübergreifenden MMI wurden sämtliche, aus allen Kampagnen stammenden Mess- sowie Schätzwerte in einem ersten Schritt in jeweils einer Tabelle zusammengeführt. Anschließend erfolgte die Ableitung eines Gesamtmetall-Indexes gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise. Auf diese Art und Weise können zeitliche Entwicklungen räumlich veranschaulicht werden, da die Indexberechnung sich an allen bislang gemessenen bzw. geschätzten Werten orientiert. Aus den oben genannten Gründen wurde der kampagnenübergreifende MMI sowohl für alle zwölf Standardelemente ($MMI_{95-2005}$) wie auch für die Elemente Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, V und Zn ($MMI_{90-2005}$) abgeleitet. Kann mit dem $MMI_{95-2005}$ die räumlich-zeitliche Entwicklung der Gesamtmetallbioakkumulation seit 1995 räumlich veranschaulicht werden, vermag es der $MMI_{90-2005}$, die entsprechende Entwicklung seit 1990 darzustellen.

Ergebnisse. Das Ergebnis der kartografischen Aufarbeitung des $MMI_{90-2005}$ findet sich in den Anhängen A.34 (berechnet anhand der empirischen Messwerte) sowie A.35 (berechnet anhand der geostatistisch berechneten Schätzwerte). Die Punktkarten in Anhang A.34 zeigen dabei folgendes Bild: 1990 liegt der $MMI_{90-2005}$ in weiten Teilen Deutschlands oberhalb von 6, in Sachsen-Anhalt, Sachsen, Thüringen und Nordrhein-Westfalen gar oberhalb von 8. 1995 zeigt sich räumlich gesehen ein ähnliches Bild, wobei der $MMI_{90-2005}$ im Schnitt von bundesweit 7,6 auf 6,5 zurückgeht. Dieser Rückgang setzt sich nach 2000 hin fort (Median = 3,9). Auffallend hohe Indexwerte oberhalb von 8 sind hier nur noch punktuell im Bereich des Ostharrzes, des Verdichtungsraums Halle/Leipzig sowie im Freiburger Raum (Baden-Württemberg) und in Rheinland-Pfalz auszumachen. Von 2000 nach 2005 zeigt sich dann wieder ein leichter Anstieg des bundesweiten Medians von 3,9 auf 4,4. Die durch die Punktindizes veranschaulichte Entwicklung der Metallbioakkumulation spiegelt sich in den anhand der geostatistisch geschätzten Rasterkarten abgeleiteten Rasterindizes wider: 1990 (Median = 7,9) zeigt fast das gesamte Bundesgebiet $MMI_{90-2005}$ Werte oberhalb von 6. 1995 (Median = 6,6) ist ein, wenn auch geringer, flächendeckender Rückgang des $MMI_{90-2005}$ festzustellen. Diese Entwicklung setzt sich in 2000 fort (Median = 3,1)

und kehrt sich 2005 leicht um (Median = 3,9). Die räumlichen Muster aller vier Rasterkarten sind wie zu erwarten sehr ähnlich: Hohe Indexwerte in Nordrhein-Westfalen und in weiten Teilen der neuen Länder, niedrige Indexwerte besonders in Niedersachsen und in Bayern.

Die räumliche Darstellung des die zwölf Gehalte von As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti, V und Zn integrierenden $MMI_{95-2005}$ findet sich in den Anhängen A.36 (für die Messstandorte) sowie A.37 (für die Rasterzellen). Die aus den Karten abzulesende Entwicklung des $MMI_{90-2005}$ zeigt in beiden Fällen auffallende Ähnlichkeit zur Entwicklung des $MMI_{95-2005}$ seit 1995: Von 1995 nach 2000 ist ein starker Rückgang festzustellen (von 6,8 bzw. 7,6 in 1995 nach 4,5 bzw. 4,3 in 2000). Von 2000 bis 2005 zeigt sich die Entwicklung leicht umgekehrt (von 4,5 bzw. 4,3 in 2000 nach 4,8 bzw. 4,4 in 2005). Die räumlichen Muster des $MMI_{95-2005}$ sind mit denen des $MMI_{90-2005}$ jeweils annähernd identisch.

Entsprechend der Vorgehensweise bei den Elementbeschreibungen wurden sowohl für den $MMI_{90-2005}$ wie auch den $MMI_{95-2005}$ jeweils für alle in Frage kommenden Kampagnenkombinationen pro Land Mediandifferenzen gebildet und mittels U-Tests überprüft, ob die dadurch veranschaulichten Bioakkumulationstrends auch statistisch signifikant sind (Anhang B.19). Es zeigt sich folgendes Bild: Von 1990 nach 1995 zeigt der $MMI_{90-2005}$ z. T. stagnierende, meist aber abnehmende Bioakkumulationen für alle Länder auf. Lediglich in Berlin, Hessen, Hamburg und dem Saarland fallen diese Änderungen nicht statistisch signifikant aus. Im Zeitraum von 1990 bis 2000 nimmt der $MMI_{90-2005}$ bis auf Hamburg und Berlin in allen Bundesländern im Schnitt signifikant ab. Die stärksten statistisch signifikanten Rückgänge sind in Sachsen-Anhalt (-5,9) zu verzeichnen, gefolgt von Brandenburg (-5,4), Sachsen (-4,8) und Mecklenburg-Vorpommern (-4,6). Dieselbe Tendenz setzt sich, mit Ausnahme Hamburgs und Berlins (keine Teilnahme in 2005), auch im Zeitraum von 1990 bis 2005 fort. Die höchsten Rückgänge sind dabei in Brandenburg (-5,1) und Sachsen-Anhalt (-4,9) zu verzeichnen. Auch von 1995 bis 2000 und 1995 bis 2005 kommt es zu signifikanten Abnahmen im gesamten Bundesgebiet, lediglich in Berlin (zu niedrige Stichprobenzahl), in Rheinland-Pfalz und im Saarland (Zeitraum 1995 – 2000) sowie in Hamburg (beide Zeitfenster) erfolgten keine signifikanten Änderungen. Von 2000 bis 2005 zeigt sich ein anderes Bild: Keine signifikanten Änderungen in sieben Ländern und, wenn auch nur geringe, signifikante Zunahmen in Bayern, Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen und Sachsen. Lediglich in Baden-Württemberg und in Rheinland-Pfalz sind signifikante Abnahmen zu verzeichnen. Bun-

desweit gesehen zeigt sich eine signifikante Zunahme von +0,5. Der Trend des 12 Metalle integrierenden $MMI_{95-2005}$ verläuft in allen Zeitfenstern nahezu identisch, lediglich im Zeitraum von 2000 bis 2005 zeigen sich leichte Unterschiede, sowohl in der Anzahl signifikanter Veränderungen als auch in der Höhe der Zu- bzw. Abnahme der MMI-Mediane.

Länderranking. In Ergänzung zu der oben geschilderten räumlich-zeitlichen Entwicklung des $MMI_{90-2005}$ und $MMI_{95-2005}$ erfolgte mittels des für die Messstandorte berechneten MMI_{1990} , MMI_{1995} , MMI_{2000} und MMI_{2005} die Durchführung eines Ländervergleichs bzw. -rankings im Hinblick auf die Metallbioakkumulation innerhalb aller vier bislang durchgeführten Messkampagnen. Der Ländervergleich pro Kampagne fußt dabei auf drei Perzentilen: dem 20. Perzentil – stellvertretend für Gebiete mit geringen Metallbioakkumulation (Anhang B.20), dem 50. Perzentil – als Indikatorwert für die Zentraltendenz pro Land (Anhang B.21) sowie das 90. Perzentil – als Indikatorwert für Regionen mit erhöhten Metallbioakkumulationen (Anhang B.22). Pro Kampagne erfolgte die Überführung der jeweiligen Perzentile in eine Rangskala, wobei dem niedrigsten Wert die Rangnummer 1, dem zweitniedrigsten Wert die Rangnummer 2 usw. zugewiesen wurde. Die Ergebnisse zeigen folgendes Bild:

- Betrachtet man das in Anhang B.20 dargestellte Länderranking auf Basis des 20. Perzentils, so liegt Bayern in allen Kampagnen an erster Stelle. Auch Niedersachsen ist in allen Kampagnen durch niedrige Rangwerte gekennzeichnet. Die höchsten Rangnummern findet man über alle vier Kampagnen v. a. in Nordrhein-Westfalen und Sachsen.
- Auf Basis des 50. Perzentils weist wiederum Bayern annähernd die niedrigsten Rangnummern in allen vier Kampagnen auf (Ausnahme 2000). Auch Niedersachsen, Schleswig Holstein (Ausnahme 2000) und Berlin (Ausnahme 1990) belegen durchgehend vordere Ränge. Die hintersten Ränge belegen in allen vier Kampagnen erneut Sachsen und Nordrhein-Westfalen.
- Das Länderranking auf Basis des 90. Perzentils wird angeführt von Bayern, Niedersachsen und von Berlin. Hohe Rangnummern finden sich im Saarland, in Thüringen sowie besonders in Sachsen und Nordrhein-Westfalen. Die übrigen Länder zeigen wechselnde Ränge, welche von einer Kampagne zur nächsten teils stark schwanken.

Fazit. Der hier vorgestellte Metallindex zeigt sich als flexibles Instrument, um räumlich-zeitliche Entwicklungen der Metallbioakkumulation zu veranschaulichen. Es existieren allerdings auch an-

dere Möglichkeiten, empirische Messdaten zu Gesamtmetallindikatoren zu aggregieren. Entsprechende Alternativen, wie z.B. das bei Schröder et al. (2002) dokumentierte Medianverfahren oder das Normalwertverfahren nach Erhardt et al. (1996) liefern ebenfalls brauchbare Ergebnisse.

3.2 Stickstoffakkumulation in Moosen

Die bundesweit erhobenen N-Gehalte in Moosen werden entsprechend der Vorgehensweise zur Beschreibung der Metallgehalte in Tabellen, Diagrammen und Karten erläutert. So wurden pro Land und Moosart die deskriptiv-statistische Kenngrößen Minimum, Maximum, Mittelwert sowie das 20., 50. 90. und 98. Perzentil tabellarisch zusammengetragen (Anhang B.23). Um weiterhin die Unterschiede der N-Akkumulation in den Ländern untereinander und im Verhältnis zum Bund zu verdeutlichen, wurden die landesweiten Mediane dem bundesweiten Median in einem Balkendiagramm gegenübergestellt (Anhang C.25). Die räumliche Darstellung erfolgte als Punkt- wie auch als geostatistisch geschätzte Rasterkarte (Anhang A.38 bzw. A.39). Eine Zusammenfassung aller Eingangs- und Kenngrößen der Variogramm-Analysen sowie der aus der Kreuzvalidierung abgeleiteten Schätzgütekennziffern sind ferner in den Anhängen B.16 und B.17 aufgeführt.

Die an 725 Standorten entnommenen Moose weisen bei mittleren Werten von 1,54 % N in der Trockenmasse Gehalte zwischen 0,78 und 3,36 % auf (Anhang B.23). Dabei zeigt *S.p.* im Hinblick auf alle deskriptiv-statistischen Kenngrößen die höchsten Werte. Demzufolge wurde auch der höchste N-Wert in einer *S.p.* Probe in Mecklenburg-Vorpommern südwestlich von Wismar gemessen (Anhang A.38). Moosproben, in denen N-Konzentrationen oberhalb des 90. Perzentils (2,17 %) gemessen wurden, finden sich vornehmlich in Nordrhein-Westfalen, im südöstlichen Bayern, den südlichen Abschnitten der neuen Länder sowie in Mecklenburg-Vorpommern. Entsprechende Tendenzen verdeutlichen sich auch bei der Betrachtung des länderweiten Medianvergleichs (Anhang C.25) und der durch Universal Kriging geschätzten Flächenkarte (Anhang A.39). Letztere wurde mit Hilfe eines sphärischen Modellvariogramms aus den empirischen Messdaten abgeleitet, dass eine nur mäßige räumliche Autokorrelation aufzeigt (Autokorrelationsreichweite = 84 km; Nugget-Sill Verhältnis = 0,68). Die Schätzung kann trotzdem als unverzerrt eingeschätzt werden (ME = 0,006; RMSE = 1) mit einer an das SR angepassten durchschnittlichen Abweichung zwischen Mess- und Schätzwerten von $MPEc = 9,4 \%$.

Fazit. Das räumliche Muster der N-Akkumulation in Moosen zeigt nur undeutlich das zu erwartende Bild der N-Deposition in Deutschland. Regionen, wie der durch hohe Viehbesatzdichten gekennzeichnete Westen Niedersachsens und Nordwesten Nordrhein-Westfalens weisen vergleichsweise geringe N-Gehalte in den Moosen auf. Dies widerspricht deutlich den Ergebnissen anderer Untersuchungen (Mohr 1999, 2007; Schröder et al. 2006), denen allerdings eine andere Probenentnahme-Methodik zugrunde liegt. Die feststellbaren Diskrepanzen zwischen den N-Konzentrationen in den Moosen und den modellierten N-Depositionen (Gauger et al. 2002) können darauf zurückzuführen sein, dass beim Moos-Monitoring ausschließlich gemessen und nicht modelliert wird. Informationen zu geschätzten Emissionen, meteorologischen und standörtlichen Randbedingungen fließen bei der Darstellung der N-Gehalte in den Moosen nicht ein.

Das angewendete Probenentnahmeverfahren mit der Nutzung der Standorte für das Schwermetallmonitoring ist offenbar für ein bundesweites Monitoring von N-Immissionen nur bedingt geeignet: Die N-Akkumulation in Moosen wird offensichtlich erheblich von der Traufe benachbarter Bäume beeinflusst (Kap. 3.3). Hierdurch kann die trockene Deposition von Luftschadstoffen - insbesondere die eutrophierender N-Verbindungen auf kleineren Freiflächen - erheblich zunehmen (Mohr 2007). Um diesem Einfluss nachträglich Rechnung zu tragen, sollten zukünftige Auswertungen darauf ausgerichtet sein, den Traufeeffekt aus den N-Daten herauszurechnen. Nach vorläufigen Ergebnissen ist dies durch die Kalibration der N-Gehalte mit den S-Gehalten in den Moosen möglich. Dieses Vorgehen begründet sich aus der Feststellung, dass die S-Konzentrationen in Moosen bei aktuell sehr niedriger SO₂-Belastung großräumig nur gering variieren (Mohr 1999). Unterschiede der S-Gehalte sind somit in großen Teilen Deutschlands vorrangig auf abweichende Depositionsbedingungen am Probenentnahmeort zurückzuführen. 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 folgender Formel: $N_{\text{koriert}} = [1000/S\text{-Konzentration}] * N_{\text{gemessen}}$. Hierbei entspricht 1000 µg/g S der zu erwartenden (und häufig festgestellten) S-Bioakkumulation unter Freilandbedingungen (außerhalb des Kronentraufeeinflusses). Die Formel fußt auf empirischen Erfahrungen, die in einer nachgestellten Auswertung weiter zu überprüfen und ggf. anzuwenden sind.

3.3 Statistische Evaluierung der Elementkonzentrationen in Moosen

Vorarbeiten. Neben den seitens der Probenentnehmer dokumentierten standortbeschreibenden Informationen sowie flächenhaft vorliegenden Daten zur Landnutzung und zu Hintergrundwerten ausgewählter Metalle in Oberböden wurden zur statistischen Evaluierung der in den Moosen gemessenen Stoffgehalte Niederschlagssummenkarten für die Akkumulations- und Probenentnahmezeiträume der drei Kampagnen 1995, 2000 und 2005 berechnet. Die entsprechenden Eingangsgößen für die Variogramm-Analysen sowie die Schätzgütekennziffern aus der Kreuzvalidierung sind dem Anhang B.24 zu entnehmen. Dabei wurde bis auf den zweijährigen Akkumulationszeitraum zwischen September 1998 und August 2000 das Universal Kriging (unter Verwendung polynomischer Funktionen dritter Ordnung) angewendet, um aus den vorliegenden aufsummierten Messdaten Rasterkarten in einer Auflösung von $1 * 1 \text{ km}^2$ abzuleiten. In drei Fällen, für die Niederschlagssumme in den Monaten Oktober 1995, September 2000 und Oktober 2005 zeigten die Variogrammkarten Richtungsabhängigkeiten bzw. Anisotropien auf, wodurch in den nachfolgenden Kriging-Berechnungen Suchellipsen und keine –kreise verwendet wurden. Die Ergebnisse zeigen eine äußerst gute Qualität der Schätzungen auf, wie aus der tabellarischen Übersicht deutlich wird: In allen Fällen liegen die Nugget/Sill-Ratios unterhalb von 0,5, in acht von 12 Fällen gar unterhalb von 0,3. Die Kreuzvalidierung verweist auf relativ unverzerrte Schätzungen, auch wenn der RMSE auf eine tendenzielle Überschätzung der Kriging-Varianzen hindeutet. Der MPEc liegt überall unterhalb von 10 %, in 10 von 12 Fällen unterhalb von 5 % und in sieben Fällen gar unterhalb von 3 %. Die Korrelationskoeffizienten zeigen äußerst starke, statistisch hochsignifikante Beziehungen zwischen den Messwerten und Kreuzvalidierungsschätzungen auf. In allen Fällen liegen die Korrelationskoeffizienten oberhalb von 0,9. Die unter Verwendung der sphärischen und exponentiellen Modellvariogramme mittels Ordinary und Universal Kriging berechneten Ergebniskarten sind im Anhang A.40 (Akkumulationszeiträume) sowie A.41 (Probenentnahmezeiträume) aufgeführt. Dabei zeigen sich im Hinblick auf die in den Karten für die Akkumulationszeiträume 1995, 2000 und 2005 dargestellten räumlichen Strukturen der Niederschlagssummen auffallende Ähnlichkeiten, auch wenn ein entsprechender flächendeckender Rückgang nach 2005 zu verzeichnen ist. Die für die Monate September und Oktober 1995, 2000 und 2006 berechneten Karten zeigen hingegen z. T. recht unterschiedliche Niederschlagshöhen auf. Dies gilt v. a. für die Monate Oktober 1995 und September 2006.

Bivariate Korrelationen. Neben den weiter unten beschriebenen Entscheidungsbaumanalysen wurden für alle Metalle und den MMI_{2005} sowie für N über alle metrisch und ordinal skalierten potenziellen Einflussfaktoren nicht parametrische Korrelationsanalysen durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse für die Metalle sind im Anhang B.25 zu finden. Es zeigt sich, dass bei den Metallen zumeist äußerst niedrige, statistisch nicht signifikante Beziehungen aufgedeckt werden. Hierbei lassen sich die folgenden Auffälligkeiten festhalten:

- Im Hinblick auf den die relative Lage der Monitoring-Standorte in Waldgebieten repräsentierenden Waldflächenanteil im 5 km Radius um die Probenentnahmestellen zeigen sich sowohl statistisch signifikante ($p < 0,05$) positive Korrelationen (Cd, Pb, Sb) als auch entsprechende negative Korrelationen (Cr, V, Zn). Ähnliches zeigen die aus der Corine Landcover 2000 abgeleiteten Kennziffern für den Agrarflächenanteil: Teils statistisch signifikante positive Korrelationen für As, Cr, Fe, Ti und den MMI_{2005} , teils entsprechend negative Korrelationen für Cd, Ni, Pb und Sb. Dabei weist Sb bei allen drei Agrar-Kennziffern negative, signifikante Korrelationen auf. Der Anteil urban genutzter Flächen verweist hingegen auf eindeutige Tendenzen, da sowohl für den innerhalb 300 m, 1 km als auch 5 km berechneten Anteil über alle Elemente hinweg zumeist (wenn statistisch signifikant) positive Beziehungen aufgedeckt werden. Dies wird besonders deutlich im Hinblick auf den für 5 km berechneten urbanen Flächenanteil: Bis auf Hg liegen in allen Fällen signifikante Korrelationen vor, davon bis auf V hoch signifikante ($p < 0,01$). Bezüglich des Verkehrsflächenanteils innerhalb von 1 km und/oder 5 km zeigen folgende Elemente ausschließlich positive, signifikante Korrelationen: Cu, Fe, Ni, Sb, Ti, V, Zn sowie der MMI_{2005} .
- Die Korrelationen der Metallelemente mit den Niederschlagssummen für die Monate September und Oktober sind nur bei Cr signifikant negativ (-0,23 bzw. -0,1). In den anderen Fällen, in denen signifikante Korrelationen auftreten, zeigen sich diese positiv, so bei Ni, Pb, Sb, V und dem MMI_{2005} . Bezüglich der Niederschlagssummen in den Akkumulationszeiträumen ist ein ähnliches Bild zu beobachten, auch wenn hier wesentlich mehr Elemente signifikante Korrelationen aufweisen. Bei As, Cr, Fe und Ti zeigen sich für beide Zeiträume hoch signifikant positive, bei Cd, Ni, Pb und Sb sind durchgehend signifikant negative Korrelationen festzuhalten.
- Die Distanz zum Meer bildet mit den Elementgehalten sowie dem MMI_{2005} bis auf einen Fall (Zn) ausschließlich hoch signifikante Beziehungen ab. Die Richtung der Korrelation ist dabei

je nach Element unterschiedlich: Negative Korrelationen liegen bei Cr und V vor. In allen übrigen Fällen zeigt sich der umgekehrte Fall.

- Bezüglich topographischer Kenngrößen zeigt die Höhe über NN mit den Elementgehalten von Cr, V und Zn hoch signifikante negative Korrelationen und bei Ni, Pb, Sb und Ti hoch signifikante positive Korrelationen. Die Geländeneigung bildet nur mit Cr, Cu und Zn signifikante, und zwar negative, Beziehungen.
- Die mit dem Filtereffekt der Bäume (Zunahme der trockenen Deposition) in Verbindung zu bringende Entfernung des Standorts zur nächsten Baumkrone weist als einzige überprüfte potenzielle Einflussgröße bei allen Elementen hoch signifikante und zwar durchgehend negative Korrelationen auf. Bezüglich der ebenfalls damit in Beziehung stehenden Bestandeshöhe im Umfeld der Probenentnahme zeigt sich ein etwas ungleichmäßigeres Bild, da für Cr und Zn negative und für Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb und den MMI_{2005} positive statistisch signifikante Korrelationen festgestellt wurden. Für As, Fe, Ti und V zeigen sich diesbezüglich keine signifikanten Beziehungen.
- Die Entfernungsangaben der Entnahmestelle zu möglichen Schadstoffquellen lassen wenig nachvollziehbare Rückschlüsse zu. So zeigt lediglich die angegebene Entfernung zur nächsten vegetationsfreien Fläche in sechs Fällen (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb) positive signifikante Korrelationen. Eine fachlich nachvollziehbare relativ hohe hoch signifikante negative Korrelation zeigt sich ferner bezüglich der Beziehung zwischen der Entfernung zur nächsten Autobahn und den Sb-Gehalten in Moosen (-0,38).
- Die von der BGR zur Verfügung gestellten Hintergrundwerte in Oberböden verweisen für die Elemente Cd, Ni und Pb zu erwartende positive statistische Beziehungen. Bei Cu und Hg zeigen sich keine, bei Cr liegen gar signifikante negative Assoziationen vor.
- Bezüglich der in einer dreistufigen Ordinalskala vorliegenden Kontamination der Moosproben mit Kalkpartikeln zeigt sich eine verhältnismäßig deutliche Korrelation mit Cr (+0,24). Andere positive statistische Beziehungen liegen bei Cu, Hg, V und Zn vor. Pb und Sb zeigen negative statistische Korrelationen zur Kalkkontamination auf.

Die Ergebnisse der Korrelationsanalysen der N-Gehalte mit den metrisch oder ordinal skalierten Einflussfaktoren (Anhang B.26) zeigen insbesondere bezüglich der den Filtereffekt beschreibenden Variablen Entfernung zur nächsten Baumkrone und Bestandeshöhe deutliche hochsignifikan-

te Korrelationen auf (-0,34 bzw. +0,23). Gleiches gilt für die aus der Corine Landcover abgeleiteten Agrar-Kennziffern (300 m: +0,24; 1 km: +0,19; 5 km: +0,21) und die Entfernung zur nächsten vegetationsfreien Fläche (+0,31). Ferner zeigen die N-Gehalte in den Moosen signifikante Korrelationen zur Kontamination mit Kalkpartikeln, zum Flächenanteil urbaner Landnutzungen und zum Verkehrsflächenanteil innerhalb von 5 km um die Probenentnahmestelle sowie zur Entfernung zur nächsten landwirtschaftlichen Nutzfläche.

Entscheidungsbaumanalysen. Die Ergebnisse der CART- und CHAID-Analysen für den MMI_{2005} befinden sich in den Anhängen B.27 (CHAID) und B.28 (CART), die für Cr (Ln-transformiert) in den Anhängen B.29 (CHAID) und B.30 (CART) und die für N in den Anhängen B.31 (CHAID) und B.32 (CART). Die dort aufgeführten Baumdiagramme sind als Tabellen aufgeführt. Die Zeilen listen dabei die entsprechenden Knoten auf (Spalte ‚Nr.‘) die jeweils durch die Elternknoten beschrieben werden, aus denen diese gebildet wurden (Spalte ‚Elternkn.‘). Die Spalte ‚Splitvariable‘ beschreibt denjenigen Prädiktor, der zur Aufteilung des Elternknotens herangezogen wurde, die Spalte ‚Splitkriterium‘ die Ausprägung der Splitvariablen, nach der dieser Elternknoten unterteilt wurde. Die Spalte ‚Ebene‘ listet die entsprechenden Baumebenen auf, innerhalb der der jeweilige Knoten angeordnet ist. Des Weiteren erfolgt die Auflistung des Mittelwerts der Ausprägung des Zielkriteriums in der Rubrik ‚Mw‘ und dessen Standardabweichung in der Rubrik ‚Stabw‘. Letztendlich werden die Anzahl der Fälle in den Klassen absolut (Spalte ‚n‘) und relativ zur Ausgangsdatenmenge (Spalte ‚Anteil [%]‘) angegeben. In den CART-Tabellen sind zusätzlich noch die Verbesserungen (Improvements, vgl. Kapitel 2.5.2) pro Split aufgelistet (Spalte ‚Impr.‘).

MMI_{2005} . Zur Verbesserung des Verständnisses der Anhangstabellen sind die ersten beiden Ebenen des CHAID-Baums für den MMI_{2005} als Dendrogramm dargestellt (Abbildung 2). Es zeigt sich, dass die Entfernung des Standorts zur Baumkrone als statistisch signifikantester Prädiktor ausgewählt wurde, um den Ausgangsdatensatz in drei Untergruppen aufzuteilen. Dabei werden Standorte, die in einer Entfernung von maximal 2 m vom Kronendach entfernt beprobt wurden einer Klasse zugewiesen, in der im Schnitt die höchsten MMI-Werte auftauchen (Mw = 6,3). Die anderen beiden Knoten 2 (Entfernung zur Baumkrone 2 bis 9 m) und 3 (Entfernung zur Baumkrone jenseits von 9 m) zeigen im Schnitt niedrigere Gehalte (Mw = 5,7 bzw. 4,6). Solche 167 Standorte, die im unmittelbaren Traufeinfluss entnommen wurden, werden in der zweiten Ebene durch den Prädiktor ‚Häufigkeit des Vorkommens‘ in zwei weitere Unterknoten unterteilt. Dabei

zeigen diejenigen Standorte, an denen häufig Moose gefunden wurden, im Schnitt niedrigere Metallbioakkumulationen auf ($M_w = 5,7$) als solche, an den selten Moose gefunden wurden ($M_w = 6,9$). Diejenigen Standorte, an denen Moose in einer Entfernung zwischen 2 und 9 m entnommen wurden, werden in der zweiten Ebene durch die Bewuchsform in drei Unterknoten gegliedert. Dabei zeigen diejenigen Standorte mit rasenbildenden Moosbewuchs höhere MMI-Werte auf als solche mit polsterartigem Bewuchs ($M_w = 4,8$ im Knoten 6 gegenüber $M_w = 5,8$ im Knoten 7). Letztere wiederum zeigen im Schnitt niedrigere Werte auf als solche, an denen spärlicher Bewuchs vorherrschte ($M_w = 5,8$ im Knoten 7 gegenüber $M_w = 6,8$ im Knoten 8). Diejenigen 192 Standorte, die jenseits von 9 m von der nächsten Baumkrone entfernt lagen, werden durch die Niederschlagssumme innerhalb des zweijährigen Akkumulationszeitraums in zwei weitere Unterklassen unterteilt. Hierbei zeigen Standorte mit hohen Niederschlagssummen niedrigere Metallbioakkumulationen ($M_w = 4,3$ in Knoten 10 gegenüber $M_w = 5,5$ in Knoten 9). Der weitere Baumverlauf kann aus der Tabelle im Anhang B.27 abgelesen werden. Hierbei fällt auf, dass der Prädiktor ‚Häufigkeit des Vorkommens‘ drei weitere Male als statistisch signifikantester Prädiktor ausgewählt wurde. Es zeigen sich dieselben Tendenzen, wie oben beschrieben: Niedrigere Metallbioakkumulationen bei Standorten mit häufigem Vorkommen der jeweiligen Moosart sowie hohe Metallbioakkumulationen bei Standorten mit seltenem Vorkommen.

Im CART-Baum erfolgt die Unterteilung des Ausgangsdatensatzes wiederum anhand der Entfernung des Probenentnahmestandorts zur Baumkrone: Der Unterknoten 1 mit 473 Standorten, die allesamt in einer Entfernung von höchstens 7,5 m beprobt wurden, zeigt dabei im Schnitt höhere MMI-Werte auf als der Unterknoten 2, in dem 253 Standorte eingruppiert wurden ($M_w = 5,9$ gegenüber $M_w = 4,7$). Standorte mit Entfernungen unter 7,5 m zur nächsten Baumkrone werden anhand des Prädiktors ‚Häufigkeit des Vorkommens‘ weiter untergliedert. Bei häufigem Moosvorkommen liegt der MMI im Schnitt dabei bei 5,4 und bei seltenem Vorkommen bei 6,7. Standorte mit Entfernungen von mehr als 7,5 m zur nächsten Baumkrone werden gemäß der Niederschlagssummen im Akkumulationszeitraum (2003 -2004) weiter unterteilt. Wie beim CHAID-Baum zeigen Standorte mit hohen Niederschlagssummen auch hier niedrigere Metallbioakkumulationen ($M_w = 5,4$ in Knoten 5 gegenüber $M_w = 4,3$ in Knoten 6). Der weitere Verlauf des CART-Baums soll hier nicht im Detail erläutert werden. Wie dem Anhang B.28 zu entnehmen ist, werden in den Ebenen 3 bis 7 in vier Fällen Prädiktoren gewählt, die mit urbanen oder verkehrsbedingten Emissionen in Verbindung zu bringen sind. In zwei Fällen erfolgt die Unterteilung der Unterknoten

anhand der Bestandeshöhe und des Ausgangsgesteins. Einmal ausgewählt werden die Moosart, die Landnutzung, die Niederschlagssummen im Akkumulationszeitraum (2004 – 2006) sowie die Höhe über NN.

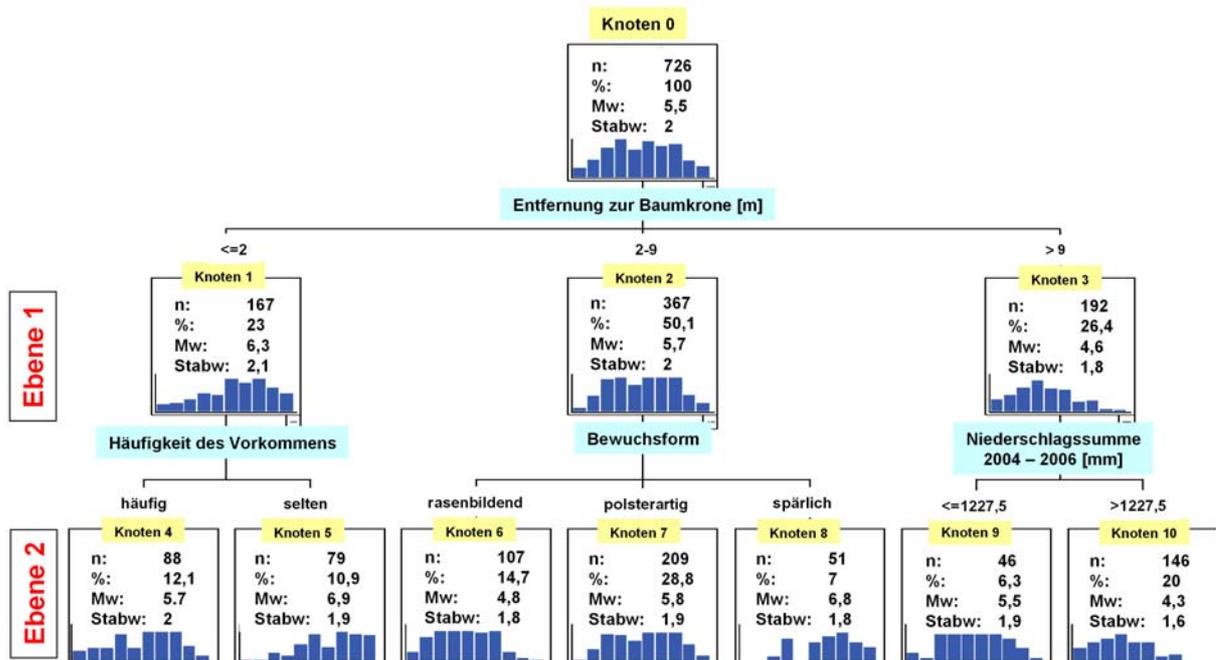


Abbildung 2: Ergebnis der CHAID-Analyse für den MMI_{2005} (Ebene 1 und 2)

Chrom. Bezüglich der lognormaltransformierten Cr-Gehalte in den Moosen unterteilt CHAID die Ausgangsdatenmenge anhand des Prädiktors ‚Vorkommen von Kalkpartikeln‘ zunächst in Standorte ohne Kalkpartikel und solche mit vereinzelt bis zahlreichen Kalkpartikeln. Letztere insgesamt 76 Standorte weisen dabei im Schnitt wesentlich mehr Cr auf. Die 649 Standorte ohne Kalkpartikel werden anschließend anhand der Höhe ü. NN in die Klassen ≤ 316 m (370 Standorte), $316 - 385$ m (71 Standorte) und > 385 m (208 Standorte) unterteilt. Dabei zeigt sich, dass je größer die Höhenlage desto geringer die Cr-Gehalte in den Moosen. In Höhenlagen unterhalb von 316 m besitzt die Häufigkeit des Moos-Vorkommens den größten statistisch feststellbaren Einfluss auf die Cr-Akkumulation. Standorte mit häufigem Moos-Vorkommen weisen hierbei im Schnitt niedrigere Werte auf, als solche mit seltenem Vorkommen. In den mittleren Höhenlagen zwischen 316 und 385 m wird die Stichprobe anhand der Bodenart in Standorte mit Sand, Lehm und Schluff und solche mit Tonvorkommen unterteilt. In Höhen oberhalb von 385 m ü. NN ist wiederum erneut der Prädiktor ‚Häufigkeit des Vorkommens‘ der statistisch gesehen wichtigste

Einflussfaktor und auch hier weisen Standorte mit häufigem Moosvorkommen im Schnitt niedrigere Cr-Werte auf als solche mit seltenem Moosvorkommen. Die 76 Standorte, an denen vereinzelt bis zahlreiche Kalkpartikel gefunden werden konnten, werden vorerst anhand des Prädiktors ‚Niederschlagssumme 2004 – 2006‘ in Unterknoten mit Niederschlägen ≤ 1349 mm und > 1349 mm eingeteilt. Hierbei zeigen sich im Schnitt geringe Cr-Werte bei höheren Niederschlägen. Die Standorte mit Niederschlagssummen ≤ 1349 mm werden anschließend anhand der Hintergrundwerte im Oberboden weiter untergliedert, allerdings kann dem keine fachliche Bedeutung zugewiesen werden. Der Split erfolgt lediglich anhand des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins von entsprechenden Informationen. In den Ebenen 4, 5 und 6 treten des Weiteren die Prädiktoren ‚Bestandeshöhe‘, ‚Urbaner Flächenanteil [%] im Radius von 1 km‘, ‚Niederschlagssumme 2003 – 2006‘ sowie die ‚Vegetations-struktur‘ in der Umgebung der Probenentnahmestelle als statistisch gesehen wichtigste Splitfaktoren auf. Die Bestandeshöhe verdeutlicht hierbei den Effekt des Traufeinflusses. Die aus der Corine Landcover abgeleiteten Flächenanteile urbaner Flächennutzung im 1 km Radius um die Probenentnahmestelle zeigen den Einfluss urban bedingter Emissionen an.

CART unterteilt die Gesamtheit der lognormaltransformierten Cr-Werte in einem ersten Schritt anhand der Niederschlagssumme 2004 – 2006 in eine Untergruppe mit Messpunkten von höchstens 1353 mm und eine Gruppe mit Standorten oberhalb von 1353 mm Niederschlag innerhalb der zwei Jahre vor der ersten Probenentnahme. Die beobachtbaren Cr-Bioakkumulations-Tendenzen gleichen dabei denen der Ergebnisse der CHAID-Analyse. Die Teilstichprobe mit einer Niederschlagssumme von höchstens 1353 mm wird weiter untergliedert in Standorte ohne Vorkommen von Kalkpartikeln und solche mit vereinzelt bis zahlreich vorkommenden Kalkpartikeln. Letztere Klasse weist dabei erneut im Schnitt wesentlich höhere Cr-Gehalte auf. Standorte mit vergleichsweise höheren Niederschlägen im Akkumulationszeitraum werden anhand der Höhe ü. NN (339,5 m) in zwei weitere Untergruppen geteilt. Weitere Prädiktoren, die in den Ebenen 3 und 4 auftreten, sind erneut die ‚Höhe über NN‘, die ‚Landnutzung nach Corine Landcover‘ sowie die ‚Vegetationsstruktur‘ in der Umgebung der Probenentnahmestelle.

Stickstoff. In Bezug auf die N-Bioakkumulation unterteilt CHAID die Ausgangsdatenmenge anhand der Entfernung zur Baumkrone in Standorte mit Entfernungen ≤ 2 m (Mw = 1,76 %), 2 bis 9 m (Mw = 1,55 %), 9 bis 14 m (Mw = 1,40 %) und über 14 m (Mw = 1,25 %). Beträgt die Entfer-

nung des Standorts zum Traufbereich weniger als 2 m, so wird eine weitere Unterteilung anhand der Höhe ü. NN vorgenommen. Standorte mit Entfernungen von 2 bis 9 m zur nächsten Baumkrone werden anhand der Bewuchsform weiter untergliedert; rasenbildende und polsterartig wachsende Moose weisen hierbei niedrigere N-Gehalte ($M_w = 1,5 \%$) auf, als spärlich wachsende Moose ($M_w = 1,87 \%$). In den Ebenen 3 und 4 erfolgen weitere Unterteilungen des Datensatzes anhand der Prädiktoren ‚Entfernung zur vegetationsfreien Fläche‘, ‚Bestandeshöhe‘ sowie zweimal anhand des Agrarflächenanteils im Umfeld der Probenentnahmestelle. Hierbei zeigen solche Standorte, deren Umgebung in höherem Maße agrarisch genutzt werden auch im Schnitt die höheren N-Gehalte.

Wie bei CHAID unterteilt auch CART den Ausgangsdatsatz anhand der Entfernung zur Baumkrone: Standorte mit einer Entfernung von höchstens 9,5 m weisen dabei im Schnitt höhere N-Werte auf ($M_w = 1,6 \%$) als solche über 9,5 m ($M_w = 1,3 \%$). Diejenigen Standorte, die in einer geringeren Entfernung als 9,5 m zur nächsten Baumkrone beprobt wurden, werden weiter anhand des Waldflächenanteils im 5 km-Radius unterteilt. Die Standorte, deren Entfernung zur Baumkrone mehr als 9,5 m beträgt, werden anhand des Agrarflächenanteils im Radius von 1 km in solche unter 24,5 % Agrarflächenanteil (1,2 % N) und solche über 24,5 % Agrarflächenanteil (1,4 % N) unterteilt. Der Agrarflächenanteil im Umfeld der Probenentnahmestelle wird weitere zweimal in den unteren Ebenen des Baumes als Prädiktor ausgewählt. Es zeigt sich jeweils dieselbe Tendenz: hoher Agrarflächenanteil bedeutet im Schnitt höhere N-Bioakkumulationen. Prädiktoren, die mit dem Filtereffekt der Bäume in Verbindung gebracht werden können, werden in den Ebenen 3 bis 6 insgesamt dreimal als Prädiktor ausgewählt. Weitere Prädiktoren bilden dann noch die Moosart, die Witterung während der Probenentnahme, die Bewuchsform, die Häufigkeit des Vorkommens, die Entfernung zur Landstraße sowie der Anteil urban genutzter Flächen im 5 km-Radius um die Probenentnahmestelle.

Fazit. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass aus den Korrelations- und Entscheidungsbaumanalysen wichtige Erkenntnisse über das Zustandekommen der Metall- und N-Bioakkumulationen in den Moosen abgeleitet werden können:

- Bezüglich der Metallgehalte zeigen sich z. T. signifikante Beziehungen auf zu Prädiktoren, die mit dem Einfluss urban bedingter Emissionen im Umfeld der Probenentnahmestelle zu tun haben. Besonders der Anteil urbaner Landnutzungen im 5 km Umfeld zeigt bei annä-

hernd allen Metallen hoch signifikante Korrelationen auf. Ferner wird der Prädiktor zweimal im CART-Baum des MMI_{2005} als Splitkriterium ausgewählt, wobei jeweils Standorte mit im Schnitt hohen MMI -Werten solchen Klassen zugeordnet werden, die auch den höheren Prozentanteil an urbanen Flächennutzungen aufweisen. Es fällt weiterhin auf, dass die Entfernung des Standorts zur Baumkrone in allen Fällen (außer bei Cr) hoch signifikante negative Korrelationen zu den Metallbioakkumulationen aufweist. Hoch signifikante Beziehungen zu den Metallgehalten zeigen ferner die Niederschlagssummen innerhalb der Akkumulationszeiträume und die Distanz des Standorts zur Nord- bzw. Ostsee. Die Niederschlagssummen treten insgesamt sechsmal in den vier Entscheidungsbäumen für Cr und den MMI_{2005} auf.

- Die Analysen vermögen auch einen Hinweis zu geben auf das Zustandekommen der bundesweit erhöhten Cr-Gehalte. So zeigt Cr bei den Korrelationsanalysen die höchsten signifikant negativen Korrelationen mit den Niederschlagssummen innerhalb des Akkumulationszeitraums (2 Jahre: -0,36; 3 Jahre -0,39) auf, was auf Abwaschungseffekte hindeutet. Die gegenüber 1995 und 2000 erhöhten Cr-Werte könnten somit auch durch vermehrt anhaftende Bodenpartikel oder Feinstaubteilchen hervorgerufen sein. Der Vergleich der Niederschlagssummen innerhalb des Akkumulationszeitraums 1995, 2000 und 2005 (Anhang A.40) zeigt entsprechend niedrigere Niederschlagssummen in dem Akkumulationszeitraum 2005 als in den Kampagnen zuvor. Die flächendeckend erhöhten Cr-Werte, v.a. solche in Mecklenburg-Vorpommern, können hierdurch allerdings alleine nicht erklärt werden. Viele der in Mecklenburg-Vorpommern beprobten Standorte wurden seitens des Probenentnehmers in der Metadatenbank als z.T. kontaminiert mit Kalkpartikeln beschrieben. Entsprechende statistische Beziehungen zu den Cr-Gehalten im Moos wurden in den Korrelations- und den Entscheidungsbaumanalysen aufgedeckt. Nachfragen bei den Landesforstämtern ergaben allerdings nicht, dass dort in jüngster Zeit Waldkalkungen durchgeführt wurden. Auch zeigen die Cr-Gehalte in den Moosen mit entsprechenden Ca- und Mg-Gehalten bundesweit zwar signifikante, aber nur geringe Korrelationen auf (+0,17 bzw. +0,13).
- Bei den N-Auswertungen zeigt sich ein starker Einfluss des Trauffeffekts der Bäume. Die entsprechenden Korrelationen der Entfernung des Standorts zur nächsten Baumkrone und der Bestandeshöhe deuten mit -0,34 sowie +0,23 verstärkt darauf hin. Die beiden Prädiktoren dominieren auch in den beiden Entscheidungsbäumen. So wird die Entfernung zur Baumkrone sowohl bei CHAID als auch bei CART als erster Splitprädiktor ausgewählt. Die resultie-

renden Unterklassen zeigen im Schnitt höhere N-Bioakkumulationen bei denjenigen Standorten, die in der Nähe von Bäume beprobt wurden. Neben dem Traufeffekt drückt sich auch der Agrareinfluss in den Analysen aus. Der Agrarflächenanteil im Umfeld der Probenentnahmestelle zeigt hoch signifikante Korrelationen auf zu den N-Gehalten und wird insgesamt fünf Mal in den Entscheidungsbäumen als Splitvariable ausgewählt. Dabei zeichnet sich jeweils dieselbe Tendenz ab: Bei erhöhten Agrarflächenanteilen im Umfeld des Beprobungsstandorts liegen vergleichsweise erhöhte N-Bioakkumulationen vor, der lokale Einfluss von NH_3 -Immissionen aus der Landwirtschaft wird somit offenkundig.

3.4 Integrative Analysen

Ein wesentliches Ziel der im Kapitel 2.1 beschriebenen Messnetzoptimierung war es, das Moos-Monitoring-Messnetz mit denen der Umweltprobenbank, des UBA-Luftüberwachungsprogrammes sowie der beiden ICP-Programme Forests Level II und Integrated Monitoring räumlich zu verknüpfen. Dadurch sollte es in Zukunft möglich sein, die in den Moosen gemessenen Stoffgehalte mit solchen in anderen Biota sowie mit den Ergebnissen aus Depositionsmessungen zu vergleichen. Eine bundesweite Vergleichsanalyse zwischen den Stoffgehalten in Moosen und denen in der Deposition erfolgte bereits in der Kampagne 1995 auf Basis von Daten aus dem Luftüberwachungsprogramm des UBA (Siewers et al. 2000). In Bezug auf Daten aus der Walddauerbeobachtung zeigen Baumgärtner & Wolff (2000) die Ergebnisse vergleichender Auswertungen von Schwermetallmessungen im Humus aus der bundesweiten Bodenzustandserhebung (BZE) im Wald mit entsprechenden Stoffgehalten aus dem bundesweiten Moos-Monitoring 1990 und 1995. Auch bezüglich der anderen oben genannten Programme wurde in den vergangenen Kampagnen in einigen Ländern eine räumliche Verknüpfung mit dem Moos-Monitoring-Messnetz angestrebt, allerdings ohne dass entsprechende Auswertungen durchgeführt wurden. Daher soll im Folgenden auf Basis vorliegender räumlich nahezu identischer Standorte aus den verschiedenen Messnetzen beispielhaft vergleichende Auswertung der Moos-Monitoring-Daten mit anderen Bioakkumulationsdaten sowie den Ergebnissen von Depositionsmessungen erfolgen. Grundlage hierfür bilden Messdaten, die von der BFH Eberswalde (ICP-Forest Level II Daten), dem UBA (Daten aus dem UBA-Luftmessnetz und dem ICP Integrated Monitoring) sowie von Dr. Gerhardt Wagner (Daten der Umweltprobenbank) zugänglich gemacht wurden. Die vorgestellten Vergleiche

erfolgen lediglich beispielhaft mit den Daten aus dem Moos-Monitoring 2000 und 2005. Weiterführende Auswertungen bleiben zukünftigen Arbeiten überlassen:

- Bezüglich des ICP-Forests Level II Programms wurden von der BFH Eberswalde in das Jahr 2003 zurückreichende Angaben zu Stoffgehalten in Böden, im Humus, in Blättern und Nadeln sowie in der Deposition zur Verfügung gestellt. Zur integrierenden Auswertung dieser Informationen wurden die Level II Standortkoordinaten in einem ersten Schritt mit den Moos-Monitoring-Daten der Kampagnen 1990, 1995 und 2000 im GIS verschnitten und überprüft, in welchen der drei Messkampagnen sich die meisten Level II Standorte in unmittelbarer Nähe zu den Moos-Monitoring-Standorten wiederfinden ließen. Es zeigte sich, dass in der Kampagne 2000 die meisten Level II Standorte (n = 49) mitbeprobte wurden¹⁹, so dass auf Basis der dort für die Jahre 1998 bis 2000 aufsummierten Konzentrationen zum Gesamt-N²⁰ sowie zu Cd, Cu, Pb und Zn in der Bestandes- und Freilanddeposition vergleichende Auswertungen mit den entsprechenden Stoffgehalten in den Moosen durchgeführt wurden. Der Vergleich erfolgte über Balkendiagrammdarstellungen und Korrelationsanalysen und wurde sowohl im Hinblick auf den abbildbaren Akkumulationszeitraum von 1998 bis 2000, wie auch für die einzelnen Jahre 1998, 1999 und 2000 durchgeführt.
- Aus dem UBA wurden zeitlich unterschiedlich hoch aufgelöste Depositionskonzentrationen (Bulk-Messungen sowie Wet only) zu den Metallen As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V und Zn aus dem Zeitraum zwischen 2000 und 2005 sowie entsprechende Daten zu Nitrat- und Ammonium-Messungen z.T. seit 1982 aus dem UBA-Luftmessnetz und dem ICP Integrated Monitoring Programm zur Verfügung gestellt. Anhand dieser Informationen erfolgte beispielhaft die Gegenüberstellung der As-, Cd-, Cr- und Zn-Gehalte in der nassen Deposition (Wet only) und in den Moosen für sechs UBA-Messstationen: Neuglobsow, Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Westerland und Zingst. Analog zur Vorgehensweise bei der integrierenden Auswertung der Level II Daten erfolgte der statistische Vergleich sowohl anhand der jährlichen Depositionssummen für den abbildbaren Anteil der Akkumulationsperiode wie auch für die Jahre 2004 und 2005 einzeln.

¹⁹ Als Toleranzgrenze für die maximale Entfernung eines Moos-Monitoring-Standorts und den ihm zuzuordnenden Level II Standort wurde dabei auf die in der Probenentnahmerichtlinie festgesetzte Distanz von 2 km zurückgegriffen.

²⁰ Messinformationen zu den N-Gehalten in Moosen lagen hierbei lediglich für die Länder Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen vor, in denen in der Kampagne 2000 die N-Gehalte in den Moosen mitbestimmt wurden.

- Bezüglich der Standorte der Umweltprobenbank lagen Bioakkumulationsdaten zu Schwermetallgehalten in Blättern (Pyramidenpappel, Buche) sowie Nadeln (Fichte, Kiefer) für eine vergleichende Betrachtung mit den Stoffakkumulationen in Moosen vor. Die Messdaten reichten dabei für einige Standorte von 1985 bis 2005. Im Sinne eines Zeitreihenvergleichs wurden für zwei Standorte der Umweltprobenbank die As-, Cd-, Pb- und Zn-Gehalte mit den entsprechenden Gehalten im Moos verglichen: für den Umweltprobenbank-Standort Bornhöveder Seengebiet - Belauer See (Ostseite) im Hinblick auf die entsprechenden Gehalte in Buchenblättern sowie für den Standort Saarländischer Verdichtungsraum Saarkohlewald (Oberes Steinbachtal) im Hinblick auf solche in Fichtennadeln.

Element	ICP Forests Level II															
	Deposition (Freiland)								Deposition (Bestand)							
	1998		1999		2000		Σ98-00		1998		1999		2000		Σ98-00	
n	K	n	K	n	K	n	K	n	K	n	K	n	K	n	K	
N	8	0,0	8	-0,2	8	0,6	8	0,0	8	-0,1	8	-0,1	8	-0,1	8	0,0
Cd	18	0,5	18	0,3	18	-0,1	18	0,2	20	0,2	20	0,1	20	0,0	20	0,0
Cu	17	0,4	17	0,5	17	0,0	17	0,4	17	0,3	17	0,3	17	-0,2	17	0,3
Pb	19	0,3	19	0,5	19	0,5	19	0,5	21	0,0	21	0,0	21	0,1	21	0,0
Zn	27	0,5	27	0,5	27	0,5	27	0,5	32	0,6	32	0,6	32	0,3	32	0,6

Element	UBA-Luft / ICP IM					
	Wet only					
	2004		2005		Σ04-05	
As	6	0,6	6	0,6	6	0,7
Cd	6	0,9	6	1,0	6	1,0
Cr	6	0,3	6	0,0	6	0,3
Zn	6	0,0	6	0,4	6	0,1

Fett / kursiv markiert: $p < 0,1$
Fett markiert: $p < 0,05$

Tabelle 11: Korrelationsanalysen (Spearman) UBA-Luftmessnetz / ICP Forests – Moos-Monitoring 2005

Ergebnisse. Bei all den im Folgenden vorgestellten Vergleichsanalysen muss neben den z.T. niedrigen Fallzahlen berücksichtigt werden, dass die jeweiligen Messdaten nicht von identischen Standorten entstammen. Die den Analysen zugrunde liegenden Messinformationen wurden z. T. in einer Entfernung von mehr als 1 km erhoben, möglicherweise gleichbedeutend mit unterschiedlichen lokalen landnutzungsbedingten, topographischen und vegetationskundlichen Standorteinfüssen. In den Balkendiagrammen sind daher, neben den Benennungen der Standorte der jeweiligen Messnetze auch die im GIS ermittelten Entfernungen aufgetragen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die im GIS abgebildeten Koordinaten eine räumliche Genauigkeit nur

vortäuschen. Bei allen drei Messprogrammen verweisen die gelieferten Standortkoordinaten auf die räumliche Lage von Beobachtungsflächen. Informationen zu den exakten Lagekoordinaten der auf diesen befindlichen Depositionsmesspunkten bzw. Entnahmestellen der Blätter und Nadeln lagen nicht vor.

Die Ergebnisse des Vergleichs der an den **ICP Forests Level II** Standorten gemessenen jährlichen Depositionssummen von Gesamt-N sowie der Cd-, Cu-, Pb- und Zn-Konzentrationen in der Bestandes- und Freilanddeposition mit den Bioakkumulationen im Moos sind in den Anhängen C.26 bis C.35 in Form von Balkendiagrammen aufgeführt. Letztere zeigen aus Übersichtlichkeitsgründen lediglich eine Gegenüberstellung der Depositionssummen zwischen 1998 und 2000 sowie für das Jahr 2000. Die Tabelle 11 zeigt ferner die Ergebnisse von Korrelationsanalysen nach Spearman für alle einzelnen Jahre innerhalb des Akkumulationszeitraums. Es lassen sich folgende Auffälligkeiten festhalten:

- Im Hinblick auf die an acht Standorten verglichenen N-Gehalte in der Freiland- und Bestandesdeposition mit den in 2000 entnommenen Moosen lassen sich kaum statistische Beziehungen nachweisen. Dies zeigt sich sowohl im Hinblick auf die im Anhang C.26 und C.27 dargestellten Balkendiagramme, wie auch in den Ergebnissen der Korrelationsanalysen. Lediglich für die Depositionssumme für das Jahr 2000 im Freilandniederschlag zeigt sich eine statistisch signifikante Korrelation von 0,6.
- Die Balkendiagramme in den Anhängen C.28 und C.29 zeigen kaum Gemeinsamkeiten zwischen den Cd-Depositionssummen im Freiland (18 Standorte) bzw. in den Beständen (20 Standorte) und den entsprechenden Gehalten in den Moosen auf. Gleiches gilt für die Ergebnisse der Korrelationsanalysen in der Tabelle 11. Bei letzterer zeigen sich allerdings, wenn auch nur geringfügig, höhere Korrelationen der Depositionen im Freiland gegenüber solchen in den Beständen.
- Die Ergebnisse der an 17 Standorten verglichenen Cu-Depositionssummen und der Cu-Gehalte in den Moosen zeigen schwache, aber erkennbare Beziehungsmuster auf. Diese bilden sich sowohl in den beiden Diagrammdarstellungen (Anhang C.30, C.31), wie auch bei den Ergebnissen der Korrelationsanalysen ab. Bei ersteren fällt auf, dass sowohl in den Bestandes- wie vor allem auch in der Freilanddeposition Ausreißeranalysen in weiteren Analysen erfolgen sollten. Insgesamt gesehen sind in der Freilanddeposition höhere statistische

Beziehungen festzustellen als in der Bestandesdeposition (Ausnahme Depositionssumme 2000).

- Bezüglich des Vergleichs zwischen den Pb-Depositionssummen und den Pb-Gehalten in Moosen zeigen sich bezüglich der Freilanddeposition (n = 19) wesentlich stärkere statistische Beziehungen als im Bestand (n = 21) (Anhang C.32, C.33). So liegen für die entsprechenden Depositionssummen der einzelnen Jahre 1999 und 2000 sowie für die Akkumulationsperiode statistisch signifikante Korrelationen von 0,5 vor. Der Vergleich Cu-Gehalt Moos – Cu in der Bestandesdeposition zeigt so gut wie keinen statistischen Zusammenhang auf.
- Die an 27 Standorten (Freiland) bzw. 32 Standorten (Bestand) verglichenen Zn-Gehalte in der Deposition und im Moos zeigen von allen an den Level II Flächen verglichenen Stoffkonzentrationen die deutlichsten statistische Assoziationen auf (Anhang C.34, C.35). Sowohl bezüglich der Bestandesdeposition als auch der im Freiland gemessenen Depositionsmengen zeigen sich statistisch signifikante Korrelationen von 0,5 bzw. 0,6 (Ausnahme Depositionssumme 2000 im Bestand)

Die Ergebnisse des Vergleichs der 2004 und 2005 an den sechs Standorten des **UBA-Luftmessnetzes** bzw. des **ICP Integrated Monitoring** Messnetzes verglichenen As-, Cd-, Cr- und Zn-Gehalte in der nassen Deposition (Wet only) und im Moos sind in den Anhängen C.36 bis C.39 in Form von Balkendiagrammen aufgeführt. Die Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse von Korrelationsanalysen nach Spearman für alle Einzeljahre sowie für das durch die Daten abbildbare Akkumulationszeitfenster von 2004 bis 2005. Die Diagrammdarstellungen verweisen auf statistische Assoziationen zwischen den As- und Cd-Gehalten in den Moosen und in der nassen Deposition. Bei Cr und Zn können derartige Beziehungen nicht aufgedeckt werden. Bei den Ergebnissen der Korrelationsanalysen zeigt sich ein entsprechendes Bild. Allerdings muss hier die niedrige Fallzahl bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Der zeitliche Vergleich bezüglich der As-, Cd-, Pb- und Zn-Gehalte in Buchenblättern und denen im Moos am **Umweltprobenbankstandort** Bornhöveder Seengebiet - Belauer See (Ostseite) ist den Anhängen C.40 bis C.43 in Form von Balkendiagrammen zu entnehmen. Der entsprechende Vergleich bezüglich der As-, Cd- und Zn-Gehalte in Fichtennadeln (einjährige Triebe) am Umweltprobenbankstandort Saarländischer Verdichtungsraum Saarkohlewald (Oberes Steinbachtal) ist im Anhang C.44 bis C.46 zu finden. Die Stoffgehalte im Moos sind dabei in Form von waagerech-

ten Linien dargestellt, die den jeweiligen Akkumulationszeitraum abdecken. Die Stoffgehalte in den Buchenblättern bzw. Fichtennadeln sind als Balken abgebildet. Bezüglich des Vergleichs Buchenblätter - Moos zeigen die Zeitreihendiagramme der As- und Cd-Bioakkumulationen nur bis 1993 ähnliche zeitliche Trends auf. Die entsprechende Entwicklung der Pb-Gehalte ist auffallend ähnlich, auch wenn Bioakkumulationsdaten bezüglich der Buchenblätter für den Zeitraum ab 2003 fehlen. Der Vergleich der zeitlichen Entwicklung der As-, Cd- und Zn-Gehalte in Fichtennadeln und im Moos lässt sich erst ab 1995 (As, Zn) bzw. 1997 (Cr) darstellen. In allen drei Fällen können Ähnlichkeiten festgestellt werden, wobei die Entwicklung der Zn-Bioakkumulationen in beiden Biota sich am auffälligsten im Trendverhalten ähnelt.

Fazit. Die Ergebnisse der integrierenden Auswertungen zeigen z. T. deutliche Assoziationen der Elementakkumulationen in den Moosen mit denen in Blättern und Nadeln sowie mit den Ergebnissen aus Depositionsmessungen auf. Bei letzteren ist festzuhalten, dass die Korrelationen mit den entsprechenden Gehalten in der Bestandesdeposition niedriger sind als mit den in der Freilanddeposition gemessenen Konzentrationen. Dies deckt sich mit den empirischen Vorgaben im Moos-Monitoring, da gemäß Probenentnahmerichtlinie die Moose außerhalb des Traufbereichs der Bäume zu entnehmen sind. Enge Zusammenhänge sind aufgrund der sehr unterschiedlichen Eigenschaften der verglichenen Rezeptoren (Bodenmoos, Laub, Niederschlagssammler) nicht zu erwarten. Das standardisierte Biomonitoring von Luftverunreinigungen mit Bodenmoosen bildet ein wichtiges Bindeglied zwischen technischen Messungen und biologischen Wirkungen: Bodenmoose stehen – ähnlich Niederschlagssammlern – im Freiland nicht oder kaum mit dem Nähr- und Schadstoffflüssen aus dem Boden in Verbindung. Andererseits sind sie imstande, persistente Luftschadstoffe jeglichen Zustands (gasförmig, partikulär, gelöst) im Pflanzengewebe langfristig zu binden und Belastungen (bei großräumigem Monitoring auch unbekannter Herkunft) zu offenbaren.

Die in dem Bericht vorgestellten Ergebnisse sind als Pilotauswertung zu sehen und sollten in zukünftigen Arbeiten fortgeführt werden. Dabei wäre es sinnvoll, zusätzliche Informationen wie kleinräumige topographische oder landnutzungsbedingte Unterschiede zwischen dem Moos-Standort und dem Standort des jeweils anderen Untersuchungsprogramms in die Auswertung einzubeziehen.

3.5 Das WebGIS MossMet

Zur Optimierung des Informationsaustausches des bundesweit durchgeführten Moos-Monitorings 2005 wurden Web-gestützte Eingabe- und Recherche-Applikationen auf Basis von Open Source-Software entwickelt, die unter dem Namen ‚MossMet‘ zusammengefasst wurden (Kleppin 2006). Deren Aufgabe sollte es sein, die deutschlandweit seit 1990 im Moos-Monitoring erhobenen Daten zentral zu verwalten und für statistische Analysen und Berichtspflichten abfragbar zu machen. Das WebGIS sollte zudem die räumliche Darstellung und Analyse aller Moos-Monitoring-Daten sowie weiterer Umweltinformationen gewährleisten.

Die zur Realisierung der Web-Applikation verwendeten Software-Komponenten bestehen ausnahmslos aus Open Source-Produkten, die inzwischen eine anerkannte Alternative zu kommerziellen Produkten darstellen. Sie arbeiten nach Standards, die durch das Open Geospatial Consortium (OGC) auf Grundlage von ISO-, CEN-Standards und weiteren Normierungen erarbeitet werden. Die für das WebGIS verwendete Software besteht aus dem Linux-Betriebssystem Debian, dem darauf installierten http-Server der Apache Foundation, einer PHP-Umgebung und dem Datenbank-Managementsystem PostgreSQL mit der räumlichen Erweiterung PostGIS für die Vorhaltung von vektorbasierten Geodaten. Bei dem eingesetzten Mapserver handelt es sich um den UMN Mapserver der University of Minnesota, der als WMS/WFS eingerichtet wurde. Als Benutzeroberfläche für die Ansicht der Geodaten und die Einrichtung der Webservices wird die WebGIS-Clientsuite Mapbender der Firma WhereGroup verwendet. Als GIS-Backend wird zurzeit noch die räumliche Erweiterung PostGIS für das DBMS PostgreSQL eingesetzt, da die bisher benötigten GIS-Funktionen über die enthaltene Funktions-Bibliothek in die Anwendung eingebunden werden konnten.

Eine umfangreiche Zusammenstellung sämtlicher Funktionalitäten der MossMet-Anwendung ist der im Anhang D.7 aufgeführten Bedienungsanleitung zu entnehmen. Nähere Informationen finden sich des Weiteren bei Kleppin (2006), Kleppin et al. (2007) sowie bei Pesch et al. (2007).

Fazit. Unterschiede bei der Entnahme, Lagerung und chemischen Analyse der Moosproben können im Moos-Monitoring, wie bei jeder anderen Datenerhebung, die Analyseergebnisse beeinflussen. Aus diesem Grund und für die Verbesserung des Datenaustauschs und der Datenbereitstellung für Modellierungen wie beispielsweise das ICP Mapping und Modelling sollten die Messdaten und Standorte beschreibenden Metadaten über ein WebGIS-Portal wie beispielsweise das

MossMet zugänglich gemacht werden. Über ein solches Portal sollten weitere relevante Messnetze der Umweltbeobachtung in das MossMet oder eine europäische Variante integriert werden. Die unzureichende Vernetzung der Umweltbeobachtungsstandorte auf der europäischen Ebene führt zu Datenredundanz und heterogenen Datenstrukturen.

Die MossMet-Anwendung unterstützt zum einen die zentrale Datenerfassung und -verwaltung und den freien, dezentralen Zugriff auf Umweltinformationen. Dadurch wird eine nachträgliche, kosten- und zeitintensive Zusammenführung und Veröffentlichung der Daten vermieden. Die Web-Anwendung stellt sowohl bei der Probenentnahme als auch bei der statistischen Auswertung eine Arbeitserleichterung dar und gewährleistet die Qualitätssicherung der Daten. Die Wiederbeprobung eines Standortes kann mit den im WebGIS zur Verfügung stehenden räumlichen Informationen erleichtert werden. Darüber hinaus können die in der Probenentnahmerichtlinie definierten Vorgaben für eine gültige Wiederbeprobung als Pufferflächen zur Einhaltung von Mindestabständen dargestellt werden. Die Abfrage der Meta- und Messdaten nach Vorgabe individueller Kriterien ermöglicht eine gezielte Datenaufbereitung für die statistische Evaluierung. Allerdings ist der Aufwand der Implementation nicht unerheblich und spiegelt sich je nach Anspruch des Web-Portals in einer hohen Entwicklungs- und Pflegezeit wider. Darüber hinaus sind Open Source-Produkte zwar lizenzfrei, benötigen jedoch eine Fachkraft, die sowohl Kenntnisse in Computersprachen hat als auch stets über die Entwicklung in der Open Source-Branche informiert ist.

Durch die Verwendung der lizenzfreien Open Source-Software kann die Web-Anwendung zeitlich unbegrenzt genutzt und weiterentwickelt werden, ohne dass finanzielle Grenzen gesetzt werden. Das MossMet kann so für weitere Moos-Monitoring-Kampagnen in seiner Funktionalität ausgeweitet werden. Auch besteht die Möglichkeit das System auf andere nationale UN ECE Moos-Monitoring-Kampagnen anzupassen. Zur Auswertung der Daten des Moos-Monitorings wäre es ferner wünschenswert, Verschneidungs-Operationen (intersect) mit unterschiedlichen Layern durchzuführen. Hierbei bieten die PostgreSQL-Datenbanken mit dem PostGIS-Modul gängige GIS-Funktionen, die zukünftig im MossMet integriert werden sollen. Für die Anbindung weiterführender GIS-Funktionen z.B. zur Durchführung von Sichtbarkeitsanalysen oder Interpolationen ist es notwendig, das GRASS-GIS als Datenbank-Backend zu implementieren. Darüber hinaus soll das MossMet um Upload- und Download-Funktionen erweitert werden, damit der Nutzer zusätzli-

che Geodaten ins WebGIS einbinden (Upload) oder eigens berechnete Karten z.B. im Shape-Format beziehen kann (Download). Mit Blick auf weitere Moos-Monitoring-Kampagnen sollten bereits bei der Standortbeprobung Metadaten unter Verwendung von mobilen Computern wie z.B. Personal Digital Assistants (PDA) erfasst und in die zentrale Moos-Datenbank integriert werden.

3.6 Internationale Vergleichsanalysen

Im Vorfeld der europaweiten UN ECE Kampagne 2005 wurde auf Empfehlung durch die ICP Vegetation Koordinationsstelle in Bangor, Wales allen teilnehmenden Staaten empfohlen, das in Kapitel 2.3 beschriebene Moos-Referenzmaterial nach Steinnes et al. (1997) bei der chemischen Qualitätskontrolle zu verwenden. Einer weiteren Empfehlung zufolge sollte jeder Teilnehmerstaat Laborvergleiche mit den jeweiligen angrenzenden Staaten durchführen. Dadurch sollte die Vergleichbarkeit der europaweit ermittelten Messdaten in Anbetracht der unterschiedlichen Aufschluss- und Analysemethoden überprüft und gewährleistet werden.

Auf der Basis dieser Empfehlung wurde mit den an Deutschland angrenzenden, am UN ECE Moos-Monitoring teilnehmenden Staaten Belgien (Ansprechpartner Prof. Dr. Ludwig de Temmermann, Agro-Ecochemistry, Veterinary and Agrochemical Research Centre, Tervuren), Frankreich (Dr. Sébastien Leblond, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris), Schweiz (Dr. Lotti Thöni, FUB-Research Group for Environmental Monitoring, Rapperswil), Österreich (Univ.-Doz. Mag. Dr. Harald G. Zechmeister, Dept. of Conservation Biology, Vegetation- and Landscape Ecology, University of Vienna), Tschechien (Dr. Ivan Suchara, Silva Tarouca Research Institute for Landscape and Ornamental Gardening, Pruhonice) sowie Polen (Prof. Dr. Barbara Grodzik, Institute of Botany, Polish Academy of Sciences, Krakow) ein Laborvergleich auf Basis von fünf Proben pro Staat vereinbart. Die in den jeweiligen Ländern verwendeten Aufschluss- und Analysemethoden sind dem Anhang B.33 zu entnehmen. Wie zu sehen, sind die entsprechenden Angaben für die Schweiz und Belgien identisch, da die chemische Moosanalytik der Proben aus der Schweiz und aus Belgien beide von dem Veterinary and Agrochemical Research Centre in Tervuren (Belgien) durchgeführt wurde.

Das Ergebnis der fünf Laborvergleiche in Form korrelations- und inferenz-statistischer Statistiken ist dem Anhang B.34 zu entnehmen. Angegeben sind ferner die über die jeweiligen Messwertvergleiche ermittelten mittleren Variationskoeffizienten sowie der Anteil an Messergebnissen, bei

denen im Labor des jeweiligen Anrainerstaats höhere Werte gemessen wurden als bei der LUFA Nordwest. Es zeigt sich, dass der Laborvergleich für Polen lediglich auf Basis von fünf Moosproben durchgeführt wurde, da aus Polen bislang keine Moosproben geliefert wurden. Auch mit Österreich wurde der Vergleich nur mit fünf Proben durchgeführt, da das von der Universität Wien beauftragte Labor die deutschen Moosproben nicht innerhalb der Projektlaufzeit mitanalysieren konnte. Insgesamt gesehen zeigen sich im Hinblick auf die im Anhang B.34 dargestellten Vergleichsstatistiken folgende Auffälligkeiten:

- Im Hinblick auf den Vergleich Frankreich – Deutschland sind bei allen durchgeführten Elementvergleichen hohe, statistisch signifikante Korrelationen oberhalb von 0,87 festzuhalten. Die mittleren Variationskoeffizienten deuten mit maximal 17 % auf größtenteils niedrige Unterschiede hin. Allerdings existieren signifikante Unterschiede bei den Elementen Ca, Cd, Cu, Hg, Na, Ni, V und Zn. Bei diesen Elementen zeigen sich dann auch durchgängig höhere gemessene Werte im Labor der LUFA Nordwest (Ca, Cd, Cu, Zn) bzw. im französischen Labor (Hg, Na, Ni, V).
- Der Vergleich Belgien/Schweiz – Deutschland zeigt größtenteils gute Übereinstimmungen beider Labore. Die Korrelationskoeffizienten liegen meist oberhalb von 0,75 und sind bis auf die Ausnahme Ti auch statistisch signifikant. Bei Ti zeigen sich auch die größten mittleren prozentualen Abweichungen, obwohl keine statistisch signifikanten Unterschiede festgestellt werden können. Statistisch signifikante Unterschiede zeigen sich lediglich bei den Elementen Co, Cu und Fe.
- Beim Vergleich der Labore Polen – Deutschland liegen vor dem Hintergrund der Kenntnis der niedrigen Fallzahlen keine signifikanten Unterschiede vor. Die mittleren Schwankungen zwischen den in beiden Laboren gemessenen Messwerten liegen maximal bei 13 % (Pb). Allerdings zeigen die Ergebnisse der Korrelationsanalysen nach Spearman z. T. nicht signifikante Korrelationen auf.
- Beim Vergleich Tschechien – Deutschland zeigt sich folgendes Bild: Bis auf eine Ausnahme (S) hohe signifikante Korrelationen der in beiden Laboren gemessenen Werte, äußerst niedrige mittlere Variationskoeffizienten mit maximal 10 % (V) und 12 % (Al), allerdings signifikante Unterschiede in Bezug auf die neun Elemente Al, Ba, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, S und V. Hierbei zeigen Al, Ba, Fe, Hg, Ni, S und V ausschließlich bzw. größtenteils höhere Messwerte im tschechischen Labor, bei den übrigen Elementen Cu und Pb liegt der umgekehrte Fall vor.

- Der auf insgesamt fünf Moosproben aufbauende Laborvergleich zwischen Österreich und Deutschland zeigt bis auf N und Zn hohe signifikante Korrelationen oberhalb von 0,9 auf. Es können keine statistisch signifikanten Unterschiede beider Messwertreihen festgestellt werden, wobei die mittleren Variationskoeffizienten außer bei Hg und Mo unterhalb von 20 % liegen.

Fazit. Berücksichtigt man die z. T. äußerst niedrigen Fallzahlen, deutet der Laborvergleich auf gute Übereinstimmungen zwischen den beteiligten Laboren hin. Der einzige auffällige Unterschied liegt bei Ti bezüglich des Vergleichs zum belgischen Labor (prozentualer Unterschied = 31 %, keine statistisch signifikante Korrelation) und bei N bezüglich des Vergleichs zum österreichischen Labor (keine signifikante Korrelation bei n = 5) vor. In einigen Fällen können zwar signifikante Unterschiede festgestellt werden, jedoch liegen die damit in Verbindung stehenden prozentualen Unterschiede zumeist unterhalb von 10 %.

4 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Die Ergebnisse des FuE-Vorhabens ‚Moos-Monitoring 2005/2006 - Schwermetalle IV und Gesamtstickstoff‘ lassen folgende **Schlussfolgerungen** zu:

- Das Messnetz 2005 konnte ohne Einschränkung der statistischen Aussagekraft von über 1000 auf rund 720 Standorte reduziert werden. Gleichzeitig erfolgte eine stärkere räumliche Vernetzung mit Standorten der ICP-Programme Forests Level II und Integrated Monitoring, der Umweltprobenbank sowie des Luftmessnetzes des UBA. Die Vernetzung unterstützt die zukünftige integrierte Auswertung stoffbezogener Messinformationen aus unterschiedlichen Umweltmedien.
- Die Ergebnisse der chemischen Analysen zeigen seit 2000 bundesweit gesehene signifikante Zunahmen für Cd, Cr, Cu, Sb und Zn. Besonders deutlich sind hierbei die Zunahmen für Cr (160 %). Das nahezu ähnlich hohe Werte erreicht wie schon 1990. Signifikante Abnahmen lassen sich festhalten für Hg, Pb und Ti. Die entsprechenden Tendenzen für die einzelnen Länder sind allerdings z. T. unterschiedlich. Die Metallgehalte in den Moosen zeigen bis auf Cr (s.u.) ähnliche räumliche Verteilungsmuster wie in den Kampagnen 1995 und 2000. Die Hot Spots finden sich zumeist in dem urban-industriell geprägten Ruhrgebiet, der dicht besiedelten Rhein-Main-Region sowie in den industriell geprägten Regionen der neuen Länder (z.B. Raum Halle/Leipzig).

- In 2005 zeigen sich bundesweit höhere Cr-Gehalte in den Moosen, wobei die Verdichtungsräume Bremen, Dresden, Hamburg, Halle/Leipzig und Rhein-Main in den Flächenkarten als Cr-Hotspots ausgemacht werden können²¹. Bislang unplausibel ist das Auftreten flächendeckend hoher Cr-Werte in Mecklenburg-Vorpommern, aber auch kleinräumig in anderen Bundesländern. Die Ursachen lassen sich im Rahmen dieses Projektes nicht abschließend klären. Entsprechende Tendenzen der Cr-Entwicklung konnten unter Verweis auf mögliche analytische Schwankungen auch in der Schweiz ausgemacht werden (persönliche Mitteilung Dr. Lotti Thöni). In den bislang vorgenommenen Überprüfungen ließen sich keine Hinweise auf methodische Fehlerquellen erkennen (Kap. 3.1.1). Weitere statistische Beziehungen zur Kontamination der Moose mit Kalkpartikel wurden zwar aufgedeckt, allerdings ergaben Nachfragen bei den Landesforstämtern Mecklenburg-Vorpommerns nicht, dass dort in jüngster Zeit Waldkalkungen durchgeführt wurden. Die statistische Auswertung ergab hoch signifikante negative Korrelationen der Cr-Gehalte mit den Niederschlagssummen innerhalb des Akkumulationszeitraums, was auf Abwaschungseffekte hindeutet. Die Cr-Werte könnten somit auf den Einfluss von anhaftendem Bodenpartikel oder Feinstaubteilchen zurückzuführen sein. Es wird empfohlen, von Seiten der betroffenen Länder zur Klärung des Sachverhaltes beizutragen. Mögliche Ursachen, wie z.B. bislang wenig beachtete Immissionsquellen (z.B. Hausbrand) oder andere, direkt mit der Bodennutzung in Verbindung stehende (atmosphärische) Verunreinigungen (Bodenschutzkalkungen, Pflegemaßnahmen) sind dabei in Betracht zu ziehen.
- Die Ergebnisse der bivariaten Korrelationsanalysen zeigen bei allen Metall-Elementen z. T. hoch signifikante Beziehungen zum Trauffeffekt, zur Entfernung zur Nord- und Ostsee, zur Höhe, zu den Niederschlagssummen während des Akkumulationszeitraums sowie zur Dichte der urbanen Landnutzungen um die Monitoring-Stationen. Die multivariaten Analysen zeigen ferner eine mögliche Abhängigkeit der Stoffgehalte zur Häufigkeit des Moosvorkommens, zur Bewuchsform sowie zu den verschiedenen Moosarten auf. Letztere scheinen je nach Element unterschiedlich stark zu akkumulieren, wie sich anhand des moosartenspezifischen

²¹ Cr und seine Verbindungen sind im Vergleich zu anderen Schwermetallen weniger toxisch. Grenzwerte für Cr in Futter- und Nahrungsmittel existieren nicht, sie werden jedoch zum Schutz des Trinkwassers und des Bodens in entsprechenden Bundes-Verordnungen genannt.

Vergleichs deskriptiv-statistischer Kenngrößen zeigt. Dies entspricht zum größten Teil bereits publizierten Ergebnissen, wäre allerdings anhand empirischer Untersuchungen zu belegen.

- Im Moos-Monitoring 2005 wurde erstmals der N-Gehalt in den Moosen bestimmt. Die räumlichen Trends der N-Verteilung sind z. T. schwer nachvollziehbar, da gerade in dem durch hohe Viehbesatzdichten gekennzeichnete niedersächsische Raum relativ niedrige N-Gehalte gefunden wurden. Trotzdem treten bundesweit hoch signifikante Korrelationen zu den aus der Corine Landcover 2000 abgeleiteten Agrardichten auf. Mit 1,5 % liegen die N-Konzentrationen im Bundesmittel erheblich über den in emittentenfernen Räumen Nordeuropas festgestellten Werten von z.T. deutlich unter 1% (Mohr 1999). Dies deutet auf eine großräumig hohe Belastung durch atmosphärische N-Einträge in Deutschland hin. Durch die sehr unterschiedliche Bioverfügbarkeit und Depositionsgeschwindigkeit der relevanten N-Verbindungen (NO_x , NH_y), hat neben deren Quelledichte auch die Vegetationsstruktur einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der N-Depositionen (Dämmgen 2005). Auch die vorgenommenen statistischen Analysen zeigen, dass der Gehalt an Gesamt-N mehr noch als bei Schwermetallen durch den Traufeffekt der im Freiland vorhandenen Begleitvegetation beeinflusst zu sein scheint. Diesem die natürlichen Bedingungen in der freien Landschaft widerspiegelnden Effekt ist bei weitergehenden Auswertungen und künftigen Untersuchungen zur europaweiten Methodenstandardisierung eine verstärkte Aufmerksamkeit zu schenken.
- Die analytische Qualitätskontrolle belegt eine sehr gute Qualität der chemischen Messungen und die Vergleichbarkeit mit den anderen europäischen Moosdaten. In Ergänzung dazu wurden mit den Ländern Tschechien, Polen, Belgien, Schweiz, Österreich und Frankreich jeweils fünf Moosproben ausgetauscht und Laborvergleiche durchgeführt. Die Ergebnisse der Laborvergleiche können trotz der niedrigen Probenanzahl als gut eingestuft werden.
- Für die Durchführung der Kampagne 2005 sowie zukünftiger Kampagnen wurde ein *PortalU*-kompatibles Geoinformationssystem eingesetzt. Dieses unterstützt die digitale Erfassung der standortbeschreibenden Metadaten und garantiert eine zentrale Datenhaltung. Auch können die Moosdaten so mit weiteren, in anderen webgestützten Datenbanken gehaltenen Informationen räumlich verknüpft werden.
- Erste integrierende Auswertungen der Moos-Monitoring-Daten mit Daten der ICP-Programme, der Umweltprobenbank sowie des Luftmessnetzes des UBA deuten auf z. T. gu-

te Übereinstimmungen der Elementakkumulationen in den Moosen mit denen in Blättern und Nadeln sowie mit den Ergebnissen aus Depositionsmessungen hin.

Das Moos-Monitoring hat sich erneut als effizientes und sensitives Modellprogramm für die Umweltbeobachtung in einem föderalen Staat bewährt und ist ein idealer Beleg für Erfolge der Umweltpolitik der letzten 20 Jahre. Die Ergebnisse zeigen allerdings, dass nicht alle Elemente rückläufige Tendenzen aufweisen. Dies gilt sowohl bundesweit als auch für die einzelnen Länder sowie für landschaftsökologische Raumeinheiten. Die Interpretation der Elementgehalte in den Moosen wird durch die Verknüpfung mit anderen Umweltbeobachtungen sehr gut unterstützt. Dies gilt ganz besonders für die erstmalig flächendeckend quantifizierte Bioakkumulation von N. Aus den genannten Schlussfolgerungen leiten sich insgesamt gesehen folgende **Empfehlungen** für zukünftige Arbeiten ab:

- Es sollte in Erwägung gezogen werden, das Messnetz noch weiter auszudünnen. Die übrig gebliebenen Standorte sollten dabei intensiver untersucht werden, in dem unterschiedliche Moosarten am selben Standort entnommen oder in Abhängigkeit von kleinräumigen Strukturen mehrere Probenentnahmen durchgeführt werden. Gleichzeitig sollte das Messnetz mit weiteren Umweltbeobachtungsprogrammen, wie z.B. den von den Ländern betriebenen Bodendauerbeobachtungsflächen noch weitergehend vernetzt werden.
- Die in dem Bericht vorgestellten ersten Ergebnisse zu den vergleichenden Auswertungen der Stoffgehalte in den Moosen und solchen in Blättern und Nadeln sowie in der Deposition sollten in zukünftigen Arbeiten fortgeführt werden. Dabei wäre es sinnvoll, zusätzliche Informationen wie kleinräumige topographische oder landnutzungsbedingte Unterschiede zwischen dem Moos-Standort und dem Standort des jeweils anderen Untersuchungsprogramms in die Auswertung einzubeziehen.
- Zur weiteren Verbesserung der Interpretation der Elementgehalte in den Moosen sollten nach Bodennutzung und Naturraum differenzierte Untersuchungen zur Abhängigkeit der Stoffakkumulation von standörtlichen und empirischen Rahmenbedingungen durchgeführt werden. Dies könnte in einem DfG-Vorhaben realisiert werden.
- Da die Ergebnisse der statischen Analysen darauf hindeuten, dass die N-Gehalte in den Moosen durch den Traufeinfluss nahe gelegener Bäume verzerrt sein könnten, sollten darauf hingearbeitet werden, diesen in nachstehenden Auswertungen aus den Daten herauszurechnen. Auf Basis einer Empfehlung von Dr. Karsten Mohr und entsprechender korrelationssta-

tistischer Befunde aus dem Moos-Monitoring 2005 sollten solche Messdaten, die durch den Filtereffekt der Bäume beeinflusst sind, dabei an den S-Gehalten in den Moosen standardisiert werden. Die S-Konzentration in der Kronentraufe ist ein zuverlässiger Indikator für den Filtereffekt der Bäume. Nach Validierung dieses Auswertungsschrittes können die mit diesen modifizierten Werten produzierten Ergebniskarten plausible räumliche N-Verteilungen anzeigen. Auch vor dem Hintergrund der hohen und möglicherweise zunehmenden Relevanz von N-Immissionen (Neubau von Kohlekraftwerken und Biogasanlagen, Beimengung von Harnstoff in Kraftstoffen, Intensivierung der Landwirtschaft etc.) ist dem flächendeckenden Biomonitoring von N-Immissionen eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Da die N-Konzentrationen in Bodenmoosen nachgewiesenermaßen eng mit N-Depositionen korrelieren, sind hierfür erforderliche Anpassungen der empirischen Methodik in Betracht zu ziehen.

- Es sollte überlegt werden, die Probenentnahme zukünftig Bundesländer übergreifend zu bündeln. Dies wäre umso notwendiger, je weiter das Probennetz ausgedünnt wird. Die Probenentnahmerichtlinie sollte weiter präzisiert und stärker den Standortverhältnissen in Deutschland angepasst werden. Auch sollte überlegt werden, die Probenentnahmerichtlinie als VDI-Richtlinie zu fassen.
- Es sollte eine intensivere Zusammenarbeit mit den anderen teilnehmenden Staaten des UNECE Moos-Monitoring angestrebt werden. Erste diesbezügliche Kooperationen erfolgten mit den an Deutschland angrenzenden Staaten Tschechien, Polen, Belgien, Schweiz, Österreich und Frankreich sowie mit Slowenien, Großbritannien, der Slowakei und Italien. Über die Zusammenführung und gemeinsame Auswertung der diesbezüglichen Mess- und Metainformationen können weitere wichtige Erkenntnisse über das Akkumulationsverhalten der Moose abgeleitet werden.

Literatur

- Adriano, D.C. (Hrsg.) (1992): *Biochemistry of trace metals*. Boca Raton, FL: Lewis Publisher.
- Baltes-Götz, B. (2004): Entscheidungsbaumanalyse mit AnswerTree 3.1. <http://www.uni-trier.de/urt/user/baltes/docs/at/v31/at31.pdf>.
- Baumgärtner, G. & Wolff, B. (2000): Aufbereitung der im Rahmen der Bodenzustandserhebung unter Wald (BZE) erhobenen Daten zu Schwermetallgehalten in der Humusaufgabe für bodenschutzrelevante Auswertungen unter dem Gesichtspunkt der pedoregionalen Repräsentanz von Schwermetallgehalten im Mineralboden (UBA-Forschungsvorhaben Nr. 299 71 232, Arbeitsbericht des Instituts für Forstökologie und Walderfassung 2000/3).
- Birke, M.; Rauch, U.; Raschka, H.; Wehner, H.; Kringel, R.; Gäbler, H.-E.; Kriete, C. (2007) *Geochemischer Atlas von Deutschland. Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Bachsedimenten*. Im Druck.
- Bowen, H. J. M. (1979): *Environmental chemistry of the element*. London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco.
- Breimann, L., Friedmann, J.A.; Olshen, R.A.; Stone, C.J. (1984): *Classification and regression trees*. Belmont, CA: Wadsworth.
- Browning, E. (1961): *Toxicity of industrial metals*. London: Butterworths.
- Byerrum, R.U. (1991): Vanadium. In: Merian, E. (Hrsg.): *Metals and their compounds in the environment*. New York: VCH - Weinheim. S. 1289 – 1297.
- Dämmgen, U. (2005): Bestimmung von Ammoniak-Einträgen aus der Luft und deren Wirkungen auf Waldökosysteme. (ANSWER-Projekt, Landbauforschung Völkenrode. Sonderheft 279. Braunschweig) S. 1 – 113.
- Darbinjan, F. (1988): *Geochemie der Braunkohlen der DDR am Beispiel des ostelbischen Kohlereviers*. Dissertation, Bergakademie Freiberg.
- Dässler, H.-G. & Börnitz, S. (1988): Air pollution and its influence on vegetation. - *Tasks for vegetation science*, 18. Dordrecht.
- Erhardt, W.; Höpker, K.; Fischer, I. (1996): Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen. In: *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 8 (4), S. 237 – 240.
- Englert, C. (2006): *Statistische und GIS-gestützte Analyse potentieller Einflussgrößen auf die Akkumulation von Schwermetallen in ektohydren Moosen*. Diplomarbeit, Hochschule Vechta
- Ewers, U. & Schlipkötter, H.-W. (1991): Lead. In: Merian, E. (Hrsg.): *Metals and their compounds in the environment*. New York: VCH - Weinheim. S. 971 – 1014.
- Fischbein, L. (1981): Sources, transport and alteration of metal compounds: An overview. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel. In: *Environmental Health Perspectives*, 40, S. 43 – 64.
- Fischer, R., Dobbertin, M., Granke, O., Karoles, K., Köhl, M., Kraft, P., Meyer, P., Mues, V., Lorenz, M., Nagel, H.-D.; Seidling, W. (2006): *The condition of forests in Europe. – Hamburg (2006 Executive Report. Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft., Institut für Weltforstwirtschaft)*. 33 S.

- Fowler, B.A. (Hrsg.) (1983): Biological and environmental effects of arsenic. In: Topics in Environmental Health, Vol. 6. Amsterdam, New York, Oxford.
- Gauger, T.; Anshelm, F.; Schuster, H.; Erisman, J.W.; Vermeulen, A.T.; Draaijers, G.P.J.; Bleeker, A.; Nagel, H.D. (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. - Berlin(FuE-Vorhaben 29942210, Abschlussbericht, Im Auftrag des Umweltbundesamtes).
- Gaughhofer, J. & Bianchi, V. (1991): Chromium. In: Merian, E. (Hrsg.): Metals and their compounds in the environment. New York: VCH - Weinheim. S. 854 – 878.
- Genssler, L.; Rademacher, J.; Rammert, U. (2001): Arbeitskreis der Landesanstalten und -Ämter: Konzeption der künftigen Aufgabenbereiche. In: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 13, S. 375 – 378.
- Goovaerts, P. (1999): Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. In: Geoderma 89 (1-2), S. 1 – 45.
- Hamilton, E.I. (1979): The chemical elements and man. Springfield.
- Harmens, H.; Mills, G.; Hayes, F.; Jones, L.; Williams, P. (2006): Air pollution and vegetation. - Bangor, UK (ICP Vegetation annual report 2005/2006. ICP Vegetation Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology).
- Herpin, U.; Lieth, H.; Markert, B. (1995): Monitoring der Schwermetallbelastung in der Bundesrepublik Deutschland mit Hilfe von Moosanalysen. UBA-Texte 31/95. Berlin.
- Huettmann, F. & Diamond, A.W. (2001): Seabird colony locations and environmental determination of seabird distribution: a spatially explicit breeding seabird model for the Northwest Atlantic. In: Ecol. Model. 141 (1), S. 261 – 298.
- Ihle, P.; Bieber, E.; Kallweit, D. (2001): Das Depositionsmessnetz des Umweltbundesamtes (Aufbau, Betrieb und Ergebnisse). In: Atmosphärische Depositionen in der Bundesrepublik Deutschland, Schriftenreihe des Institutes für Energetik und Umwelt, Leipzig. Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag.
- Johnston, K.; Ver Hoef, J. M.; Krivouchko K.; Lucas, N. (2001): Using ArcGIS Geostatistical Analyst. Redlands.
- Jost, D. (1984): Luftqualität in belasteten Gebieten und fern von Emittenten. In: Staub, Reinhaltung der Luft, 44, S. 137 – 138.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (1992): Trace elements in Soils and Plants. Boca Raton, FL.
- Kass, G. V. (1980): An exploratory technique for investigating large quantities of categorical data. In: Applied Statistics, 29 (2), S. 199 – 127.
- Kleppin, L. (2006): Integration der Ergebnisse des bundesweiten UN ECE Moos-Monitorings in ein Internet-gestütztes Geo-Informationssystem (WebGIS) und deren statistische Analyse mittels Chi-square Automatic Interaction Detection (CHAID). Diplomarbeit, Hochschule Vechta.
- Kleppin, L.; Schröder, W.; Schmidt, G.; Pesch, R. (2007): Entwicklung und Erprobung einer Metadaten- und WebGIS-Applikation für das Expositionsmonitoring mit Moosen in Deutschland. Ein Beitrag zum LTER-Netzwerk. In: Pesch, R.; Schröder, W. (Hrsg.): Moos-Monitoring. Langfristige Ökosystembeobachtung mit transparenter Datenhaltung, Teil I. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie (Online First 17.10.07), S. 1 - 11 <DOI:http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2007.10.223>.

- Keil, M.; Kiefl, R.; Strunz, G. (2005): CORINE Land Cover 2000 - Germany. – Oberpfaffenhofen (Final Report. German Aerospace Center, German Remote Sensing Data Center).
- Kleemola, S.; Forsius, M. (Hrsg.) (2006): UN ECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution International Cooperative Programme on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems. (FE30/2006 15th Annual Report 2006. The Finnish Environment 30/2006).
- LABO (Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. Anhang, 3. überarbeitete und ergänzte Auflage.
- Lawrence, R. & Labus, M. (2003): Early Detection of Douglas-Fir Beetle Infestation with Subcanopy Resolution Hyperspectral Imagery. In: *West.J.Appl.For.* 18 (3), S. 202 – 206.
- Leonard, A. (1991): Arsenic. In: Merian, E. (Hrsg.): *Metals and their compounds in the environment*. New York: VCH - Weinheim. S. 751 – 774.
- Mäkinen, A. (1983): Heavy metals and arsenic concentrations of woodland moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br. Et Sch. Growing around a coal-fired power plant in coastal southern Finland. – Lillestroem (Projekt Kol-Hälsa-Miljö. Teknisk rapport, 85).
- Markert, B. (1991): Inorganic chemical investigations in the Forest Biosphere Reserve. near Kalinin, USSR, 1. Mosses and peat profiles as bioindicators for different chemical elements. In: *Vegetatio*, 95, S. 127 – 135.
- Markert, B. (1992): Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for the future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems. In: *Vegetatio* 103, S. 1 – 30.
- Matheron, G., 1965. *Les variables régionalisées et leur estimation*. Paris: Masson.
- Mohr, K. (1999): Passive Monitoring von Stickstoffeinträgen in Kiefernforsten mit dem Rotstengelmoos (*Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt.). In: *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 11, S. 267 – 274.
- Mohr, K. (2007): Biomonitoring von Stickstoffimmissionen. Möglichkeiten und Grenzen von Bioindikationsverfahren. In: *UWSF – Z Umweltchem Ökotox (OnlineFirst)*, S. 1 - 10.
- Neumöller, O.-A. (Hrsg.) (1973): *Römpps-Chemie-Lexikon*. Stuttgart.
- Norcross B.L.; Blanchard A.; Holladay, B.A.. (1999): Comparison of models for defining near-shore flatfish nursery areas in Alaskan waters. In: *Fish. Oceanogr.* 8 (1), S. 50 – 67.
- Nriagu, J.O. & Pacyna, J.M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. In: *Nature*, 333, S. 134 – 139.
- Ohnsorge, F.K. & Wilhelm, M. (1991): Zinc. In: Merian, E. (Hrsg.): *Metals and their compounds in the environment*. New York: VCH - Weinheim. S. 1309 – 1342.
- Olea, R.A. (1999): *Geostatistics for Engineers and Earth Scientists*. Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers.
- Peichl, L.; Waber, M.; Reifenhäuser, W. (1994): Schwermetall-monitoring mit der Standardisierten Graskultur im Untersuchungsgebiet München – Kfz-Verkehr als Antimonquelle? In: *UWSF – Z Umweltchem Ökotox.* 6 (2), S. 63 – 69.
- 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. (2005): Flächenhafte Muster der Metallakkumulation in Moosen Deutschlands. In: *Geoökodynamik XXVI*, S. 179 – 196.
- Pesch, R. & Schröder, W. (2006a): Mosses as bioindicators for metal accumulation: Statistical aggregation of measurement data to exposure indices. In: *Ecological Indicators* 6, S. 137 – 152.
- Pesch, R. & Schröder, W. (2006b): Integrative exposure assessment through classification and regression trees on bioaccumulation of metals, related sampling site characteristics and eco-regions. In: *Ecological Informatics* 1 (1), S. 55 – 65.
- Pesch, R. & Schröder, W. (2006c): Assessment of metal accumulation in mosses by combining metadata, statistics and GIS. In: *Nova Hedwigia* 82 (3-4), S. 447 – 466.
- Pesch, R.; Schröder, W.; Dieffenbach-Fries, H.; Genßler, L. (2007): Optimierung des Moos-Monitoring-Messnetzes in Deutschland. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* (Online First 14.03.2007) <DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2007.03.166>>, S. 1 – 12.
- Petschow, U.; Meyerhoff, J.; Thomasberger, C. (1990): *Umweltreport DDR; Studie des Instituts für ökologische Wirtschaftsforschung*. Frankfurt a.M.
- Rösler, H. J. & Lange, H. (1975): *Geochemische Tabellen*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Rühling, A.; Rasmussen, L.; Mäkinen, A.; Pilegaard, K.; Steinnes, E.; Nihlgard, B. (1989): Survey of the heavy-metal deposition in Europe using bryophytes as bioindicators: Proposal for an international programme. In: *Steering Body of Environmental Monitoring in the Nordic Countries*.
- Schröder, W.; Fränze, O.; Vetter, L.; Saager, W. (1992): Analyse der Terrestrischen Waldschadensinventur 1988 in Schleswig-Holstein mit CHAID. In: *Allgemeine Forst- und Jagdzeitung*, Jg. 163, H. 5, S. 93 – 98.
- Schröder, W. & Schmidt, G. (2000): Raumgliederung für die Ökologische Umweltbeobachtung des Bundes und der Länder. In: *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 12 (4) S. 237 – 243.
- Schröder, W.; Anhelm, P.; Bau, H.; Bröcker, F.; Matter, Y.; Mitze, R.; Mohr, K.; Peichl, L.; Peiter, A.; Peronne, T.; Pesch, R.; Roostai, A. H.; Roostai, Z.; Schmidt, G.; Siewers, U. (2002): Untersuchung von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren. Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem Moos-Monitoring 1990, 1995 und 2000. - Berlin (Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. FuE-Vorhaben 200 64 218, Abschlussbericht Band 1 bis 3 + Synthesebericht, im Auftrag des Umweltbundesamtes), 221 S., 29 Tab., 94 Abb.
- Schröder, W. & Pesch, R. (2004a): The 1990, 1995 and 2000 moss monitoring data in Germany and other European countries. Trends and statistical aggregation of metal accumulation indicators. In: *Gate to Environmental and Health Sciences*, S. 1 – 25.
- Schröder, W. & Pesch, R. (2004b): Metal accumulation in mosses. Spatial analysis and indicator building by means of GIS, geostatistics and cluster techniques. In: *Environmental Monitoring and Assessment* 98/1-3, S. 131 – 156.
- Schröder, W. & Pesch, R. (2004c): Spatial and temporal trends of metal accumulation in mosses. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 49, S. 23 – 38.
- Schröder, W. & Pesch, R. (2005a): Correlation and time series of metals in mosses with selected sampling site specific and ecoregional characteristics in Germany. In: *Environmental Science and Pollution Research* 12 (3), S. 159 – 167.

- Schröder, W. & Pesch, R. (2005b): Geographische Umweltmessnetzanalyse und -planung. In: *Geographica Helvetica* 60 (2), S. 77 – 86.
- Schröder, W. & Pesch, R. (2006): Synthesizing bioaccumulation data from the German metals in mosses surveys and relating them to ecoregions. In: *Science of the Total Environment* (doi:10.1016/j.scitotenv.2006.09.015): 17 S.
- Schröder, W.; Hornsmann, I.; Pesch, R.; Schmidt, G.; Fränzle, S.; Wünschmann, S.; Heidenreich, H.; Markert, B. (2006): Stickstoff- und Metallakkumulation in Moosen zweier Regionen Mitteleuropas als Spiegel ihrer Landnutzung? In: *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* (Online First 24.11.2006), S. 1 – 12.
- Schröder, W.; Englert, C.; Pesch, R.; Zechmeister, H.G.; Thöni, L.; Suchara, I.; Mankovská, B.; Jeran, Z.; Harmens, H.; Grodzinska, K.; Alber, R. (2007): Metallakkumulation in Moosen: Standörtliche und regionale Randbedingungen des Biomonitoring von Luftverunreinigungen. In: *UWSF – Z Umweltchem Ökotox*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2007.08.209>
- Siewers, U. & Herpin, U. (1998): Schwermetalleinträge in Deutschland. Moos-Monitoring 1995. *Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Heft SD 2*, Stuttgart: Bornträger.
- Siewers, U., Herpin, U.; Straßburger, S. (2000): Schwermetalleinträge in Deutschland. Moos-Monitoring 1995. Teil 2. *Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Heft SD 3*, Stuttgart: Bornträger.
- Siewers, U. & Roostai, A.H. (1990): Schwermetallbilanz aus Immission und geogenem Anteil im Einzugsgebiet der Sösetalsperre / Harz. – Göttingen (Bericht des Forschungszentrums Wald-ökosysteme, B19).
- Steinnes, E.; Johansen, O.; Royset, O.; Odegard, M. (1993): Comparison of different multielement techniques for analysis of mosses used as biomonitors. In: *Environmental monitoring and assessment*, 25, S. 87 – 97.
- Steinnes, E.; Rühling, Å.; Lippo, H.; Mäkinen, A. (1997): Reference materials for large-scale metal deposition surveys. In: *Accreditation and Quality Assurance* 2(5): S. 243 – 249.
- Stoeppler, M. (1991): Cadmium. In: Merian, E. (Hrsg.): *Metals and their compounds in the environment*. New York: VCH - Weinheim S. 803 – 851.
- Streit, B. (1991): *Lexikon Ökotoxikologie*. New York: VCH – Weinheim.
- Sunderman, F.W. & Oskarsson, A. (1991): Nickel. In: Merian, E. (Hrsg.): *Metals and their compounds in the environment*. New York: VCH - Weinheim. S. 1101 – 1126.
- Thuiller, W. (2003): BIOMOD – optimizing predictions of species distributions and projecting potential future shifts under global change. In: *Global Change Biol.* 9 (10), S. 1353 – 1362.
- Valenta, P.; Nguyen, V.D.; Nürnberg, H. W. (1986): Acid and heavy metal pollution by wet deposition. In: *The Science of the Total Environment*, 55
- van Dijk, D. & Houba, V. J. G. (1999): Wageningen Evaluating Programme for Analytical Laboratories (WEPAL). In: *Arh hig rada toksikol* 50 (1), S. 31 – 36.
- Vetter, L. & Maas, R. (1994): Nachbarschaftsanalytische Verfahren. In: Schröder, W.; Vetter, L.; Fränzle, O. (Hrsg.): *Neuere statistische Verfahren und Modellbildung in der Geoökologie*.- Braunschweig, Wiesbaden, S. 103 – 107.
- Wagner, G.; Klein, B.; Klein, R.; Müller, P.; Paulus, M. (1997): Umweltprobenbank. In: Fränzle, O.; Müller, F.; Schröder, W. (Hrsg.): *Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und*

Anwendungen der Ökosystemforschung. - Landsberg am Lech, Kap. V-1.3 (Grundwerk), 17 S.

Walmsley, J.L.; Barthelmie, R.J.; Burrows, W.R. (2001): The statistical prediction of offshore winds from land-based data for wind-energy applications. In: Bound-Lay Meteorol. 101 (3), S. 409 – 433.

Webster, R. & Oliver, M.A.. (2001): Geostatistics for environmental scientists. Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley and Sons. Ltd.

Ziemacki, G.; Viviano, G.; Merli, F. (1989): Heavy metals: Sources and environmental presence. In: Caroli, S., Iyengar, G.V., Muntau, H. (Hrsg.): Bioelements: Health aspects, Ann. Ist. Super. Sanita, Vol 25, Nr. 3, S. 531 – 536.