Ressortforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3715 63 212 0
UBA-FB-00 [trägt die UBA-Bibliothek ein]

Nutzung von Bioindikationsmethoden zur Bestimmung und Regionalisierung von Schadstoffeinträgen für eine Abschätzung des atmosphärischen Beitrags zu aktuellen Belastungen von Ökosystemen

von

Prof. Dr. rer. nat. habil. Winfried Schröder, M.A., Dr.-Ing. Stefan Nickel, M.Sc., Dipl.-Biol. Barbara Völksen, Lehrstuhl für Landschaftsökologie, Institut für Umweltwissenschaften, Universität Vechta, PF 1553, 49364 Vechta

Dr. rer. nat. Annekatrin Dreyer, Eurofins GfA GmbH, Stenzelring 14 b, 21107 Hamburg

Dr. Werner Wosniok, Institut für Statistik, Universität Bremen, PF 330 440, 28 334 Bremen

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Abschlussdatum: Dezember 2018

Berichtskennblatt

Berichtsnummer	UBA-FB 00
Titel des Berichts	Nutzung von Bioindikationsmethoden zur Bestimmung und Regionalisierung von Schadstoffeinträgen für eine Abschätzung des atmosphärischen Beitrags zu aktuellen Belastungen von Ökosystemen
Autor(en) (Name, Vorname)	(1) Schröder, Winfried; Nickel, Stefan; Völksen, Barbara (2) Dreyer, Annekatrin (3) Wosniok, Werner
Durchführende Institution (Name, Anschrift)	(1) Universität Vechta, Lehrstuhl für Landschaftsökologie (LLÖK), Postfach 1553, 49364 Vechta (2) Eurofins GfA GmbH, Stenzelring 14 b, 21107 Hamburg (3) Universität Bremen, Institut für Statistik, PF 330 440, 28 334 Bremen
Fördernde Institution	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Abschlussjahr	2018
Forschungskennzahl (FKZ)	3715 63 212 0
Seitenzahl des Berichts	188 Bericht plus 288 Anhänge (28 Anhang A1, 20 Anhang A2, 49 Anhang A3, 54 Anhang A4, 59 Anhang A5, 15 Anhang A6, 8 Anhang A7, 26 Anhang A8, 20 Anhang A9, 9 Anhang A10)
Zusätzliche Angaben	
Schlagwörter	Atmosphärische Deposition; Europäisches Moos-Monitoring; persistente organische Schadstoffe; Schwermetalle; Stickstoff

Report Cover Sheet

Report No.	UBA-FB 00
Report Title	Use of bioindication methods for the determination and regionalization of pollutant inputs for an estimation of the atmospheric contribution to current loads of ecosystems
Author(s) (Family Name, First Name)	(1) Schröder, Winfried; Nickel, Stefan; Völksen, Barbara (2) Dreyer, Annekatrin (3) Wosniok, Werner
Performing Organisation (Name, Address)	(1) Chair of Landscape Ecology, University of Vechta, POB 1553, 49364 Vechta (2) Eurofins GfA GmbH, Air Monitoring, Stenzelring 14b, 21107 Hamburg (3) Institute of Statistics, University of Bremen, POB 330 440, 28334 Bremen
Funding Agency	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Report Date (Year)	2018
Project No. (FKZ)	3715 63 212 0
No. of Pages	188 report plus 288 annexes (28 Annex A1, 20 A Annex A2, 49 Annex A3, 54 Annex A4, 59 Annex A5, 15 Annex A6, 8 Annex A7, 26 Annex A8, 20 Annex A9, 9 Annex A10)
Supplementary Notes	
Keywords	Atmospheric deposition; European Moss Survey; heavy metals; nitrogen; persistent organic pollutants

Kurzbeschreibung

Im Moos-Monitoring 2015 wurde in Fortführung der Kampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005 die flächendeckende atmosphärische Bioakkumulation potenziell schädlich wirkender Schwermetalle und Stickstoff in Hintergrundgebieten Deutschlands mit Hilfe von ektohydren Moosen quantitativ erfasst. Erstmals in Deutschland konnte auch eine breite Palette von (persistenten) organischen Kontaminanten (PAK, PCDD/F, dl-PCB, Flammschutzmittel) in Moosproben von acht Monitoringstandorten quantifiziert werden. Die Probenentnahme erfolgte in einem gegenüber der Vorgängerkampagne 2005 (726 Standorte) bei größtmöglicher Aufrechterhaltung seiner Effizienz und Suffizienz etwa um die Hälfte reduzierten Messnetzes 2015 (400 Standorte). Seit dem Jahr der Erstbeprobung (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn: 1990; Al, Hg, Sb: 1995) haben die Gehalte der zwölf in den Moosen analysierten Schwermetalle in Deutschland signifikant abgenommen. Auch gegenüber der Vorgängerkampagne 2005 sind mit Ausnahme von Hg (-4 %) die Rückgänge bei allen Schwermetallen mit Werten zwischen -32 % (Al) und -76 % (Cr) deutlich ausgeprägt. Die Schwermetallkonzentrationen in den Moosen bilden 2015 bei As, Cd, Ni, Pb, Sb und Zn ähnliche räumliche Verteilungsmuster wie in den Kampagnen 1995, 2000 und 2005. Durchgängige Schwerpunkträume seit dem Jahr der Erstbeprobung finden sich zumeist in den industriell geprägten Gebieten Nordrhein-Westfalens und des Raumes Halle/Leipzig, in der dicht besiedelten Rhein-Main-Region, im Saarland, in weiten Teilen Sachsens sowie am südlichen Oberrhein. Die N-Konzentration (Erstbeprobung 2005) dagegen verharrt im Bundesdurchschnitt auf nahezu gleichem Niveau. Regionen, wie der durch hohe Viehbesatzdichten gekennzeichnete Westen bzw. Nordwesten Niedersachsens und Nordwesten Nordrhein-Westfalen ergeben wie erwartet vergleichsweise hohe N-Gehalte in den Moosen. Hinsichtlich der organischen Schadstoffe konnte die weiträumige Verbreitung dieser Verbindungen in Deutschland sowie die prinzipielle Eignung ektohydrer Moose als Biomonitore für diese Substanzen belegt werden. Die statistische Evaluierung ergab zumeist signifikante Abhängigkeiten der Stickstoff- und Schwermetallgehalte von der beprobten Moosart, dem Kronentraufeffekt der Bäume sowie der räumlichen Dichte diverser Landnutzungsklassen in bestimmten Radien (5 – 300 km) rund um die Probenentnahmefläche. Der Kronentraufeffekt konnte mit Hilfe des Blattflächenindexes indiziert und dadurch Elementkonzentrationen nutzungsspezifisch (Grasland, Laubwald, Nadelwald) in Deutschland kartiert werden.

Abstract

In the moss survey 2015, in continuation of the campaigns in 1990, 1995, 2000 and 2005, the area-wide atmospheric bioaccumulation of heavy metals and nitrogen in background areas of Germany was quantified using ectohydric mosses. For the first time in Germany, a wide range of (persistent) organic pollutants (PAH, PCDD / F, dl-PCB, flame retardants) in moss samples at eight monitoring sites could be quantified. Sampling took place in a 2015 monitoring network (400 sites), which was reduced by about half compared to the previous campaign (726 sites) in 2005, with efficiency and sufficiency largely maintained. Since the year of the first sampling (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn: 1990, Al, Hg, Sb: 1995), the concentrations of heavy metals analyzed in mosses in Germany have decreased significantly. With the exception of Hg (-4%), the decreases for all heavy metals with values between -32% (Al) and -76% (Cr) compared to the previous campaign 2005 are clearly pronounced. The heavy metal concentrations in the mosses for As, Cd, Ni, Pb, Sb and Zn in 2015 are similar to the spatial distribution patterns of the 1995, 2000 and 2005 campaigns. Since the year of the first sampling, areas of focus are mostly found in the industrial areas of North Rhine-Westphalia and the Halle / Leipzig area, in the densely populated Rhine-Main region, in the Saarland, in large parts of Saxony and on the southern Upper Rhine. In contrast, the N concentration (first sampling 2005) remains almost at the same level. Regions such as west, northwestern Lower Saxony and northwestern North Rhine-Westphalia, which are characterized by high livestock densities, show comparatively high N-concentrations in the mosses. With regard to organic pollutants, the widespread distribution of these compounds in Germany and the general suitability of ectohydric mosses as biomonitors for these substances could be demonstrated. The statistical evaluation revealed significant dependencies of the nitrogen and heavy metal concentration in the mosses on the sampled moss species, the canopy drip effect of trees and the spatial density of various land use classes in certain radii (5 - 300 km) around the sampling point. The canopy drip effect was indexed using the leaf area index, so that land use-specific element concentrations (grassland, deciduous forest, coniferous forest) could be mapped for Germany.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis 9
Abkürzungen 12
Glossar 15
Zusammenfassung 17
Summary 27
1 Hintergrund und Ziele 37
2 Planungsphase, Probenentnahmedesign und Probendichte 41
2.1 Anforderungen an die Messnetzplanung 42
2.2 Messnetzplanung und Probenentnahmedesign 43
2.2.1 Mindestprobenzahlen für ausgewählte Raumkategorien 44
2.2.2 Mindestbeprobungsdichte in Schwerpunkträumen 49
2.2.3 Stichprobenauswahl 50
2.2.4 Messnetzvergleich 2005/06 und 2015/16 55
3 Moosprobenentnahme 61
3.1 Vorbereitung 61
3.2 Durchführung 61
3.3 Empfehlungen für künftige Monitoringkampagnen 69
4 Chemische Moos-Analytik 70
4.1 Elemente 70
4.1.1 Probenahme Elemente 70
4.1.2 Probenpräparation Elemente 70
4.1.3 Analytik Elemente 71
4.1.4 Qualitätssicherung Elemente 71
4.2 Persistente organische Schadstoffe (POP) 76
4.2.1 Probenahme POP 76
4.2.2 Probenpräparation POP 76
4.2.3 Analytik POP 76
4.2.4 Qualitätssicherung POP 78
4.3 Externe QA/QC 79
5 Statistische Datenanalysen 79
5.1 Methodik 79
5.1.1 Deskriptive Statistik 79
5.1.2 Räumliche Verallgemeinerung 80
5.1.3 Analyse zeitlicher Trends 83

5.1.4 Multi-Metall-Index 84
5.2 Ergebnisse 86
5.2.1 Räumlich-zeitliche Trends der Schwermetallkonzentrationen in Moosen 86
5.2.1.1 Elementspezifische Darstellung 86
5.2.1.2 Metalle übergreifende Betrachtung 100
5.2.2 Räumlich-zeitliche Trends der Stickstoffkonzentrationen in Moosen 103
5.2.3 Konzentrationen organischer Kontaminanten in Moos 104
6 Vergleiche mit Daten aus dem Bayerischen Moos-Monitoring 113
6.1 Hintergrund und Ziele 113
6.2 Material und Methoden 113
6.3 Ergebnisse 114
6.4 Diskussion und Schlussfolgerungen 121
7 Spezielle Analysen zum Kronentraufeffekt an Moosentnahmeflächen 123
7.1 Hintergrund und Ziele 123
7.2 Material und Methoden 123
7.3 Ergebnisse 129
7.4 Diskussion und Schlussfolgerungen 137
8 Multivariat-statistische Evaluierung der Stoffgehalte in den Moosen 139
8.1 Hintergrund und Ziele 139
8.2 Material und Methoden 139
8.3 Ergebnisse und Diskussion 145
9 Integrative Bestimmung der atmosphärischen Schwermetall- und Stickstoffdeposition mit Modellierung und Moosmonitoring 154
9.1 Hintergrund und Ziele 154
9.2 Material und Methoden 156
9.3 Ergebnisse 158
9.4 Diskussion und Schlussfolgerungen 165
10 Erweiterung der Methodik zur Fallzahlenberechnung 168
10.1 Hintergrund und Ziele 168
10.2 Methodenentwicklung 168
10.3 Methodenüberprüfung 170
11 Quellenverzeichnis 177
Anhangsverzeichnis 188

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Probenahmestandorte und chemische Analytik im Moos-Monitoring 1990-2005 in Deutschland 40

Abbildung 2: Standorte in ausgewählten Schwerpunkträumen der Untersuchung 50

Abbildung 3: Methodisches Vorgehen der Messnetzrestrukturierung 51

Abbildung 4: Räumliche Verteilung der Standortkategorien im Moos-Messnetz 2015/16 63

Abbildung 5: Relative Verteilung [%] der Moosentnahmen in 2006 und 2016/17 65

Abbildung 6: Räumliche Verteilung der beprobten Moosarten im Moos-Messnetz 2015/16 66

Abbildung 7: Trocknungskurven ausgewählter Proben bei 35 °C 76

Abbildung 8: Kenngrößen der Variogramm-Analyse 80

Abbildung 9: Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Metall-Indizes (kampagnenübergreifend), 1990-2015 101

Abbildung 10: Konzentrationen (ng g^{-1} TG; a) und –Zusammensetzung (%; b) quantifizierter PAK in den untersuchten Moosproben 105

Abbildung 11: Diagnostische PAK verhätnisse von a: IcdP/(IcdP+BghiP) und Fla/(Fla+Pyr) sowie b: IcdP/(IcdP+BghiP und BaA/(BaA+Chr). Quellenbezüge auf Grundlage von Tobiszewski & Namiesnik (2011) 105

Abbildung 12: Konzentrationen (pg g^{-1} TG; a) und –Zusammensetzung (%; b) quantifizierter dl-PCDD/F in den untersuchten Moosproben 107

Abbildung 13: Konzentrationen (pg g^{-1} TG; a) und –Zusammensetzung (%; b) quantifizierter dl-PCB in den untersuchten Moosproben 108

Abbildung 14: Konzentrationen (pg g^{-1} TG) von DBDPE (a), BDE 209 (b), Σ7BDE (c; Summe von BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183), HBCD (d), and weiteren halogenierten Flammschutzmitteln (e; Dechlorane (Dec): Summe von DP, Cl_{11}anti-DP, Dec602; alternative BFR (aBFR): Summe von ATE, BATE, DPTE, PBT, HBBz, PBEB). SH036: nicht analysiert 109

Abbildung 15: Zusammensetzung (%) quantifizierter PBDE in den untersuchten Moosproben. SH036: nicht analysiert. 7PBDE: Summe aus BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183. 110

Abbildung 16: Zusammensetzung (%) quantifizierter alternativer Flammschutzmittel in den untersuchten Moosproben. a: chlorierte und bromierte alternative Flammschutzmittel. b: nur bromierte alternative Flammschutzmittel (ohne DBDPE). SH036: nicht analysiert 111

Abbildung 17: Zusammensetzung (%) der quantifizierten HBCD Isomere in den untersuchten Moosproben 112

Abbildung 18: Verteilung der gemessenen As-, Cd-, Cr-, Cu-, Hg-, Ni-, Pb-, V- und Zn-Gehalte in den Moosproben des MM2015 (Standorte in Bayern) und des MMBY2016 115

Abbildung 19: Vergleich der geostatistischen Flächenschätzungen der As-Gehalte in den Moosen aufgrund der bundesweiten Daten des MM2015 (links) und denen des MMBY2016 (rechts) 116

Abbildung 20: Zeitliche Trends der As-, Cd- und Cr-Gehalte in Moosproben zweier Monitoringprogramme (Jahresmediane 1990–2016; Bayern) 116

Abbildung 21: Vergleich der geostatistischen Flächenschätzungen der Cd-Gehalte in den Moosen aufgrund der bundesweiten Daten des MM2015 (links) und denen des MMBY2016 (rechts) 117

Abbildung 22: Vergleich der geostatistischen Flächenschätzungen der Cr-Gehalte in den Moosen aufgrund der bundesweiten Daten des MM2015 (links) und denen des MMBY2016 (rechts) 118

Abbildung 23: Zeitliche Trends der Cu-, Hg- und Ni-Gehalte in Moosproben zweier Monitoringprogramme (Jahresmediane 1990–2016; Bayern) 119

Abbildung 24: Vergleich der geostatistischen Flächenschätzungen der Hg-Gehalte in den Moosen aufgrund der bundesweiten Daten des MM2015 (links) und denen des MMBY2016 (rechts) 120

Abbildung 25: Zeitliche Trends der Pb-, V- und Zn-Gehalte in Moosproben zweier Monitoringprogramme (Jahremediane 1990–2016; Bayern) 121

Abbildung 26: Räumliche Verteilung der Freiflächen-/Traufstandorte im MM2015 124

Abbildung 27: Typische Ausprägungen der drei Standortkategorien für Probenentnahmeflächen 124

Abbildung 28: Elementspezifische Medianwertverhältnisse zwischen den Datenkollektiven des Freiflächen-, Halbtrauf- und Traufbereichs mit signifikanten Medianwertunterschieden des MM2015 (oben) und 2012/13 (Meyer 2017, unten) 130

Abbildung 29: Regressionsmodelle für die Beziehung zwischen dem Verhältnis der Konzentrationen von Cu, Hg, Pb und Sb in den Moosen und dem Verhältnis der Blattflächenindizes zweier Entnahmeflächen 133

Abbildung 30: Regressionsmodell für die Beziehung zwischen dem Verhältnis der N-Konz. in den Moosen und dem Verhältnis der Blattflächenindizes zweier Entnahmeflächen 134

Abbildung 31: Geostatistische Flächenschätzungen Cu, Pb, N in Moosen 2015 umgerechnet für einen mittleren gewichteten Blattflächenindex (wLAI) von 5,1 (kampagnenübergreifende Perzentilklassen) 136

Abbildung 32: Übersicht der relativen Bedeutungen der Prädiktoren im RF-Modell (links) und MLR-Modell (rechts) 151

Abbildung 33: Regressionsmodell für den Zusammenhang zwischen Flächenschätzungen der Cd-Gehalte im Moos (Jahr 2015) und mit EMEP modellierter Cd-Gesamtdeposition (Mittel der Jahre 2013-2015) (links) und Variogammanalyse der räumlichen Autokorrelation der Residuen im Regressionsmodell (rechts) 158

Abbildung 34: Räumliche Verteilung der mit dem EMEP -Modell berechneten Cd-Deposition (Mittel der Jahre 2013-2015) (links), der aus Konzentrationen in Moosen abgeleiteten Regressionsschätzungen

(LR) (mittig) sowie der durch Regression-Kriging (RK) (rechts) geschätzten Cd-Deposition 159

Abbildung 35: Regressionsmodell für den Zusammenhang zwischen Flächenschätzungen der Pb-Gehalte im Moos (Jahr 2015) und mit EMEP modellierter Pb-Gesamtdeposition (Mittel der Jahre 2013-2015) (links) und Variogammanalyse der räumlichen Autokorrelation der Residuen im Regressionsmodell (rechts) 160

Abbildung 36: Räumliche Verteilung der mit dem EMEP -Modell berechneten Pb-Deposition (Mittel der Jahre 2013-2015) (links), der aus Konzentrationen in Moosen abgeleiteten Regressionsschätzungen (LR) (mittig) sowie der durch Regression-Kriging (RK) (rechts) geschätzten Pb-Deposition 161

Abbildung 37: Räumliche Verteilung der Critical-Load-Überschreitung der Pb-Gesamtdeposition für das Schutzgut Ökosystem auf Basis der EMEP-Modellierung (links) und der Regression-Kriging-Schätzung (mittig) und der Abweichungen um mindestens eine Stufe (rechts) 162

Abbildung 38: Regressionsmodell für den Zusammenhang zwischen geostatistischen Flächenschätzungen der N-Gehalte in den Moosen (2015) und mit LE modellierten N-Gesamtdepositionen (2013-2015) 163

Abbildung 39: Vergleich der Regressionskarte der N-Gesamtdeposition (auf Basis gemessener und räumlich verallgemeinerter Werte) mit bestehenden LE-Modellierungen (Mittel der Jahre 2013 bis 2015) und Abweichungen vom Mittelwert (LE, MM) bzw. zwischen LE und MM 164

Abbildung 40: Räumliche Verteilung der mit LE modellierten N-Deposition (2013-2015) und geostatistischen Flächenschätzungen der N-Konzentrationen in den Moosen (MM2015) 164

Abbildung 41: Vergleiche der Stichprobenumfänge im Messnetz 2015 mit den für Cd, Hg, Pb und N ermittelten Mindestprobenzahlen (Bezugsebenen: ELCE, BL (=Bundesländer)) 174

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anzahl der Teilnehmerstaaten und Probenentnahmestandorte in den Moss Surveys 1990-2015 (nach: Harmens 2012; Frontasyeva et al. 2016) 38

Tabelle 2: Datengrundlagen der Messnetzplanung für das Moos-Monitoring 2015/16 in Deutschland 43

Tabelle 3: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für 12 Elemente, MM2005, Deutschland 46

Tabelle 4: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für ökologische Raumklassen (ELCE40) in Deutschland, MM2005 47

Tabelle 5: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) nach Bundesländern, MM2005 48

Tabelle 6: Planungsvarianten für Mindestprobenzahlen (MPZ) im Moss-Messnetz 2015/16 für unterschiedliche Raumkategorien (Bundesländer, ELCE40) 53

Tabelle 7: Vergleich der aus punktuellen Messungen berechneten perzentilstatistischer Kennwerte des Moos-Messnetzes 2005/06 und der Standortauswahl 2015/16 (Bezugsebene: Deutschland) 57

Tabelle 8: Vergleich perzentilstatistischer Kennwerte der geostatistischen Flächenschätzung auf Basis des Moos-Messnetzes 2005/06 und der Standortauswahl 2015/16 (Bezugsebene: Deutschland) 58

Tabelle 9: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für 12 Elemente in Deutschland in der Standortauswahl 2015/16 58

Tabelle 10: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für ökologische Raumklassen (ELCE40) in Deutschland, MM2015 59

Tabelle 11: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) nach Bundesländern, MM2015 60

Tabelle 12: Verteilung der Standorte des Moos-Messnetzes 2015/16 auf die Bundesländer 62

Tabelle 13: Modifikationen der Messnetzplanung 2015/16 im Gelände 62

Tabelle 14: Bestimmungsgrenzen der bestimmten Elemente (BG) 71

Tabelle 15: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung (in Bezug auf den Sollwert) von Stickstoffbestimmungen in Referenzmaterialien über den Messzeitraum 72

Tabelle 16: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung (in Bezug auf den Sollwert) von Metallbestimmungen in Referenzmaterialien über den Messzeitraum 72

Tabelle 17: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung (in Bezug auf den Sollwert) vom Moosreferenzmaterial M2 73

Tabelle 18: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung (in Bezug auf den Sollwert) vom Moosreferenzmaterial M3 73

Tabelle 19: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung in Bezug auf die Erstbestimmung von Probe 2571, Moss Survey 2005. Erstbestimmung durch die LUFA Nord-West. 74

Tabelle 20: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung in Bezug auf die Erstbestimmung von Probe 3050, Moss Survey 2005. Erstbestimmung durch die LUFA Nord-West. 74

Tabelle 21: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung in Bezug auf die Erstbestimmung von Probe 3069, Moss Survey 2005. Erstbestimmung durch die LUFA Nord-West. 75

Tabelle 22: Veränderungen der Medianwerte der Schwermetallgehalte im Moos im Vergleich zu Trends der berichteten Schwermetallemissionen in Deutschland (NaSE 2017) 99

Tabelle 23: Übersicht der verwendeten Daten (inkl. Beprobungsjahre) für integrative Analysen 113

Tabelle 24: Übersicht der verwendeten Daten für die Untersuchungen des Kronentrauffeffektes 125

Tabelle 25: Mittelwert, Standardabweichung und relativer Variationskoeffizient der elementspezifischen Medianwertverhältnisse zwischen den Datenkollektiven des Freiflächen-, Halbtrauf- und Traufbereichs der Jahre 2012, 2013 (Meyer 2017) und 2016 (MM2015) 131

Tabelle 26: Übersicht der untersuchten Deskriptoren zur Evaluierung der Stoffkonzentrationen im MM2015 140

Tabelle 27: Übersicht der verwendeten Datengrundlagen aus Biomonitoring und Modellierung 156

Tabelle 28: Flächenbilanz der Critical-Load-Überschreitungen der Pb-Gesamtdeposition für das Schutzgut Ökosysteme auf Basis der EMEP-Modellierung und der Regression-Kriging-Schätzung 161

Tabelle 29: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für 12 Elemente in Deutschland, berechnet mittels zweier Methoden anhand der Daten des MM2015 171

Tabelle 30: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) nach Untersuchungsräumen, berechnet anhand der Daten des MM2015 172

Tabelle 31: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) nach Bundesländern, berechnet anhand der Daten des MM2015 173

Tabelle 32: Flächenanteile der ökologischen Raumklassen und Bundesländer (BL) mit erreichten Mindestprobenzahlen (MPZ) berechnet auf der Basis des Messnetzes 2015 (n= 400) mit Daten des Jahres 2005 (bisherige Methodik) und 2015 (erweiterte Methodik) 175

Abkürzungen

AAS	Atom-Absorptionsspektroskopie
aBFR	Alternative bromierte Flammschutzmittel
Al	Aluminium
AO	Größe des gehölzfreien Offenlandes an und auf einer Moosentnahmefläche
As	Arsen
Ba	Barium
BFI	Blattflächenindex (Leaf Area Index)
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
CL	Critical Loads
CLC	Corine Landcover
CLRTAP	Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution
CTM	Chemisches Transportmodell
Co	Cobalt
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CV	Relativer Variationskoeffizient
DFS	Massenspektrometer Thermo Fisher Scientific
dl-PCB	Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle
ECE	Economic Commission for Europe
EEA	European Environmental Agency
ELCE40	Ecological Land Classes of Europe
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EMS	European Moss Survey
EPA	United Stated Environmental Protection Agency
EPA-PAK	Durch die EPA zusammengestellte Liste mit 16 prioritären PAK
EPA-PAK	Durch die EPA zusammengestellte Liste mit 16 prioritären PAK
ESI	Elektrosprayionisierung
Fe	Eisen
GC-MS	Gas Chromatography / Mass Spectrometry
GIS	Geographisches Informationssystem
HBCD	Hexabromcyclododekan
HFR	Halogenierte Flammschutzmittel
Hg	Quecksilber

HM	Schwermetall (heavy metal)
HPLC-MS/MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie
HRGC	Hochauflösende Gaschromatographie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hypcup	*Hypnum cupressiforme*
ICP	International Co-operative Programme
ICP-LII	ICP Forests Level II
ICP-IM	ICP Integrated Monitoring
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
IDW	Inverse Distance Weighting
K	Kalium
LAI	Leaf Area Index (Blattflächenindex)
LC-MSMS	Liquid Chromatography - Mass Spectrometry / Mass Spectrometry
LE	LOTOS-EUROS
M2 / M3	Moos-Referenzmaterialien
ME	Mean Error (Mittlerer Fehler)
Mg	Magnesium
MI	Metall-Index
Mn	Mangan
MM	Deutsches Moos-Monitoring
MMBY	Monitoring mit dem epiphytischen Moos *Hypnum cupressiforme* in Bayern
MMI	Multi-Metall-Index
Mo	Molybdän
MPE	Median of Percental Errors (Median der prozentualen Fehler)
MPEc	Korrigierter Median der prozentualen Fehler
MSE	Mean Standardized Error (Mittlerer Standardisierter Fehler)
MSS	Minimum sample size
MW	Mittelwert
n	Anzahl der Elemente in einer Stichprobe
N	Stickstoff
Na	Natrium
ndl-PCB	Nicht dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle
Ni	Nickel
p	Irrtumswahrscheinlichkeit
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Pb	Blei
PBB	Polybromierte Diphenyle
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine und –furane
PE	Polyethylen
PFAS	Perfluorierte Alkylsubstanzen
PFOS	Perfluoroctansulfonat
POP	Persistent Organic Pollutant (persistenter organischer Schadstoff)
Psepur	*Pseudoscleropodium purum*
Plesch	*Pleurozium schreberi*
QA	Quality assurance
QC	Quality control
QQ-Plot	Quantile-Quantile-Plot
R^2	Bestimmtheitsmaß
RMSSE	Root Mean Square Standardised Error (Wurzel der mittleren standardisierten Fehler-quadratsumme)
r_p	Korrelationskoeffizient (Pearson)
r_s	Korrelationskoeffizient (Spearman)
RSD	Relative Standardabweichung
RSE	Residual standard error
Sb	Antimon
SC	Deckungsgrad der Strauchschicht
SD	Standardabweichung
Sk	Skewness (Schiefe)
sLAI	Einfacher Blattflächenindex
SR	Spannweiten-Ratio
Sr	Strontium
SSAD	Sample Size for Arbitrary Distributions
TC	Deckungsgrad der Baumschicht
Ti	Titan
TR	Rauhigkeit der Baumschicht
TSC	Deckungsgrad der Baum- und Strauchschicht
TVol	Volumen der Baumschicht
UBA	Umweltbundesamt
UBA-Luft	UBA-Luftmessnetz

UNECE	United Nations Economic Commission for Europe
UPB	Umweltprobenbank des Bundes
V	Vanadium
V_r	Relativer Variationskoeffizient
WGE	Working Group on Effects
wLAI	Gewichteter Blattflächenindex
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Zn	Zink

Glossar

Akkumulation Anreicherung von Stoffen z.B. im Boden oder in Pflanzen.

Bioindikation Aufzeigen und Ermittlung von Umwelteinwirkungen mit ausgewählten Tier- oder Pflanzenarten, die auf Umweltbelastungen reagieren.

Biomonitoring Qualitative und quantitative Überwachung von Schadstoffen in der Umwelt mit Organismen.

Deposition Ablagerung von Schadstoffen auf die Oberfläche biotischer und abiotischer Systeme. Dabei ist trockene Deposition (Ablagerung von Staubpartikeln und Gasen direkt an der Oberfläche) von nasser Deposition (Niederschlag von Gasen und Partikeln durch Ausregnen) und okkulter Deposition (Eintrag durch Interzeption von Nebel, Rauhreif, Reif, Tau, d.h. abgesetzten Niederschlag) zu unterscheiden.

Ersatzstandort Probenentnahmestandort, der anstelle eines für das Moos-Messnetz 2015/16 geplanten Standortes beprobt wurde.

Freiflächenstandort Probenentnahmestandort, welcher sich mindestens 3 m vom Ende der am nächsten entfernten Baumkrone eines Waldbestandes befindet.

Geostatistik Statistische Verfahren zur Untersuchung der räumlichen Autokorrelation punktuell gemessener metrisch-kontinuierlicher Daten (Variogramm-Analyse) und zu ihrer räumlich gewichteten Extrapolation (Kriging).

Halbtraufstandort Probenentnahmestandort, welcher direkt unter dem Ende des Baumkronenüberhanges eines Waldbestandes (0 m), d.h. teils unter dem Schirm eines Waldbestandes und teils auf der angrenzenden Freifläche liegt.

Indikator Beobachtbarer, messbarer Sachverhalt, der als Teil eines komplexeren, nicht oder nur mit hohem Aufwand direkt messbaren Sachverhalts (Indikandum) auf diesen verweist.

Kriging Geostatistisches Verfahren zur Extrapolation von Punktdaten, das die mittels Variogramm-Analyse modellierte räumliche Autokorrelationsstruktur zur räumlich gewichteten Messdaten-Interpolation nutzt.

Metadaten	Informationen über Messdaten (Wo werden sie erhoben? Wie werden sie erhoben? Wer erhebt sie?).
Mehrfachprobenstandort	Probenentnahmestandort, an dem 3 Teilproben unabhängig voneinander gesammelt, verarbeitet und analysiert werden, um quantitative Anhaltspunkte für die mit der gewählten Methode einhergehende Unsicherheit zu gewinnen.
POP-Standort	Probenentnahmestandort für die Analyse von persistenten organischen Schadstoffen
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
Standardprobenfläche	Probenentnahmestandort für die Schwermetall- und Stickstoffanalytik
Traufstandort	Probenentnahmestandort, welcher vollständig unter dem Schirm eines Waldbestandes liegt.
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

Zusammenfassung

Im European Moss Survey (EMS) des ICP Vegetation werden in Deutschland seit 1990 – mit Ausnahme des Jahres 2010 – alle 5 Jahre Moosproben entnommen, auf Schwermetallgehalte (seit 2005 auch N-Gehalte) hin analysiert und (geo-)statistisch ausgewertet (Herpin et al. 1995; Pesch et al. 2007a; Schröder et al. 2002; Siewers & Herpin 1998). Im deutschen Beitrag zum EMS 2015 (Harmens et al. 2016) wurden die flächendeckende atmosphärische Bioakkumulation von 12 Schwermetallen und Stickstoff in Hintergrundgebieten Deutschlands sowie in einer Pilotstudie eine breite Palette von persistenten organischen Stoffen (Persistent Organic Pollutants, POP) (PAK, PCDD/F, dl-PCB, Flammschutzmittel) mit Hilfe von ektohydren Moosen quantitativ erfasst.

Planung des Moos-Messnetzes 2015. Für das deutsche Moos-Monitoring (MM) des Jahres 2015 (MM2015) sollte das in der Kampagne 2005 verwendete bundesdeutsche Messnetz für Schwermetall- und Stickstoffkonzentrationen in Moosen (726 Standorte) auf etwa die Hälfte reduziert werden, ohne dass es zu wesentlichen Einbußen der statistischen Validität der Messdaten gegenüber der Vorgängerkampagne kommt und mithin weitere (inter-) nationale Anforderungen an die Messnetzplanung erfüllt bleiben. Gemäß den Vorgaben des Handbuchs zum EMS (ICP Vegetation 2014) sollen mindestens 1,5 Moosproben je 1000 km² entnommen werden, was in Deutschland einer Anzahl von 536 Standorten entspricht. Jedes Depositionsfeld des European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP; 50 km mal 50 km) sollte mindestens zwei Probenentnahmeflächen beinhalten (= 404 Standorte in Deutschland). In Gebieten mit steileren Depositionsgradienten werden höhere Beprobungsdichten empfohlen. Zwecks Vergleichbarkeit der Daten wird geraten, die Moossammelstellen in die Nähe von Messstationen für die atmosphärische Deposition zu legen und den Bereich 2 km um die bisherigen Moossammelstellen auch für die aktuelle Probenentnahme zu nutzen. Für die Messnetzplanung wird zudem die Einhaltung statistisch valider Mindestprobenzahlen (MPZ) für unterschiedliche Raumkategorien (administrative Einheiten, ökologische Raumklassen) sowie die Gewährleistung der geostatistischen Messwertrepräsentanz nahe gelegt. Zur Operationalisierung der oben genannten Kriterien und Neuorganisation des deutschen Moos-Messnetzes wurde ein mehrstufiger Ansatz einer integrierten Nutzung von Methoden der Entscheidungsunterstützung und Geoinformationssystemen entwicklelt. Für die Parametrisierung des Entscheidungsmodells wurden MPZ für verschiedene räumliche Ebenen (Deutschland, Bundesländer, ökologische Raumklassen (ELCE)[1]) berechnet und gebietsbezogene Mindestbeprobungsdichten festgelegt.

Die rechnergestütze Methodik ermöglichte es, zahlreiche Parametrisierungvarianten mit hoher Effizienz und Reproduzierbarkeit zu untersuchen und das neue Messnetz durch Vergleich mit den Daten der Vorgängerkampagne in methodischer Anlehnung an Pesch et al. (2007b, 2008) sowie Schröder & Pesch (2005) zu überprüfen. Für den Survey 2015 wurde das deutsche Moos-Monitoringnetz gegenüber der Kampagne 2005 von 726 auf 400 Standorte reduziert. Dies entspricht einer räumlichen Beprobungsdichte in Deutschland von durchschnittlich 1,1 Moosproben je 1000 km². Das neu strukturierte Moos-Messnetz 2015 bleibt mit anderen Umweltbeobachtungsnetzen in Deutschland (ICP Forests, ICP Integrated Monitoring, Umweltprobenbank des Bundes) harmonisiert. Die für den deutschen Survey 2015 gewählte Teilstichprobe weist hinsichtlich der untersuchten 12 Elemente (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn, N) keine signifikant von der Vollstichprobe des Survey 2005 abweichenden Medianwerte auf. Gleiches konnte für alle 168 länderspezifischen bzw. 144 ELCE-spezifischen Teilstichproben sichergestellt werden. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass v.a. im Hinblick auf die räumliche Verallgemeinerbarkeit der Schwermetall- und Stickstoffkonzentrationen in den Moosen und Vergleiche mit Modellierungen der atmosphärischen Deposition weitere Reduzierungen unter 400 Standorte in Deutschland nicht mehr ratsam sind.

[1] ELCE: Ecological Land Classes of Europe (Hornsmann et al. 2008)

Moosprobenentnahme. Für das MM2015 wurden die im Moss Manual (ICP Vegetation 2014) enthaltenen Empfehlungen in einer deutschen Probenentnahmerichtlinie präzisiert. Nach diesen Vorgaben wurden für den Survey 2015 in Deutschland an 400 Standorten 462 Moosproben (454 Standardproben für die Schwermetall- und N-Analytik, 8 POP-Proben) entnommen und proben- bzw. standortbeschreibende Informationen („Metadaten") erhoben. Die Moosproben wurden zwischen 09.06.2016 und 06.03.2017 gesammelt. Jeweils etwa ein Drittel lässt sich den Moosarten *Pleurozium schreberi*, *Hypnum cupressiforme* und *Pseudoscleropodium purum* zuordnen. Für die Qualitätsicherung im nächsten Survey 2020 wurden Rückstellproben an die zuständige Stelle in Finnland übergeben. Die Langfristspeicherung der Metadaten erfolgte mittels einer am Lehrstuhl für Landschaftsökologie der Universität Vechta entwickelten Datenbankanwendung *MossMetEU*[2].

Chemische Moos-Analytik. Das analysierte Stoffspektrum umfasst die vom ICP Vegetation als Standardelemente deklarierten 12 Schwermetalle (HM), Stickstoff sowie in einer Pilotstudie die Auswahl einer breiten Palette von POP aus acht Substanzgruppen. Die Bestimmung der Konzentrationen von Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V und Zn in den Moosen erfolgte nach DIN EN ISO 17294-2 (ISO 2017) durch ein ICP-MS (Agilent 7900 mit Probenschleife) sowie für Hg gemäß DIN EN ISO 16772 (ISO 2005) mit Kaltdampf AAS (Mercur) nach Reduktion mit Zinn(II)chlorid ohne Anreicherung. N-Massenkonzentrationen (Gesamtstickstoff) wurden mit der Verbrennungsmethode nach VDLUFA Methodenbuch, Band II, 3.5.2.7 (VDLUFA 1995) mit einem Stickstoff-Kohlenstoff-Analysator (Elementar Vario Max) bestimmt. Darüber hinaus wurden 17 polychlorierte Dibenzodioxine und –furane (PCDD/F), 16 polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), 12 dioxinähnliche PCB (dl-PCB) und 6 nicht dioxinähnliche PCB (ndl-PCB) mittels hochauflösender Gaschromatographie in Kopplung mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC-HRMS; Waters Autospec oder DFS Massenspektrometer Thermo Fisher Scientific) gemessen. und mittels Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert. 24 polybromierte Diphenylether (PBDE) und 7 polybromierte Biphenyle (PBB) wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS; Agilent 6890/5973) sowie 19 alternative halogenierte Flammschutzmittel (HFR) wie Dechlorane Plus bzw. deren Abbauprodukte mittels Gaschromatographie-Tandemmassenspektrometrie unter Atmosphärendruckionisation (GC-API-MS/MS) bestimmt und der Analytengehalt mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert. Die Bestimmung 3er Isomere von Hexabromcyclododekan (HBCD) sowie 16 perfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) erfolgte mittels Flüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie (HPLC-MS/MS; Agilent). Die Messergebnisse wurden an das Data Management System des Moss Survey Coordination Centre, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation[3], in der die Messdaten des gesamten europäischen Moos-Monitoring-Netzes zusammengeführt und langfristig gespeichert werden, übergeben.

Statistische Datenanalysen. Die Befunde des MM2015 zeigen für Deutschland einen klaren, signifikanten Rückgang der Konzentrationen in den Moosen für die meisten Schwermetalle (1990–2015), nicht aber für Stickstoff (2005–2015) und Quecksilber (1995–2015, in sechs Bundesländern).

<u>Al - Aluminium.</u> Die Messungen der Al-Konzentrationen an 400 Standorten des MM 2015 in Deutschland ergaben Werte zwischen 41,3 und 2965,0 µg/g (bundesweiter Median: 196,9 µg/g). Die Langfristtrends der Al-Mediane von 1995 bis 2015 sind sowohl auf Bundesebene als auch in den Ländern durch deutliche Abnahmen gekennzeichnet. Auch zwischen 2005 und 2015 ist der bundesweite Al-Median signifikant um 31,8 % zurückgegangen. Lösen sich die räumlichen Schwerpunkte der Jahre 1995 bis 2005 in Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt, Sachsen und Thüringen allmählich auf, fällt im Jahr 2015 v.a. Süd-Deutschland durch im Vergleich zum übrigen Bundesgebiet höhere Al-Gehalte in den Moosen auf.

[2] http://www.mapserver.uni-vechta.de/mossEU/login.php
[3] http://moss.jinr.ru/

As - Arsen. In Deutschland wurden im MM2015 an insgesamt 398 Standorten As-Gehalte in Moosen zwischen 0,018 und 1,514 µg/g (Medianwert: 0,108 µg/g) quantitativ bestimmt. Seit 1990 hat annährend in jedem Land ein stufenweiser, meist signifikanter Rückgang der As-Mediane stattgefunden. Für das Bundesgebiet sind von 1990 bis 2015 signifikante Abnahmen von -68 % und im Vergleich zur letzten Kampagne 2005 um -32,5 % (großräumig) festzustellen. Diese rückläufigen Trends stimmen mit den für Deutschland berichteten Entwicklungen der As-Emissionen 1990-2015 (-94 %) und 2005-2015 (-15,6 %) gut überein (NaSE 2017). Als durchgängiger Hot Spot der Bioakkumulation von As in Moosen tritt von 1990 bis 2015 v.a. der Freistaat Sachsen und in abgeschwächter Form auch der Bereich des südlichen Oberrheins in Erscheinung. Im Jahr 2015 sind zudem Teile Bayerns als Schwerpunkträume der As-Konzentrationen in den Moosen auszumachen.

Cd - Cadmium. Die im Survey 2015 in 398 Moosproben gemessenen Cd-Konzentrationen bewegen sich in einer Spanne zwischen 0,035 und 1,760 µg/g (Medianwert: 0,136 µg/g). Im Zeitraum 1990-2015 sank der deutschlandweite Median der Cd-Konzentrationen um -52,5%. Stieg der mittlere Cd-Gehalt in den Moosen noch zwischen 1990 und 1995 um +2,1%, nahm er ab dem Jahr 1995 bis 2005 um -28,3% ab. Zwischen 2000 und 2005 konnten keine signifikanten Veränderungen in Deutschland festgestellt werden. Seit dem letzten MM2005 sind die mittleren Cd-Konzentrationen im Moos erneut rückläufig (-35,2%). Die zeitliche Entwicklung der Cd-Gehalte in den Moosen steht im Einklang mit den berichteten Trends der Cd-Emissionen 1990-2015 in Deutschland (-72,1 %)(NaSE 2017). Von 1990 bis heute zeigt sich ein breites Band mit relativ zu anderen Bereichen Deutschlands gesehen hohen Cd-Konzentrationen vom Niederrhein über Hessen und Thüringen bis nach Sachsen. Nach den aktuellen Erhebungen 2015 tritt Mecklenburg-Vorpommern wie bereits 1995 und 2000 als räumlicher Schwerpunkt mit leicht erhöhten Cd-Gehalten hinzu.

Cr - Chrom. Im MM2015 wurden in Deutschland an 399 Standorten Cr-Gehalte zwischen 0,05 und 4,95 µg/g in Moosen gemessen (Medianwert: 0,57 µg/g). Der zeitliche Trend 1990-2015 zeigt bis 2005 einen deutlichen regionalen Anstieg der Cr-Konzentrationen in Ostdeutschland, wobei im Gegensatz zu 1990, als der Belastungsschwerpunkt in Ostmitteldeutschland lag, der Hot Spot 2005 an der Ostsee in Mecklenburg-Vorpommern lag. Diese auffällig hohen Cr-Gehalte in Mecklenburg-Vorpommern waren 2015 nicht mehr festzustellen, so dass das Jahr 2005 als Ausnahmejahr einzustufen ist. Bei Cr zeigen sich in Deutschland gute Übereinstimmungen der berichteten Emissionstrends mit dem Langfristtrend 1990-2015 der Stoffkonzentrationen in den Moosen und aus o.g. Gründen entsprechend weniger gute beim Vergleich 2015 mit der Vorgänger-Kampagne 2005. Im aktuellen Survey 2015 ist zusätzlich zu den bisherigen Schwerpunkten zentrales, westliches und südwestliches Deutschland auch der größte Teil Bayerns als kampagnenspezifischer Cr-Hot Spot erkennbar.

Cu - Kupfer. In Deutschland wurden 2015 an allen der 400 aufgesuchten Standorte Cu-Konzentrationen zwischen 1,68 µg/g und 13,94 µg/g in den Moosen gemessen (Medianwert: 4,65 µg/g). Im Zeitraum 1990 – 1995 zeigt der bundesweite Trend eine signifikante Zunahme von +7,5 %. Von 1995 nach 2000 sinken die Cu-Mediane in allen Ländern mit Ausnahme von Berlin, Hamburg und Saarland signifikant. Von 2000 bis 2005 kommt es bundesweit gesehen zu einer signifikanten Zunahme des Cu-Medians (+1,8 %). Aktuell sind zwischen den Jahren 2005 und 2015 wieder signifikante Abnahmen der Mediane der Cu-Gehalte in den Moosen um -36 % und im Vergleich zum Basisjahr 1990 Abnahmen um -47 % festzustellen. Die Entwicklung der Bioakkumulation seit 1990 läuft damit gegen den berichteten Trend der Cu-Emission in Deutschland (+30,7 %). Der unterschiedliche Trend dürfte hauptsächlich auf das sehr unsichere Emmissionsinventar zurückzuführen sein.. Über alle fünf Monitoring-Kampagnen von 1990 bis 2015 hinweg erweisen sich v.a. Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen sowie die Räume Hamburg und Ludwigshafen als durchgängige Hot Spots der Cu-Anreicherung in den Moosen. Zudem ist 2015 auch der größte Teil Brandenburgs als Schwerpunktraum auszumachen.

Fe - Eisen. In 2015 wurden in Deutschland an 400 Standorten Fe-Gehalte zwischen 75 µg/g und 2505 µg/g mit einem bundesweiten Medianwert von 206,2 µg/g nachgewiesen. Die prozentualen Verände-

rungen der Fe-Mediane zwischen 1990 und 2015 belegen eine tendenziell abnehmende Fe-Konzentration in den Ländern und auf Bundesebene. Im Zeitraum 1990-2015 zeigen die Fe-Mediane bundesweit statistisch signifikante Abnahmen um -66,7 % und zwischen 2005 und 2015 um -37,2 %. Zwischen 2005 bis 2015 gehen die Fe-Konzentrationen in den Moosen flächendeckend zurück. Als Schwerpunkträume mit durchgängig erhöhter Fe-Anreicherung seit 1990 fallen der südliche Oberrhein, Nordrhein-Westfalen, große Teile Mecklenburg-Vorpommerns, der Raum Halle-Leipzig sowie der Osten von Sachsen und Brandenburg auf. 2015 treten weite Teile Bayerns und Baden-Württembergs als Hot Spot für Fe-Konzentrationen in den Moosen hinzu.

Hg - Quecksilber. Im Jahr 2015 liegen die Messwerte von 397 Moosproben für Hg zwischen 0,0047 und 0,196 µg/g, und der bundesweite Median beträgt 0,0446 µg/g. Von 1995 bis 2000 ist eine signifikante Zunahme der Hg-Mediane in vier Bundesländern zu verzeichnen (= 26 % der Fläche Deutschlands), welche sich bundesweit allerdings nicht bestätigt. Zwischen 2000 und 2005 sank der Hg-Median in fast allen Bundesländern und der deutschlandweite Median um -14,6 %. Seit der letzten Moos-Kampagne 2005 gingen die Hg-Konzentrationen in den Moosen signifikant um weitere -4 % zurück. Von 1995 bis 2015 ist in acht Bundesländern (= 40 % der Fläche Deutschlands) dagegen keine signifikante Abnahme zu verzeichnen. Im Vergleich zu den berichteten Hg-Emissionstrends in Deutschland (-54 % seit 1995; -33,5 % seit 2005) ist der Rückgang der Hg-Gehalte in den Moosen deutlich schwächer ausgeprägt, was insbesondere auf Re-Emissionen aus dem Boden und einen hohen Anteil grenzüberschreitenden Ferntransports bei gasförmigem elementarem Quecksilber zurückgeführt werden kann. Im Gesamtzeitraum von 1990 bis 2015 erweisen sich der südliche Oberrhein, der Niederrhein, Nord-Thüringen, das Erzgebirge sowie der Westen Mecklenburg-Vorpommerns als durchgängige Schwerpunkträume für Hg-Gehalte in den Moosen. Brandenburg, Hessen und weite Teile Niedersachsens fallen zudem 2015 als Bereiche mit überdurchschnittlichen Hg-Konzentrationen auf.

Ni - Nickel. Die im MM2015 an 400 Standorten gemessenen Ni-Gehalte variieren zwischen 0,068 und 7,416 µg/g (Medianwert: 0,68 µg/g). Die prozentualen Entwicklungen der Ni-Bioakkumulation zeigen für den Zeitraum von 1990 bis 2000 auf Bundesebene eine statistisch signifikante Abnahme um -52 %. Im Zeitraum 2000–2005 kommt es, nach stets signifikanten Abnahmen, erstmals zu einer, allerdings nicht signifikanten Zunahme des Medians auf Bundesebene (+2,7 %). Von 2005 bis 2015 ist dagegen wieder ein signifikanter Rückgang von -41,3 % feststellbar. Insgesamt nehmen die Ni-Gehalte in den Moosen seit 1990 um –71,1 % ab. Hierzu passen auch die berichteten Trends der Ni-Emissionen in Deutschland (-72,0 %) auffallend gut. Räumliche Schwerpunkte mit seit 1990 durchgängig relativ hohen Ni-Konzentrationen im Moos bilden das Ruhrgebiet und der Oberrhein. 2015 eweisen sich zudem Großteile von Bayern, Baden-Württemberg und Hessen als Schwerpunkträume der Ni-Anreicherung in den Moosen.

Pb - Blei. Die Monitoringkampagne 2015 mit 400 in Deutschland gesammelten Moosproben ergab Pb-Konzentrationen zwischen 0,47 und 19,34 µg/g und einen bundesweiten Median von 1,830 µg/g. Als deutschlandweiter Trend zeichnet sich seit 1990 eine kontinuierliche Abnahme der mittleren Pb-Gehalte in den Moosen ab: Zwischen 1990 und 2015 ist die Pb-Konzentration in Deutschland um -85,9 % gesunken und eine ähnliche Tendenz ist in den meisten Bundesländern festzustellen. Seit der Kampagne 2005 zeigen sich Abnahmen der Bleikonzentrationen in den Moosen um -23 %. Die Befunde des Moos-Monitorings stimmen insgesamt sehr gut mit den seit 1990 um -90,2 % abnehmenden Trends der Pb-Emission überein. In der Zeitreihe der fünf kampagnenspezifischen Perzentilkarten lassen sich Nordrhein-Westfalen, das Saarland, der Harz, das Erzgebirge sowie der Schwarzwald durchgängig als Schwerpunkträume der Pb-Anreicherung in den Moosen identifizieren. In der Kampagne 2015 zeigt außerdem der Raum Hamburg auffällig hohe Pb-Konzentrationen.

Sb - Antimon. In der Monitoringkampagne 2015 wurden in Deutschland an 397 Standorten Sb-Gehalte zwischen 0,005 und 0,41 µg/g in Moosproben gemessen (Median: 0,09 µg/g). Nach einer signifikanten Abnahme der bundesweiten Sb-Mediane im Zeitraum von 1995 bis 2000 (-13 %) erfolgte zwischen 2000 und 2005 ein signifikanter Anstieg um 7 % und zwischen 2005 und 2015 wieder ein Rückgang

um 43 %. Räumliche Hot Spots des Survey 2015 mit über dem bundesweiten Median liegenden Sb-Konzentrationen liegen in den Ländern Baden-Württemberg, Brandenburg, Hamburg, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Schleswig-Holstein und Sachsen.

V - Vanadium. Die bundesweit an 397 Standorten in der Kampagne 2015 ermittelten V-Gehalte in den Moosen variieren zwischen 0,03 - 5,25 µg/g. Die zeitliche Entwicklung zeigt eine quasi kontinuierliche Abnahme der V-Akkumulationen (bundesweite Mediane) von 1990 über 1995 (-43,6 %) nach 2000 (-39,4 %). Zwischen 2000 und 2005 ergeben sich wenige Veränderungen und im Zeitraum 2005 bis 2015 sind wieder weitere deutliche Rückgänge zu verzeichnen (-52,1 %). Ähnlich ist der langfristige Trend 1990 - 2015 durch eine signifikante Abnahme des V-Medians um 83,2 % gekennzeichnet. Räumliche Schwerpunkte der V-Anreicherung in den Moosen finden sich seit 1990 durchgängig im Westen Nordhein-Westfalens sowie im Süd-Osten Baden-Württembergs, wobei im Jahr 2015 zusätzlich der Raum Bremen, Schleswig-Holstein und Teile Bayerns auffallen.

Zn - Zink. Die in der Kampagne 2015 in den Moosen gemessenen Zn-Gehalte (n = 400) weisen einen Medianwert von 30,69 µg/g auf und schwanken zwischen 11,8 und 92,41 µg/g. In der zeitlichen Entwicklung seit 1990 zeigt sich von 1990 nach 1995 vorerst eine flächenhafte Zunahme der Zn-Gehalte (Medianwertveränderung: 24 %), dann von 1995 nach 2000 ein entsprechender Rückgang (-24 %), von 2000 nach 2005 eine flächenhafte Zunahme (14 %) und von 2005 bis 2015 mit Ausnahme Mecklenburg-Vorpommern wiederum eine nahezu flächendeckende Abnahme der Zn-Konzentrationen im Moos (-34 %). Die jeweiligen Hot Spots für Zn sind dabei oft dieselben, wobei im Survey 2015 Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Sachsen-Anhalt und Südhessen als räumliche Schwerpunkte auffallen. Die seit 1990 bundesweit abnehmenden Zn-Mediane (-29,4 %) erweisen sich als gegenläufig zu den berichteten Zn-Emissionstrends (+20,9 %). Wie bereits bei Cu ist das sehr unsichere Emmissionsinventar bei Zn als Haupterklärung für den unterschiedlichen Trend anzusehen.N - Stickstoff. Die 2015 in 400 Moosproben gemessenen Gesamtstickstoff-Konzentrationen liegen im Bereich 0,80 % und 3,49 % mit einem Medianwert von 1,431 % Tr. Die Medianwertvergleiche zeigen, dass sich zwischen 2005 und 2015 die N-Konzentrationen weder in Deutschland noch in den meisten Bundesländern signifikant verändert haben. Im selben Zeitraum durchgängige Schwerpunkträume liegen in Nordrhein-Westfalen und Mecklenburg-Vorpommern und im Jahr 2015 zusätzlich auch in Nordwest-Deutschland, wobei das räumliche Muster der im Moos-Survey 2015 ermittelten N-Gehalte die erwartete Verteilung der N-Deposition in Deutschland deutlicher zeigt, als dies noch 2005 der Fall war. Da im Jahr 2015 die seit 2005 um 23,9 % zunehmenden NH_3-Emissionen zu etwa 95 % aus der Landwirtschaft stammten (NaNE 2017), ist anzunehmen, dass wegen ihr die N-Gehalte in den Moosen anhaltend hoch und entgegen den meisten Schwermetallen nicht zurückgegangen sind.

Persistente organische Schadstoffe. Mit Ausnahme von PBBs und PFASs konnten POPs aller Substanzgruppen quantifiziert werden, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß. Die Ergebnisse zeigen die weiträumige Verbreitung von PAK, PCDD/F, dl-PCB, Flammschutzmittel in Deutschland sowie die prinzipielle Eignung ektohydrer Moose als Bioindikator für diese Substanzgruppen. Die höchsten Anteile an PCDD/F und PAK in den Moosen wurden an Standorten in der Nähe des Belauer Sees (Norddeutschland, landwirtschaftliche Nutzung) festgestellt, dl-PCB-Werte waren im Saarland am höchsten (Ballungsraum). Die Gesamtkonzentrationen an HBCD und PBDE (einschließlich BDE 209) waren im Nationalpark Harz am höchsten, diejenigen für alternative Flammschutzmittel an einem Standort des Saarlandes (Ballungsraum) und am Standort Harz. Die Konzentrationen der einzelnen Substanzen können von der räumlichen Verteilung der substanzgruppenspezifischen Befunde abweichen. Das heißt, die Konzentrationen für Dechlorane Plus waren am Harz am höchsten, gefolgt von den Standorten Solling (Forstwirtschaft) und Scheyern (Landwirtschaft). Am niedrigsten waren sie am Standort in der Halle-Leipzig-Region. Über alle POP betrachtet waren die Konzentrationen in der alpinen Probe (Wimbachtal bei Berchtesgaden) in der Regel am geringsten. Die in dieser Pilotstudie ermittelten Werte für PAK und Dioxine liegen im Konzentrationsbereich anderer mitteleuropäischer und / oder deutscher Standorte (Capozzi et al. 2016; Danielsson et al. 2016; Foan et al. 2014; Zechmeister et al. 2016).

Die hier beobachteten PBDE-Konzentrationen in den Moosen sind niedriger als diejenigen, die an Hintergrundstandorten in Norwegen gesammelt wurden (Mariussen et al. 2008). Hinsichtlich der alternativen Flammschutzmittel zeigten DBDPE, DPTE und Dechlorane Plus den stärksten Anteil am Substanzprofil, wobei die Konzentrationen normalerweise niedriger waren als jene, die in sehr wenigen Studien aus den nordischen Ländern oder der Arktis berichtet wurden (Kim et al. 2018; Na et al. 2015; Schlabach et al. 2011).

Insgesamt legt der Vergleich der Trends der Schwermetallemissionsdaten (NASE 2017) und den Werten des Moos-Monitorings sehr nachdrücklich nahe, dass es nicht ausreicht, nur Emissionsdaten zu betrachten. Vielmehr ist deren Ergänzung durch Immissions- bzw. Depositionsdaten unabdingbar. Dies gilt insbesondere erst recht, wenn Emissionsdaten vielfach nicht auf direkten Messungen (wie bei Hausfeuerungsanlagen) beruhen, sondern auf semiquantitativen Schätzungen. Deren räumliche Differenzierung wie z.B. die Entfernung der Schwermetalldeposition entlang von Straßen sollte ein Aspekt sein, der im MM2020 neben einer Ausweitung der POP-Untersuchungen und einer Pilotstudie zu Mikroplastik berücksichtigt wird.

Vergleiche mit Daten aus dem Bayerischen Moos-Monitoring. Die Teilstudie zielte darauf, die Befunde des deutschen MM durch Vergleich mit verfügbaren Daten aus dem in Bayern durchgeführten Monitoring mit dem epiphytischen Moos *Hypnum cupressiforme* (MMBY; LfU 2003, Köhler & Peichl 2009, Krapp & Peichl 2017) zu evaluieren. Letztere umfassen Daten der Kampagnen 2007 (n = 287), 2010 (n = 281), 2013 (n = 49) und 2016 (n = 46) mit chemischer Analyse von bis zu 26 Elementen. Zehn dieser Elemente (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V und Zn) wurden gleichfalls in den EMS 2005 und 2015 bestimmt, indessen für Sb im MMBY2016 keine Daten verfügbar sind.

Die Schwermetallkonzentrationen in den Moosproben von 60 Standorten des deutschen MM2015 in Bayern (Beprobungsjahr 2016) und 46 Standorten des MMBY2016 weisen bei sieben der neun untersuchten Elemente (As, Cd, Cr, Ni, Pb, V und Zn) keine signifikanten Unterschiede ihrer jeweiligen Medianwerte auf. Dieser Befund ist insofern beachtlich, als der EMS anders als das MMBY neben *Hypnum cupressiforme* zwei weitere Moosarten *Pleurozium schreberi* und *Pleudoscleropodium purum* einbezieht und außerdem ein Großteil der Probenentnahmestandorte des MMBYwesentliche Kriterien des EMS für ein Monitoring der Hintergrundbelastung (300 m Mindestabstand der Probenahmestellen zu größeren Landes- und Bundesstraßen bzw. Autobahnen, Siedlungsflächen und Industrieanlagen; 100 m Mindestabstand zu Einzelhäusern und kleineren Straßen) nicht erfüllt. Die Hg-Mediane und die Cu-Mediane des MMBY2016 sind dagegen signifikant höher im Vergleich zu denen des MM2015. Hinsichtlich der zeitlichen Entwicklungen lassen sich anhand der Moosdaten beider Monitoringprogramme seit 2005 für vier der neun untersuchten Schwermetalle (Cd, Cr, Pb und V) signifikante Abnahmen von mehr als 20 % ausmachen. Bei Cd, Ni, Pb und V stehen die zeitlichen Trends des MM im Einklang mit denen des MMBY. Gleiches gilt für As und Cr, sofern man für As das Kampagnenjahr 2010 und für Cr das Kampagnenjahr 2005 als Ausnahmejahre einstuft und aus der Betrachtung ausschließt. Bei Cu und Zn sind im Vergleich zu den anderen Metallen größere Schwankungen in den Zeitreihen der Elementgehalte erkennbar, wobei innerhalb dieses Schwankungskorridors die Cu- und Zn-Trends beider Monitoringprogramme allerdings gut übereinstimmen. Die in beiden Monitoringprogrammen als rückläufig erkennbaren Trends der Hg-Konzentration in den Moosen zeichnen sich auf sehr unterschiedlichen Akkumulationsniveaus ab, was die Folge unterschiedlichen Analysenmethoden sein kann. Im Ergebnis der Variogrammanalysen wiesen die Daten des MMBY2016 bei vier der neun untersuchten Schwermetalle (As, Cd, Cr und Hg) räumliche Autokorrelationen auf, was vemutlich auf zu geringe Stichprobenzahlen (n = 46) und mithin eine jeweils zu geringe geostatistische Messwertrepräsentanz zurückzuführen ist. Der Vergleich der daran anknüpfenden geostatistischen Flächenschätzungen für das MMBY2016 mit denen des MM2015 ergab bei As, Cd und Cr mittlere Korrelationen zwischen den räumlichen Mustern ($r \geq 0{,}5$). Sehr deutliche Unterschiede zwischen beiden räumlichen Mustern zeigte dagegen Hg.

Untersuchungen zum Kronentraufeffekt an Moosentnahmeflächen. In der Studie wird der auf Filterung (Auskämmung) beruhende Kronentraufeffekt auf stoffliche Kontentrationen in den Moosen für 12 Schwermetalle (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sb, V, Zn) und Stickstoff (N) untersucht. Die an bisherige Vorarbeiten (Pesch et al. 2007 a, Kluge et al. 2013, Meyer 2017, Meyer et al. 2015 a, 2015 b) anknüpfende Hauptfragestellung war es, ob und wie die vertikale und horizontale Vegetationsstruktur mit metrischen Maßzahlen in einer Weise quantifiziert werden kann, dass vegetationsstrukturell diverse Moosentnahmestandorte entlang eines kontinuierlichen Gradienten angeordnet, die Abhängigkeiten zwischen den Elementgehalten in den Moosen und der umgebenden Vegetationsstruktur in einem empirisch-statistischen Modell abgebildet und ggf. flächendeckend für Deutschland geostatistisch kartiert werden können. Die verwendeten Daten umfassen: Konzentrationen der o.g. Elemente in 71 Moosproben von Freiflächen-, Halbtrauf- und Traufstandorten in Nordwest-Deutschland und Daten über neun im Gelände erhobene Merkmale der Vegetationsstruktur an den 25 Moossammelorten des Survey 2015 (Kollektiv 1); Konzentrationswerte von Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn und N in 80 Moosproben 2012 und 79 Proben 2013 von Freiflächen-, Halbtrauf- und Traufstandorten sowie Daten über drei Merkmale der Vegetationsstruktur bzw. umgebenden Landnutzung der insgesamt 159 Moossammelorte in Nordwest-Deutschland (Kollektiv 2); Konzentrationswerte der zwölf Schwermetalle und Stickstoff sowie Daten zur Vegetationsstruktur und der umgebenden Landnutzung an den insgesamt 400 Standardprobenflächen des MM2015 (Kollektiv 3). Aus den Datenkollektiven 1 und 2 wurden Strukturmaße und deren Verhältnisse zwischen den vegetationsstrukturell diversen Probenentnahmeflächen für jeweils denselben Monitoringstandort berechnet und mit den jeweiligen Verhältnissen der Elementkonzentrationen in den Moosen korreliert. Entsprechende Regressionsmodelle wurden berechnet und solche mit $R^2 > 0{,}5$ (Cu, Hg, Pb, Sb und N) auf die 400 Standorte des MM2015 (Kollektiv 3) angewendet. Letzteres zielte darauf, die unter verschiedensten Expositionsbedingungen gemessenen Stoffkonzentrationen in den Moosen für idealtypische Standorte zu berechnen, wofür die Regressionsgleichungen nach der Zielgröße „Elementkonzentration im Moos am idealtypischen Standort“ aufgelöst wurden. Als idealtypische Offenlandstandorte wurden solche mit einem aus der umgebenden Landnutzung und dem Deckungsgrad der Gehölze abgeleiteten Blattflächenindexes (LAI) von 2,96 (= Wiesen und Weiden, gehölzfrei) und als idealtypische Traufstandorte solche mit einem Indexwert von 11 (= Nadelwald) definiert. Des Weiteren wurde das arithmetische Mittel des Blattflächenindex aller 400 Moos-Standorte in Deutschland (wLAI = 5,1) als bundesweit vereinheitlichte mittlere Vegetationsstruktur in Ansatz gebracht. Die Stoffgehalte in den Moosen wurden auf diese drei Standorttypen umgerechnet, variogrammanalytisch untersucht und im Falle bestehender räumlicher Autokorrelationen (Cu, Hg, Pb und N) anschließend mittels Kriging-Interpolation deutschlandweit regionalisiert. Durch die Möglichkeit der nutzungsspezifischen Flächenschätzung von Elementgehalten in Moosen (Wiesen, Weiden, Moore, Heiden, Laub-, Misch- und Nadelwälder) eröffnet die Methodik neues Potenzial für Verknüpfungen mit flächendeckend verfügbaren Daten zur Landnutzung und integrative Analysen mit nutzungsspezifischen Depositionsmodellierungen. Anknüpfungspunkt für die weitere Forschung im MM2020 bildet insbesondere auch die Erhöhung der Erhebungsgenauigkeit des Blattflächenindexes als Indikator des Kronentaufeffektes.

Multivariat-statistische Evaluierung der Stoffgehalte in den Moosen. Ziel der Studie war die multivariat-statistische Evaluierung der Bedeutung eines Satzes potenziell erklärender Variablen für die Abschätzung der Stoffkonzentrationen in den Moosen. Grundlage bildeten die an den 400 Standardprobenflächen 2015 in Deutschland gemessenen Konzentrationen von 12 Schwermetallen und N in den Moosen als Zielvariablen und ein gegenüber dem MM2005 (Pesch et al. 2007 a) aktualisierter bzw. erweiterter Satz von Deskriptoren (atmosphärische Deposition, Meteorologie, Geologie, Boden, Topographie, Probenentnahme, Vegetationsstruktur, Landnutzungsdichte, Bevölkerungsdichte sowie potenzielle Emissionsquellen). Neben einer korrelationsanalytischen Untersuchung der Beziehungen zwischen den Deskriptoren und den Zielvariablen erfolgte eine Regressionsanalyse mittels zweier unterschiedlicher Methoden: Random Forest Regression (RF, Breiman 2001) und Multiple Lineare

Regression (MLR, Sachs & Hedderich 2009) i.V.m. Commonality Analysis (CA, Pedhazur 1997, Thompson 2006).

RF- bzw. MLR- Modelle mit einem Anteil an der erklärten Varianz von mehr als 20 % konnten für Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn und N erstellt werden. Folgende Prädiktoren wiesen die höchsten relativen Bedeutungen für die Schätzung der Elementkonzentrationen in den Moosen auf: Der Prädiktor mit der stärksten Variablenbedeutung war die beprobte Moosart (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn und N). Bei der mit den chemischen Transportmodellen LOTOS-EUROS (LE; Schaap et al. 2005, 2008), EMEP/MSC-E (Travnikov & Ilyin 2005) und EMEP/MSC-W (Simpson et al. 2012) berechneten atmosphärischen Deposition (Jahr 2015, Mittel der Jahre 2013-2015) zeichnet sich im MM2015 eine im Vergleich zu früheren Kampagnen geringere prädiktive Kraft für die jeweiligen Elementkonzentrationen in den Moosen ab. Für N (LE; 2013-2015) und Hg (EMEP; 2013-2015) kommt der berechneten Deposition im Moos-Monitoring eine mittlere Variablenbedeutung, für Cd (EMEP; 2013-2015) eine geringe und für Pb keine Bedeutung als Prädiktor in den statistischen Modellen zu. Die mittlere Niederschlagssumme 2013-2015 ist als bedeutender Einflussfaktor für Cd, Pb und Zn, das 90-Tage-Mittel vor Probenahme für Hg und Pb und untergeordnet auch für Cd und Cu auszumachen, die Witterung (3-Tages-Mittel vor Probenahme) dagegen bei keinem Element, ebensowenig wie die lokale Hauptwindrichtung. Unter den topographischen Kenngrößen zeigen sich die orographische Höhe (Cu, Hg, Ni) und die Hangneigung (Cd) als stärkste Prädiktoren sowie unter den bodenkundlichen Kenngrößen die Humusform (Cu). Anders als noch im MM2005 spielt die Häufigkeit des Moos-Vorkommens bei den hier untersuchten Elementen als Prädiktor keine Rolle. Von den untersuchten 14 Vegetationsstrukturmaßen bildet der mittlere Abstand zu angrenzenden Baumbeständen den vergleichsweise stärksten Prädiktor (Cd, Cu, Hg, Zn und N), gefolgt von der Bestandshöhe (Cd, Hg, Pb und N), dem Blattflächenindex (Cd und N; untergeordnet für Zn) und schließlich dem Deckunggrad der Baumschicht (Ni; untergeordnet für Cd und Hg). Die räumliche Dichte diverser Landnutzungsklassen um die Moosentnahmeflächen hat in vielen Fällen hohe Erklärungskraft für die Elementkonzentrationen in den Moosen. Bei den Wäldern und Forsten sind es überwiegend die Flächenanteile in größeren Radien 100-300 km, welche als bedeutsame Prädiktoren für Cu, Hg, Ni und N auftreten. Bei den urbanen Flächenanteilen sind es elementspezifisch verschiedene Radien zwischen 25 und 300 km (Cd, Cu, Ni, Pb und N) und bei den Agrarflächenanteilen zumeist Radien zwischen 50 und 300 km. Die Bevölkerungsdichte im 50 und 100 km Radius um die Entahmestelle ist bei allen Elementen mit Ausnahme von Hg un N eine Variable mit hoher Erklärungskraft. Die Dichte im Radius 5 km tritt dabei in ihrer Bedeutung zurück. Je höher die Bevölkerungsdichte in Radien ≥ 50 km desto höher im Schnitt die Gehalte von Cd, Cu, Ni, Pb und Z in den Moosen. Von den zahlreichen im MM2015 erfassten potenziellen lokalen Emissionsquellen zeigt nur der Abstand zu Bundesstraßen (N; Verkehrsemissionen) eine hohe Variablenbedeutung in der RF-Regression. Der Abstand zum Meer ist auf Basis der untersuchten Daten des MM2015 ein relevanter Faktor allein für Ni.

Insgesamt ist festzuhalten, dass in dem gegenüber dem MM 2005 erweiterten Variablensatz folgende Prädiktoren in ihrer Bedeutung herausstechen: Beprobte Moosart, Landnutzungdichte (Flächenanteil bestimmter Landnutzungen in Prozent) in erweiterten Radien 150 bis 300 km, Bevölkerungsdichte in erweiterten Radien 50 und 100 km, Winderosionsgefährdung von Ackerflächen im Radius 1 km, 3-Jahres- und 90-Tage-Mittel der Niederschlagssumme. Wie auch in den Daten des MM2005 (Pesch et al. 2007 a) treten im Jahr 2015 v.a. die Abstände zu potenziellen Emissionsquellen, die Hintergrundwerte der Schwermetallgehalte in Oberböden, die Distanz zum Meer sowie die lokale Hauptwindrichtung in ihrer Bedeutung als Prädiktoren stark zurück. Für staatenübergreifende Analysen mit Daten des EMS2015 (Harmens et al. 2018) wird die Einbeziehung der mittleren Temperatur zum Zeitpunkt der Probenentnahme (Dong et al. 2017) sowie die Bevölkerungsdichte / der Flächenanteil verschiedener Landnutzungsklassen bis 300 km um die Moosentnahmefläche in den Prädiktorensatz empfohlen.

Integrative Bestimmung der atmosphärischen Schwermetall- und Stickstoffdeposition. Die Bestimmung der Exposition terrestrischer Ökosysteme gegenüber Stoffeinträgen aus der Luft kann mit technischen Probenentnahme- und Analyseverfahren, Bioindikatoren und Modellierungen erfolgen. Die Methoden sind zueinander komplementär und weisen jeweils spezifische Vor- und Nachteile auf (Schröder et al. 2016; 2017b). Ziel der Untersuchung war es, die Ergebnisse des MM2015 mit entsprechenden Modellierungen der atmosphärischen Deposition in Deutschland integrativ für eine Depositionsschätzung mit Biomonitoring und Modellierung auszuwerten und damit die jeweiligen Vorteile beider Verfahrensansätze in einer komplementären Methodik auszunützen. Die Studie konzentriert sich auf folgende vier in der CLRTAP geregelte Elemente: Cd, Hg, Pb, N. Grundlage waren Bioindikationsdaten (geostatistische Flächenschätzungen der Konzentrationen in den Moosen sowie auf bestimmte Landnutzungen (Grasland, Laubwald, Nadelwald) transformierte und geostatistisch kartierte Elementgehalte in den Moosen) sowie Daten zur atmosphärischen Deposition, die mit den chemischen Transportmodellen LOTOS-EUROS (N; 1 km x 1 km; Schaap et al. 2018) sowie EMEP (Cd, Hg, Pb, N; 50 km x 50 km; Fagerli et al. 2018, Ilyin et al. 2016) berechnet wurden. Die Beziehungen zwischen den Modellierungs- und Monitoringdaten wurden korrelationsanalytisch untersucht, nach Möglichkeit regressionsanalytisch quantifiziert und ggf. mittels Regression-Kriging (RK; Hengl et al. 2004, Odeh et al. 1995) für eine Berechnung hochauflösender Karten der atmosphärischen Deposition integriert. Die Ergebnisse wurden für Abschätzungen von Überschreitungen kritischer Wirkschwellen in kleinflächigen Ökosystemen komplementär zur Modellierung mit EMEP genutzt.

Cd - Cadmium. Zwischen dem 3-jährigen Mittel der modellierten Cd-Deposition (2013-2015) und den geostatistisch geschätzten Cd-Konzentrationen in Moosen bestehen mittlere signifikante Korrelationen (r_p = 0,48; Pearson). Die Standardabweichung der modellierten Cd-Deposition ist etwa doppelt so hoch wie die der Regressionsschätzung, was eine Glättung der Regressionsschätzung gegenüber der Modellierung (insbesondere in Nordrhein-Westfalen) bedeutet. Im Ergebnis bestehen größere Ähnlichkeiten zwischen den räumlichen Mustern der RK-Schätzung und der EMEP-Modellierung als zwischen der RK- und der Regressionsschätzung. Die Abschätzungen der Überschreitungen von Critical Loads für den Ökosystemschutz zeigten bei Cd nur sehr geringe Anteile der Rezeptorflächen in Deutschland sowohl bei Vergleichen mit der EMEP-Modellierung (0,2 %) als auch mit der Regression-Kriging-Schätzung (0,2 %).

Hg - Quecksilber. Die Korrelationen zwischen den Hg-Gehalten in den Moosen und den EMEP-Modellierungen (2013-2015, 2015) sind signifikant sehr schwach (r_p = 0,09; r_s = 0,12-0,13; Spearman). Die Vergleiche mit den auf einen Blattflächenindex von LAI 5,1 (= bundesweites Mittel an den 400 Moos-Sammelstellen 2015) transformierten Hg-Gehalten zeigen deutlich stärkere signifikante Korrelationen (r_p = 0,25-0,26; r_s = 0,32-0,33). Damit konnte belegt werden, dass der Kronentraufeffekt die Hg-Gehalte in den Moosen deutlich mitbeeinflusst. Auf eine Regressionsschätzung wurde aufgrund der geringen Korrelationen verzichtet.

Pb - Blei. Die stärkste Korrelation bei Pb (r_p = 0,45) zeigt der Vergleich der geostatistischen Flächenschätzung der Pb-Gehalte im Moos (auf Basis der 2015 gemessenen Werte) mit dem 3-jährigen Mittel der EMEP-Deposition (2013-2015). Bei Verwendung der auf einen Blattflächenindex von 5,1 transformierten Pb-Konzentrationen im Moos zeigen sich keine nennenswerten Korrelationsunterschiede im Vergleich zu den gemessenen Werten. Die räumliche Verteilung der Regressionsschätzung ist gegenüber der modellierten Deposition (EMEP; Mittel der Jahre 2013-2015) deutlich geglättet. Die Standardabweichung der modellierten Pb-Deposition ist etwa doppelt so hoch wie die Standardabweichung der Regressionsschätzung. Das räumliche Muster der RK-Schätzung ist der EMEP-Modellierung stärker angeglichen, als dasjenige der Regressionsschätzung. Critical-Load-Überschreitungen bei der atmosphärischen Pb-Deposition für das Schutzziel Ökosystemintegrität betreffen in der Summe 34,9 % der Rezeptorfläche in Deutschland beidermaßen auf Grundlage der EMEP-Modellierung als auch der Regression-Kriging-Schätzung. Bezüglich der Gesamtflächenanteile zwischen den Abschätzungen der Critical-Load-Überschreitungen zeigen sich nahezu keine Unterschiede. Differenzen ergeben sich

insbesondere hinsichtlich der Lage der Abweichungen, welche insbesondere Flächen an Rändern der EMEP-Depositionsfelder mit unrealistisch hohen Sprüngen der modellierten Deposition betreffen. Die Berechnung hochauflösender Karten der atmosphärischen Deposition mit Biomonitoring- und Modellierungsdaten stellen somit eine sinnvolle Ergänzung zur Modellierung bei Abschätzung von Critical-Load-Überschreitungen in kleinflächigeren Ökosystemen (ICP Modeling & Mapping 2004-2013) dar.

N - Stickstoff. Zwischen den modellierten N-Depositionen und den geostatistischen Flächenschätzungen der N-Konzentrationen in den Moosen bestehen sehr schwache bis schwache signifikante Korrelationen gegenüber der EMEP-Modellierung (r_p = 0,06-0,31) und signifikante mittlere (r_p = 0,40-0,60) gegenüber der LOTOS-EUROS-Modellierung. Das 1-jährige Mittel der EMEP-Modellierung (2015) ist mit den geostatistischen Flächenschätzungen der N-Gehalte in den Moosen etwas höher korreliert (r_p = 0,15-0,31) als das 3-jährige Mittel (2013-2015; r_p = 0,06-0,21). Die statistischen Zusammenhänge sind bei beiden chemischen Transportmodellen im Falle der auf einen LAI von 5,1 transformierten N-Gehalte in den Moosen höher (r_p = 0,21-0,51) als bei den räumlich verallgemeinerten N-Konzentrationsmessungen (r_p = 0,06-0,40). Die Korrelationsbeziehungen zwischen den nutzungsspezifisch modellierten N-Depositionen (LOTOS-EUROS; Grasland, Laubwald, Nadelwald) und den auf die entsprechenden Nutzungen transformierten Schätzungen der N-Konzentrationen in Moosen erweisen sich mit Koeffizienten von r_p = 0,57-0,60 als etwas stärker als diejenigen der nicht-transformierten N-Konzentrationsschätzungen (r_p = 0,45-0,48). Damit bestätigt sich wie bei Hg auch bei N der Einfluss des Kronentraufeffektes auf die Höhe der Korrelationen zwischen den Bioindikations- und Modellierungsdaten. Gegenüber den räumlichen Mustern der modellierten Einträge aus der Luft zeigen die Regressionsschätzungen eine deutliche Glättung um etwa den Faktor 0,5, wobei die räumlichen Muster der auf bestimmte Nutzungen (Grasland, Laubwald, Nadelwald) transformierten Regressionsschätzungen untereinander nicht in der Höhe aber in der räumlichen Verteilung sehr ähnlich sind. Gebiete in denen die Regressionsschätzungen die Modellierungen um mehr als eine Standardabweichung unterschätzen finden sich v.a. im nördlichen Schleswig-Holstein, im westlichen Niedersachsen sowie im Süden und Osten Bayerns. Umgekehrt liegen die Regressionsschätzungen um eine Standardabweichung über den modellierten Depositionen am Oberrhein, in der östlichen Hälfte von Rheinland-Pfalz, in der nordöstlichen Hälfte Mecklenburg-Vorpommerns sowie in weiten Teilen Hessens. Bei N kommt der Vorteil der höheren Auflösung der RK-Schätzung gegenüber LOTOS-EUROS (1 km x 1 km) nicht zum Tragen, so dass sich eine RK-Schätzung erübrigt. Anknüpfungspunkte für die weitere Forschung bilden Vergleiche der RK-Schätzungen mit EMEP-Depositionsmodellierungen auf Basis der gemeldeten N-Emissionen für die Jahre 2015 und 2016 sowie eine vergleichende Validierung der Depositionskarten aus Biomonitoring und Modellierung mit verfügbaren Depositionsmessungen.

Erweiterung der Methodik zur Fallzahlenberechnung. Die Studie zielte auf die Weiterentwicklung der für die Messnetzplanung 2015 verwendeten Methodik zur Berechnung statistisch valider Mindestprobenzahlen (MPZ) zur Berechnung des arithmetischen Mittelwertes unter Einhaltung bestimmter Genauigkeitsanforderungen (ICP Vegetation 2014; Wosniok 2015, zitiert in: Schröder et al. 2016a) für Daten, welche weder normal noch lognormal verteilt sind. Kernelement des Verfahrens zur Abschätzung von MPZ ohne Voraussetzung an die Verteilung der Daten ist eine iterative Monte-Carlo-Simulation (Rubinstein & Kroese 2017). Das methodische Prinzip besteht darin, unter Verwendung von Referenzdaten (frühere Messwerte) für eine Reihe von MPZ-Kandidatenwerten zu ermitteln, welche Genauigkeit mit diesen erreicht werden würde und dann aus einer nichtlinearen Regression zwischen MPZ-Kandidaten und deren Genauigkeit die minimale MPZ zu berechnen, mit der die gestellte Genauigkeitsforderung erfüllt wird. Für die praktische Bestimmung der MPZ wurde das Programm SSAD (Sample Size for Arbitrary Distributions) in der offenen Programmiersprache R (R Core Team 2017) entwickelt. Zur Überprüfung des SSAD-Verfahrens (Sample Size for Arbitrary Distributions) wurde eine Berechnung der MPZ mittels Referenzdaten des MM2015 mit den an 400 Standorten in Deutschland gemessenen Konzentrationen von 12 Schwermetallen (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) und Stickstoff für unterschiedliche Raumkategorien (Deutschland, Bundesländer, ökol. Raum-

klassen (ELCE)) vorgenommen und mit den Ergebnissen der Messnetzplanung 2015 (mit Daten des MM2005 als Referenz) verglichen.

Das neu entwickelte SSAD-Verfahren schließt eine Lücke in der bisherigen Methodik zur Berechnung statistisch valider Mindestprobenzahlen. Auf der nationalen Ebene lagen die Ergebnisse des SSAD-Verfahren im Durchschnitt um 38 % höher als die der Berechnungen mit der Manual-Formel des ICP Vegetation. Zwischen den mit dem SSAD-Verfahren berechneten ELCE-spezifischen MPZ (Referenzdaten des Jahres 2015) und denen mit der Manual-Formel i.V.m. der Cox-Formel berechneten MPZ (Referenzdaten des Jahres 2005) zeigen sich Abweichungen in einer Spanne von –321 bis 176 (Mittelwert: 4,8; Standardabweichung: 58,8). Hinsichtlich der bundeslandspezifischen MPZ des Jahres 2015 ergeben sich Abweichungen von denen des Jahres 2005 zwischen –402 und 149 (Mittelwert: 4,9; Standardabweichung: 56,6). In der Konsequenz wird für künftige MPZ- Berechnungen angeraten, Mindestprobenzahlen aus normal verteilten Referenzdaten nach wie vor mit der Berechnungsformel des Moos-Manuals (ICP Vegetation 2014) zu schätzen. Für lognormal verteilte Referenzdaten und für alle nicht-normal verteilte Datenreihen mit $n < 25$ wird die MPZ-Formel nach Wosniok (2015, zitiert in Schröder et al. 2016) empfohlen. Für weder normal noch lognormal verteilte Daten mit $n \geq 25$ wird die Anwendung des SSAD-Verfahrens nahe gelegt, da dieses keine Vorbedingungen an die Verteilung der Daten stellt.

Summary

For the European Moss Survey (EMS) of ICP Vegetation, moss samples have been taken every 5 years in Germany since 1990 with the exception of 2010, analyzed for heavy metal concentrations (since 2005 also N) and statistically evaluated (Herpin et al. 1995; Pesch et al. 2007a; Schröder et al. 2002; Siewers & Herpin 1998). In the German contribution to the EMS 2015 (Harmens et al. 2016), the atmospheric bioaccumulation of 12 heavy metals (HM) and nitrogen in background areas of Germany and in a pilot study a wide range of persistent organic pollutants (POPs) (PAH, PCDD/F , dl-PCB, flame retardants) was quantitatively determined with the help of ectohydric mosses.

Planning of the moss monitoring network 2015. For the German Moss Survey 2015 (MM2015), the German monitoring network for heavy metal and nitrogen concentrations in mosses (726 sites) used in the 2005 campaign was to be reduced by about half without significant losses of its statistical validity. In addition, further (inter) national requirements for network planning should be met. According to the manual for the EMS (ICP Vegetation 2014) at least 1.5 moss samples per 1000 km^2 are to be taken, which corresponds to a number of 536 sites in Germany. Each deposition field of the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP; 50 km by 50 km) should have at least two sampling areas (= 404 sites in Germany). In areas with steeper gradients of deposition, a denser sampling network is recommended. To make the data comparable, it is adviced to place the moss monitoring sites near atmospheric deposition sites and to use the area 2 km around the previous moss sampling points for the current survey. For network planning, calculations of statistically valid minimum sample sizes (MSS) for different spatial categories (administrative units, ecological land classes) as well as ensuring the geostatic representativeness of the measured values are suggested. For the operationalization of the above criteria and the reorganization of the German Moss Monitoring Network, a multi-level approach has been developed for an integrated use of decision support methods and geographic information systems. For the parameterization of the decision model, MSS for different spatial levels (Germany, federal states, ecological land classes) were calculated and area-specific minimum sampling densities were determined.

The computer-aided methodology made it possible to investigate numerous parameterization variants with high efficiency and reproducibility, and to compare the reorganized spatial network with the data from the previous campaign according to Pesch et al. (2007b, 2008) and Schröder & Pesch (2005). For

the 2015 survey, the German moss monitoring network was reduced from 726 to 400 sampling sites compared to the 2005 campaign. This corresponds to a spatial sample density in Germany of an average of 1.1 moss samples per 1000 km^2. The restructured moss network 2015 will be harmonized with other environmental minitoring networks in Germany (ICP Forests, ICP Integrated Monitoring, German Environmental Specimen Bank). The subsample selected for the German Survey 2015 does not reveal any significant deviations from the 2005 median values for the surveyed 12 elements (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn, and N). The same could be ensured for all 168 country-specific and 144 ELCE-specific subsamples. However, the results also show that with regard to the geostatic representativeness of the heavy metal and nitrogen concentrations in mosses and comparisons with atmospheric deposition modeling, further reductions below 400 sites in Germany are not advisable.

Moss sampling. For the MM2015, the recommendations of the Moss Manual (ICP Vegetation 2014) were specified in a German sampling directive. According to these guidelines, 462 moss samples (454 standard samples for heavy metal and N analysis, 8 POP samples) were taken from the 400 sites in Germany for the 2015 survey and descriptive information ("metadata") of the sample / site was collected. The moss samples were collected between June 09, 2016 and March 06, 2017. In each case about one third of the samples can be assigned to the moss species *Pleurozium schreberi*, *Hypnum cupressiforme* and *Pseudoscleropodium purum*. For quality assurance in the next survey in 2020, the samples were handed over to the responsible body in Finland. The long-term storage of the metadata was carried out by means of the database application *MossMetEU*[4] developed at the Chair of Landscape Ecology at the University of Vechta.

Chemical analysis. The spectrum of substances analyzed comprises 12 heavy metals (HM, declared as standard elements by ICP vegetation), nitrogen and in a pilot study a broad spectrum of POPs from eight substance groups. The determination of the concentrations of Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V and Zn in the mosses was carried out according to DIN EN ISO 17294-2 (ISO 2017) by an ICP-MS (Agilent 7900 with Sample loop) and for Hg according to DIN EN ISO 16772 (ISO 2005) with AAS (Mercur) after reduction with tin (II) chloride without enrichment. N concentrations (total nitrogen) were determined with the combustion method according to VDLUFA Methodenhandbuch, Band II, 3.5.2.7 (VDLUFA 1995) with a nitrogen-carbon analyzer (Elementar Vario Max). In addition, 17 polychlorinated dibenzodioxins and furans (PCDD / F), 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 12 dioxin-like PCBs (dl-PCBs) and 6 non-dioxin-like PCBs (ndl-PCBs) were measured by means of high-resolution gas chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS, Waters Autospec or DFS Mass Spectrometer Thermo Fisher Scientific), and quantified by isotope dilution method. 24 polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and 7 polybrominated biphenyls (PBB) were analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS; Agilent 6890/5973) and 19 alternative halogenated flame retardants (HFR) such as Dechlorane Plus by gas chromatography tandem mass spectrometry under atmospheric pressure ionization (GC-API-MS / MS) and quantified by the isotope dilution method. The determination of isomers of hexabromocyclododecane (HBCD) and perfluorinated alkyl substances (PFAS) was carried out by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS / MS, Agilent). Measurement results were submitted to the Data Management System of the Moss Survey Coordination Center, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation[5], where data from all European moss monitoring is collected and stored for the long term.

Statistical analysis. The findings of the moss monitoring MM2015 show a clear, significant decline in the concentrations of mosses in Germany for most heavy metals (1990-2015), but not for nitrogen (2005-2015) and mercury (1995-2015, in six federal states).

---

[4] http://www.mapserver.uni-vechta.de/mossEU/login.php

[5] http://moss.jinr.ru/

Al - aluminum. Measurements of Al concentrations at 400 monitoring sites of the MM2015 in Germany yielded values between 41.3 and 2965.0 µg / g (German-wide median: 196.9 µg / g). The long-term trends of the Al-Medians from 1995 to 2015 are marked by a significant decline both at national and federal state level. Between 2005 and 2015, the nationwide Al-median also declined significantly by 31.8%. The hot spots of the years 1995-2005 in Mecklenburg-Western Pomerania, Saxony-Anhalt, Saxony and Thuringia are gradually dissolving.

As - arsenic. In the MM2015, As concentrations in mosses between 0.018 and 1.514 µg / g (median: 0.108 µg / g) were quantitatively determined at a total of 398 sites in Germany. Since 1990, there has been a gradual, mostly significant decline in median values in almost every federal state. From 1990 to 2015, significant decreases of -68% were recorded for the German territory. Compared to the last campaign in 2005, it was -32.5%. These declining trends are in good agreement with the developments of As emissions in Germany for 1990-2015 (-94%) and 2005-2015 (-15.6%) (NaSE 2017). A consistent hot spot of the bioaccumulation of As in mosses can be found from 1990 to 2015, especially in Saxony and to a lesser extent also in the southern Upper Rhine. In 2015, parts of Bavaria can also be identified as focal areas of As concentrations in mosses.

Cd - cadmium. The Cd concentrations measured in 398 moss samples in the 2015 survey range between 0.035 and 1.760 µg / g (median value: 0.136 µg / g). In the period 1990-2015, the Germany-wide median of Cd concentrations decreased by -52.5%. While the mean Cd concentration in mosses increased by + 2.1% between 1990 and 1995, it decreased by -28.3% between 1995 and 2005. Between 2000 and 2005, no significant changes could be detected in Germany. Since the last MM2005 the mean Cd concentrations in the mosses are again decreasing (-35,2%). The temporal development of Cd in mosses is in line with the reported trends in Cd emissions (1990-2015) in Germany (-72.1%) (NaSE 2017). From 1990 to today, a broad band of relatively high Cd concentrations in Germany occurs from the Lower Rhine to Hesse and Thuringia to Saxony. According to the most recent surveys in 2015, Mecklenburg- Western Pomerania appears as a spatial focus with somewhat higher Cd concentrations, as in 1995 and 2000.

Cr - chromium. In the MM2015, Cr levels between 0.05 and 4.95 µg / g in mosses were measured at 399 sites in Germany (median: 0.57 µg / g). The time trend between 1990 and 2015 shows a significant regional increase in Cr concentrations in East Germany until 2005, with the hot spot in 2005 being located on the Baltic Sea in Mecklenburg- Western Pomerania. These particularly high Cr concentrations in Mecklenburg-Western Pomerania disappeared in 2015, so that 2005 can be classified as an exceptional year. For Cr, Germany shows good agreement between the reported emission trends and the long-term trend of concentrations in mosses (1990-2015) and less good agreement comparing 2015 with the predecessor campaign 2005. In the current 2015 survey, in addition to the previous focus on central, western and south-western Germany, the largest part of Bavaria is recognizable as a campaign-specific Cr-Hot Spot.

Cu - copper. In Germany, Cu concentrations between 1.68 µg / g and 13.94 µg / g were measured in mosses in 2015 at all of the 400 sites investigated (median: 4.65 µg / g). In the period 1990-1995, the nationwide trend shows a significant increase of +7.5%. From 1995 to 2000, the Cu medians decreased significantly in all federal states except Berlin, Hamburg and Saarland. From 2000 to 2005, there is a significant increase in the copper median nationwide (+1.8%). Between 2005 and 2015, there are again significant declines in median Cu concentrations by -36% and a decrease of -47% compared to the base year 1990. The development of bioaccumulation since 1990 is therefore opposed to the development of copper emissions in Germany (+ 30.7%). The different trend is mainly due to the very insecure emissions inventory. In all five monitoring campaigns from 1990 to 2015, Mecklenburg-Western Pomerania, North Rhine-Westphalia and the areas around Hamburg and Ludwigshafen proved to be the most consistent hotspots for Cu enrichment in the mosses. In addition, in 2015, the largest part of Brandenburg can be identified as a focus area.

Fe - iron. In 2015, Fe concentrations between 75 µg / g and 2505 µg / g were detected at 400 sites in Germany with a nationwide median of 206.2 µg / g. The percentage changes in Fe medians between 1990 and 2015 show a tendency for decreasing Fe concentration in the federal states and at national level. In the period 1990-2015, the Fe medians show statistically significant decreases nationwide by -66.7% and by -37.2% between 2005 and 2015. Between 2005 and 2015, the Fe concentrations in the mosses decreased across Germany. As a focal area with consistently high Fe enrichment since 1990, the southern Upper Rhine, North Rhine-Westphalia, large parts of Mecklenburg-Western Pomerania, the Halle-Leipzig area and the east of Saxony and Brandenburg appear. In 2015, large parts of Bavaria and Baden-Württemberg were added as hot spots for Fe concentrations in the mosses.

Hg - mercury. In 2015, the measured values of 397 moss samples for Hg are between 0.0047 and 0.196 µg / g, and the national median is 0.0446 µg / g. From 1995 to 2000, there was a significant increase in the Hg median in four federal states (= 26% of the area of Germany), which, however, was not confirmed nationwide. Between 2000 and 2005, the Hg median fell in almost all federal states and the Germany-wide median fell by -14.6%. Since the last moss campaign in 2005, Hg concentrations in mosses decreased significantly by a further -4%. From 1995 to 2015, however, there was no significant decrease in eight federal states (= 40% of Germany's area). Compared to the reported Hg emission trends in Germany (-54% since 1995, -33.5% since 2005), the decrease in Hg concentrations in mosses is significantly weaker. This can be attributed in particular to re-emissions from the soil and a high proportion of transboundary long-range transport of gaseous elemental mercury. In the entire period from 1990 to 2015, the southern Upper Rhine, the Lower Rhine, North Thuringia, the Ore Mountains and the west of Mecklenburg- Western Pomerania prove to be a consistent focus for Hg concentrations in mosses. In addition, Brandenburg, Hesse and large parts of Lower Saxony are areas with above-average Hg concentrations in 2015.

Ni - nickel. The Ni concentrations measured at 400 locations in the MM2015 vary between 0.068 and 7.416 µg / g (median: 0.68 µg / g). Percentages of Ni bioaccumulation show a statistically significant decrease of -52% for the period from 1990 to 2000 at national level. In the period 2000-2005, the median at the national level increased for the first time (+2.7%). From 2005 to 2015, however, a significant decline of -41.3% can be observed. Overall, Ni concentrations in mosses have decreased by -71.1% since 1990. The reported trends in Ni emissions in Germany (-72.0%) are strikingly in line with these developments. Spatial hotspots since 1990 with always relatively high Ni concentrations in mosses are the Ruhr area and the Upper Rhine. In 2015, large parts of Bavaria, Baden-Württemberg and Hesse turn out to be hot spots of Ni enrichment in mosses.

Pb - lead. The monitoring campaign in 2015 with 400 moss samples collected in Germany yielded Pb concentrations between 0.47 and 19.34 µg / g and a nationwide median of 1.830 µg / g. As a Germany-wide trend since 1990, a continuous decrease in the mean Pb concentrations in mosses is evident: Between 1990 and 2015, the concentration of Pb in Germany fell by -85.9% and a similar trend could be observed in most federal states. Since the 2005 campaign, lead concentrations in mosses have decreased by -23%. Overall, the results of moss monitoring are in very good agreement with the development of Pb emission, which has fallen by 90.2% since 1990. In the time series of the five campaign-specific percentile maps, North Rhine-Westphalia, Saarland, the Harz Mountains, the Ore Mountains and the Black Forest can be consistently identified as focal areas of Pb enrichment in mosses. In the 2015 campaign, also the Hamburg area also has significantly higher Pb concentrations.

Sb - antimony. In the 2015 monitoring campaign, Sb concentrations between 0.005 and 0.41 µg / g in moss samples were measured at 397 sites in Germany (median: 0.09 µg / g). After a significant decrease in the nationwide Sb median over the period 1995-2000 (-13%), there was a significant increase of 7% between 2000 and 2005 and a decrease of 43% between 2005 and 2015. The spatial focuses of the Survey 2015 with Sb concentrations above the nationwide median are in the states of Baden-Württemberg, Brandenburg, Hamburg, Lower Saxony, North Rhine-Westphalia, Rhineland-Palatinate, Schleswig-Holstein and Saxony.

V - vanadium. The V concentrations in the mosses, which were determined nationwide at 397 sites in the 2015 campaign, vary between 0.03 and 5.25 µg / g. The trend over time shows a quasi-continuous decrease in V accumulations (nationwide medians) from 1990 over 1995 (-43.6%) to 2000 (-39.4%). Between 2000 and 2005, there are only a few changes, and in the period from 2005 to 2015, there are further significant declines (-52.1%). Similarly, the long-term trend from 1990 to 2015 is characterized by a significant decrease of the V-median by 83.2%. Spatial focal points of V-enrichment in mosses can be found since 1990 in the west of North-Westphalia and in the south-east of Baden-Württemberg. In 2015, the area of Bremen, Schleswig-Holstein and parts of Bavaria were also noticeable.

Zn - zinc. The Zn concentrations measured in mosses in the 2015 campaign (n = 400) have a median value of 30.69 µg / g and vary between 11.8 and 92.41 µg / g. The development over time from 1990 to 1995 shows an increase in Zn concentrations (median value change: 24%). From 1995 to 2000 there is a decrease (-24%), from 2000 to 2005 an increase (14%) and from 2005 to 2015 with the exception of Mecklenburg-Western Pomerania again a nearly nationwide decrease of Zn-concentrations in the mosses (-34%). For Zn too, the very insecure emissions inventory is the main explanation for the different trend. The hotspots for Zn are often the same, with Mecklenburg-Vorpommern, North Rhine-Westphalia, Saxony-Anhalt and South Hesse in the focus of the 2015 survey. The Zn medians, which have been declining nationwide since 1990 (-29.4%), are in contrast to the reported Zn emission trends (+ 20.9%).

N – nitrogen. The total nitrogen concentrations measured in 400 moss samples in 2015 are in the range 0.80% and 3.49% with a median value of 1.431%. The comparisons of the median values show that between 2005 and 2015, N concentrations did not change significantly either in Germany or in most federal states. In this period, continuous focus areas are in North Rhine-Westphalia and Mecklenburg-Western Pomerania and in 2015 also in Northwest Germany. The spatial pattern of the N-concentrations determined in the 2015 survey shows the expected distribution of N-deposition in Germany more clearly than in 2005. Around 95% of NH3 emissions from agriculture increased by 23.9% in 2015 (NaNE 2017), which can be considered as the main reason why the N-concentrations in the mosses are consistently high, and in contrast to most heavy metals are not decreasing.

(Persistent) organic pollutants. With the exception of PBBs and PFASs, POPs of all substance groups could be quantified to varying degrees. The results show the widespread distribution of PAHs, PCDD / F, dl-PCBs, flame retardants in Germany and the general suitability of ectohydric mosses as bioindicators for these substance groups. The highest levels of PCDD / F and PAH in mosses were found at sites near the Belauer See (Northern Germany, agricultural use), dl-PCB levels were highest in the Saarland (urban area). The total concentrations of HBCD and PBDE (including BDE 209) were highest in the Harz National Park, those for alternative flame retardants at one site in the Saarland (urban area) and in the Harz Mountains. The concentrations of the individual substances may differ from the spatial distribution of the substance group-specific findings. This means that the concentrations for Dechlorane Plus were highest in the Harz Mountains, followed by the Solling Mountains (forestry) and near Scheyern (agriculture). And they were lowest at the site in the Halle-Leipzig region. The concentrations in the alpine sample (Wimbachtal near Berchtesgaden) were the lowest for all POPs. The values for PAHs and dioxins found in this pilot study are in the concentration range of other Central European and / or German sites (Capozzi et al. 2016, Danielsson et al. 2016, Foan et al. 2014, Zechmeister et al. 2016). The observed PBDE concentrations in mosses are lower than those collected at background sites in Norway (Mariussen et al. 2008). In terms of alternative flame retardants, DBDPE, DPTE and Dechlorane Plus made the largest contributions to the substance profile. Normally, concentrations were lower than those reported for very few Nordic or Arctic studies (Kim et al. 2018, Na et al. 2015, Schlabach et al. 2011).

Overall, the comparison of trends in heavy metal emission data (NASE 2017) and the values of moss monitoring strongly suggests that it is not enough to look only at emissions data. Rather, their supplementation by immission or deposition data is essential. This is especially true if, as is often the case,

emission data are not based on direct measurements (as in domestic combustion systems), but on semi-quantitative estimates. Their spatial differentiation, such as the distance of heavy metal deposition along roads, should be an issue that is addressed in the MM2020 alongside an expanded POP study and a pilot study on microplastics.

Comparisons with data from the Bavarian Moss Monitoring. The sub-study aimed to evaluate the findings of the German MM by comparison with available data from the Bavarian monitoring with the epiphytic moss *Hypnum cupressiforme* (MMBY; LfU 2003, Köhler & Peichl 2009, Krapp & Peichl 2017). The latter include data from the 2007 campaigns (n = 287), 2010 (n = 281), 2013 (n = 49) and 2016 (n = 46) with chemical analysis of up to 26 elements. Ten of these elements (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V, and Zn) were also determined in EMS 2005 and 2015, while no data is available for Sb in MMBY2016. The heavy metal concentrations in the moss samples from 60 sites of the German MM2015 in Bavaria (sampling year 2016) and 46 sites of the MMBY2016 show no significant differences between the median values in seven of the nine investigated elements (As, Cd, Cr, Ni, Pb, V and Zn). This finding is remarkable, since the EMS, in contrast to the MMBY, includes two other moss species, Pleurozium schreberi and Pleudoscleropodium purum, in addition to Hypnum cupressiforme. In addition, a large proportion of MMBY's sampling sites does not fulfill essential criteria of the EMS for monitoring background loads (300 m minimum distance of sampling sites to major roads or highways, settlement areas and industrial facilities; 100 m minimum distance to single houses and smaller roads). In contrast, the Hg medians and the Cu medians of the MMBY2016 are significantly higher compared to those of the MM2015. With regard to temporal trends, four out of nine HM investigated (Cd, Cr, Pb and V) have shown a significant decrease > 20% since 2005, based on the moss data from both monitoring programmes. For Cd, Ni, Pb and V, the temporal trends of the MM are consistent with those of the MMBY. The same helds true for As and Cr if the campaign year 2010 for Cr for the campaign year 2005 for As are classified as exceptional years and excluded from consideration. For Cu and Zn, there are larger fluctuations in the time series, although within the respective fluctuation corridors the Cu and Zn trends of both monitoring programs agree well. The decreasing trends in Hg concentration in mosses in both monitoring programs are characterized by very different levels of accumulation, which may be the result of different analytical methods. As a result of the variogram analyzes, data from MMBY2016 showed spatial autocorrelations in four of the nine HM investigated (As, Cd, Cr and Hg), mainly due to insufficient sample numbers (n = 46) and inadequate geostatistical representation. The comparison of the related geostatistical surface estimations in the MMBY2016 with those of the MM2015 revealed mean correlations between the spatial patterns for As, Cd and Cr ($r \geq 0.5$). However, very clear differences between the two spatial patterns showed Hg.

Investigations on the canopy drip effect on element concentrations in moss. The study investigates the filtering effect of the vegetation on element concentrations in mosses for 12 HM (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sb, V, Zn) and nitrogen (N). The study is based on previous work by Pesch et al (2007 a), Kluge et al (2013), Meyer (2017) and Meyer et al (2015 a, 2015 b). The main question was whether and how vertical and horizontal vegetation structures can be quantified in such a way that different vegetation structures of diverse moss sample areas can be investigated along a continuous gradient. This was followed by the question of how the dependencies between the elemental concentrations in the mosses and the surrounding vegetation structure can be modeled in a statistical model and geostatistically mapped nationwide for Germany. The data used include: (1) Concentrations of 12 metals and N in 71 moss specimens collected in 2015 from 25 sites in North-Western Germany and information on 9 vegetation structure variables, (2) concentrations of 7 metals and N in 80 (2012) and 79 (2013) moss specimens as well as information on 3 vegetation structure variables in North-Western Germany (Meyer 2017) and (3) concentrations of 12 metals and N in moss sampled within the EMS 2015 (ICP Vegetation 2014) at 400 sites throughout Germany and information on 9 vegetation structure properties at these sites and on surrounding land use. Structural measures and their ratios between the sampling areas of the same monitoring site were calculated from the data sets 1

and 2 and correlated with the respective ratios of the element concentrations in the mosses. Corresponding regression models were calculated and those with $R^2 > 0.5$ (Cu, Hg, Pb, Sb and N) were applied to the 400 sites of MM2015 (dataset 3). The latter aimed to calculate concentrations in mosses for ideal-typical sites measured under different exposure conditions. For this purpose, the regression equations were resolved according to the target variable "Element concentration in moss at ideal-typical site". As an open-land site, those were defined with a leaf area index (LAI) of 2.96 (= meadows and pastures) derived from the surrounding land use and the coverage of the trees. As site under canopy, those with an index value of 11 (= coniferous forest) were defined. Furthermore, the arithmetic mean of the leaf area index of all 400 moss monitoring sites in Germany (wLAI = 5.1) was used as a nationwide standardized mean vegetation structure. The concentrations in the mosses were transformed to these three types of monitoring sites, analyzed by variogram analysis and then regionalized by Kriging interpolation throughout Germany in the case of existing spatial autocorrelations (Cu, Hg, Pb and N). With the possibility of land-use-specific area estimation of mosses (meadows, pastures, bogs, heaths, deciduous, mixed and coniferous forests), the methodology offers potential for linkages with comprehensive data on land use and land-use-specific deposition modeling. The starting point for further research in the MM2020 is, in particular, the increase in survey accuracy of the leaf area index as an indicator of the canopy drip effect.

Multivariate statistical evaluation of elemental concentrations in mosses. The aim of the study was a multivariate statistical evaluation of the relevance of a set of potentially explanatory variables for the estimation of elemental concentrations in mosses. The basis was the concentrations of 12 HM and N in mosses as target variables measured at the 400 monitoring sites in 2015 in Germany. For this purpose, a set of descriptors (atmospheric deposition, meteorology, geology, soil, topography, sampling, vegetation structure, land-use density, population density and potential emission sources) was updated or extended compared to MM2005 (Pesch et al. 2007 a). In addition to a correlation analysis of the relationships between the descriptors and the target variables, regression analysis was performed using two different methods: Random Forest Regression (RF, Breiman 2001) and Multiple Linear Regression (MLR, Sachs & Hedderich 2009) in connection with Commonality Analysis (CA, Pedhazur 1997, Thompson 2006). RF and MLR models with an explained variability of > 20% could be generated for Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn and N. The following predictors had the highest relative relevance for the estimation of concentrations in the mosses: The predictor with the strongest variable significance was the sampled moss species (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn and N). In the MM2015, the atmospheric deposition calculated using the chemical transport models LOTOS-EUROS (LE; Schaap et al., 2005, 2008), EMEP / MSC-E (Travnikov & Ilyin 2005) and EMEP / MSC-W (Simpson et al , 2013-2015) showed a lower predictive power for the respective element concentrations in the mosses compared to earlier campaigns. For N (LE, 2013-2015) and Hg (EMEP, 2013-2015), the calculated deposition in MM2015 has an average variable significance. Cd (EMEP, 2013-2015) shows low significance and Pb no significance as a predictor in the statistical models. The mean precipitation (2013-2015) is a significant factor influencing Cd, Pb and Zn. The 90-day mean before sampling is a factor for Hg and Pb and, subordinated, also for Cd and Cu. On the other hand, the weather (3-day average before sampling) is not relevant to any element, nor is the local main wind direction. Among the topographical parameters, the orographic height (Cu, Hg, Ni) and the slope (Cd) are the strongest predictors, and the humus species (Cu) among the pedological parameters. Unlike in MM2005, the abundance of mosses plays no role as a predictor for the elements studied here. Among the 14 vegetation structure measures studied, the mean distance to adjacent tree stands is the strongest predictor (Cd, Cu, Hg, Zn and N), followed by the tree layer height (Cd, Hg, Pb and N), the leaf area index (Cd, N, Zn) and finally the coverage of the tree layer (Ni, Cd and Hg). The spatial density of various land use classes around the moss sampling area in many cases has high explanatory power for the elemental concentrations in the mosses. For the forests, the spatial density in larger radii 100-300 km predominate as significant predictors for Cu, Hg, Ni and N. For the urban areas, there are element-specific different radii between 25 and 300 km (Cd, Cu, Ni, Pb and N) and for the agricultural areas usually radii between 50 and 300 km, which are important.

The population density in the 50 and 100 km radius around the sampling site is a variable with high explanatory power for all elements except Hg and N. The density in the radius of 5 km is rather insignificant. The higher the population density in radii ≥ 50 km, the higher the Cd, Cu, Ni, Pb and Z concentration in the mosses. Among the potential local emission sources collected in the MM2015, only the distance to federal roads (N; traffic emissions) shows a high variable significance in the RF regression. In the MM2015, the distance to the sea is only a relevant factor for Ni.

Overall, it should be noted that the following predictors stand out in terms of importance in the extended variable set compared to the MM2005: Samples of moss species, land use density (area percentage of certain land uses) in extended radii of 150 to 300 km, population density in extended radii of 50 and 100 km, wind erosion risk of arable land within 1 km, and the 3-year / 90-day average of precipitation. As in the data of MM2005 (Pesch et al. 2007 a), the distances to potential emission sources, the background values of heavy metal concentrations in topsoils, the distance to the sea as well as the local main wind direction in 2015 show a weak significance as predictors. For Europe-wide analyzes with EMS2015 data (Harmens et al. 2018), the consideration of average temperature at the time of sampling (Dong et al. 2017), the population density and the proportion of different land use classes in radii up to 300 km is recommended.

Integrative determination of atmospheric heavy metal and nitrogen deposition. To determine the exposure of terrestrial ecosystems to atmospheric deposition, technical sampling and analysis methods, bio-indicators and modeling can be used. The methods complement each other and each have certain advantages and disadvantages (Schröder et al 2016, 2017b). The aim of the study was to evaluate the results of the MM2015 integratively with modeling of atmospheric deposition and to use the respective advantages of both approaches in a complementary methodology for deposition estimation in Germany. The study focuses on the following four elements of CLRTAP: Cd, Hg, Pb, and N. The study was based on bioindication data (geostatistical surface estimations of concentrations in mosses) and concentrations in mosses transformed and geostatistically mapped for specific land uses (grassland, deciduous forest, coniferous forest). In addition, atmospheric deposition data was used, which is based on the chemical transport models LE (N, 1 km x 1 km, Schaap et al. 2018) and EMEP (Cd, Hg, Pb, N, 50 km x 50 km, Fagerli et al. 2018, Ilyin et al. 2016). The relationships between the modeling and monitoring data were analyzed by correlation analysis, quantified by regression analysis and, if possible, integrated by regression kriging (RK, Hengl et al. 2004, Odeh et al. 1995) for a calculation of high-resolution maps of atmospheric deposition. The results were used for estimations of exceedances of critical loads for small-scale ecosystems complementary to modeling with EMEP.

<u>Cd - cadmium.</u> Mean significant correlations (rp = 0.48, Pearson) exist between the three-year mean of the modeled Cd deposition (2013-2015) and the geostatistically estimated Cd concentrations in mosses. The standard deviation of the modeled Cd deposition is about twice as high as that of the regression estimate, which means a smoothing of the regression estimate compared to modeling (especially in North Rhine-Westphalia). There are greater similarities between the spatial patterns of the RK estimate and the EMEP modeling than between the RK and the regression estimates. For Cd, exceedances of critical loads for ecosystem protection were only found in very small proportions of the receptor surfaces in Germany, both in comparisons with the EMEP modeling (0.2%) and with the RK estimate (0.2%).

<u>Hg - Mercury.</u> The correlations between Hg concentrations in mosses and EMEP modeling (2013-2015, 2015) are significantly weak (rp = 0.09, rs = 0.12-0.13, Spearman). The comparisons with the Hg concentrations transformed to a leaf area index of LAI 5.1 (= nationwide mean at the 400 moss monitoring sites in 2015) show significantly stronger significant correlations (rp = 0.25-0.26; rs = 0.32- 0.33). This proves that the canopy drip effect significantly influences the Hg concentrations in mosses. Due to the low correlations, a regression estimate was waived.

Pb - lead. The strongest correlation for Pb (rp = 0.45) is shown by the comparison of the geostatistical area estimate of Pb levels in moss (based on 2015 measured values) with the 3-year average EMEP deposition (2013-2015). Using the Pb concentrations transformed for a leaf area index of 5.1, there are no significant correlation differences compared to the measured values. The spatial distribution of the regression estimation is clearly smoothed compared to the modeled deposition (EMEP, mean of 2013-2015). The standard deviation of the modeled Pb deposition is approximately twice the standard deviation of the regression estimate. Critical-load exceedances of atmospheric Pb deposition for the protection of ecosystem integrity can be seen on 34.9% of the receptor surface in Germany, based on both the EMEP modeling and the RK estimate. With regard to the area proportions between the estimates of the critical load exceedances (RK, EMEP), there are almost no differences. Differences are particularly evident at the edges of the EMEP deposition fields, which show unrealistically discrete changes in the modeled deposition. The computation of high-resolution maps of atmospheric deposition with biomonitoring and modeling data provides a complement to deposition modeling, especially for the estimation of critical-load exceedances in small-scale ecosystems (ICP Modeling & Mapping 2004-2013).

N - nitrogen. Between the modeled N depositions and the geostatistical surface estimations of N concentrations in mosses, there are weak to very weak significant correlations with EMEP modeling (rp = 0.06-0.31) and significant mean correlations (rp = 0.40 -0.60) with the LE modeling. The 1-year mean of the EMEP modeling (2015) is slightly more correlated with the geostatistical surface estimates of N-concentrations in mosses (rp = 0.15-0.31) than the 3-year average (2013-2015; rp = 0.06 to 0.21). With respect to the two chemical transport models, statistical correlations to the mosses (rp = 0.21-0.51) are higher for N concentrations converted for an LAI of 5.1 than for spatially generalized N concentration measurements (rp = 0.06-0.40). The correlations between the modeled land use-specific N depositions (LE, grassland, deciduous forest, coniferous forest) and the estimates of N-concentrations in mosses transformed to the corresponding land use are somewhat stronger (rp = 0.57-0.60) than those of the non-transformed N-concentration estimates (rp = 0.45-0.48). Thus, similar to Hg, the influence of the canopy drip effect on the correlation between the bioindication and modeling data is also confirmed at N. Compared with the spatial patterns of the modeled deposition, the regression estimates show a significant smoothing by a factor of about 0.5. The spatial patterns of the regression estimates transformed for certain land uses (grassland, deciduous forest, coniferous forest) are very similar. Areas where the regression estimates underestimate the modeling by more than one standard deviation are found mainly in northern Schleswig-Holstein, in western Lower Saxony and in the south and east of Bavaria. Regression estimates, which are one standard deviation above the modeled depositions, are located on the Upper Rhine, in the eastern part of Rhineland-Palatinate, in northeastern Mecklenburg-Western Pomerania and in large parts of Hesse. For N, the advantage of a higher resolution of the RK estimate compared to LE (1 km x 1 km) does not apply, so that an RK estimate does not make sense. Starting points for further research are comparisons of RK estimates with EMEP deposition modeling based on reported N emissions for the years 2015 and 2016 as well as a comparative validation of the deposition maps from biomonitoring and modeling with available deposition measurements.

Extension of the methodology for the calculation of minimum sample sizes. The study aimed to expand the methodology for the calculation of the minimum sample sizes (MSS), which was used for the planning of the sample network in MM2015. The methodology used so far (ICP Vegetation 2014, Wosniok 2015, cited in: Schröder et al. 2016a) assumes that the data is distributed normally or lognormally. The methodological extension is for data that is neither normal nor lognormally distributed. The core element of the method for the estimation of MSS without assumption of the distribution of the data is an iterative Monte Carlo simulation (Rubinstein & Kroese 2017). The methodology is to use reference data (previous measurements), select multiple MSS candidate values, determine the accuracy that would be achieved, calculate a nonlinear regression between MSS candidates and the accuracy, and finally determine the minimum MSS that meets the accuracy requirement for the calcu-

lation of the arithmetic mean. For the determination of the MSS the program SSAD (Sample Size for Arbitrary Distributions) was developed in the open programming language R (R Core Team 2017). To verify the SSAD method, calculations of the MSS were carried out using reference data of the MM2015 (concentrations of 12 heavy metals measured at 400 locations in Germany (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) and nitrogen for different spatial categories (Germany, federal states, ecological land classes). These were then compared with the results of the planning of the monitoring network of MM2015 (with data of MM2005 as reference).

The developed SSAD method closes a gap in the previous methodology for the calculation of statistically valid minimum sample sizes. At the national level, the results of the SSAD method were on average 38% higher than those calculated using the formula of the ICP Vegetation Manual. There are deviations in the range of -321 to 176 (Mean: 4.8, standard deviation: 58.8) between the SSAD-calculated ELCE-specific MSS (reference data of 2015) and those calculated using the manual formula / Cox formula (reference data for 2005). The MSS (reference data of the year 2015) show deviations from the MSS 2005 between -402 and 149 (mean: 4.9, standard deviation: 56.6). Therefore, for future MSS calculations, it is recommended to continue to estimate the minimum sample sizes for normally distributed reference data using the calculation formula of the Moss Manual (ICP Vegetation 2014). For lognormally distributed reference data and for all non-normally distributed data with $n < 25$, the MSS formula according to Wosniok (2015, cited in Schröder et al. 2016) is recommended. For neither normal nor lognormally distributed data with $n \geq 25$, the application of the SSAD method is suggested, since this does not make any preconditions for the distribution of the data.

1 Hintergrund und Ziele

Atmosphärische Einträge von Schwermetallen (HM), Stickstoff (N) und persistenten organischen Schadstoffen (POPs) können Veränderungen in Ökosystemen bewirken, die nicht den einschlägigen Umweltqualitätsnormen entsprechen oder naturschutzfachlichen Zielen zuwiderlaufen. Beispielsweise sind mit atmosphärischen Depositionen Stoffanreicherungen in der Vegetation und damit in Nahrungsketten sowie Beeinträchtigungen von Biodiversität und Gewässerqualität verbunden (Calmano 2001; Bobbink et al. 2010; Balla et al. 2013; Fuchs et al. 2010; Jenssen et al. 2013, 2015; Nickel et al. 2016, 2017 a, 2017 c; Schröder et al. 2015, 2016, 2017 a, 2017 b, 2017 c). Nicht nur Wirkungsermittlungen sind aufwändig und stehen nach wie vor vor ungelösten Problemen. Auch für die Erfassung der Exposition von Ökosystemen zur Abschätzung von Risiken negativer Veränderungen durch atmosphärische Stoffeinträge gilt dies. So bestehen u.a. Mängel in Emissionsdaten, die für die Depositionsmodellierung benötigt werden, und bei der flächendeckend methodisch harmonisierten Erhebung von Eintragsinformationen durch technische Messverfahren oder Bioindikationsverfahren (Nickel und Schröder 2017 a, 2017 b, 2017 c, 2017 e; Nickel et al. 2017 b). Deshalb kann der Beitrag der atmosphärischen Einträge von HM, POPs und N zu den Belastungen von Ökosystemen häufig nicht in ausreichender räumlicher Auflösung abgeschätzt werden, was zu falschen Maßnahmenempfehlungen führen kann. Das Vorhaben zur Nutzung von Bioindikationsmethoden für die Bestimmung und Regionalisierung von Schadstoffeinträgen in Deutschland soll dazu beitragen, die Informationsgrundlagen zur atmosphärischen Deposition von HM (1. Priorität) und organischen Schadstoffen (2. Priorität) und ggf. N (3. Priorität) für nationale Aufgaben des Umwelt- und Naturschutzes und Berichterstattung an internationale Kooperationsprogramme im Rahmen der europäischen Luftreinhaltekonvention zu verbessern. In dem Projekt werden die seit 1990 in Deutschland durchgeführte flächendeckende Nutzung von Bioindikationsverfahren mit Moosen fortgeführt, ihre Ergebnisse analysiert und bewertet sowie atmosphärische Einträge von HM und N räumlich differenziert modelliert und kartiert. Dadurch sollen beispielhaft Aussagen zur Belastungssituation wichtiger Landschafts- bzw. Ökosystemtypen ermöglicht werden (z. B. urbane Verdichtungsräume, ländliche Regionen, Wald- und Offenlandökosysteme). Hinsichtlich N sollen atmosphärische N-Depositionsraten unter besonderer Berücksichtigung kleinräumiger Variabilitäten (u. a. Kronentraufeffekt, windexponierte Hanglagen) und regionaler Besonderheiten (z. B. Gebiete mit großflächiger Gülleausbringung) erfasst werden.

Moose als Bioindikatoren. Die Umweltbelastung mit atmosphärisch deponierten Schadstoffen lässt sich durch chemische Analyse von Stoffkonzentrationen in ektohydren Moosen quantifizieren. Moose (Bryophyta) haben keine Wurzeln, ektohydre Moose keine nach außen abschließende Epidermis und Cuticula (Gruber 2001, Nultsch 2012). Sie nehmen daher trocken, nass oder okkult deponierte Schadstoffe direkt mit der umgebenden Feuchtigkeit über die Oberfläche auf, reichern diese meist ohne erkennbare Schädigung über die gesamte Lebensdauer der Pflanze an und ermöglichen so die Bestimmung der Elementgehalte weit oberhalb der chemischen Nachweisgrenze (Frahm 1998). Als Bioindikatoren eignen sich weit verbreitete und stoffresistente Moosarten, wie *Pleurozium schreberi* (BRID.) MITT., *Hypnum cupressiforme* HEDW. s.str. und *Pseudoscleropodium purum* (HEDW.) M.FLEISCH (Synonym *Scleropodium purum* HEDW. LIMPR.) (ICP Vegetation 2014). Die Bioindikation mit Moosen besitzt gegenüber technischen Messverfahren der Quantifizierung von atmosphärischen Einträgen vor allem finanzielle Vorteile. Moose eignen sich daher besonders gut zur Erfassung großräumiger Trends der Bioakkumulation atmosphärischer Schadstoffdepositionen in vergleichsweise dichten Messnetzen.

ICP Vegetation - European Moss Survey. Das seit 1990 alle fünf Jahre durchgeführte EMEP/ECE-Projekt „Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe - estimations based on moss analysis“ (Rühling 1994) (European Moss Survey, kurz: EMS) dient der europaweiten Umsetzung des UNECE-Übereinkommens über den weiträumigen, grenzüberschreitenden Transport von Luftverunreinigungen (CLRTAP). Es ist Bestandteil des International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation), eines von sechs internationalen wissenschaftlichen Kooperativprogrammen der CLRTAP, welche von der Working Group on Effects (WGE) durchgeführt werden (WGE 2004). Der EMS zielt darauf ab, den Zustand von emittentenfernen, also nicht unmittelbar von lokalen Emissionsquellen beeinflussten terrestrischen Ökosystemen zu erfassen. Teilziele bilden der empirische Nachweis für den grenzüberschreitenden Ferntransport von Luftschadstoffen in Europa, die Ermittlung räumlicher Depositionsmuster von Schadstoffen für Europa, die Detektion wichtiger Schadstoff-Emissionsquellen sowie Lage und Ausdehnung besonders belasteter Gebiete, die Analyse zeitlicher Trends sowie nicht zuletzt die Evaluation der Wirksamkeit immissionsschutzpolitischer Maßnahmen in Europa (ICP Vegetation 2014). Die Methodik der Probenentnahme und chemischen Analytik ist durch das Experimental Protocol für das Moss Survey 2015 / 2016 (ICP Vegetation 2014) europaweit harmonisiert. Die chemische Analytik umfasst neben HM (seit 1990) auch N (seit 2005) sowie POPs (seit 2010). Die Anzahl der Probenentnahmestandorte schwankte in den letzten 25 Jahren zwischen 4499 bis 7312 in 20 bis 36 Teilnehmerstaaten (Tabelle 1).

Tabelle 1: Anzahl der Teilnehmerstaaten und Probenentnahmestandorte in den Moss Surveys 1990-2015 (nach: Harmens 2012; Frontasyeva et al. 2016)

Jahr	Anzahl der Teilnehmerstaaten	Anzahl der Probenahmestandorte
1990/91	20	4662
1995/96	28	7312
2000/01	28	6803
2005/06	28	5962
2010/11	26	4499
2015/16	36	Noch liegen keine Angaben vor.

Moos-Monitoring in Deutschland. Die Bundesrepublik Deutschland hat seit 1990 bislang an 4 UNECE Moos Surveys teilgenommen (Abbildung 1):

- Mit dem FuE-Vorhaben 108 02 087 „Monitoring der Schwermetallbelastung in der Bundesrepublik Deutschland mit Hilfe von Moosanalysen“ (kurz: MM1990) erfolgte 1990 erstmalig ein Schadstoff-Monitoring auf nationaler Ebene (Herpin et al. 1995). An 592 Standorten wurden bundesweit die Moosarten *Pleurozium schreberi*, *Pseudoscleropodium purum*, *Hypnum cupressiforme* und *Hylocomium splendens* entnommen. Die in den Moosen chemisch analysierten Metalle umfassten Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Blei (Pb), Titan (Ti), Vanadium (V) und Zink (Zn).
- Das zweite FuE-Vorhaben 108 02 087/01 „Moos-Monitoring 1995/96: Zeitabhängige und flächenhafte Untersuchungen von Schwermetalleinträgen in Deutschland“ (kurz: MM1995) wurde in den Jahren 1995 und 1996 von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) durchgeführt (Siewers & Herpin 1998). Das Moos-Messnetz wurde auf 1026 Probestellen erweitert, wobei dieselben Moosarten wie schon 1990 entnommen wurden. Die Liste der zu analysierenden Schwermetalle des Vorgängerprojektes wurde um Quecksilber (Hg) und Antimon (Sb) ergänzt. Ferner wurden 28 weitere Elemente quantitativ erfasst und flächenhaft dargestellt (Siewers et al. 2000).

- Die Durchführung des dritten 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“ (kurz: MM2000) erfolgte durch das Institut für Umweltwissenschaften der Hochschule Vechta (Schröder et al. 2002). Insgesamt wurden 1028 Standorte beprobt, wobei die Auswahl der zu entnehmenden Moosarten gegenüber den Vorgängerkampagnen auf die Arten *Pleurozium schreberi*, *Pseudoscleropodium purum* und *Hypnum cupressiforme* 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, 2007). Durch die Verknüpfung von Mess- und standortbeschreibenden Metainformationen konnten des Weiteren bivariate und entscheidungsbaumanalytische Verfahren zur statistischen Evaluierung der Elementgehalte in den Moosen eingesetzt werden (Schröder & Pesch 2005 b, Pesch & Schröder 2006 b, c).
- Das vierte FuE-Vorhaben 205 64 200 „Moos-Monitoring 2005 / 2006 - Schwermetalle IV und Gesamtstickstoff“ (kurz: MM2005) wurde ebenfalls vom Institut für Umweltwissenschaften der Hochschule Vechta (Pesch et al. 2007a) durchgeführt und zielte wie das MM2000 darauf ab, die flächenhafte atmosphärische Bioakkumulation der zwölf Standardelemente quantitativ zu erfassen, (geo)statistisch zu analysieren und kartografisch darzustellen. Das gleiche Auswertungsprogramm erfolgte erstmalig auch für die Gesamtstickstoffgehalte in den Moosen. Im Vorfeld der Probenentnahme wurde das im Jahr 2000 auf 1028 angewachsene Messnetz um rund 25 % auf 726 Standorte ohne wesentliche Einschränkung der räumlich-statistischen Aussagekraft ausgedünnt (Pesch et al. 2007b), wobei gleichzeitig eine räumliche Verknüpfung mit anderen Umweltbeobachtungsprogrammen angestrebt wurde. Schwerpunkte der Auswertung waren die Berechnung von Verbreitungskarten der Schwermetallgehalte in den Moosen durch geostatistische Verfahren, multivariat-statistische Evaluierungen der Metall- und Stickstoffgehalte in den Moosen sowie exemplarische integrierende Auswertungen mit den Daten anderer Umweltbeobachtungsprogramme (Pesch et al. 2007a). Das Vorhaben umfasste zudem die Entwicklung des webbasierten Geoinformationsportals MossMet (Kleppin et al. 2008; Pesch et al. 2007c), von dem nun alle Moos-Daten einschließlich der zugehörigen Metadaten (Probejahr, Lage des Standortes, Moosart, Landnutzung u.ä.) über einen passwortgeschützten Datenservice[6] abgerufen werden konnten.

[6] http://www.mapserver.uni-vechta.de/moos/

Abbildung 1: Probenahmestandorte und chemische Analytik im Moos-Monitoring 1990-2005 in Deutschland

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Der Moss Survey 2010/11 fand ohne Beteiligung der Bundesrepublik Deutschland statt. Lediglich Sachsen-Anhalt hat im Jahr 2011 in eigener Regie ein landesweites Moos-Monitoring in einem gegenüber 2005/06 von 51 auf 28 Moossammelstellen reduzierten Messnetzes durchgeführt (Metzschker 2016).

Moos-Monitoring 2015. In dem vorliegenden FuE-Vorhaben 3715 63 212 0 (kurz: MM2015) werden erneut die 12 Standardelemente (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) und N erfasst. N wurde in das Analysespektrum wieder mit einbezogen, um die Modellierung von N-Einträgen in Ökosysteme, insbesondere für kleinräumige Varianzen (Hanglagen, Traufbereiche) und für Regionen hoher Viehdichte mit großen Abweichungen von Mess- und Modelldaten, abzusichern. Zusätzlich sollen in einem Screening eine im Weiteren näher bestimmte Anzahl sorgfältig ausgewählter Proben in einer POP-Analytik (HRGC/HRMS, LC-MSMS, GC-MS) untersucht werden, um die Eignung von Moosen als POP-Sammler zu überprüfen. Es wird erwartet, dass polare Stoffe in Moosen gut gebunden werden (Niederschlag). Ob sich Moose für die (Depositions-)Sammlung von eher unpolaren (lipophilen) Stoffen ausreichend eignen, ist zu wenig bekannt. Im MM2015 werden die Anregungen des Experimental Protocol für das Moss Survey 2015 / 2016 (CLRTAP, ICP Vegetation 2014), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Biphenyle (PCB), polybromierte Diphenylether (PBDE), polychlorierte Dibenzodioxine und -furane sowie Perfluoroctansulfonat (PFOS) zu bestimmen, aufgegriffen und um weitere organische Schadstoffe ergänzt. Auf dieser Grundlage werden in der statistischen

Analyse der Erhebungsergebnisse projektspezifische Aspekte und das Standard-Programm nach ICP Vegetation (2014) untersucht, um

- aktuelle deskriptiv- und inferenzstatistische Kennwerte und Aussagen zu generieren,
- multivariate explorative Analysen unter Einbeziehung standortbeschreibender Daten (hier: Metadaten) durchzuführen,
- Interpretationshilfen bei kleinräumigen Unsicherheiten hinsichtlich des Traufeffektes zu geben sowie
- Vergleiche mit Daten aus anderen Biomonitoringnetzen und technischen Depositionsmessungen sowie Daten zu Critical Loads (CL) zu ermöglichen.

Die Probenentnahmedichte und die Auswertemethodik werden aktualisiert und weiterentwickelt, um verlässliche Schätzungen von Schadstofffrachten in Ökosysteme zu erhalten.

Basierend auf den o.g. Zielen wird das Projekt in folgende Themenbereiche untergegliedert, welche inhaltlich den nachfolgenden Kapiteln entsprechen:

- Planungsphase, Probenentnahmedesign und Probendichte
- Auswahl und Schulung der Probensammler, Probensammlung
- Probenpräparation und chemische Moosanalytik
- Statistische Datenauswertung entsprechend dem Standard-Programm des ICP Vegetation, räumliche Verallgemeinerung der HM- und N-Konzentrationen in den Moosen sowie Auswertungen zu Konzentrationen organischer Kontaminanten in Moosen
- Vergleiche mit Daten aus dem Bayerischen Moos-Monitoring
- Kleinräumige Untersuchung zum Kronentraufeffekt an Moossammelstellen
- Untersuchungen zu weiteren Einflussfaktoren neben der atmosphärischen Deposition auf HM- und N-Gehalte in den Moosen
- Integrative Analysen mit Daten aus Depositonsmodellierungen und Moos-Monitoring und Nutzung der Biomonitoringdaten für eine Risikobewertung
- Erweiterung der Methodik des ICP Vegetation (2014) zur Ermittlung statistisch valider Mindestprobenzahlen

2 Planungsphase, Probenentnahmedesign und Probendichte

In der Planungsphase wurde untersucht, ob und wie das bundesweite Messnetz des Moos-Monitorings 2005/06 (726 Standorte) restrukturiert werden kann, so dass ein etwa auf die Hälfte reduziertes Messnetz die (inter-) nationalen Anforderungen in erster Linie für HM - und abgestuft für N und POP - möglichst umfassend, d.h. bei größtmöglicher Effizienz unter Aufrechterhaltung seiner Suffizienz realisiert. Effizienz bedeutet hier, dass andere Messprogramme mit dem Moos-Messnetz räumlich verknüpft werden und somit einzelne Standorte multifunktional genutzt werden können. Suffizienz bedeutet, dass das restrukturierte Messnetz in (geo)statistischer, frequenzanalytischer und raumstruktureller Hinsicht dem Messnetz 2005 noch weitgehend entspricht und erforderliche Mindestanzahlen der Probenahmestandorte erreicht werden. Dies impliziert eine Abwägung der Vor- und Nachteile rein flächenstatistischer Beobachtungsansätze gegenüber stärker fragenorientierter bzw. exemplarischer Herangehensweisen. In der Planungsphase wurden zunächst die internationalen Anforderungen an die räumliche Beprobungsdichte mit den nationalen Anforderungen aus der Projektzielsetzung (z. B. Zusatzinformationen für N) und der Fortschreibung vorangegangener Erhebungen (1990, 1995, 2000,

2005) zusammengestellt. Hieran anschließend erfolgte die Weiterentwicklung und Anwendung der für den letzten Survey ausgearbeiteten Methodik zur Optimierung des Moosmonitoring-Messnetzes (Pesch et al. 2007b; Nickel und Schröder 2017 c, 2017 e; 2017 d).

2.1 Anforderungen an die Messnetzplanung

A. Internationale Anforderungen. Am EMS2015 beteiligen sich 36 Staaten. HM werden voraussichtlich in allen Teilnehmerstaaten, N in 18 Staaten und POPs in Bulgarien, Deutschland, Frankreich, Irland, Norwegen, Polen und der Schweiz untersucht (Frontasyeva et al. 2016). Internationale Anforderungen an die Messnetzplanung ergeben sich im Wesentlichen aus den Empfehlungen des Handbuchs des ICP Vegetation (2014). Demnach sollen Moosproben im Durchschnitt an mind. 1,5 Standorten pro 1000 km^2 gesammelt werden. Daraus ergäben sich für Deutschland mit einer Fläche von 357340 km^2 [7] ein Messnetz mit mind. 536 Standorten. Als absolute Untergrenze empfiehlt das Handbuch mind. 2 Standorte pro Gridzelle des EMEP-Depositionsmodells (50 km x 50 km), was einer bundesweiten Stichprobengröße von mind. 404 entspricht. In Bereichen mit steileren Depositionsgradienten werden höhere Beprobungsdichten empfohlen. Um die Moos-Daten mit Messwerten für die atmosphärische Deposition vergleichen zu können, wird empfohlen, die Moossammelstellen in die Nähe entsprechender Messstationen anderer Monitoringprogramme zu legen. Für Analysen zeitlicher Trends sollen die Messungen vorzugsweise an bereits untersuchten Probenentnahmeflächen (= innerhalb einer 50 m x 50 m-Fläche um den vorigen Probenentnahmepunkt) oder einer vergleichbaren Probenentnahmefläche in max. 2 km Entfernung von der früheren Fläche durchgeführt werden. Es sollten bevorzugt Standorte mit Vorkommen der nach Handbuch prioritären Moosart *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., gefolgt von *Hypnum cupressiforme* Hedw. s.str. gewählt werden. *Pseudoscleropodium purum* (Hedw.) M.Fleisch (Synonym *Scleropodium purum* Hedw. Limpr.) wird mit dritter Priorität genannt (Harmens et al. 2010, 2013). Für die Gewährleistung statistisch valider Fallzahlen sollen ferner stoffspezifische Mindestprobenzahlen eingehalten werden, welche auf der Basis vorhandener Datenkollektive sowie einer definierten Fehlertoleranz für die Berechnung des arithmetischen Mittelwertes für unterschiedliche administrative Raumkategorien (Deutschland, Bundesländer) und / oder ökologischer Raumklassen zu bestimmen sind.

B. Nationale Anforderungen. Weitere Anforderungen an die Restrukturierung des Messnetzes 2015/16 ergeben sich aus der Verknüpfung des Standardprogramms des ICP Vegetation mit den projektspezifischen Zielen für die statistische Analyse. Zu den Standarduntersuchungen im UNECE Moss Survey können gezählt werden:

- Deskriptive Statistik der Messdaten (Schwermetalle, Stickstoff, erstmals in Deutschland auch POPs),
- Ermittlung räumlicher Depositionsmuster von Schadstoffen,
- Analyse zeitlicher Trends (1990/91-2015/16),

Darüber hinaus soll im deutschen MM2015 das zu restrukturierende Beprobungsnetz folgende Auswertungen ermöglichen:

- Multivariate Analysen von Mess- und standortbeschreibenden Metadaten lt. Annex 5 zum Moss-Manual (ICP Vegetation),
- Vergleiche mit technischen Depositionsmessungen anderer Umweltbeobachtungsprogramme (z.B. ICP Forests, ICP Integrated Monitoring, UBA-Luftmessnetz),
- Vergleiche mit Befunden anderer Bioindikationsverfahren, insbesondere POP-Blatt-/Nadelspiegelwerte in der Umweltprobenbank des Bundes (UPB),

[7] Statistische Ämter des Bundes und der Länder http://www.statistik-portal.de/statistik-portal/de_jb01_jahrtab1.asp

- Vergleiche mit Modellierungen atmosphärischer Stoffdepositionen,
- Vergleiche mit Karten der Critical Loads (CL)

2.2 Messnetzplanung und Probenentnahmedesign

Die Planung des Moos-Messnetzes 2015/16 basiert ausschließlich auf bereits beprobten Standorten (Tabelle 2).

Tabelle 2: Datengrundlagen der Messnetzplanung für das Moos-Monitoring 2015/16 in Deutschland

Datengrundlage	Quelle
Stoffkonzentrationen im Moos, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Zn und N, gemessen, 2005 (n = 726), Deutschland	Pesch et al. 2007 a
Stoffkonzentrationen im Moos, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Zn und N, geostatistische Flächenschätzungen, 3 km x 3 km, 2005, Deutschland	Pesch et al. 2007 a
Stoffkonzentrationen im Moos, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn und N, gemessen, 2012 (n = 80), 2013 (n = 79), Niedersachsen (incl. Standortinformationen)	Meyer 2017
Standorte früherer Moss Surveys 1990, 1995, 2000, 2005	Kleppin et al. 2008*
Standorte der Umweltprobenbank (UPB)	Stationsdatenbank des UBA**
Standorte des UBA-Luftmessnetzes (UBA-Luft)	Stationsdatenbank des UBA**
Standorte des Integrierten Monitorings (ICP-IM)	Stationsdatenbank des UBA**
Standorte des ICP Forests Level II (ICP-LII)	Thünen-Institut (TI) ***
Modellierte Schwermetalldeposition (EMEP), Cd, Pb, 50 km x 50 km, 2005, Deutschland	Meteorological Synthesizing Centre - East (MSC-East) ****
Modellierte Schwermetalldeposition (LOTOS-EUROS), Cd, Pb, 7 km x 7 km, 2007-2011, Deutschland	Builtjes et al. 2014
Modellierte Schwermetalldeposition (LOTOS-EUROS), As, Cr, Cu, Ni, V, Zn, 25 km x 25 km, 2009-2011, Deutschland	Builtjes et al. 2014
Ecological Land Classes of Europe (ELCE40), 10 km x 10 km, Europa	Hornsmann et al. 2008
Corine Landcover (CLC), 100 m x 100 m, 2006, Deutschland	European Environment Agency (EEA) *****
Aktuelle Naturnahe Ökosystemtypen (ANOEST) in Deutschland	Jenssen et al. 2013 Schröder et al. 2015

* http://www.mapserver.uni-vechta.de/moos ** http://www.env-it.de/stationen/public/open.do *** http://icp-forests.net/page/data-request **** http://www.msceast.org/index.php/j-stuff/content/list-layout/regional ***** http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/corine-land-cover-2006-raster-3

Dieser Pool an potenziell geeigneten Standorten umfasst zunächst die 726 Standorte des Moos-Messnetzes 2005/06 (Pesch et al. 2007 a), 28 Standorte, welche in den Jahren 2012/13 für die Untersuchung kleinräumiger Variabilitäten unter Berücksichtigung des Kronentraufeffektes in Nordwest-Deutschland beprobt wurden (Meyer 2017) sowie die vom Land Sachsen-Anhalt für das Jahr 2011 ausgesuchten Standorte (Metzschker 2016). Zur Ermittlung der Anzahl früherer Beprobungen wurden

zudem die Moos-Daten der Jahre 1990, 1995 und 2000 hinzugezogen. Die mittels Geographischen Informationssystemen (GIS) generierten geostatistische Flächenschätzungen der As-, Cd-, Cr-, Cu-, Fe-, Hg-, Ni-, Pb-, Sb-, Ti-, V-, Zn- und N-Gehalte im Moos (Pesch et al. 2007 a) sowie diverse Modellrechnungen zur atmosphärischen Deposition (MSC-East-Model, LOTOS-EUROS) dienten insbesondere der Lokalisierung von Belastungsgradienten und Differenzen zwischen Monitoring- und Modellierungsdaten. Die Einbeziehung der Standortdaten anderer Umweltbeobachtungsprogramme zielte auf eine Harmonisierung der Monitoring-Messnetze. Weitere Daten zur Landnutzung (Corine), zu den Wald- und Fortsökosystemtypen in Deutschland nach Jenssen et al. (2013) sowie der Ecological Land Classes of Europe (ELCE40, Hornsmann et al. 2008) wurden als Repräsentanzkriterien sowie für die Fallzahlenplanung verwendet. Von den 40 Ecological Land Classes of Europe kommen in Deutschland 16 ELCE-Klassen vor plus einer Klasse „Reste“, in der mehrere flächenmäßig nicht ins Gewicht fallende Raumklassen zusammengefasst wurden (Anhänge A1.1 und A1.2). Zur Operationalisierung der Kriterien Effizienz und Suffizienz sowie der o.g. (inter-)nationalen Anforderungen wurde für die Planung eines gegenüber dem MM2005 etwa auf die Hälfte reduzierten Messnetzes ein mehrstufiges Verfahren entwickelt, welches aus (a) einer Voranalyse verfügbarer Daten, (b) der eigentlichen Stichprobenauswahl sowie (c) einer Analyse des restrukturierten Messnetzes 2015 besteht.

2.2.1 Mindestprobenzahlen für ausgewählte Raumkategorien

Methodik. Die Bestimmung der Mindestprobenzahlen (MPZ, Minimum Sample Sizes - MSS) dient im MM2015 der Qualitätssicherung im Hinblick auf die statistischen Auswertungen. Grundidee der Fallzahlenplanung ist, die Stichprobe so groß zu wählen, dass der wahre Mittelwert mit einer bestimmten Sicherheit nicht weiter vom empirischen Mittelwert entfernt liegt als eine definierte Fehlertoleranz. Dieser Ansatz geht von der Annahme aus, dass sich die mit vorhandenen Daten ermittelten MPZ auf künftige Messwertvarianzen übertragen lassen. Die Schätzung der MPZ erfolgt hierfür elementspezifisch für unterschiedliche Raumkategorien (Bundesrepublik Deutschland, Bundesländer, ökol. Raumklassen). Für die Fallzahlenschätzung wird die im Handbuch des ICP Vegetation (2014) empfohlene Gl. 2.1 verwendet:

$$MSS = \left(\frac{1.96 * Stdev}{tol * Mean}\right)^2 \qquad \text{(Gl. 2.1)}$$

mit: Mean = Mittelwert der gemessenen Elementkonzentrationen im Moos

Stdev = Standardabweichung der gemessenen Elementkonzentrationen im Moos

tol = akzeptierter Fehler-Faktor

tol * Mean = Fehlertoleranz

Gl. 2.1 setzt voraus, dass die Elementkonzentrationen im Moos normal verteilt sind und die Standardabweichung (Stdev) aus vielen Messungen gut bekannt ist. Der aus der Normalverteilung abgeleitete Z-Wert von 1,96 gewähleistet auf einem Signifikanzniveau von α = 0,05 zumindest für große Fallzahlen (mehrere Hundert), dass der wahre Mittelwert mit einer Sicherheit von 95 % nicht weiter vom empirisch ermittelten Mittelwert (mean) entfernt liegt als die definierte Fehlertoleranz (wahrer Mittelwert * tol). In Anlehnung an Garten et al. (2007) und Qiu et al. (2001) wurde hier ein einheitlich akzeptierter Fehler-Faktor (tol) von 0,2 (= 20%) definiert. Die Analyse zeigt, dass die Stoffkonzentrationen im Moos teilweise normal verteilt sind, Gl. 2.1 also anwendbar ist. Oft jedoch folgen sie der log-Normalverteilung oder anderen theoretischen Verteilungen.

Da bei lognormal verteilten Daten Gl. 2.1 in der Regel zu geringe Mindestprobenzahlen liefert, schlägt Wosniok (2015, zitiert in Schröder et al. 2016) in Ergänzung des Moss Manuals für diesen Fall Gl. 2.2 vor:

$$MSS = -\frac{B}{4A} + \sqrt{\left(\frac{B}{4A}\right)^2 - \frac{Stdev_{log}^2}{A}} \qquad \text{(Gl. 2.2)}$$

mit:

$$A = \left(\frac{1}{1.96}\left\{\ln[Mean * (1 + tol)] - Mean_{log} - \frac{Stdev_{log}^2}{2}\right\}\right)^2$$

$$B = -2A - 2 * Stdev_{log}^2 - Stdev_{log}^4$$

$$Mean_{log} = \ln(Mean) - \frac{Stdev_{log}^2}{2}$$

$$Stdev_{log} = \sqrt{\ln\left(1 + \frac{Stdev^2}{Mean^2}\right)}$$

Gl. 2.1 leitet sich prinzipiell aus einer Formel zur Ermittlung des Konfidenzintervalls (Schönwiese 2000) ab. Auch Gl. 2.2 knüpft an das Konfidenzintervall für den arithmetischen Mittelwert an, mit dem Unterschied, dass die Verteilung des Mittelwerts auf der logarithmischen Skala verwendet wird. Aus dieser Verteilung wird das Konfidenzintervall für den wahren Mittelwert bestimmt und die Stichprobengröße n (= MPZ) so gewählt, dass die Differenz zwischen Obergrenze des Konfidenzintervalls und dem vermuteten wahren Mittelwert kleiner als die akzeptierte Differenz ist. Gl. 2.2 bildet gleichsam die von Wosniok (2015, zitiert in Schröder et al. 2016) nach n umgeformte „Cox-Formel“ (Gl. 2.3 = „Cox-Formel“; erwähnt als „Persönliche Kommunikation“ in Land 1971, zitiert in: Olsson 2005) für die Ermittlung der oberen Grenze des Konfidenzintervalls (Cl_{oben}) für den Mittelwert bei lognormal verteilten Daten.

$$Cl_{oben} = exp\left(Mean_{log} + \frac{Stdev_{log}^2}{2} + z_{1-\alpha/2}\sqrt{\frac{Stdev_{log}^2}{n} + \frac{Stdev_{log}^4}{2(n-1)}}\right) \qquad \text{(Gl. 2.3)}$$

Für die Messnetzplanung 2015/16 wurden die MPZ nach den Gl. 2.1 und 2.2 für 3 unterschiedliche Raumkategorien berechnet: (a) Deutschland, (b) Bundesländer sowie (c) in Deutschland vorkommende Ecological Land Classes of Europe (ELCE40). Dies erfolgte auf der Basis der bundesdeutschen Moosdaten 2005/06 (n = 726) für die Elemente As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V und Zn sowie N. Alle hieraus resultierenden Teildatensätze wurden auf einem Signifikanzniveau von α = 0,05 mit dem Shapiro-Wilk-Test (Shapiro and Wilk 1965) auf Normalverteilung bzw. nach log-Transformierung auf log-Normalverteilung geprüft. Für Daten, die weder normal noch lognormal verteilt waren, wurde auf die im Manual empfohlene Gl. 2.1 zurückgegriffen.

Ergebnis. Der Vergleich mit dem tatsächlichen Stichprobenumfang (724 < n < 726) zeigt, dass bei allen Elementen die MPZ im MM2005 weit überschritten war (Tabelle 3). Als Untergrenze, bei der mit einer Sicherheit von 95 % der empirisch ermittelte Mittelwert nicht mehr als 20 % vom wahren Mittelwert entfernt liegt, ergibt sich entsprechend der MPZ z.B. für Cr eine Fallzahl von n ≈ 182.

Tabelle 3: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für 12 Elemente, MM2005, Deutschland

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	N	Ni	Pb	Sb	V	Zn
MPZ	85	33	182	13	51	19	8	31	51	28	24	26
n	**725**	**724**	**725**	**725**	**726**	**726**	**726**	**725**	**725**	**725**	**726**	**724**
VT	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]

Fett = MPZ erreicht oder überschritten; VT = Verteilung; [1] = Normalverteilung; [2] = log-Normalverteilung; [3] = andere Verteilung; n = Anzahl der Stichprobenelemente

Tabelle 4 und 5 zeigen den Vergleich für die Teilstichproben in verschiedenen Raumeinheiten (ELCE40, Bundesländer). Für Cr wurde der geringste prozentuale Anteil der ELCE40-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ (24 %) und der höchste Anteil für Cu und Sb (53 %) ermittelt (Tabelle 4). Der durchschnittliche Anteil liegt bei ca. 42 %. Am besten repräsentiert sind die ELCE40-Klassen F1_2, F3_1, F3_2 und F4_2. Vier der in Deutschland vorkommenden 18 ELCE40-Klassen (B_1, B_2, C_0, G1_0) waren durch das bundesweite Moos-Messnetz 2005/06 überhaupt nicht repräsentiert. Diese haben ihren Verbreitungsschwerpunkt allerdings außerhalb Deutschlands.

In Bezug auf die Bundesländer ist der geringste prozentuale Anteil der Bundesländer mit erreichter oder überschrittener MPZ wiederum bei Cr (36 %) und der höchste Anteil bei Hg und N (100 %) festzustellen (Tabelle 5). Im Durchschnitt beträgt der Anteil ca. 80 %. Bundesländer, bei denen die MPZ im Jahr 2005 für alle Elemente überschritten wurde, bildeten Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen. Am schlechtesten repräsentiert war das Saarland, wo die MPZ nur für 4 von 12 Elementen erreicht war.

Tabelle 4: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für ökologische Raumklassen (ELCE40) in Deutschland, MM2005

	As			Cd			Cr			Cu			Fe			Hg			N			Ni			Pb			Sb			V			Zn		
ELCE 40	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	V	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	N	VT	MPZ	n	VT
B_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_13	97	7	[2]	43	7	[3]	101	7	[2]	7	**7**	[2]	32	7	[2]	6	**7**	[2]	2	**7**	[2]	9	7	[2]	44	7	[2]	7	**7**	[3]	10	7	[3]	4	**7**	[3]
D_14	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-
F1_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F1_2	33	**70**	[2]	10	**70**	[3]	61	**70**	[3]	6	**70**	[2]	13	**70**	[3]	8	**70**	[2]	5	**70**	[3]	11	**70**	[2]	22	**70**	[2]	77	**70**	[3]	9	**70**	[3]	10	**70**	[3]
F2_6	80	77	[3]	25	**78**	[2]	444	78	[3]	14	**78**	[3]	107	78	[3]	18	**78**	[3]	8	**78**	[2]	34	**78**	[3]	34	**78**	[3]	22	**78**	[2]	59	**78**	[3]	16	**77**	[3]
F3_1	113	**161**	[3]	39	**161**	[3]	152	**161**	[3]	7	**161**	[2]	35	**161**	[3]	13	**161**	[3]	8	**161**	[2]	25	**160**	[3]	41	**161**	[3]	19	**161**	[2]	22	**161**	[2]	18	**161**	[3]
F3_2	25	**164**	[3]	29	**163**	[3]	115	**163**	[3]	11	**163**	[3]	30	**164**	[3]	15	**164**	[2]	8	**164**	[2]	23	**164**	[3]	45	**163**	[3]	31	**164**	[2]	18	**164**	[2]	20	**164**	[2]
F4_1	20	**39**	[2]	13	**39**	[2]	82	39	[3]	15	**39**	[2]	29	**39**	[2]	19	**39**	[3]	17	**39**	[3]	18	**39**	[2]	22	**39**	[2]	16	**39**	[2]	16	**39**	[2]	10	**39**	[1]
F4_2	101	**138**	[3]	36	**137**	[3]	61	**138**	[3]	31	**138**	[3]	36	**138**	[3]	17	**138**	[2]	10	**138**	[2]	45	**138**	[3]	72	**138**	[3]	24	**137**	[2]	26	**138**	[3]	35	**137**	[3]
G1_0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S_0	10	4	[2]	29	4	[2]	106	4	[3]	12	4	[2]	1	**4**	[3]	14	4	[2]	9	4	[3]	24	4	[3]	78	4	[3]	11	4	[1]	9	4	[2]	26	4	[2]
U_1	70	50	[3]	33	**50**	[3]	73	50	[3]	18	**50**	[2]	82	50	[3]	21	**50**	[3]	11	**50**	[2]	37	**50**	[2]	45	**50**	[3]	42	**50**	[2]	48	**50**	[2]	103	50	[3]
U_2	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-
Reste	14	13	[1]	13	**13**	[3]	140	13	[3]	12	**13**	[2]	32	13	[2]	13	**13**	[3]	16	13	[3]	29	13	[2]	10	**13**	[2]	9	**13**	[3]	14	13	[2]	31	13	[2]
Summe	**563**	725		**270**	724		**1335**	725		**133**	725		**397**	726		**144**	726		**94**	726		**255**	725		**413**	725		**258**	725		**231**	726		**273**	724	
Anzahl		5			8			4			9			6			9			8			7			8			9			7			7	
%		29			47			24			53			36			53			47			41			47			53			41			41	

Fett = MPZ erreicht oder überschritten; Anzahl = Anzahl der ELCE40-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ; % = Prozentualer Anteil der ELCE40-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ;
VT = Verteilung; [1] = Normalverteilung; [2] = log-Normalverteilung; [3] = andere Verteilung

Tabelle 5: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) nach Bundesländern, MM2005

	As			Cd			Cr			Cu			Fe			Hg			N			Ni			Pb			Sb			V			Zn		
Bundes-land	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT	MPZ	n	VT
Baden-Wuertt.	42	**56**	[2]	37	**56**	[2]	26	**56**	[3]	8	**56**	[3]	37	**56**	[3]	16	**56**	[2]	7	**56**	[2]	17	**56**	[2]	45	**56**	[2]	21	**56**	[3]	32	**56**	[2]	19	**56**	[2]
Bayern	37	**103**	[3]	16	**103**	[3]	93	**103**	[3]	8	**103**	[2]	18	**103**	[3]	14	**103**	[2]	6	**103**	[3]	21	**102**	[3]	40	**103**	[3]	17	**103**	[2]	19	**103**	[2]	11	**102**	[3]
Berlin/ Brand.	18	**51**	[3]	4	**51**	[1]	62	51	[3]	6	**51**	[2]	16	**51**	[2]	5	**51**	[2]	6	**51**	[2]	11	**51**	[2]	15	**51**	[2]	15	**51**	[2]	8	**51**	[2]	10	**51**	[2]
Hamburg	5	3	[3]	3	**3**	[3]	9	3	[2]	9	3	[3]	1	**3**	[3]	2	**3**	[3]	1	**3**	[3]	2	**3**	[2]	5	3	[3]	11	3	[2]	3	**3**	[2]	12	3	[3]
Hessen	28	**60**	[3]	9	**60**	[3]	77	60	[3]	10	**60**	[2]	41	**60**	[3]	13	**60**	[3]	8	**60**	[2]	50	**60**	[3]	44	**60**	[3]	24	**60**	[2]	27	**60**	[3]	13	**60**	[2]
Meckl.- Vorpomm.	15	**49**	[2]	11	**49**	[2]	60	49	[3]	10	**49**	[2]	19	**49**	[3]	17	**49**	[3]	15	**49**	[3]	13	**49**	[2]	14	**49**	[2]	12	**49**	[3]	10	**49**	[2]	8	**49**	[2]
Nieders./ Bremen	16	**88**	[2]	26	**88**	[2]	137	88	[3]	6	**88**	[2]	17	**88**	[3]	9	**88**	[3]	5	**88**	[3]	17	**88**	[2]	28	**88**	[3]	14	**88**	[3]	14	**88**	[2]	18	**88**	[2]
Nordrhein-Westfalen	25	**80**	[2]	25	**79**	[3]	35	**80**	[2]	14	**80**	[2]	23	**81**	[2]	9	**81**	[3]	6	**81**	[3]	18	**81**	[2]	42	**80**	[3]	20	**80**	[2]	14	**81**	[2]	15	**80**	[3]
Rheinland-Pfalz	26	**33**	[3]	36	33	[3]	30	**33**	[3]	10	**33**	[2]	12	**33**	[3]	4	**33**	[3]	3	**33**	[1]	19	**33**	[3]	32	**33**	[3]	15	**33**	[2]	12	**33**	[2]	7	**33**	[1]
Saarland	29	7	[3]	11	7	[2]	128	7	[2]	5	**7**	[2]	74	7	[3]	6	**7**	[3]	3	**7**	[3]	14	7	[1]	15	7	[3]	17	7	[2]	27	7	[2]	4	**7**	[3]
Sachsen	65	61	[3]	20	**61**	[3]	432	61	[3]	7	**61**	[3]	75	61	[3]	13	**61**	[3]	7	**61**	[2]	27	**61**	[3]	36	**61**	[2]	86	61	[3]	44	**61**	[3]	18	**61**	[2]
Sachsen-Anhalt	113	48	[3]	82	48	[3]	60	48	[3]	54	**48**	[3]	69	48	[3]	17	**48**	[3]	8	**48**	[2]	23	**48**	[3]	131	48	[3]	23	**48**	[3]	47	**48**	[3]	34	**48**	[3]
Schleswig-Holstein	38	31	[2]	28	**31**	[2]	87	31	[2]	10	**31**	[3]	33	31	[3]	12	**31**	[2]	7	**31**	[3]	25	**31**	[2]	29	**31**	[2]	22	**31**	[2]	23	**31**	[2]	113	31	[3]
Thueringen	95	55	[3]	22	**55**	[2]	47	**55**	[3]	6	**55**	[2]	62	55	[3]	13	**55**	[3]	6	**55**	[3]	32	**55**	[2]	28	**55**	[2]	8	**55**	[3]	31	**55**	[3]	10	**55**	[3]
Summe	552	725		330	724		1283	725		163	725		497	726		150	726		88	726		289	725		504	725		305	725		311	726		292	724	
Anzahl		8			11			5			13			9			14			14			13			11			11			13			12	
%		57			79			36			93			64			100			100			93			79			79			93			86	

Fett = MPZ erreicht oder überschritten; Anzahl = Anzahl der ELCE40-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ; % = Prozentualer Anteil der ELCE40-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ;
VT = Verteilung; [1] = Normalverteilung; [2] = log-Normalverteilung; [3] = andere Verteilung

2.2.2 Mindestbeprobungsdichte in Schwerpunkträumen

Methodik. Als Grundlage für die Festlegung einer höheren Beprobungsdichte wurden Bereiche mit einer erhöhten räumlichen Variabilität der Schwermetallakkumulation ermittelt. Hierzu wurde für jede EMEP-Gridzelle (50 km x 50 km) über der Fläche Deutschlands der relative Variationskoeffizient (V_r) als Streuungsmaß nach Gl. 2.4 (Sachs & Hedderich 2009, S. 79) bestimmt:

$$V_r[\%] = \frac{StDev/Mean}{\sqrt{n}} * 100 \qquad \text{(Gl. 2.4)}$$

Vr wurde zunächst elementspezifisch für N, die prioritären Metalle (Cd, Hg, Pb) sowie auch Cr als wichtiges Metall auf der Basis der Daten des MM2005 und das artithmetische Mittel über die 5 Elemente berechnet. Als Standorte in Bereichen mit einer hohen Schwankungsbreite der Schwermetallakumulation wurden solche in EMEP-Gridzellen mit einem mittleren Vr > 25 % definiert.

Höhere Beprobungsdichten werden darüber hinaus in Bereichen mit bekannten Differenzen zwischen bestehenden Modellierungen der HM- und N-Deposition und entsprechenden Befunden der Bioindikation relevant. Zur Abgrenzung dieser Bereiche wurde auf Ergebnisse des FuE-Vorhabens Auswirkungen der Schwermetall-Emissionen auf Luftqualität und Ökosysteme in Deutschland. Quellen, Transport, Eintrag, Gefährdungspotenzial (Schröder et al. 2017a) zurückgegriffen. Differenzen ergaben sich dort aus Vergleichen zwischen der mit dem Modell LOTOS-EUROS (LE) berechneten HM-Deposition (Builtjes et al. 2014) und geostatistischen Flächenschätzungen der Metallkonzentrationen im Moos (Pesch et al. 2007 a). Hierzu wurden beide räumlichen Informationen auf 1 (= 100 %) normiert und jeweils die Abweichung der Depositions- bzw. Konzentrationswerte für As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn vom bundesweiten Median berechnet (Gl. 2.5 und 2.6).

$$D_{dev} = (D_{x,y} \ / \ D_{median}) * 100 \qquad \text{(Gl. 2.5)}$$

mit:

D_{dev} = Abweichung vom Median der modellierten Gesamtdeposition [%]

D_{median} = Median der modellierten Gesamtdeposition [µg/m² a]

$D_{x,y}$ = Modellierte Gesamtdeposition in Rasterzelle x,y [µg/m² a]

$$C_{dev} = (C_{x,y} \ / \ C_{median}) * 100 \qquad \text{(Gl. 2.6)}$$

mit:

C_{dev} = Abweichung vom Median der Schwermetallkonzentration im Moos [%]

C_{median} = Median der gemessenen Schwermetallkonzentration im Moos [µg/g]

$C_{x,y}$ = Geschätzte Schwermetallkonzentration im Moos in Rasterzelle x,y [µg/g]

Auf dieser Grundlage wurden die Differenzen zwischen den normierten HM-Depositions- und Konzentrationswerten und eine mittlere Differenz bestimmt. Standorte des MM2005 in Bereichen mit mittleren Differenzen > 25 % wurden im Messnetz 2015/16 schließlich für eine höhere Beprobungsdichte vorgesehen. Für Vergleiche mit bestehenden N-Depositionsmodellierungen (Wichink-Kruit et al. 2014) wurde zudem in Süd-Deutschland eine höhere Beprobungsdichte geplant, da hier in der Modellierung nicht berücksichtigte Luv-/Lee-Effekte an Gebirgen vermutet werden.

Ergebnis. Ingesamt wurden 105 Standorte in Bereichen mit einer hohen Schwankungsbreite der Stoffakumulation, d.h. in EMEP-Grids mit einem mittleren Variationskoeffizienten (V_r) von > 25 % bezogen auf Cd, Hg, Pb, Cr und N ermittelt (Abbildung 2). Des Weiteren wurden 222 Standorte in Bereichen mit bekannten Differenzen zwischen Elementkonzentrationen im Moos (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) und entsprechenden Depositionsmodellierungen ergänzt. Ferner wurden 12 Standorte in einem Transekt von der Rheinebene über den Schwarzwald und das Alpenvorland bis Berchtesgaden als Grundlage der Festlegung einer höheren Beprobungsdichte ergänzt.

Abbildung 2: Standorte in ausgewählten Schwerpunkträumen der Untersuchung

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

2.2.3 Stichprobenauswahl

Methodik. Das der Stichprobenauswahl zugrundeliegende Entscheidungsmodell gibt Abbildung 3 wider. Ausgangspunkt sind die in Abschnitt 2.2 spezifizierten Datengrundlagen aus dem Moos-Messnetz 2005/06 (Pesch et al. 2007 a) sowie der Beprobung der Freiflächen-/Traufstandorte 2012/13 in Nordwest-Deutschland (Meyer 2017). Das Entscheidungsmodell beruht auf Kriterien für die positive Auswahl von Standorten (Selektionskriterien) sowie für die Eliminierung von Standorten (Entscheidungskriterien und Constraints).

Abbildung 3: Methodisches Vorgehen der Messnetzrestrukturierung

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Der erste Schritt bestand in der Selektion von Standorten des Messnetzes 2005/06, deren Abstände zu Stationen anderer Umweltbeobachtungsprogramme, d.h.

- der Umweltprobenbank (UPB, Wagner et al. 1997, UBA 2008),
- des ICP Forests Level II (ICP-LII, Seidling et al. 2014; Fischer et al. 2006),
- des ICP Integrated Monitoring (ICP-IM, Kleemola & Forsius 2006) sowie
- des UBA-Luftmessnetzes (UBA-Luft, Ihle et al. 2001)

kleiner 5 km beträgt. Moos-Standorte mit einem Abstand zwischen 5 und 10 km, die in Bezug auf die Stationen der anderen Umweltbeobachtungsnetze in gleichen Ecological Land Classes of Europe (ELCE40) und / oder Aktuellen naturnahen Ökosystemtypen Deutschlands (ANOEST) liegen, wurden ebenfalls in den Datensatz übernommen.

Sämtliche 28 Standorte, die 2011 in Sachsen-Anhalt beprobt wurden (= 27 Standorte aus 2005/06 plus neuen Standort ST65) sowie alle 7 Standorte im Saarland wurden in das geplante Moos-Messnetz übernommen, da diese Länder die Probenentnahmen in eigener Regie durchführen. Die restlichen Standorte in diesen Ländern wurden ausgeschlossen, es sei denn, sie erfüllten das Kriterium der Nähe zu UPB, ICP-LII, ICP-IM oder UBA-Luft-Standorten.

Weiter wurden die 25 sog. Freifläche-/Traufstandorte aus den Untersuchungen von Meyer (2017) ergänzt. Diese schlüsseln sich in Freiflächenstandorte (= Standorte mindestens 3 m vom Ende der am nächsten entfernten Baumkrone), Traufstandorte (= Standorte im Traufbereich von Bäumen eines Waldbestandes) und teilweise Halbtraufstandorte (=Standorte unter dem Ende des Baumkronenüberhanges eines Waldbestandes) auf. Sie sollen neben multivariaten explorativen Analysen Regionalisierungen der N-Belastung im Bereich ausgewählter NATURA 2000-Gebiete dienen. Ausgeschlossen wurden 10 Standorte des Messnetzes 2005/06, welche in diesem engeren Untersuchungsraum 2012/13 ebenfalls nicht berücksichtigt wurden.

Die sich anschließenden Schritte zielten auf die Ausdünnung der Restmenge des Beprobungsnetzes 2005/06 auf ein auf etwa die Hälfte reduziertes Messnetz. Hierzu wurden zunächst sämtliche Distanzen zwischen den zuvor ausgewählten bzw. ergänzten Standorten plus den noch zu Auswahl stehenden Standorten des Messnetzes 2005 berechnet und eine Paarliste erstellt. In der darauffolgenden multikriteriellen Optimierung wurden folgende Entscheidungskriterien untersucht:

- Anzahl an früheren Beprobungen desselben Standortes in den Kampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005,
- früheres Vorkommen von *Pleurozium schreberi* (= prioritäre Moosart),
- Offenlandcharakter des Standortes (= Grasland, Heide).

Die 3 Entscheidungskriterien wurden in einer gewichteten Entscheidungs-Matrix aggregiert. Diese wurden in zahlreichen Kombinationen verschiedener Gewichtungen zwischen 0 und 100 % auf die Liste der Standortpaare angewendet, wobei diese einmal nach aufsteigender Distanz, angefangen von dem Paar mit der geringsten Distanz zwischen den Messstellen, gefolgt vom Paar mit der jeweils nächst höheren Distanz, und ein anderes Mal zufällig (reproduzierbar) sortiert. Entlang dieser Sortierung erfolgte der Ausdünnungsprozess iterativ, indem von jedem Standortpaar der gemäß der multikriteriellen Bewertung jeweils schlechter abschneidende Standort für die Eliminierung ausgewählt wurde. Das tatsächliche Eliminieren aus dem Moos-Messnetz 2005/06 wurde schließlich von folgenden Constraints (= Bedingungen) abhängig gemacht:

- Es wurde kein Standorte eliminiert, welcher den in Schritt 1 berücksichtigten Selektionskriterien entsprach.
- Es sollte, da die Vorgabe des Moss Manuals von mind. 2 Standorten pro EMEP-Grid nicht vollständig erfüllt werden kann zumindest 1 Standort pro EMEP-Grid erhalten bleiben.
- Um die räumliche Verteilung der Messnetzdichte 2015/16 annähernd proportional zu der von 2005/06 zu halten, wurde ein Ausdünnungsfaktor f definiert. Unterhalb der f-fachen Distanz zum nächsten Nachbarn sollte kein Standort eliminiert werden. Für die Anwendung des Entscheidungsmodells wurde dieser Faktor zwischen 1,5 und 2,5 km variiert.
- Für Standorte in Schwerpunkträumen, in denen eine höhere Beprobungsdichte gewährleistet werden soll, wurden Maximaldistanzen für das auszudünnende Messnetz [in km] untersucht, die nicht unterschritten werden. Dies betrifft die in der Voranalyse (Kapitel 2.2.1) bestimmten Standorte in Bereichen mit einer hohen Schwankungsbreite der Stoffakkumulation und Standorte in Bereichen mit bekannten Differenzen zwischen Befunden der Bioindikation und bestehenden Depositionsmodellierungen. Der Höchstabstand in Schwerpunkträumen wurde in verschiedenen Modellläufen zwischen 15 und 35 km variiert.
- Im Hinblick auf die Fallzahlenplanung und Gewährleistung von Mindestprobenzahlen (MPZ) für eine statistisch valide Datenauswertung wurden Zielgrößen definiert, die im zu planenden Moos-Messnetz nicht unterschritten werden dürfen. Als Orientierung dienten die Ergebnisse der Voranalysen zu den MPZ auf Basis der Moss-Daten der Jahre 2005/06 (Kapitel 2.2.2). Für die Modellläufe wurden 6 Varianten für Zieldefinitionen jeweils spezifisch für die Bundesländer und die ELCE40-Klassen gebildet und untersucht. Tabelle 6 zeigt die gewählten Varianten für MPZ für das zu planende Messnetz 2015/16 mit unterschiedlichen Implikationen für die Qualitätssicherung. MPZ1 bis MPZ4 orientieren sich an den Ergebnissen der Voranalyse (Tabelle 5 und 6), wobei Mittelwerte bzw. Maxima der MPZ für unterschiedliche Elementgruppen berechnet wurden. Zwei weitere Varianten bilden MPZ5 (ohne Bedingungen für Mindestprobenzahlen) und MPZ6 (benutzerdefiniert). Die jeweils 6 Varianten wurden im Entscheidungsmodell als Contraints berücksichtigt. Ihre vielfache Kombination eröffnete weitere Variationsmöglichkeiten. Die beste Variante (= MPZ6), als Verfeinerung einer Kombination von MPZ3 und MPZ4, wurde schließlich verwendet.

Tabelle 6: Planungsvarianten für Mindestprobenzahlen (MPZ) im Moss-Messnetz 2015/16 für unterschiedliche Raumkategorien (Bundesländer, ELCE40)

	MPZ_1	MPZ_2	MPZ_3	MPZ_4		MPZ_6
Ökologische Raumklassen (ELCE40)						
D_13 - The Alps, dispersed small areas in eastern and southeast Europe;	30	24	43	44		7
D_14 - Baltic States, Belarus, western Russia	1	1	1	1		1
F1_2 - Ireland, Great Britain, western and central Europe	22	11	10	22		10
F2_6 - Central Europe, easterm and southeast Europe	72	21	25	34		28
F3_1 - Germany, northwest Poland, Czech Republic, northern Austria, Slovenia, the Balkans	41	25	39	41		46
F3_2 - Western Europe, Denmark	31	24	29	45		49
F4_1 - Southeast Great Britain, southeast Denmark, northeast Germany, northwest Poland	23	18	19	22		19
F4_2 - Western, central and southern Europe, eastern and southeast Europe	41	34	36	72		53
S_0 - Northern parts of Europe	27	33	29	78		4
U_1 - Dispersed small areas within a stripe reaching form Ireland via central Europe to Russia	59	32	40	48		30
U_2 - Dispersed small areas in southern Europe reaching form the Iberian Peninsula via southeast Europe	1	1	1	1		1
Other - Southwest Russia, Georgia, Azerbaijan, Armenia and further small areas all across Europe	28	13	16	16		13
Summe	**364**	**231**	**279**	**419**		**261**
Bundesland						
Baden-Württemberg	26	37	45	26		26
Bayern	19	16	40	25		33
Berlin/Brandenburg	8	6	15	15		11
Hamburg	3	3	5	5		3
Hessen	19	13	44	29		30
Mecklenburg-Vorpommern	14	17	17	17		17
Niedersachsen/Bremen	17	26	28	26		33
Nordrhein-Westfalen	21	25	42	21		52
Rheinland-Pfalz	19	36	36	17		21
Saarland	9	11	15	28		7
Sachsen	19	20	36	69		34
Sachsen-Anhalt	60	82	131	55		48
Schleswig-Holstein	19	28	29	36		20
Thüringen	17	22	28	30		22
Summe	**225**	**289**	**426**	**348**		**357**

MPZ_1: Arithm. Mittel der MPZ 2005/06 für alle 12 Elemente; MPZ_2: Arithm. Mittel der MPZ 2005/06 für die 4 prioritären Elemente (Cd, Hg, N, Pb); MPZ_3: Maximum der MPZ 2005/06 für 3 prioritäre Elemente (Cd, Hg, N); MPZ_4: Maximum der MPZ für 4 prioritäre Elemente (Cd, Hg, N, Pb); MPZ_6: Optimierte benutzerdefinierte Variante

Der gesamte Entscheidungsalgorithmus wurde in R (R Core Team 2013) implementiert. Die o.g. Modellparameter wurden vielfach variiert. Für die Stichprobenauswahl wurde das Entscheidungsmodell 100-fach mit unterschiedlichen Parametrisierungen angewendet und analysiert. Anschließend wurde das Ergebnis des optimierten Modelllaufs durch weitere gutachterliche Selektion/Eliminierung einzelner Standorte anhand weiterer im Modell nicht berücksichtigter Kriterien verfeinert.

Ergebnis. Für das MM2015 wurden insgesamt 402 Standorte nach der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Methode vorausgewählt. Diese bilden das Ergebnis der positiven Auswahl von 152 Standorten entsprechend der genannten Selektionskriterien und der anschließenden Ausdünnung der verbleibenden Restmenge durch Anwendung des optimierten Entscheidungsmodells.

In das geplante Beprobungsnetz wurden 78 Standorte des ICP-Forests Level-II (68 aktuelle Standorte plus 10 Standorte vor 2014), 13 UPB-Standorte, 5 Standorte des UBA-Luftmessnetzes (Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Westerland, Zingst) sowie 2 Standorte des ICP Integrated Monitoring (Forellenbach, Neuglobsow) einbezogen, welche sich i.d.R. in weniger als 5 km Entfernung von den gewählten Moos-Standorten befinden. Damit werden Vergleiche mit technischen Depositionsmessungen (HM, N) und Daten zu Stoffgehalten in anderen Biota (Blätter, Nadeln) und Auflagehorizonten ähnlich ermöglicht, wie dies auf Basis des Messnetzes 2005/06 der Fall war.

Für den optimierten Modelllauf zur Ausdünnung der verbleibenden Moos-Standorte wurden die Standortpaare nach aufsteigender Distanz sortiert. Das Kriterium „Früheres Vorkommen der prioritären Moosart *Pleurozium schreberi*“ wurde mit 100 %, die Kriterien „Anzahl an früheren Beprobungen“ sowie „Offenlandcharakter“ mit 0 % gewichtet, da diese Gewichtungen in Bezug auf die Hauptkriterien (Ähnlichkeit der Messwertvarianz, Mindestprobenzahlen und geostatistische Validität im restrukturierten Messnetz) die vergleichsweise besten Ergebnisse erbrachten. Als Maximaldistanz zwischen den Standortpaaren wurde 20 km, als Ausdünnungsfaktor f = 1,5 gewählt. Für die Gewährleistung der Mindestprobenzahlen wurde eine benutzerdefinierte Variante (MP6, Tabelle 6) gewählt, die die Bedingungen (= Constraints) für die ELCE40-Klassen restriktiver und für die der Bundesländer weniger restriktiv definierte. Zur Verfeinerung der Modellierungsergebnisse wurde in den Hot Spots der Schadstoffbelastung die Beprobungsdichte erhöht, wodurch die Ergebnisse der geostatistischen Flächenschätzung verbessert werden konnten. Umgekehrt wurde in anderen Bereichen insbesondere an den Landesgrenzen (ostfriesische Inseln, Rügen, Erzgebirge) die Beprobungsdichte verringert.

An den 402 Standorten wurden im Jahr 2006 an 202 Standorten die prioritäre Moosart *Pleurozium schreberi* (= 50 %), an 86 Standorten die nächstprioritäe Moosart *Hypnum cupressiforme* (= 21 %) und an 112 Standorten *Pseudoscleropodium purum* (= 28 %) gesammelt. 2 Standorte wiesen Vorkommen anderer Moosarten auf, wurden aber aufgrund der Nachbarschaft zu Stationen anderer Umweltbeobachtungsprogramme sowie als Bestandteil des Beprobungsnetzes Sachsen-Anhalt in das Messnetz 2015/16 übernommen.

Das Beprobungsnetz 2015/16 umfasst zudem 25 Freiflächen-/Traufstandorte der in den Jahren 2012/2013 von der Universität Vechta durchgeführten Untersuchungen in Nordwest-Deutschland (Meyer 2017).

Für die Bestimmung der Variabilität, die mit dem Verfahren der Probenahme und Analyse verbunden ist, wurden 2 Standorte (mit einem hohen und einem niedrigen Grad der Kontamination im Monitoring 2005/06) gewählt, an denen 3 Teilproben gesammelt werden (Mehrfachprobenstandorte). Diese Mehrfachmoosproben werden unabhängig voneinander erhoben, verarbeitet und analysiert, um quantitative Anhaltspunkte für die mit der gewählten Methode einhergehende Unsicherheit zu gewinnen.

Darüber hinaus wurden 8 sog. POP-Standorte gewählt, d.h. Standorte an denen zusätzlich Moose für POP-Analysen entnommen werden. Wesentliche Auswahlkriterien bildeten die Distanz zu benachbar-

ten Stationen der UPB, an denen gleichfalls POPs analysiert werden sowie der durch den UPB-Standort repräsentierte Ökosystemtyp (möglichst alle der 4 Ökosystemtypen der UPB).

2.2.4 Messnetzvergleich 2005/06 und 2015/16

Methodik. Die Beurteilung des restrukturierten Messnetzes erfolgte in Abhängigkeit von den gewählten Stichprobengrößen und Modellparametern (Gewichtung der Entscheidungskriterien, Sortierreihenfolge, Constraints) durch Ermittlung folgender statistischer Kennwerte:

- Minimum der Distanzen zwischen den Standorten [in m]
- Anteil der Offenlandstandorte [in %]
- Mittlere Anzahl von Beprobungen desselben Standorts in den Kampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005
- Anteil der Standorte mit *Pleurozium schreberi* [in %]
- ELCE-spezifisches Defizit in der Erreichung der Mindestprobenzahlen (MPZ), berechnet für die Metalle As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V und Zn sowie N, ausgedrückt als Anteil der Elemente, für die die MPZ in Bezug auf die ökologischen Raumklassen (ELCE40) erreicht wurde [in %]
- Bundeslandspezifisches Defizit in der Erreichung der Mindestprobenzahlen (MPZ), berechnet auf der Basis der Moos-Daten 2005 für die Metalle As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V und Zn sowie N, ausgedrückt als Anteil der Elemente, für die die MPZ in Bezug auf die Bundesländer erreicht wurde [in %]
- Anzahl der EMEP-Grids ohne bzw. mit 1 Standort
- Mediane der Stoffkonzentrationen im Moos für As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti, V und Zn sowie N in Deutschland

Die Kennwerte wurden gegen die (kontinuierlich abnehmende) Anzahl der Standorte in der Stichprobe aufgetragen, um so die Beurteilung der Güte des verbleibenden Messnetzes auf jeder Stufe der Ausdünnung auch graphisch zu unterstützen.

Des Weiteren erfolgte ein Vergleich der Vollstichprobe des Jahres 2005/06 mit der für 2015/16 selektierten bzw. ergänzten Teilstichprobe(n) für As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn und N bei unterschiedlichen Stichprobengrößen (n = 350, 400 und 450):

- Zunächst wurde ein nach Bund, Ländern und $ELCE_{40}$-Klassen differenzierter Vergleich perzentil- und inferenzstatistischer Kenngrößen (Min, Max, 20er Perz, Median, 90er Perz., Mann-Whitney U-Test) der Messwertvarianzen vorgenommen. Der verteilungsfreie Mann-Witney U-Test prüft, ob zwei unabhängige Stichproben der gleichen Grundgesamtheit entstammen (Nullhypothese) oder nicht (Alternativhypothese), d.h. ob beide Verteilungsformen und damit auch der Medianwert gleich oder signifikant unterschiedlich sind (Sachs und Hedderich 2009, S. 451). Die Nullhypothese wird angenommen, wenn der Signifikanzwert (p-value) > 0,05 beträgt. Dies ist für die Entscheidung, ob die Teilstichprobe für 2015/16 die Schadstoffbelastung im Moos jeweils genauso repräsentiert wie die Vollstichprobe 2005/06, von zentraler Bedeutung.
- Es folgte für das restukturierte Messnetz 2015/16 eine Bestimmung von Über- oder Unterschreitungen der elementspezifisch ermittelten MPZ (Kapitel 2.2.1) für unterschiedliche Raumkategorien (Deutschland, Bundesländer, $ELCE_{40}$) und der Vergleich mit denen des Messnetzes 2005/06.
- Im Hinblick auf die geforderte räumliche Verallgemeinerbarkeit der Stoffeintragsdaten wurden die Vollstichprobe 2005/06 sowie die jeweils gewählten Teilstichproben 2015/16 im Hinblick auf räumliche Autokorrelation mittels Variogrammanalyse (Johnston et al. 2001) untersucht und wesentliche Kennwerte zur Geostatistik (Range, Nugget/Sill-Verhältnis) bestimmt (siehe auch Kapitel 5). Die darauf basierenden geostatistischen Flächenschätzungen der Elementkon-

zentrationen im Moos dienten dem visuellen Messnetzvergleich 2005/06 und 2015/16 sowie einer entsprechenden Quantifizierung der (Un-)Ähnlichkeit beider räumlicher Muster mitttels Korrelationsanalyse (Spearman).

- Abschließend wurde ein Vergleich perzentil- und inferenzstatistischer Kenngrößen (Min, Max, 20er Perzentil, Median, 90er Perzentil, Mann-Whitney U-Test) auf Basis der geostatistischen Flächenschätzungen durchgeführt.

Sämtliche Funktionen für die (geo-)statistische Analysen wurde in R (R Core Team 2013) implementiert.

Ergebnis. Der Stichprobenumfang im Messnetz 2015/16 wurde auf 402 Standorte, d.h. auf 55 % des Messnetzes von 2005/06 reduziert. Die durchschnittliche Anzahl der Beprobungen in Vorgängerkampagnen verringerte sich dadurch um 5 % von ca. 3,16 auf 3,0 (Anhang A1.3). Mit der optimierten Entscheidungsmatrix konnte der Anteil der Hauptmoosart *Pleurozium schreberi* von etwa 44 auf 50 % erhöht werden. Die relativ enge Festlegung der einzuhaltenden MPZ führte hinsichtlich der ökologischen Raumklassen (ELCE40) zu einer Abnahme des Anteils, bei denen die MPZ erreicht wurde, von 54 auf 45 %. Bei den weniger restriktiven Festlegungen der MPZ für die Bundesländer ist eine Abnahme von 72 auf 59 % zu konstatieren. Von den 202 EMEP-Grids über Deutschland weisen nach der Messnetzausdünnung 56 EMEP-Grids nur noch eine Probenentnahmestelle auf (im Jahr 2005 waren es 19). Drei EMEP-Grids sind gänzlich ohne Standort, wobei diese aber die Fläche der Bundesrepublik nur sehr marginal abdecken.

Anhang A1.4 verdeutlicht, dass die elementspezischen Medianwerte der Teilstichprobe 2015/16 sich von den entsprechenden Medianen der Vollstichprobe 2005/06 (jeweils Konzentrationen 2005/06) unterscheiden und bei kontinuierlich abnehmender Stichprobe sichtbare Trends aufweisen. Letzteres ist das Ergebnis der positiven Selektion von 152 Standorten, auf deren Mediane die Anwendung des Ausdünnungsalgorithmus sich zwangsläufig zubewegen muss. Ob die Unterschiede der Medianwerte statistisch signifikant sind, wurde inferenzstatistisch mittels Mann-Whitney U-Test für As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn und N überprüft. Im Ergebnis wies das optimierte Moos-Messnetz 2015/16 keine signifikant andere Verteilung als die Vollstichprobe 2005/06 auf. Dies konnte sowohl für die Ebene der Bundesrepublik Deutschland (Tabelle 7) als auch für die ELCE40 (Anhang A1.5) sowie die Bundesländer (Anhang A1.6) nachgewiesen werden. Damit konnte gezeigt werden, dass die Messnetzausdünnung keine signifikanten Veränderungen wichtiger statistischer Kennwerte der Messwertverteilung hervorruft.

Tabelle 7: Vergleich der aus punktuellen Messungen berechneten perzentilstatistischer Kennwerte des Moos-Messnetzes 2005/06 und der Standortauswahl 2015/16 (Bezugsebene: Deutschland)

Bundesrepublik Deutschland								
Element	**20. Perz. [µg/g]**		**50. Perz. [µg/g]**		**90. Perz. [µg/g]**		**U-Test**	
	2005/06	**2015/16**	**2005/06**	**2015/16**	**2005/06**	**2015/16**	**p-Wert**	**Ergebnis**
As	0,11	0,11	0,16	0,16	0,38	0,36	p > 0,05	gleich
Cd	0,15	0,14	0,21	0,20	0,37	0,37	p > 0,05	gleich
Cr	1,41	1,40	2,36	2,21	7,06	6,88	p > 0,05	gleich
Cu	5,73	5,72	7,27	7,18	11,09	11,27	p > 0,05	gleich
Fe	235,74	233,13	328,46	318,50	707,74	669,62	p > 0,05	gleich
Hg	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	0,06	p > 0,05	gleich
N	1,17	1,15	1,46	1,42	2,17	2,15	p > 0,05	gleich
Ni	0,82	0,81	1,16	1,16	2,33	2,32	p > 0,05	gleich
Pb	2,47	2,49	3,69	3,71	7,62	8,18	p > 0,05	gleich
Sb	0,11	0,11	0,16	0,17	0,28	0,30	p > 0,05	gleich
V	0,75	0,74	1,09	1,09	1,86	1,89	p > 0,05	gleich
Zn	34,72	34,78	46,68	46,32	82,3	84,03	p > 0,05	gleich
Anzahl	**n = 726**	**n = 385**	**n = 726**	**n = 385**	**n = 726**	**n = 385**		

Die Ergebnisse der geostatistischen Flächenschätzungen der Stoffkonzentration im Moos sowohl auf Basis der Vollstichprobe 2005/06 als auch der letztlich gewählten Teilstichprobe 2005/06 zeigen, dass auch mit der reduzierten Teilstichprobe eine räumliche Verallgemeinerung der Messdaten ermöglicht wird und visuell gleiche räumliche Muster erzeugt werden (Anhänge A1.7 bis A1.18). Die Korrelationen (Spearman) zwischen beiden räumlichen Mustern berechnen sich zu: $r_s > 0{,}9$ (As, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb); $0{,}8 < r_s < 0{,}9$ (Cd, N, Ni, Zn); 0,57 (V); 0,48 (Fe).

Die Stärke der räumlichen Autokorrelation, ausgedrückt durch das Nugget/Sill-Verhältnis, ist in 9 von 12 Fällen gleich oder sogar höher. Der Mann-Whitney U-Test ergibt jedoch für 6 von 12 Elementen statistisch signifikante Unterschiede der Messwertverteilungen, ausgedrückt in den 20er, 50er und 90er Perzentilen (Tabelle 8). Gravierende Unterschiede ergeben sich hier für Fe und Pb, während sich die zentralen Tendenzen der andern Elemente nur unwesentlich unterscheiden. Würde man das Messnetz noch weiter z.B. auf N = 350 reduzieren, würde sich dies bei 9 von 12 Elementen in signifikant unterschiedlichen Flächenschätzungen auswirken.

Tabelle 8: Vergleich perzentilstatistischer Kennwerte der geostatistischen Flächenschätzung auf Basis des Moos-Messnetzes 2005/06 und der Standortauswahl 2015/16 (Bezugsebene: Deutschland)

Bundesrepublik Deutschland								
Element	**20. Perz. [µg/g]**		**50. Perz. [µg/g]**		**90. Perz. [µg/g]**		**U-Test**	
	2005/06	**2015/16**	**2005/06**	**2015/16**	**2005/06**	**2015/16**	**p-Wert**	**Ergebnis**
As	0,14	0,14	0,17	0,17	0,29	0,29	p > 0,05	gleich
Cd	0,18	0,18	0,21	0,21	0,31	0,32	p > 0,05	gleich
Cr	2,08	2,01	2,87	2,90	5,29	5,2	p > 0,05	gleich
Cu	6,68	6,98	7,62	7,71	9,05	8,89	p < 0,05	ungleich
Fe	313,39	296,72	389,62	358,74	495,46	489,43	p < 0,05	ungleich
Hg	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	p > 0,05	gleich
N	1,35	1,35	1,48	1,47	1,84	1,79	p < 0,05	ungleich
Ni	1,01	1,05	1,24	1,25	1,85	1,85	p < 0,05	ungleich
Pb	3,18	3,27	3,96	4,25	6,06	6,53	p < 0,05	ungleich
Sb	0,14	0,14	0,17	0,18	0,24	0,26	p < 0,05	ungleich
Ti	6,65	5,86	8,88	8,11	14,51	13,71	p < 0,05	ungleich
V	0,95	0,93	1,17	1,16	1,42	1,48	p > 0,05	gleich
Zn	41,39	41,73	48,75	48,94	67,21	69,22	p > 0,05	gleich
Anzahl Rasterelemente	**n = 6898**	**n = 6898**	**n = 6898**	**n = 6898**	**n = 6898**	**n = 6898**		

Die für das ausgedünnte Moos-Messnetz berechneten Mindestprobenzahlen (Tabellen 9 bis 11) und Vergleiche mit denen der Vollstichprobe (Tabelle 3 bis 5) verdeutlichen, dass bei weiterer Reduzierung der Stichprobenzahlen keine Verbesserungen der statistischen Validität erreicht, sondern nur größere Qualitätseinbußen vermieden können. Die Allokation erreichter bzw. nicht erreichter Mindestprobenzahl zu den jeweiligen Raumeinheiten (Anhänge A1.19 bis A1.26) zeigt, dass eine Optimierung insbesondere für die ELCE40 erreicht wurde, aber bei Cd und Pb als prioritäre Elementen insbesondere in Schleswig-Holstein, Thüringen, Baden-Württemberg, teilweise auch Sachsen, Hessen und Rheinland-Pfalz die Defizite im Hinblick auf statistisch valide Fallzahlen zugenommen haben.

Tabelle 9: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für 12 Elemente in Deutschland in der Standortauswahl 2015/16

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	N	Ni	Pb	Sb	V	Zn
MPZ	85	33	182	13	51	19	8	31	51	28	24	26
n	**382**	**381**	**382**	**382**	**382**	**382**	**382**	**381**	**382**	**381**	**382**	**381**
VT	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]

Fett = MPZ erreicht oder überschritten; VT = Verteilung; [1] = Normalverteilung; [2] = log-Normalverteilung; [3] = andere Verteilung; n = Anzahl der Stichprobenelemente

Tabelle 10: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für ökologische Raumklassen (ELCE40) in Deutschland, MM2015

	As			Cd			Cr			Cu			Fe			Hg			N			Ni			Pb			Sb			V			Zn		
ELCE 40	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	v	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M
B_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_13	97	7	[2]	43	7	[3]	101	7	[2]	7	**7**	[2]	32	7	[2]	6	**7**	[2]	2	**7**	[2]	9	7	[2]	44	7	[2]	7	**7**	[3]	10	7	[3]	4	**7**	[3]
D_14	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-
F1_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F1_2	33	30	[2]	10	**30**	[3]	61	30	[3]	6	**30**	[2]	13	**30**	[3]	8	**30**	[2]	5	**30**	[3]	11	**30**	[2]	22	**30**	[2]	77	30	[3]	9	**30**	[3]	10	**30**	[3]
F2_6	80	42	[3]	25	**42**	[2]	444	42	[3]	14	**42**	[3]	107	42	[3]	18	**42**	[3]	8	**42**	[2]	34	**42**	[3]	34	**42**	[3]	22	**42**	[2]	59	42	[3]	16	**42**	[3]
F3_1	113	75	[3]	39	**75**	[3]	152	75	[3]	7	**75**	[2]	35	**75**	[3]	13	**75**	[3]	8	**75**	[2]	25	**74**	[3]	41	**75**	[3]	19	**75**	[2]	22	**75**	[2]	18	**75**	[3]
F3_2	25	**93**	[3]	29	**93**	[3]	115	93	[3]	11	**93**	[3]	30	**93**	[3]	15	**93**	[2]	8	**93**	[2]	23	**93**	[3]	45	**93**	[3]	31	**93**	[2]	18	**93**	[2]	20	**93**	[2]
F4_1	20	19	[2]	13	**19**	[2]	82	19	[3]	15	**19**	[2]	29	19	[2]	19	**19**	[3]	17	**19**	[3]	18	**19**	[2]	22	19	[2]	16	**19**	[2]	16	**19**	[2]	10	**19**	[1]
F4_2	101	73	[3]	36	**72**	[3]	61	**73**	[3]	31	**73**	[3]	36	**73**	[3]	17	**73**	[2]	10	**73**	[2]	45	**73**	[3]	72	**73**	[3]	24	**72**	[2]	26	**73**	[3]	35	**72**	[3]
G1_0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S_0	10	4	[2]	29	4	[2]	106	4	[3]	12	4	[2]	1	**4**	[3]	14	4	[2]	9	4	[3]	24	4	[3]	78	4	[3]	11	4	[1]	9	4	[2]	26	4	[2]
U_1	70	27	[3]	33	27	[3]	73	27	[3]	18	**27**	[2]	82	27	[3]	21	**27**	[3]	11	**27**	[2]	37	27	[2]	45	27	[3]	42	27	[2]	48	27	[2]	103	27	[3]
U_2	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-
Reste	14	10	[1]	13	10	[3]	140	10	[3]	12	10	[2]	32	10	[2]	13	10	[3]	16	10	[3]	29	10	[2]	10	**10**	[2]	9	**10**	[3]	14	10	[2]	31	10	[2]
Summe	**563**	**382**		**270**	**381**		**1335**	**382**		**133**	**382**		**397**	**382**		**144**	**382**		**94**	**382**		**255**	**381**		**413**	**382**		**258**	**381**		**231**	**382**		**273**	**381**	
Anzahl		1			6			1			8			5			8			8			6			6			7			5			7	
%		6			36			6			47			29			47			47			36			36			41			29			41	

Fett = MPZ erreicht oder überschritten; Anzahl = Anzahl der ELCE40-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ; % = Prozentualer Anteil der ELCE40-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ;
M =Methode; [1] = Normalverteilung; [2] = log-Normalverteilung; [3] = andere Verteilung (hier: Verwendung der Methode für [1])

Tabelle 11: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) nach Bundesländern, MM2015

	As			Cd			Cr			Cu			Fe			Hg			N			Ni			Pb			Sb			V			Zn		
Bundesland	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M
BW	42	26	[2]	37	26	[2]	26	**26**	[3]	8	**26**	[3]	37	26	[3]	16	**26**	[2]	7	**26**	[2]	17	**26**	[2]	45	26	[2]	21	**26**	[3]	32	26	[2]	19	**26**	[2]
BY	37	**50**	[3]	16	**50**	[3]	93	50	[3]	8	**50**	[2]	18	**50**	[3]	14	**50**	[2]	6	**50**	[3]	21	**49**	[3]	40	**50**	[3]	17	**50**	[2]	19	**50**	[2]	11	**50**	[3]
BB	18	**26**	[3]	4	**26**	[1]	62	26	[3]	6	**26**	[2]	16	**26**	[2]	5	**26**	[2]	6	**26**	[2]	11	**26**	[2]	15	**26**	[2]	15	**26**	[2]	8	**26**	[2]	10	**26**	[2]
HH	5	3	[3]	3	**3**	[3]	9	3	[2]	9	3	[3]	1	**3**	[3]	2	**3**	[3]	1	**3**	[3]	2	**3**	[2]	5	3	[3]	11	3	[2]	3	**3**	[2]	12	3	[3]
HE	28	**30**	[3]	9	**30**	[3]	77	30	[3]	10	**30**	[2]	41	30	[3]	13	**30**	[3]	8	**30**	[2]	50	30	[3]	44	30	[3]	24	**30**	[2]	27	**30**	[3]	13	**30**	[2]
MV	15	**22**	[2]	11	**22**	[2]	60	22	[3]	10	**22**	[2]	19	**22**	[3]	17	**22**	[3]	15	**22**	[3]	13	**22**	[2]	14	**22**	[2]	12	**22**	[3]	10	**22**	[2]	8	**22**	[2]
NI	16	**39**	[2]	26	**39**	[2]	137	39	[3]	6	**39**	[2]	17	**39**	[3]	9	**39**	[3]	5	**39**	[3]	17	**39**	[2]	28	**39**	[3]	14	**39**	[3]	14	**39**	[2]	18	**39**	[2]
NW	25	**52**	[2]	25	**51**	[3]	35	52	[2]	14	**52**	[2]	23	**52**	[2]	9	**52**	[3]	6	**52**	[3]	18	**52**	[2]	42	**52**	[3]	20	**51**	[2]	14	**52**	[2]	15	**51**	[3]
RP	26	21	[3]	36	21	[3]	30	21	[3]	10	**21**	[2]	12	**21**	[3]	4	**21**	[3]	3	**21**	[1]	19	**21**	[3]	32	21	[3]	15	**21**	[2]	12	**21**	[2]	7	**21**	[1]
SL	29	7	[3]	11	7	[2]	128	7	[2]	5	**7**	[2]	74	7	[3]	6	**7**	[3]	3	**7**	[3]	14	7	[1]	15	7	[3]	17	7	[2]	27	7	[2]	4	**7**	[3]
SN	65	34	[3]	20	**34**	[3]	432	34	[3]	7	**34**	[3]	75	34	[3]	13	**34**	[3]	7	**34**	[2]	27	**34**	[3]	36	34	[2]	86	34	[3]	44	34	[3]	18	**34**	[2]
ST	113	30	[3]	82	30	[3]	60	30	[3]	54	30	[3]	69	30	[3]	17	**30**	[3]	8	**30**	[2]	23	**30**	[3]	131	30	[3]	23	**30**	[3]	47	30	[3]	34	30	[3]
SH	38	20	[2]	28	20	[2]	87	20	[2]	10	**20**	[3]	33	20	[3]	12	**20**	[2]	7	**20**	[3]	25	20	[2]	29	20	[2]	22	20	[2]	23	20	[2]	113	20	[3]
TH	95	22	[3]	22	**22**	[2]	47	22	[3]	6	**22**	[2]	62	22	[3]	13	**22**	[3]	6	**22**	[3]	32	22	[2]	28	22	[2]	8	**22**	[3]	31	22	[3]	10	**22**	[3]
Summe	552	382		330	381		1283	382		163	382		497	382		150	382		88	382		289	381		504	382		305	381		311	382		292	381	
Anzahl		6			9			1			9			7			14			14			10			5			10			8			11	
%		42			64			7			64			50			100			100			71			36			71			57			79	

Fett = MPZ erreicht oder überschritten; Anzahl = Anzahl der ELCE40-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ; % = Prozentualer Anteil der ELCE40-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ;
M =Methode; [1] = Normalverteilung; [2] = log-Normalverteilung; [3] = andere Verteilung (hier: Verwendung der Methode für [1])

3 Moosprobenentnahme

3.1 Vorbereitung

Die im Handbuch des UNECE Moss Survey 2015 (ICP Vegetation 2014) enthaltenen Vorgaben, welche auf den skandinavischen Empfehlungen von Rühling et al. (1989) aufbauen und seit 2000 von der Koordinationsstelle des ICP Vegetation kontinuierlich fortgeschrieben werden (Harmens et al. 2015), wurden für das MM2015 zur Umsetzung der bundesdeutschen Anforderungen in Form der Probenentnahmerichtlinie zum bundesweiten MM2015 präzisiert (Anhang A2.1). Die Richtlinie dient der bundesweit harmonisierten (= objektivierten) und ordnungsgemäßen Durchführung der Probenentnahme im MM2015 und ist somit ausschlaggebend für die Qualität und Vergleichbarkeit der Analysedaten.

Die Grundsätze der Probenentnahme wurden am 22./23. März 2016 zwischen dem UBA, drei Probennehmern, dem beauftragten Labor sowie dem Forschungsnehmer abgestimmt. Entsprechend wurde die Probenentnahmerichtlinie modifiziert und allen acht Probennehmern (Anhang A2.2) am 12./13. April in Gießen von Dipl.-Biol. Dietmar Teuber und dem Forschungsnehmer übergeben und vorgestellt. Hierbei wurden weitere Anregungen seitens der Probensammler berücksichtigt. Zusätzlich wurden im Hinblick auf die Analytik von POPs und weiteren organischen Kontaminanten die spezifischen Anforderungen an die Probenahme, Behandlung, Aufbewahrung und Versand von dem beauftragten Labor auf dem Schulungstermin dargelegt. Die wichtigsten Grundsätze und Neuerungen der Probenentnahmerichtlinie 2015/16 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Standardisierung der zu verwendenden Materialien (z.B. Tüten, Handschuhe, spezielle Materialien für die POPs-Proben) und zentrale Bereitstellung durch das Labor,
- Berücksichtigung der speziellen Anforderungen aus Sicht der erstmals in Deutschland durchgeführten Analytik von POP und weiteren Kontaminanten,
- Dokumentation möglicher Störgrößen, auch wenn vom Probennehmer verursacht (z.B. eingecremte Hände, Auswahl einer suboptimalen Probenentnahmefläche),
- sorgfältige und vollständige Standortdokumentation gemäß einer präzisierten Erläuterung zum Probenentnahmeformular,
- Erstellung einer Fotodokumentation mittels aussagekräftiger Fotos der Probenstandorte (mit Georeferenzierung),
- enge Abstimmung zwischen beauftragtem Labor und Probennehmern bezüglich der Anforderungen an Verpackung, Aufbewahrung und Versand,
- Ausdehnung des Zeitfensters der Probensammlung Mai bis Oktober in Abweichung vom MM2005 (September bis Oktober) in Anbetracht der kleinen Anzahl an Probennehmern,
- harmonisiertes Auswahlverfahren für neue Probenentnahmeflächen unter Berücksichtigung der statistischen Anforderungen,
- Auswahl der Moosart nach einheitlichen Grundsätzen.

Die abschließende Exkursion auf dem Schulungstermin diente der Erprobung der Richtlinie und Abstimmung zwischen den Probennehmern.

3.2 Durchführung

Für das MM2015 wurden an 400 Standorten in Deutschland 462 Moos-Proben (454 Standardproben für die HM- und N-Analytik, 8 POP-Proben) entnommen und die proben- bzw. standortbeschreibenden Metadaten nach den Vorgaben des Moss Manuals (ICP Vegetation2014) erhoben. Zur Sicherstellung eines ausreichenden Probenvolumens wurde an 4 Standorten (MV13, NI34, NI35, NI81) neben der

Zielmoosart zudem auch eine Ersatzmoosart gesammelt und nach der Analyse entschieden, welche weiter verwendet wird. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

Probenentnahmestandorte

Im Moos-Messnetz 2015/16 mit insgesamt 400 Standorten (Tabelle 12) sind 172 Standorte (= 43%) enthalten, welche 1990, 1995, 2000 und 2005 beprobt wurden, 115 Standorte (= 29%), die zuvor 3 Mal untersucht wurden, 61 (= 15%) mit 2 früheren Beprobungen sowie 34 (= 9%) mit 1 Beprobung in den o.g. Kampagnen. Hinzu kommen 17 (= 4%) in den Jahren 2012 und 2013 in NW-Deutschland untersuchte Standorte (Meyer 2017) und ein neuer Standort (ST65) des Jahres 2010 in Sachsen-Anhalt.

Tabelle 12: Verteilung der Standorte des Moos-Messnetzes 2015/16 auf die Bundesländer

Bundesland	Anzahl	Bundesland	Anzahl
Baden-Württemberg	30	Nordrhein-Westfalen	48
Bayern	60	Rheinland-Pfalz	19
Brandenburg	28	Saarland	6
Hamburg	3	Sachsen	29
Hessen	28	Sachsen-Anhalt	29
Mecklenburg-Vorpommern	24	Schleswig-Holstein	20
Niedersachsen/Bremen	57	Thüringen	19
		Summe	**400**

An 98 % der Standorte konnte die Probenentnahme innerhalb des angestrebten 2-Kilometer Radius um die Koordinate des Vorgängerstandortes realisiert werden. Der maximale Abstand der restlichen 9 Entnahmeflächen beträgt 2800 m. Abweichend von dem für 2015/16 geplanten Moss-Messnetz (Kapitel 2) wurden 6 Ersatzstandorte, d.h. Flächen des Messnetzes 2005/06, die anstelle eines geplanten Standortes beprobt wurden, gewählt. 2 Standorte wurden in Abstimmung mit den zuständigen, die Flächen beprobenden Landesämtern ersatzlos gestrichen (Tabelle 13).

Tabelle 13: Modifikationen der Messnetzplanung 2015/16 im Gelände

Geplanter Standort	Ersatz-standort	Begründung
NW13	NW14	nicht mehr vorhanden, da vom Braunkohletagebau in Anspruch genommen
NW68	NW29	nicht mehr geeignet, da kein ausreichendes Moos-Vorkommen
NW 82	NW 55	nicht mehr geeignet, da Lokalitäten verbuscht, übertrauft oder aus anderen Gründen ungeeignet
SH12	SH13	nicht mehr geeignet, da sehr spärliches Moos-Vorkommen
SL7	---	in Abstimmung mit dem Saarland ersatzlos entfallen, da kein ausreichendes Moos-Vorkommen mehr; der Standort SL6 aus dem Jahr 1991 wurde geprüft, kam aber aufgrund unzureichender Moos-Vorkommen nicht in Frage
SN239	SN240	nicht mehr geeignet, da kein ausreichendes Moos-Vorkommen
ST59	ST 48	nicht mehr geeignet, da kein ausreichendes Moos-Vorkommen
ST202	---	in Abstimmung mit dem Land Sachsen-Anhalt ersatzlos entfallen, da kein Moos-Vorkommen mehr; der nahegelegene ST78 wurde geprüft, war aber als Ersatzstandort ebenfalls ungeeignet

Abbildung 4: Räumliche Verteilung der Standortkategorien im Moos-Messnetz 2015/16

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Von den 400 Moos-Standorten können 2 zu Standorten des ICP Integrated Monitoring (Forellenbach, Neuglobsow) mit einem Abstand weniger als 10 km zugeordnet werden, 5 zu Standorten des UBA-Luftmessnetzes (Schauinsland, Schmücke, Waldhof, Westerland, Zingst), 75 zu Standorten des ICP-Forests Level II und 10 zu Standorten der Umweltprobenbank (Anhang A3.1).

Von den Probenentnahmeflächen, die dem UPB-Stationsnetz zugeordnet werden können, wurden 8 als sog. POP-Standorte gewählt, d.h. Flächen an denen zusätzlich Moose für POP-Analysen entnommen werden. Dabei werden alle 4 terrestrischen Ökosystemtypen der UPB (naturnahe Ökosysteme, Forst-Ökosysteme, Agrar-Ökosysteme, ballungsraumnahe Ökosysteme) durch jeweils mindestens einen POP-Standort repräsentiert (Anhänge A3.2 und 3.3).

An den beiden Standorten NW1 und BY2 (mit einem im Monitoring 2005 hohen und einem niedrigen Grad der Kontamination) wurden jeweils 3 Teilproben unabhängig voneinander gesammelt, verarbeitet und analysiert, um quantitative Anhaltspunkte für die mit der gewählten Methode einhergehende Unsicherheit zu gewinnen (Anhang A3.5).

Ferner umfassen die im Beprobungsnetz 2015/16 enthaltenen 25 Freiflächen-/Traufstandorte (Meyer 2017) 21 Standorte mit jeweils 3 Probenentnahmeflächen (Freifläche, Halbtrauf- und Traufbereich) sowie 4 Standorte mit jeweils 2 Probenentnahmeflächen (Freifläche, Traufbereich) (Anhang A3.4, Glossar). Von diesen insgesamt 71 Probenentnahmeflächen an 25 Monitoring-Standorten wurden 25 gewählt (Freiflächen-, Halbtrauf- oder Traufstandort), die die Monitoring-Standorte für bundesweite Auswertungen repräsentieren sollen. Damit sollen nicht Mittelwerte der Elementgehalte in die Auswertungen einfließen, sondern Messwerte von konkreten Entnahmeflächen, die den Anforderungen an Standardprobenflächen für die HM- und N-Analytik am ehesten entsprechen, insbesondere räumliche Nähe zum Standort der Vorgängerkampagne, Ähnlichkeit der umgebenden Nutzung und Vegetation der Probefläche im Vergleich mit den anderen Standorten in Deutschland (überwiegend Waldlichtungen), keine Grünland- bzw. angrenzende Ackernutzung im Hinblick auf mögliche N-Einträge und Heideflächen nur, sofern Waldlichtungscharakter gegeben ist. Die Auswahl und Übernahme dieser 25 Probeflächen in den Datensatz der so insgesamt 400 Standardprobenflächen ist in den Anhängen A3.3 und A3.4 dokumentiert.

Probenentnahmezeitraum

Die Moosproben wurden zwischen 09.06.2016 und 06.03.2017 entnommen. Zum Vergleich wurden die Entnahmezeiträume der aktuellen Moos-Kampagne (n = 446 Probeentnahmeflächen = 400 Monitoring-Standorte = 375 Standorte mit 1 Probeentnahmefläche plus 21 Freiflächen-/Traufstandorte mit je 3 Probeentnahmeflächen plus 4 Freiflächen-/Traufstandorte mit je 2 Probeentnahmeflächen)) denen des Jahres 2006 (n = 378, nur Proben der 2016/17 wieder beprobten Standorte) gegenübergestellt (Abbildung 5).

Der vorgegebene durch die Probenentnahmerichtlinie empfohlene Zeitrahmen (01.05. bis 31.10.) wurde bei ca. 66% der Proben eingehalten, im Jahr 2006 waren es ca. 86 %. Im August und Dezember 2016 war die Sammelaktivität relativ hoch, in diesen beiden Monaten wurden jeweils 16% der Standorte beprobt. Die Bundesländer Baden-Württemberg, Berlin / Brandenburg, Nordrhein-Westfalen, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen und wurden ausschließlich in dem empfohlenen Zeitrahmen beprobt. In Bayern und Nordrhein-Westfalen wurde der vorgesehene Zeitrahmen mit jeweils einer Ausnahme (März 2017 bzw. November 2016) ebenfalls eingehalten. In Rheinland-Pfalz, Schleswig-Holstein und Hessen reichte die Probenentnahme bis in das vierte Jahresquartal. In Niedersachsen / Bremen und Hamburg erfolgten die Probenahmen ausschließlich im November und Dezember 2016. Im Saarland erstreckte sich der Probenentnahmezeitraum von August 2016 bis Februar 2017. In Mecklenburg-Vorpommern wurden die Proben ausschließlich im Januar und Februar 2017 entnommen.

Abbildung 5: Relative Verteilung [%] der Moosentnahmen in 2006 und 2016/17

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Witterung (Weather)

Für alle Probeentnahmestellen wurden Angaben zu den Witterungsverhältnissen zum Zeitpunkt der Probeentnahme gemacht. 40 % der Moosproben wurden bei anhaltend sonnigem Wetter und 34% bei bewölktem Himmel gesammelt, bei 1% der Standorte wechselten bewölkte und sonnige Abschnitte, so dass 85% der Standorte bei regenfreier Witterung aufgesucht wurden. Bei Nebel wurden knapp 8% und bei Regen bzw. wechselhaft regnerischer Witterung knapp 17% der Standorte beprobt.

Moosart (Sampled moss species)

Alle Moosproben gehören zu den Moosarten *Pleurozium schreberi (Plesch)*, *Hypnum cupressiforme (Hypcup)* und *Pseudoscleropodium purum (Psepur)* und entsprechen damit der Prioritätenliste des Manuals. Jeweils ein Drittel der Moosproben lässt sich einer der drei Moosarten zuordnen, wobei *Plesch* (37%) gegenüber *Hypcup* (32%) und *Psepur* (31%) einen etwas höheren Anteil der bundesweit gesammelten Proben einnimmt.

Trotz etwa gleich hohem Anteil an der Stichprobe, zeigen die drei Moosarten erhebliche Unterschiede in der räumlichen Verteilung (Abbildung 6). Das Probenaufkommen von *Plesch* zeigt einen deutlichen Schwerpunkt in der norddeutschen Tiefebene und in den Höhenlagen von Bayern. Im Bundesland Berlin/Brandenburg gehören 90% der Proben dieser Moosart an, in Niedersachsen und Bayern etwa 45% bzw. 40%. *Hypcup* nimmt in Süd- und Mitteldeutschland einen besonders hohen Anteil des Probeaufkommens ein; in Baden-Württemberg etwa 90%, in Thüringen und Sachsen etwa 60%, in Rheinland-Pfalz 50% und in Bayern sowie Nordrhein-Westfalen 40%. Demgegenüber dominiert *Psepur* das Probeaufkommen in Mecklenburg-Vorpommern (75%) und Sachsen-Anhalt (60%) und ist auch in Nordrhein-Westfalen (45%) bei einem hohen Anteil der Proben vertreten.

Abbildung 6: Räumliche Verteilung der beprobten Moosarten im Moos-Messnetz 2015/16

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Für die Qualitätskontrolle wurden die Moosproben zudem auf korrekte Bestimmung der Moosart kontrolliert. Hierfür wurde eine in Bezug auf die Bundesländer annähernd flächenrepräsentative Zufallsstichprobe (n = 39) durch Dipl.-Biol. Dietmar Teuber nachbestimmt. Die Qualitätskontrolle erbrachte, dass 97% der überprüften Proben korrekt bestimmt waren. 4 Proben (10%) zeigten eine geringe und 1 Probe (2,5%) eine starke Beimischung einer anderen Moosart. Eine Probe (2,5%) war falsch bestimmt (*Plesch* statt *Psepur*).

Probenvolumen (Sampling volume)

61% aller Sammelproben erreichten das durch die Probenentnahmerichtlinie empfohlene Probenvolumen von 1-2 Litern. Großvolumige Sammelproben von 2-3 Liter wurden bei 26% der Standorte entnommen. Auffallend ist, dass 55% der großvolumigen Sammelproben von *Plesch* gestellt werden und *Hypcup* mit knapp 6 % Anteil nur eine untergeordnete Rolle spielt. Bei knapp 13% aller Standorte konnte lediglich ein Probenvolumen von unter einem Liter gesammelt werden. Im Gegensatz zu den großvolumigen bestehen die kleinvolumigen Sammelproben zu 68% aus *Hypcup*. Dies lässt darauf schließen, dass die Probenentnahme von *Hypcup* vergleichsweise schwierig und unter Umständen auch besonders zeitaufwendig ist.

Sichtbare Partikel (Visible Dust)

Über 99% aller Moosproben wurden frei von sichtbaren Partikeln gesammelt. 3 Moosproben zeigten sichtbare Partikel, jeweils eine aus dem Saarland (SL8) aus Hamburg (HH4) und Sachsen-Anhalt (ST19), wobei bei letzterem Standort auf eine zeitgleich stattfindende Maisernte im Abstand von 30 Metern zu verweisen ist.

Humusform und Humusschicht (Humus Species und Humus Layer)

Beide Parameter wurden teils aus vorhandenen Daten übernommen und teils im Gelände bestimmt. Methodisch bedingt erfolgte die Bestimmung der Humusform ausschließlich auf terrestrischen Böden, nicht auf moorigen Standorten. Auch wirkten sich standörtliche Gegebenheiten einschränkend auf die Bestimmung der Humusform aus, sie entfiel z.B. an felsigen Standorten oder forstlich genutzten Flächen mit stark gestörten Oberböden bei denen die Humusauflage infolge von Neuanpflanzungen untergepflügt oder extrem dünn ausgebildetet (Regosol) war. Pflegemaßnahmen auf Heideflächen (Plaggen), militärische Nutzung oder natürliche Erosion an Böschungen zeigten dieselbe Wirkung. Mit Bezug auf die bodenkundliche Kartieranleitung wurde daher im Nachgang der Kartierung die Möglichkeit eingeräumt, Standorte mit einer Humusauflage < 2 cm von der Bestimmung der Humusart auszuschließen. Fehlende Angaben zur Humusauflage lassen sich außerdem für wenige Standorte auf eine Fehlinterpretation des Manuals zurückführen. Bei einigen Moossammlern bestand die Annahme, bei der Probeentnahme von Baumstümpfen sei die Bestimmung der Humusform nicht relevant, so dass die entsprechenden Angaben nicht erfasst wurden. Faktoren, die sich in dieser Weise einschränkend auf die Bestimmung der Humusform auswirkten, wurden in der Datenbank MossmetEU mit einem entsprechenden Vermerk festgehalten.

Für 336 Standorte (84%) mit 381 Probenahmeflächen (85,4%) liegen vollständige Angaben zu Humusform und Humusschicht vor. An 12 Standorten (3%) mit 13 Probeentnahmeflächen (2,8%) konnte lediglich die Stärke der Humusschicht bestimmt werden. Für 52 Standorte (13%) mit 52 Probeentnahmeflächen (11.7%) fehlen jegliche Angaben zur Humusauflage. Davon betroffen ist einmal das Bundesland Sachsen-Anhalt (29 Standorte mit 29 Probeentnahmeflächen), da dort die Moossammlung in Eigenregie durchgeführt wurde. In den Bundesländern Thüringen, Sachsen, Schleswig-Holstein, Hessen, Bayern, Baden-Württemberg und Berlin-Brandenburg finden sich insgesamt 23 Standorte mit 23 Probeentnahmeflächen, für die aus verschiedenen Gründen (s.o.) keine Daten zur Humusauflage erfasst wurden oder erfasst werden konnte.

Die Humusform „Duff“ (Rohhumus) wurde 179 Mal und damit für 40,1% aller Probenentnahmeflächen angegeben. Feinhumusreiche Humusauflagen mit einer Stärke von 4-10 cm wurden bei 19,5% der Probenentnahmeflächen beobachtet und feinhumusarme Humusauflagen mit einer Stärke von 2-3 cm bei 15,4%. In verschiedenen Bundesländern wurden vereinzelt auch besonders humusarme Humusauflagen mit einer Stärke von < 1 cm erfasst (4%).

Für 22,64% aller Probenentnahmeflächen (101 Probenentnahmeflächen) wurde die Humusform „mildew“ (Moder) erfasst. Auf 76 Probenentnahmeflächen überwiegen dabei die rohhumusartigen bzw. feinhumusreichen Moderauflagen mit einer Humusstärke von 2-6 cm (17%). Bei 17 Probenentnahmeflächen erreicht die Moderauflage eine Stärke von 7-10, an einer Probenentnahmeflächen (BW380) sogar eine Mächtigkeit von 25 cm. Feinhumusarmer Moder mit einer Auflagenstärke von weniger als 2 cm wurde lediglich bei 6 Probenentnahmeflächen (1,3%) festgestellt.

Die Humusform „Mull“ (Mull) wurde auf 101 Standorten und damit auf 22,64% aller Probenentnahmeflächen bestimmt. Allerdings wurde der typische Mull mit einem humusreichen Ah-Horizont von 8-10 cm Mächtigkeit (ausnahmsweise auch mit 11 bzw. 15 cm) lediglich bei 14 (3%) dieser Standorte beobachtet. Bei 87 Standorten (20%) erreichte die Humusauflage nur eine Stärke von 1-7 cm.

Ausgangsgestein (Bedrock Type) und Bodentyp (Soil Type)

In Bezug auf die Geologie und den Bodentyp wurde (mit Ausnahme von Hessen, wo auf die vorliegenden Angaben aus dem MM2005 zurückgegriffen wurde) auf die bei den Landesämtern online verfügbaren geologischen und bodenkundlichen Übersichtskarten unterschiedlicher Maßstäbe und damit Genauigkeiten zurückgegriffen.

Für alle Probenentnahmeflächen liegen die Angaben zur Geologie und zum Bodentyp vor.

Bodenart (Soil Texture)

Die Bestimmung der Bodenart erfolgte im Rahmen der Feldbegehung unter Verwendung der Bodenkundlichen Kartieranleitung. Mit Ausnahme von zwei Standorten wurde die Bodenart bei allen Probeentnahmesstellen bestimmt (97%).

Lokale Hauptwindrichtung (Main wind direction)

Für alle Probenentnahmeflächen wurden Angaben zur bodennahen Hauptwindrichtung gemacht. Als Quelle wurde der online verfügbare Nationalatlas Bundesrepublik Deutschland (Bürger 2003) genutzt.

Entfernung zu lokalen Emissionsquellen (Distance of the sampling site to….)

Der Abstand zu möglichen Emittenten konnte mit Hilfe von Luftbildern meist sehr gut ermittelt werden. Die Aktualität der über das Internet zur Verfügung stehenden Luftbildaufnahmen ist zum überwiegenden Teil sehr gut, nur in Einzelfällen musste der Abstand im Feld geschätzt werden.

Entfernung der Probenentnahmeflächen zu Standorten anderer Umweltbeobachtungsnetze (Distance of the sampling site to environmental monitoring station)

Die Entfernung der Moos-Standorte zu den Stationen benachbarter Umweltbeobachtungsnetze wurde anhand der vorliegenden Lagekoordinaten (Stationsdaten des UBA bzw. des Level II –Messnetzes) berechnet bzw. dort, wo die Berechnungsergebnisse den Geländekenntnissen offensichtlich widersprachen, durch den Moosprobensammler geschätzt. Im Ergebnis liegen die 7 Standorte des ICP IM bzw. UBA-Luftmessnetzes weniger als 2681 m (Ø 1029 m), die Level II – Standorte weniger als 9450 m (Ø 1608 m) entfernt von den Moos-Standorten. Die Distanzen zu den 10 UPB-Stationen betragen max. 5,6 km (Ø 1976 m).

Bemerkungen (Comments)

Nach Einschätzung eines Teils der Probensammler stellen trotz großer Anstrengungen richtlinienkonforme Entnahmepunkte die Minderheit dar. Bei vielen Probenentnahmestellen handelt es sich um „Kleinstlichtungen“, wobei der Mindestabstand zum Trauf (3 m) oft nicht eingehalten werden konnte, so dass die Sammlung im Halbtraufbereich erfolgen musste. Einige Probenentnahmeflächen waren zugewachsen, stark vergrast oder aufgeforstet, so dass weder die Zielmoosart noch andere Moosarten der Prioritätenliste gefunden werden konnten.

Fotodokumentation

Von den Probenentnahmeflächen wurden aussagekräftige Fotos erstellt und mittels Exif-Geotags (Dezimalgrad, WGS84) georeferenziert, wodurch sie auch aufgrund ihrer Lage selektiert werden können.

Die standardisierte Dateibezeichnung für Bilddateien (Fotodokumentation) lautet:

HE54_2016_08_31_DT_56783987654.jpg

HE54 = Site-Id; 2016_08_31 = Datum der Aufnahme, SC = Steffen Caspari, UD = Uwe Drehwald, AM = Andreas Metzschker, MP = Markus Preussing, RR = Reinhard Reißmann, NS = Norbert Stapper, DT= Dietmar Teuber, BV = Barbara Völksen ; 56783987654 = ursprünglich von der Kamera vergebene Dateibezeichnung

Für die Standorte der Bundesländer Baden-Württemberg, Berlin / Brandenburg, Niedersachsen / Bremen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz wurde zusätzlich die Aufnahmerichtung dokumentiert (ausgenommen sind die Standorte HH4, HH5 und NI79_97). Die Fotoaufnahmen für den Standort_ SL8 wurden fünf Monate nach dem Sammeltermin erstellt. Für die Standorte NI88 und SH36 liegen keine Fotos vor.

Sonstiges

In Sachsen-Anhalt wurden für die Moossammlung PE-Handschuhe verwendet, die nicht vom beauftragten Labor stammten, da diese eine zu geringe Größe (Damenhandschuhe) hatten. Außerdem wurde eine Sendung an Moosproben aus Hessen in Tüten eines Fremdfabrikates an das Labor geschickt.

3.3 Empfehlungen für künftige Monitoringkampagnen

Von den Moossammlern wurden folgende Hinweise und Empfehlungen gegeben bzw. Kritikpunkte geäußert:

Messnetzplanung

- Der Standort SL8 liegt in der Nähe einer Abgrabung und wird auf längere Sicht wahrscheinlich nicht mehr zur Verfügung stehen
- Die Standorte ST54, NI75 und NI45 sind wenig geeignet, da sie direkt unter oder zu dicht neben Hochspannungsleitungen liegen.
- Der Standort BB48 ist ringsum in geringer Distanz (55 bis 70m) von kleinen befestigten Straßen umgeben.
- In der Nähe der Standorte NI117_123und NI117_124 befinden sich in drei Richtungen Biogasanlagen (Abstand 2000-3800 m).
- Am Standort NI42 wurde die Zielmoosart (*Pleurozium schreberi*) komplett abgesammelt.

Probenentnahmerichtlinie und Schulung

- Zusätzliche Schulungseinheit zur Bestimmung von Humusform und Bodenart.
- In die Emittentenliste der Richtlinie sollten Biogasanlagen und Erdölbohrpunkte aufgenommen werden. Anzugeben sind Radius um Probenentnahmefläche (= Threshold-distance) zur Festlegung

des Betrachtungsraumes für die Erfassung von Emissionsquellen sowie Mindest-Abstand der Probenentnahmefläche von Emissionsquellen (Distance of the sampling site to ....).

- Für bereits gelistete Emissionsquellen (small paved country roads, unsealed roads, animal farming units) sollten die Angaben zum Mindest-Abstand und der threshold-distance stimmig überarbeitet werden (eine threshold-distance kleiner dem Mindest-Abstand ist unplausibel).
- Für größere und kleinere Landstraßen, Windräder und Eisenbahnlinien sollten Angaben zu Mindest-Abständen gemacht werden.
- Für Hochspannungsleitungen sollten Angaben zur treshold-distance gemacht werden.
- Bezüglich der Sammelsituation der Moose sollten klarere Handlungsanweisungen formuliert werden: Auch bei Probeentnahme von Baumstümpfen und Totholz, sollen Humusform und Humusschicht bestimmt werden.
- Hinsichtlich der Fotodokumentation sollten klarere Handlungsanweisungen gegeben werden: die Aufnahmerichtung soll dokumentiert werden.

Durchführung der Moosprobenentnahme

- Zum besseren Wiederauffinden der Standorte sollte unbedingt eine höhere Lagegenauigkeit der Koordinaten gewährleistet sein.
- Für jeden Standort sollten Detailkarten mit exakten Positionen auch für die zurückliegenden Kampagnen erstellt werden, um den 2-Kilometer-Radius anhand aller Positionen zu definieren.
- PE-Handschuhe sollten auch in Herrengröße geliefert werden (waren manchen Sammlern zu klein), das Material der Handschuhe sollte reißfester sein.

Erfassung der Metadaten in MossMet

- Die Eingabemaske von MossMet sollte an die Erhebungsbögen des Manuals angepasst werden.
- Teilweise konnten Datensätze, nachdem sie eingegeben wurden, nicht abgespeichert werden.
- Für die Humusform lässt sich der Eintrag „not specified“ nicht abspeichern.
- Die Reihenfolge und Auswahl der Moosarten im MossMet sollte sich an der Prioritätenliste des Manuals orientieren
- Es sollten verbesserte Filterfunktionen für das gezielte Aufrufen einzelner Datensätze oder wenigstens der Datensätze eines Moossammlers entwickelt werden, da das Suchen einzelner Standorte sich in MossMet als sehr zeitaufwendig darstellt.

4 Chemische Moos-Analytik

4.1 Elemente

4.1.1 Probenahme Elemente

Die 454 Moosproben zur Bestimmung von Stickstoff und Schwermetallen wurden unter Verwendung von PE Handschuhen im Zeitraum Juni 2016 bis März 2017 genommen, in 1L LDPE-Ziplock-Tüten (Fa. Topitz) gelagert und in der Regel innerhalb von 14 Tagen, in Ausnahmefällen innerhalb eines Monats zur Eurofins GfA GmbH geschickt. Der Probeneingang bei der Eurofins GfA wurde dokumentiert, die Proben mit eindeutigen Probennummern versehen und bis zur weiteren Probenpräparation dunkel bei ca. 8°C im Kühlschrank gelagert.

4.1.2 Probenpräparation Elemente

Die Präparation der Moosproben zur Bestimmung von Stickstoff und Schwermetallen durch die Eurofins GfA GmbH fand in der Regel innerhalb einer Woche nach Probeneingang statt. Zu Zeiten hohen

Probeneingangs, verlängerte sich die Lagerzeit im Dunklen und bei < 8°C auf bis zu 3 Wochen nach Probeneingang. Die Präparation der Moosproben erfolgte unter Mitwirkung von bis zu 5 Personen. Die Qualität der Präparation wurde laufend überprüft, so dass ein hohes Qualitätsniveau gesichert war. Die Moosproben wurden nur mit PE-Handschuhen berührt. Die Proben wurden von anhaftendem Fremdmaterial (Gras, Nadeln, Blätter, Bodenpartikel u.ä.) gesäubert. Sofern ersichtlich, wurden andere Moosspezies aussortiert. Die Moosproben wurden nicht gewaschen. Grüne und grüngelbe Moostriebe wurden mit Hilfe von gereinigten Keramikscheren und Teflon-Pinzetten von der restlichen Probe abgetrennt. Auffälligkeiten wurden dokumentiert. Nach der Probenpräparation wurden die Moosproben zur Analytik an die Eurofins Agraranalalytik Deutschland GmbH versandt und innerhalb von zwei bis vier Wochen analysiert.

4.1.3 Analytik Elemente

Die Trocknung der präparierten Moosproben erfolgte bei 35 °C über 72 Stunden. Nach der Trocknung wurden die Moosproben vermahlen (Pflanzenmühle Pulverisette 14; < 500 µm) und homogenisiert.

Die Massenkonzentration vom Gesamtstickstoff wurde mit der Verbrennungsmethode nach VDLUFA Methodenbuch, Band II, 3.5.2.7 (VDLUFA 1995) mit einem Stickstoff-Kohlenstoff-Analysator (Elementar Vario Max) bestimmt. Dabei wurden ca. 0,3 g der Analysenprobe im Sauerstoffstrom bei hoher Temperatur verbrannt. Gebildete Stickstoffoxide werden dabei zu elementarem Stickstoff reduziert und mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) detektiert.

Für die Analytik der Elemente Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V, Zn und Hg wurden 0,5 g der getrockneten Moosproben mittels mikrowellenunterstütztem Druckaufschluss (Mikrowelle Mars 5) mit 3 ml 65%iger Salpetersäure und 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxid bei 1600 W und 190 °C (Heizphase auf 190° in 20 min, 190 °C für 20 min) aufgeschlossen. Die instrumentelle Bestimmung von Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V und Zn erfolgte nach DIN EN ISO 17294-2 (ISO 2017) durch ein ICP-MS (Agilent 7900 mit Probenschleife). Die Analytik von Quecksilber erfolgte gemäß DIN EN ISO 16772 (ISO 2005) mittels Kaltdampf AAS (Mercur) nach Reduktion mit Zinn(II)chlorid ohne Anreicherung.

Die Ergebnisse der HM- und N-Analytik sind den Anhängen A3.3 bis 3.5 zu entnehmen. Die Bestimmungsgrenzen der Elemente sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Bestimmungsgrenzen der bestimmten Elemente (BG)

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Hg	N
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	Ma.-%
BG	0,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,20	0,05	1,00	0,01	0,10	0,1	0,020	0,01

4.1.4 Qualitätssicherung Elemente

Mit jeder Probenserie wurde eine Blindwertprobe sowie laborinternes Referenzmaterial zur Überprüfung der Wiederfindung und Performance aufgeschlossen. Tabellen 15 bis 16 zeigen eine Übersicht der Ergebnisse für die Analytik der Referenzmaterialien. Die dargestellten Messwerte liegen innerhalb der Toleranzen der entsprechenden Referenzmaterialien.

Tabelle 15: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung (in Bezug auf den Sollwert) von Stickstoffbestimmungen in Referenzmaterialien über den Messzeitraum

	Sollwert abs. (%)	MW Messwerte abs. (%)	SD Messwerte abs. (%)	RSD Messwerte rel. (%)	WDF (%)
Harnstoff	46,62±2,33	47,05	0,81	1,7	100,9
Glutaminsäure	9,52±0,95	9,58	0,18	1,9	100,7
TBK6	0,156±0,01	0,16	0,01	5,8	103,5

Tabelle 16: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung (in Bezug auf den Sollwert) von Metallbestimmungen in Referenzmaterialien über den Messzeitraum

	Sollwert mg/L (HM) µg/L (Hg)	MW Messwerte mg/L (HM) µg/L (Hg)	SD Messwerte mg/L (HM) µg/L (Hg)	RSD Messwerte (%)	WDF (%)
Arsen (As)	0,04±0,004	0,040	0,001	2,2%	101,0
Cadmium (Cd)	0,04±0,004	0,040	0,001	1,7%	100,7
Chrom (Cr)	0,04±0,004	0,041	0,001	2,3%	101,8
Kupfer (Cu)	0,04±0,004	0,041	0,001	2,2%	101,3
Nickel (Ni)	0,04±0,004	0,041	0,001	2,4%	101,8
Blei (Pb)	0,04±0,004	0,041	0,001	1,9%	101,3
Antimon (Sb)	0,04±0,004	0,041	0,001	1,8%	101,4
Zink (Zn)	0,04±0,004	0,041	0,001	2,4%	101,4
Quecksilber (Hg)	2±0,2	2,033	0,054	2,7%	101,7

Zusätzlich zu den oben genannten Referenzproben wurden zur weiteren Qualitätskontrolle zwei Moos-Referenzmaterialien (M2 und M3) sowie drei ausgewählte Proben des Moss Survey 2005 (Probe 2071, Probe 3050, Probe 3069) je dreimal analysiert. Die Referenzmaterialien M2 und M3 wurden durch Steinnes et al. (1997) beschrieben und bezüglich der Metallgehalte charakterisiert. Die Metallgehalte der Proben des Moss Survey 2005 wurden durch die LUFA Nord-West erstbestimmt.

Die in diesem Projekt bestimmten Werte für M2 und M3 weichen mit Ausnahme von Chrom (14%, M3) nicht mehr als 10 % von den Sollwerten des Moosreferenzmaterial M2 und M3 ab, d.h. die Wiederfindungen liegen bis auf Cr über 90% (Tabellen 17 und 18 bzw. Anhänge A3.6 und A3.7). Für M2 liegen die Abweichungen für alle Elemente bis auf Zink innerhalb des durch Steinnes et al. (1997) berichteten Konfidenzintervalls. Die Abweichungen der Elementkonzentrationen des Moosreferenzmaterials M3 liegen für alle Elemente innerhalb des durch Steinnes et al. (1997) berichteten Intervalls.

Tabelle 17: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung (in Bezug auf den Sollwert) vom Moosreferenzmaterial M2

	Sollwert (mg/kg)	MW (M2)* (mg/kg)	SD (M2)* (mg/kg)	RSD (M2)* (%)	WDF (M2)* (%)
Aluminium (Al)	178±15	181	3	1,5	101,8
Arsen (As)	0,98±0,07	0,94	0,05	5,1	96,3
Cadmium (Cd)	0,454±0,019	0,44	0,01	1,8	97,2
Chrom (Cr)	0,97±0,17	0,89	0,07	7,6	92,2
Kupfer (Cu)	68,7±2,5	66,65	3,69	5,5	97,0
Eisen (Fe)	262±35	259	7	2,6	98,9
Nickel (Ni)	16,3±0,9	15,78	0,23	1,4	96,8
Blei (Pb)	6,37±0,43	6,54	0,24	3,6	102,6
Antimon (Sb)	0,21±0,016	0,21	0,01	4,9	98,3
Vanadium (V)	1,43±0,17	1,32	0,09	6,7	92,2
Zink (Zn)	36,1±1,2	34,3	1,6	4,5	95,1
Quecksilber (Hg)	0,058±0,005	0,057	0,001	1,8	99,0

* = Messwerte

Tabelle 18: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung (in Bezug auf den Sollwert) vom Moosreferenzmaterial M3

	Sollwert (mg/kg)	MW (M3)* (mg/kg)	SD (M3)* (mg/kg)	RSD (M3)* (%)	WDF (M3)* (%)
Aluminium (Al)	169±10	169	4	2,1	99,8
Arsen (As)	0,105±0,007	0,106	0,01	6,8	101,3
Cadmium (Cd)	0,106 ±0,005	0,101	0,01	5,6	95,6
Chrom (Cr)	0,67±0,19	0,58	0,06	11,3	86,0
Kupfer (Cu)	3,76±0,23	3,58	0,13	3,5	95,3
Eisen (Fe)	138±12	146	3	2,3	105,6
Nickel (Ni)	0,95±0,08	0,90	0,05	5,2	95,0
Blei (Pb)	3,33±0,25	3,41	0,09	2,7	102,3
Antimon (Sb)	0,052±0,007	0,051	0,00	6,0	101,3
Vanadium (V)	1,19±0,15	1,09	0,05	5,0	91,2
Zink (Zn)	25,4±1,1	24,7	1,5	6,0	97,4
Quecksilber (Hg)	0,035±0,004	0,037	0,006	16,0	105,7

* = Messwerte

Im Vergleich zu den Moosreferenzmaterialien M2 und M3 sind die Abweichungen zu den Erstbestimmungen der Proben des Moss-Surveys 2005 größer (Tabellen 19 bis 21 bzw. Anhänge A3.6 und A3.7).

Tabelle 19: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung in Bezug auf die Erstbestimmung von Probe 2571, Moss Survey 2005. Erstbestimmung durch die LUFA Nord-West.

	Erstbestimmung (mg/kg)	MW (2571)* (mg/kg)	SD (2571)* (mg/kg)	RSD (2571)* (%)	WDF (2571)* (%)
Aluminium (Al)	761	710	10	1,4	93,3
Arsen (As)	0,62	0,51	0,00	0,8	82,7
Cadmium (Cd)	0,30	0,26	0,01	2,2	87,6
Chrom (Cr)	12,37	10,79	0,31	2,9	87,2
Kupfer (Cu)	12,82	9,63	0,34	3,5	75,1
Eisen (Fe)	910	702	42	6,0	77,1
Nickel (Ni)	2,71	2,25	0,17	7,5	83,0
Blei (Pb)	6,74	5,72	0,23	4,0	84,8
Antimon (Sb)	0,43	0,36	0,06	16,3	84,8
Vanadium (V)	1,81	1,57	0,13	8,2	86,8
Zink (Zn)	76,6	62,5	0,6	1,0	81,6
Quecksilber (Hg)	0,047	0,054	0,004	8,0	113,9

* = Messwerte

Tabelle 20: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung in Bezug auf die Erstbestimmung von Probe 3050, Moss Survey 2005. Erstbestimmung durch die LUFA Nord-West.

	Erstbestimmung (mg/kg)	MW (3050)* (mg/kg)	SD (3050)* (mg/kg)	RSD (3050)* (%)	WDF (3050)* (%)
Aluminium (Al)	205	205	13	6,3	99,9
Arsen (As)	0,09	0,08	0,01	10,6	89,4
Cadmium (Cd)	0,17	0,13	0,00	2,4	77,4
Chrom (Cr)	1,47	1,16	0,08	6,5	79,0
Kupfer (Cu)	5,23	3,69	0,28	7,6	70,6
Eisen (Fe)	199	161	14	8,5	80,8
Nickel (Ni)	1,43	1,09	0,18	16,3	76,4
Blei (Pb)	2,24	1,94	0,14	7,2	86,7
Antimon (Sb)	0,12	0,09	0,02	17,7	77,5
Vanadium (V)	0,53	0,47	0,03	6,9	88,9
Zink (Zn)	28,5	22,1	1,5	6,7	77,6
Quecksilber (Hg)	0,027	0,032	0,002	7,5	119,0

* = Messwerte

Tabelle 21: Mittelwert (MW), Standardabweichung (SD), relative Standardabweichung (RSD) und Wiederfindung in Bezug auf die Erstbestimmung von Probe 3069, Moss Survey 2005. Erstbestimmung durch die LUFA Nord-West.

	Erstbestimmung (mg/kg)	MW (3069)* (mg/kg)	SD (3069)* (mg/kg)	RSD (3069)* (%)	WDF (3069)* (%)
Aluminium (Al)	3621	3705	571	15,4	102,3
Arsen (As)	1,20	1,11	0,10	9,2	92,5
Cadmium (Cd)	0,21	0,19	0,01	6,7	90,4
Chrom (Cr)	10,70	9,90	0,50	5,0	92,5
Kupfer (Cu)	10,71	7,47	0,68	9,0	69,8
Eisen (Fe)	3056	2377	121	5,1	77,8
Nickel (Ni)	3,92	3,43	0,27	7,8	87,5
Blei (Pb)	14,73	12,80	0,97	7,6	86,9
Antimon (Sb)	0,11	0,10	0,02	18,7	90,5
Vanadium (V)	5,45	5,47	0,53	9,7	100,3
Zink (Zn)	34,6	26,6	0,8	3,2	76,9
Quecksilber (Hg)	0,077	0,090	0,004	4,4	116,4

* = Messwerte

Die Wiederfindungsraten in Bezug auf die Erstbestimmung liegen zwischen 70 % und 119 %. Auch die Standardabweichungen der Mehrfachbestimmung sind größer als die der Mehrfachbestimmungen von M2 und M3. Dies weist auf Inhomogenitäten der Proben, auf den Einfluss der langen Probenlagerung und/oder unterschiedliche Bestimmungsmethoden der Messinstitute hin.

Anhang A3.5 sind die Ergebnisse der Mehrfachprobenanalyse an zwei Standorten (NW1 mit einem im Monitoring 2005 hohen und BY2 mit einem niedrigen Grad der Kontamination) zu entnehmen, für die jeweils 3 Teilproben unabhängig voneinander gesammelt, verarbeitet und analysiert wurden. Der Mittelwert der relativen Standardabweichungen (RSD) beider Standorte variiert zwischen 4,4 und 33,6% (N<Sb<Cu<Hg<Fe<V<As<Pb<Cd<Zn<Al<Ni<Cr).

Mit den ersten Moosproben unterschiedlicher Feuchte (TS 2% bis 54%) wurden Trocknungskurven aufgenommen, um die optimale Trockenzeit zu bestimmen. Dies wurde für insges. 19 Proben unterschiedlicher Feuchte detailliert durchgeführt. Beispiele finden sich in Abbildung 7. Die Trocknungszeit für alle Moosproben wurde auf 72 h festgelegt.

Abbildung 7: Trocknungskurven ausgewählter Proben bei 35 °C

Quelle: eigene Darstellung, *Eurofins GfA GmbH*

4.2 Persistente organische Schadstoffe (POP)

4.2.1 Probenahme POP

Die Proben zur Bestimmung von POP wurden im November 2016 genommen. Pro Probenentnahmestandort wurden zwei 2,5 L Weithalsbraunglasflaschen unter Verwendung von Nitril-Handschuhen mit Moos befüllt. Die Flaschen wurden vorab im Labor mit Methanol, Aceton und Hexan gereinigt und bei 250 °C über Nacht ausgeheizt. Die Proben wurden zunächst bei ca. 0°C und im Dunkeln transportiert und gelagert. Der Probeneingang bei der Eurofins GfA GmbH wurde dokumentiert, die Proben mit einer eindeutigen Probennummer versehen.

4.2.2 Probenpräparation POP

Die Präparation der Moosproben zur Bestimmung von POP erfolgte umgehend nach Probeneingang durch die Eurofins GfA GmbH. Die Präparation der Moosproben für die POP Analyse erfolgte unter Mitwirkung von 2 Personen. Die Qualität der Präparation wurde laufend überprüft, so dass ein hohes Qualitätsniveau gesichert war. Die Moosproben wurden nur mit Nitril-Handschuhen berührt. Die Proben wurden von anhaftendem Fremdmaterial (Gras, Nadeln, Blätter, Bodenpartikel u.ä.) gesäubert. Sofern ersichtlich, wurden andere Moosspezies aussortiert. Die Moosproben wurden nicht gewaschen. Grüne und grüngelbe Moostriebe wurden mit Hilfe von gereinigten Edelstahlscheren und Edelstahlpinzetten von der restlichen Probe abgetrennt. Nach der Probenpräparation wurden die Moosproben bei -20°C im Dunkeln bis zur weiteren Analytik durch die Eurofins GfA Lab Service GmbH gelagert.

4.2.3 Analytik POP

Die Trocknung der präparierten Moosproben erfolgte im Trockenschrank. Nach der Trocknung wurden die Moosproben homogenisiert (Schneidmühle, Büchi).

Polychlorierte Dibenzodioxine und –furane (PCDD/F), dioxinähnliche PCB (dl-PCB) und nicht dioxinähnliche PCB (ndl-PCB)

Für die Analytik von PCDD/F und PCB wurden ca. 2 g der getrockneten Moosproben verwendet. Die Analyse der erfolgte gemäß der Methode von Neugebauer et al. (2011). Vor der Extraktion der Moosproben wurde für jedes zu bestimmende PCDD/F bzw. PCB Kongener ein entsprechender $^{13}C_{12}$-markierter interner Standard zu der Probe gegeben. Die Proben wurden mit Toluol im Soxhlet mit mind. 60 Extraktionszyklen extrahiert. Nach der Extraktion wurden die Extrakte säulenchromatographisch mittels einer Mehrschichtsäule aus schwefelsaurem Silica, Aluminiumoxid aufgereinigt. Vor der instrumentellen Bestimmung wurden $^{13}C_{12}$-markierte Wiederfindungsstandards zugesetzt. Die Proben wurden mittels hochauflösender Gaschromatographie in Kopplung mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC-HRMS; Waters Autospec oder DFS Massenspektrometer Thermo Fisher Scientific) gemessen und mittels Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert. Insgesamt wurden siebzehn 2,3,7,8-substituierte PCDD/F Kongenere, 12 dioxinähnliche PCB (dl-PCBs) und 6 nicht-dioxinähnliche PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) bestimmt. Zusätzlich wurden Toxizitätsequivalente nach WHO 1998 bzw. 2005 bestimmt (Van den Berg et al 2006).

Polybromierte Diphenylether (PBDE) und weitere Flammschutzmittel

Für die Analyse der polybromierten Diphenylether und weiterer halogenierter (d.h. bromierter und/oder chlorierter) Flammschutzmittel wurden ca. 4 g der getrockneten Moosproben verwendet. Die Proben wurden nach der Methode von Neugebauer et al. (2018) aufgearbeitet. Dafür wurden den Proben 19 massenmarkierte interne Standards zugesetzt. Die Proben wurden mittels beschleunigter Lösungsmittelextraktion (accelerated solvent extraction, ASE) mit Hexan: Dichlormethan 1:1 (v:v) extrahiert und mittels mehrfacher Säulenchromatographie (Na_2SO_4 über 2 g Silica, BioBeads SX-3 und Florisil (5% deaktiviert) aufgereinigt. 24 PBDE (BDE-17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207 und 209) wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS; Agilent 6890/5973) bestimmt. 19 weitere Flammschutzmittel bzw. deren Abbauprodukte (2,4,6-Tribomanisol (TBA), 2,4,6-Tribromphenylallylether (ATE), 2-Bromallyl-2,4,6-tribromphenylether (BATE), 2,3-Dibrompropyl-2,4,6-tribromphenylether (DPTE), 1,2-Bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan (BTBPE), 2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabrombenzoat (EHTeBB), Bis(2-ethylhexyl)tetrabromphthalat (BEHTBP), Pentabromotoluol (PBT), Hexabrombenzol (HBBz), Pentabromethylbenzol (PBEB), Decabromdiphenylethan (DBDPE), Dechlorane 602 (Dec602), Dechlorane 603 (Dec603), Dechlorane 604 (Dec604), syn-Dechlorane Plus (syn-DP), anti-Dechlorane Plus (anti-DP), Cl_{10}-Dechlorane Plus (Cl_{10}anti-DP), Cl_{11}-Dechlorane Plus (Cl_{11}anti-DP), 1,5-Dechloran Plus Mono Addukt (DPMA)) wurden mittels Gaschromatographie-Tandemmassenspektrometrie unter Atmosphärendruckionisation (GC-API-MS/MS) bestimmt. Der Analytengehalt wurde mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert Für die Probe vom Belauer See konnten diese Verbindungen nicht bestimmt werden, da nicht ausreichend Material zur Verfügung stand.

Polybromierte Biphenyle (PBB)

Für die Analytik von PBB wurden ca. 5 g der getrockneten Moosproben verwendet. Vor der Extraktion der Moosproben wurden den Proben $^{13}C_{12}$-markierte interne PBB Standards zugegeben. Die Proben wurden für mind. 12 Stunden mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Nach der Extraktion wurden die Extrakte mit konzentrierter Schwefelsäure und zusätzlich säulenchromatographisch mit Aluminiumoxid aufgereinigt. Vor der instrumentellen Bestimmung wurde ein $^{13}C_{12}$-markierter Wiederfindungsstandard zugesetzt. Die instrumentelle Bestimmung der PBB erfolgte separat mittels GC-MS (Agilent 6890/5973). Insgesamt wurden 7 PBB (PBB 52, 101, 153, 180, 194, 206 und 209) bestimmt und mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert (Päpke et al. 2011).

Hexabromcyclododekan (HBCD)

Für die Analytik von HBCD in Anlehnung an Fliedener et al. (2016) wurden ca. 5 g der getrockneten Moosproben verwendet. Vor der Extraktion der Moosproben wurden den Proben $^{13}C_{12}$-markierte in-

terne HBCD Standards zugegeben. Die Proben wurden für mind. 12 Stunden mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Nach der Extraktion wurden die Extrakte mit konzentrierter Schwefelsäure und zusätzlich säulenchromatographisch mit Aluminiumoxid aufgereinigt. Vor der instrumentellen Bestimmung wurde ein $^{13}C_{12}$-markierter Wiederfindungsstandard zugesetzt. Die instrumentelle Bestimmung von HBCD erfolgte mittels Flüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie (HPLC-MS/MS; Agilent) mit Elektrosprayionisierung (ESI). Die α, β, γ HBCD Isomere wurden mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert.

Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Für die Analytik von PFAS in Anlehnung an Fliedener et al. (2016) wurden ca. 0,5 g der getrockneten Moosproben verwendet. Vor der Extraktion der Moosproben wurden den Proben $^{13}C_{12}$-markierte interne PFAS Standards zugegeben. Die Proben wurden mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert. Nach der Extraktion wurden die Proben mit Aktivkohle (EnviCarb) aufgereinigt. Vor der instrumentellen Bestimmung wurde ein $^{13}C_{12}$-markierter Wiederfindungsstandard zugesetzt. Insgesamt wurden 16 PFAS (PFOS, PFOA, PFBS, PFBA, PFPeA, PFHxS, PFHxA, PFHpS, PFHpA, PFNA, PFDS, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFTrA, PFTA) mittels (HPLC-MS/MS; Agilent) bestimmt und mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Für die Analytik von PAK wurden ca. 3 g der getrockneten Moosproben verwendet. Vor der Extraktion der Moosproben wurden den Proben deuterierte interne PAK Standards zugesetzt. Die Proben wurden mit Aceton im Soxhlet extrahiert. Nach der Extraktion wurden die Probenextrakte mittels N,N-Dimethylformamid und Cyclohexan ausgeschüttelt und anschließend säulenchromatographisch mit Silica aufgereinigt. Vor der instrumentellen Bestimmung wurde ein weiterer deuterierter PAK Standard als Wiederfindungsstandard zugegeben. Die 16 EPA-PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b+j)fluoranthen (co-elution), Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Dibenz(ah)anthracen, Indeno(1,2,3cd)pyren, Benzo(ghi)perylen) wurden mittels HRGC-HRMS (Waters Autospec oder DFS Massenspektrometer Thermo Fisher Scientific) bestimmt und mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert.

Die Ergebnisse der POP-Analytik sind Anhang A3.8 zu entnehmen.

4.2.4 Qualitätssicherung POP

Vor der Probennahme wurden die Probenehmer geschult. Die Probenahmegefäße wurden vor der Probennahme intensiv mit Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten gereinigt und über Nacht bei 250°C ausgeheizt. Der Probentransport erfolgte gekühlt. Die Temperatur während des Transports wurde über Temperaturlogger überwacht.

Im Rahmen der Analytik wurden in jeder Probe verschiedenste deuterierte und ^{13}C-markierte interne Standards eingesetzt um individuelle Wiederfindungsraten und Responsefaktoren zu bestimmen. Die Wiederfindungsraten lagen im Mittel zwischen 10 % (Naphthalin) und 170 % ($^{13}C_3$PFBS). Die mittleren Wiederfindungsraten aller massenmarkierten Standards sind in Anhang A3.9 dargestellt.

Parallel zu der Probenaufarbeitung wurde zertifiziertes Referenzmaterial (EDF2525, ZRM-35, T665QC für PCDD/F, PCB, PBDE) oder Material bekannter Konzentrationen (Pool, PFAS) und eine Blindprobe analysiert (Anhänge A3.10 und A3.11).

Die Bestimmungsgrenzen wurden auf Basis der Blindwerte und Signalstärken berechnet. Sie variieren matrix- und einwaageabhängig. Für die hier analysierten Moosproben liegen sie bestenfalls bei den in Anhang A3.12 beschriebenen Werten.

Die gas- bzw. flüssigkeitschromatographischen Systeme werden regelmäßig hinsichtlich der erforderlichen Trennleistungen überprüft. Die Massenspektrometer werden regelmäßig in Hinsicht auf die erforderlichen Auflösungen und Empfindlichkeiten kontrolliert. Die Kalibrierungen erfolgen als Mehrpunktkalibrierungen. Diese Kalibrierungen werden in jeder Messsequenz durch erneute Injektionen einzelner Kalibrierpunkte (Rekalibrierung) überprüft. Bei abweichenden Ergebnissen werden die Kalibrierungen ggf. wiederholt. Die Responsefaktoren der zu untersuchenden Kontaminanten werden regelmäßig anhand von Vergleichslösungen festgestellt.

4.3 Externe QA/QC

Die Eurofins GfA GmbH, Eurofins GfA Lab Service GmbH und Eurofins Agraranalytik Deutschland GmbH nehmen regelmäßig an nationalen und/oder internationalen Ringversuchen teil und sind nach der DIN EN ISO IEC 17025 (ISO/IEC 2005) akkreditiert.

5 Statistische Datenanalysen

5.1 Methodik

5.1.1 Deskriptive Statistik

Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit mit früheren Messkampagnen folgt die Methodik der deskriptiv-statistischen Auswertung im MM2015 dem Grundsatz der weitestgehenden Kontinuität zur Methodik der vier Vorgängerkampagnen (Herpin et al. 1995, Siewers & Herpin 1998, Schröder et al. 2002, Pesch et al. 2007a). Für jedes der 12 Standardelemente des aktuellen Moss Manuals (ICP Vegetation 2014) sowie Stickstoff wurden wie auch 2005 jeweils pro Moosart und Bundesland Angaben zu deskriptiv-statistischen Kenngrößen (Minimum, Maximum, Mittelwert, Standardabweichung, relativer Variationskoeffizient sowie 20., 50., 90., 98. Perzentil) ermittelt (Anhang A5.1 bis A.13). Des Gleichen wurden diese deskriptiv-statistischen Kennwerte auch für die geostatistischen Flächenschätzungen (Abschnitt 5.1.2) berechnet und in den Anhängen A5.18 bis A5.30 dokumentiert.

Standardabweichung

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum (x_i - \bar{x})^2} \qquad \text{(Gl. 5.1)}$$

Relativer Variationskoeffizient

$$CV\ [\%] = \frac{SD}{Mean} * 100 \qquad \text{(Gl. 5.2)}$$

Entsprechend der Liste der Standardelemente des Manuals wurde Titan gegenüber 2005 aus dem Satz der zu untersuchenden Elemente herausgenommen. Aluminium, das 2005 keine Berücksichtigung fand, wurde als zu untersuchendes Standardelement wieder aufgegriffen. Daten hierzu liegen aus allen vier Vorgängerkampagnen vor. Zur Veranschaulichung von Unterschieden der Stoffakkumulation in den Ländern untereinander und im Verhältnis zum Bund, wurden die jeweiligen Datenverteilungen in Form von Box-Plots dargestellt, was auch eine Gegenüberstellung der landesweiten Mediane und bundesweitem Median ermöglicht (Anhang A6.1 bis A.13). Der Median wurde hierbei dem Mittelwert vorgezogen, da sich dieser bei asymmetrischen Verteilungen und gegenüber Ausreißern robuster zeigt. Auf die statistisch sinnvolle Zusammenlegung angrenzender Länder mit geringen und höheren Standortanzahl (z.B. Hamburg und Schleswig-Holstein) wurde zugunsten der Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen verzichtet. Die räumliche Darstellung der Elementgehalte in den Moosen erfolgte auch diesmal wieder in Form von Punktkarten, wobei sich die Klassifizierung der Messwerte an den Vorgaben der Vorgängerkampagnen orientiert (Anhang A4.1 bis A4.13).

5.1.2 Räumliche Verallgemeinerung

Um die flächenhaften Muster der Metallakkumulation kartografisch zu veranschaulichen, kamen diesmal wieder geostatistische Verfahren (Goovaerts 1999) zum Einsatz. 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). Es wird angenommen, dass diese Realisierungen in einer räumlichen Abhängigkeit zueinander stehen, d.h. räumlich autokorreliert sind. Räumliche Autokorrelation bedeutet, dass Werte dicht beieinander liegender Standorte sich ähnlicher sind als Werte weiter entfernt liegender Standorte. Hohe räumliche Autokorrelationen sind damit kennzeichnend für kontinuierliche Oberflächen. Nur wenn räumliche Autokorrelationen der Messwerte nachgewiesen werden können, ist die weiterführende Verwendung des Datensatzes zur Durchführung von Flächenschätzungen in Form von Kriging-Prozeduren sinnvoll.

Abbildung 8: Kenngrößen der Variogramm-Analyse

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Das Vorhandensein räumlicher Autokorrelation wird in der Geostatistik mittels Variogramm-Analyse überprüft (Johnston et al. 2001). Hierzu wird der Abstand zwischen räumlich verorteten Punktepaaren mit der Ähnlichkeit der Messwerte an diesen Punkten in einem experimentellen Variogramm in Beziehung gesetzt und daran ein geeignetes Modellvariogramm (= Variogramm-Kurve) angepasst (Abbildung 8). Wichtige Kennwerte zur Beurteilung der räumlichen Autokorrelation bilden zunächst die *Entfernung* und die *Semivarianz*.

Die Semivarianz γ bildet ein Maß für die Ähnlichkeit der Messwertpaare und ergibt sich aus dem halbierten Quadrat der Messwertdifferenzen (Johnston et al. 2001). Hierfür werden zuerst alle vorhandenen Messpunktpaare in Form von Richtungsvektoren in einer Variogramm-Karte 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 Semivarianzen berechnet. Die den einzelnen Semivarianzen zugehörigen Entfernungen entsprechen dabei den Distanzen 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 Gegensatz zu den deterministischen Interpolationsverfahren (z.B. Inverse Distance Weighting – IDW, Bill 1999) stützt sich die Kriging-Schätzung auf ein statistisches Modell (geostatistisches Verfahren). Zur Anpassung eines geeigneten Modellvariogramms an das experimentelle Variogramm (Abbildung 8) existieren unterschiedliche theoretische Modellfunktionen, von denen vor allem das sphärische und das exponentielle Modell häufig Verwendung finden. Die Anpassung kann interaktiv oder automatisiert erfolgen, letzteres z.B. in Form der Methode der kleinsten Quadrate. Aus dem Modellvariogramm lassen sich wichtige Kennwerte zur Beurteilung der räumlichen Autokorrelation ableiten: Der *Nugget-Effekt* gibt Auskunft über verzerrende Faktoren wie beispielsweise Messfehler oder hohe kleinräumige Variabilitäten. Die *Major range* oder auch nur *Range* (= Reichweite) bezeichnet die maximale Distanz, unterhalb derer eine Abhängigkeit zwischen *Entfernung* und *Semivarianz* erkennbar ist und damit die Interpolation als statistisch sinnvoll angesehen werden kann. Die Range gibt demzufolge die maximale Ausdehnung des Suchfensters in der nachfolgenden Kriging-Interpolation wieder. Die der *Range* zugeordnete *Semivarianz* wird als *Sill* bezeichnet. Je höher das *Nugget/Sill-Verhältnis* in %, desto niedriger die räumliche Autokorrelation. Geht dieses Verhältnis gegen 100 %, so liegt keine räumliche Autokorrelation vor. Voraussetzung der Anwendung des Modellvariogramms für die Kriging-Interpolation sind im Allgemeinen *Nugget/Sill-Verhältnisse* < 75 %.

Für Messungen der räumlichen Autokorrelation bieten sich weiter die Verfahren der Morans I-Statistik an (Moran 1950, Warf 2010). Hiermit kann statistisch überprüft werden, ob das von einer Gruppe von Objekten (z.B. Moos-Standorten) gebildete räumliche Muster zufällig verteilt oder räumlich gruppiert („geclustert“) ist. Positive Morans I-Indexwerte weisen auf eine Tendenz zur Clusterbildung und negative Werte auf eine Tendenz zur Streuung hin. Irrtumswahrscheinlichkeiten von $p < 0{,}05$ bedeuten, dass die Messwerte nicht zufällig verteilt sind, d.h. die festgestellte räumliche Autokorrelation signifikant ist. Beim Signifikanztest kann dann die aus dem Modellvariogramm abgeleitete Range als Entfernungsband für die Morans I-Statistik angegeben werden, innerhalb derer die Messwerte Einfluss auf die Morans I-Berechnungen für das jeweilige Ziel-Objekt haben.

Im Anschluss an den Nachweis räumlicher Autokorrelation per Variogramm-Analyse und Morans I-Statistik sowie der Auswahl eines geeigneten Modellvariogramms wird zur Regionalisierung der Punktwerte in der Geostatistik das Kriging-Verfahren angewendet. Je nach Annahmen über die Ausprägung der Zufallsfunktion im Raum existieren unterschiedliche Kriging-Methoden: Beim Ordinary-Kriging ist der Mittelwert (oder Erwartungswert) der Zufallsfunktion an jeder beliebigen Stelle im Raum zwar unbekannt, kann aber als konstant angenommen werden. Lässt sich dagegen in der räumlichen Verteilung der Messwerte ein räumlicher Trend identifizieren, ist das Universal-Kriging vorzuziehen. Dabei wird der räumliche Trend durch eine geeignete polynomische Trendflächenfunktion modelliert und diese dazu genutzt, den deterministischen Trendeinfluss im Kriging-Prozess von den Messwerten abzuziehen (Johnston et al. 2001). Die Variogramm-Analyse wird anschließend mit den daraus resultierenden Residuen durchgeführt. Außerdem empfiehlt sich für alle nicht normalverteilten Variablen vor Durchführung der Variogramm-Analyse und des Krigings eine Transformation der Messwerte (Webster & Oliver 2001:19) i.d.R. durch Log-Transformation oder Box-Cox-Transformation (Sachs & Hedderich 2009:389).

Die Güte des aus dem Kriging hervorgegangenen Schätzergebnisses kann mit Hilfe der Kreuzvalidierung beurteilt werden (Isaaks & Srivastava 1989). Bei der Kreuzvalidierung wird nacheinander je ein Wert aus der Gesamtmenge der Messwerte entnommen und durch Kriging mit dem gewählten Mo-

dellvariogramm neu geschätzt. Die Differenz zwischen dem Schätzwert Z und dem Messwert z bildet den experimentellen Fehler ε (Johnston et al. 2001):

Experimenteller Fehler (Error): $$\varepsilon_i = Z(s_i) - z(s_i) \quad \text{(Gl. 5.3)}$$

Der Mittlere Fehler (Mean Error, ME) und der Mittlere Standardisierte Fehler (Mean Standardized Error, MSE) verweisen auf Über- oder Unterschätzungstendenzen des Modellvariogramms. Der ME berechnet sich aus den durchschnittlichen Abweichungen zwischen Mess- und Schätzwerten, der MSE setzt den experimentellen Fehler in Beziehung zur Standardabweichung SD. Beide Maßzahlen sind im Idealfall 0.

Mittlerer Fehler: $$ME = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i \quad \text{(Gl. 5.4)}$$

Mittlerer Standardisierter Fehler: $$MSE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{\varepsilon_i}{\mathrm{SD}(s_i)} \quad \text{(Gl. 5.5)}$$

Die Wurzel der mittleren standardisierten Fehlerquadratsumme (Root Mean Square Standardised Error, RMSSE) spiegelt das Verhältnis zwischen experimentellen und theoretischen Varianzen wider und ist im Idealfall 1. Ein RMSSE kleiner 1 bedeutet eine Unterschätzung, größer 1 eine Überschätzung der Varianz der Schätzwerte.

Wurzel der mittleren standardisierte Fehlerquadratsumme: $$RMSSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\varepsilon_i}{\mathrm{SD}(s_i)}\right)^2} \quad \text{(Gl. 5.6)}$$

Dem Vergleich mehrerer Messgrößen mit unterschiedlichen Skalenausdehnungen dient die Berechnung des Medians der prozentualen Fehler (Median of Percental Errors - MPE).

Median der prozentualen Fehler: $$MPE\ [\%] = median\left(\frac{Z(s_i)}{z(s_i)}\right) * 100 \quad \text{(Gl. 5.7)}$$

Zeigen die Kreuzvalidierungsfehler eine niedrigere Spannbreite als die empirischen Messwerte, spricht dies für die Qualität des Schätzmodells. Eine Möglichkeit, dies bei der Berechnung des Schätzgütemaßes zu berücksichtigen, bildet die Multiplikation des Verhältnisses zwischen Fehlerspannweiten und empirischen Spannweiten (SR – Spannweiten-Ratio) mit dem MPE, resultierend als

Korrigierter Median der prozentualen Fehler: $$MPEc = MPE * \frac{max(ME) - min(ME)}{max(MPE) - min(MPE)} \quad \text{(Gl. 5.8)}$$

Ferner schlägt Olea (1999) als weitere Gütekennzahl den Korrelationskoeffizienten nach Pearson für die Beziehung zwischen Mess- und Schätzergebnissen vor. Dieser ist im Idealfall 1.

Alle geostatistischen Analysen für das MM2015 erfolgten unter Verwendung der Erweiterung ‚Geostatistical Analyst' für ESRI ArcGIS 10.2. Die räumliche Verallgemeinerung der Messwertverteilung mittels Kriging erfolgte für die 12 Schwermetalle, Stickstoff und bei Al, da für die Kampagnen 1995, 2000 und 2005 keine geostatistischen Flächenberechnungen aus den für diese Kampagnen vorliegenden punktbezogenen Messwerten vorlagen. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der Flächenschätzungen sind alle Eingangs- und Kenngrößen der Variogramm-Analyse sowie die aus der Kreuzvalidie-

rung abgeleiteten Schätzgütekennziffern in den Anhängen A5.14 bis A4.17 aufgeführt. Der Workflow umfasst die Berechnung des relativen Variationskoeffizienten (CV) und der Schiefe (Sk) zur Abschätzung der Verteilungsform, ein Test auf Normalverteilung bzw. Log-Normalverteilung mittels Shapiro-Wilk-Test (Shapiro & Wilk 1965) sowie ggf. die Ermittlung von λ als Parameter der Box-Cox-Transformation. Anschließend wurden Variogramm-Analyse und Kriging mit den transformierten Daten durchgeführt.

Ausgehend von den Ergebnissen der räumlichen Trendanalyse erfolgte die Auswahl der Kriging-Methode: Ordinary-Kriging bei Nicht-Vorliegen eines räumlichen Trends, Universal-Kriging und Festlegung der Ordnung der Polynomfunktion bei Vorliegen eines räumlichen Trends. Anschließend wurde anhand des experimentellen Variogramms unter Verwendung der Kreuzvalidierung ein optimales Modellvariogramm ausgewählt. Die Anpassung an das experimentelle Variogramm erfolgte dabei zunächst automatisiert gemäß der Methode der kleinsten Quadrate (Johnston et al. 2001). Daraufhin wurde die dabei berechnete Kantenlänge der Rasterkästchen der Variogramm-Karte, die auch als *Lag Size* bezeichnet wird, auf 1 km gerundet sowie die räumliche Ausdehnung der Variogramm-Karte mit der Anzahl der *Lags* festgelegt. Auch wurde, wie bei irregulär verteilten Messpunkten üblich, 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. Sodann wurde die automatisch berechnete Range zur besseren Reproduzierbarkeit auf 1 km gerundet. Anschließend wurde überprüft, ob weitere Anzeichen für das Vorhandensein eines räumlichen Trends vorliegen. Dies ist dann der Fall, wenn im Variogramm-Verlauf mit zunehmender Entfernung der Messpunkte ein stetiger Anstieg der Semivarianzen zu beobachten ist, wodurch nicht länger davon ausgegangen werden kann, dass der Erwartungswert der Zufallsfunktion im Untersuchungsgebiet überall derselbe ist. Zum Nachweis der räumlichen Autokorrelation wurden das Nugget-Sill-Verhältnis und die Kenngrößen der Morans I-Statistik berechnet. Zur Gewährleistung der räumlichen Autokorrelation wurden ggf. lokale Ausreißer aus der Messwertverteilung eliminiert. Für die Kriging-Berechnung wurde das jeweilige aus der Range abgeleitete Suchfenster in vier Sektoren (45° Offset) unterteilt und innerhalb dieser vier Sektoren jeweils maximal 10 Messpunkte für die Berechnung eines Schätzwerts herangezogen. Gemäß Vorgabe aus früheren Untersuchungen wurde die Auflösung des Schätzrasters auf 3 km x 3 km festgelegt. Die Güte aller für die Flächenschätzungen verwendeten Modelle wurde abschließend mit den oben genannten Kreuzvalidierungskenngrößen beschrieben.

5.1.3 Analyse zeitlicher Trends

Zur graphischen Analyse der zeitlichen Trends der Elementgehalte in den Moosen wurden die landesspezifischen Mediane aller fünf Monitoringkampagnen (1990, 1995, 2000, 2005 und 2015) sowie die bundesweiten Mediane in Balkendiagrammen zusammengestellt (Anhang A6.14 bis A6.26). Um die darin ersichtlichen Entwicklungstendenzen quantitativ auszudrücken und auch inferenz-statistisch zu untermauern, wurden für die fünf Monitoringkampagnen, sofern Daten vorlagen, die Mediane der Elementkonzentrationen in den Moosen für Bund und Länder in Tabellen zusammengetragen, Veränderungen der Medianwerte [%] berechnet sowie jeweils ein zweiseitiger Mann-Whitney-U-Test (Sachs & Hedderich 2009, S. 451) durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten zum einen für die paarweisen Kampagnenkombinationen 1990/1995, 1995/2000, 2000/2005 und 2005/2015, d.h. jeweils im Vergleich zur Vorgängerkampagne. Zum anderen wurden die Veränderungen der Medianwerte zum Basisjahr berechnet, das heißt zu dem Jahr, in dem die jeweiligen Messwerte erstmalig bestimmt wurden. In beiden Fällen wurde der Median aus der jeweils jüngeren Kampagne gleich 100 % gesetzt (Anhänge A5.31 bis A5.43).

Um die flächenhafte Entwicklung der Schadstoffgehalte seit dem MM1990 (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn), 1995 (Al, Hg, Sb) bzw. 2005 (N) zu veranschaulichen, sind die in den Anhängen A4.14 bis A.26 dargestellten Flächenkarten den in früheren Arbeiten durchgeführten geostatistischen Flächenberechnungen der Kampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005 mit unterschiedlichen Klassifikationen der Messergebnisse gegenübergestellt:

- Elementspezifische Klassifikation entsprechend früherer Berichte zur besseren Vergleichbarkeit (Anhang A4.27 bis A4.33).
- Element- und kampagnenspezifische Quantile (10 Perzentilklassen: 0 bis 10. Perzentil, > 10. bis 20. Perzentil, … > 90. bis 100. Perzentil, bestimmt jeweils auf Basis der Messwerte der einzelnen Kampagnen), welche allein die räumliche Differenzierung bei sinkenden Einträgen veranschaulichen sollen, d.h. beispielsweise Aussagen darüber ermöglichen, ob Hot Spots früherer Kampagnen auch noch bei sinkenden Einträgen Hot Spots bleiben, oder ob sich die Belastungsmuster verschieben (Anhang A4.34 bis A4.40).
- Elementspezifische und kampagnenübergreifende Quantile (10 Perzentilklassen: 0 bis 10. Perzentil, > 10. bis 20. Perzentil, … > 90. bis 100. Perzentil, bestimmt jeweils auf Basis der vorliegenden Messwerte aller Kampagnen), welche bei rückläufigen Elementkonzentrationen ein hohes und statistisch sinnvoll klassiertes Maß räumlicher und zeitlicher Differenzierung garantieren sollen (Anhang A4.41 bis A4.47).

5.1.4 Multi-Metall-Index

Ergänzend zu den elementspezifischen Auswertungen der Messergebnisse für die 12 Schwermetalle wird, wie auch im Bericht der Vorgängerkampagne, die räumlich-zeitliche Entwicklung der Bioakkumulationen anhand des aus den Messwerten bzw. geostatistischen Flächenschätzungen abgeleiteten Multi-Metall-Indexes (MMI, Pesch & Schröder 2006 a, b, c; Schröder & Pesch 2004 a, b, c, 2005b, 2007). dargestellt. Die Ermittlung des MMI beruht auf einem perzentilstatistischen Ansatz, wobei die elementspezifischen Informationen in einem mehrstufigen Verfahren zu einem Gesamtmetall-Index aggregiert werden. In einem ersten Schritt werden alle Objekte (hier: Standorte bzw. Rasterzellen) für die in Frage kommenden Elemente nacheinander der Höhe der Konzentrationen nach geordnet und jeweils in zehn Perzentilklassen (0 bis 10. Perzentil, > 10. bis 20. Perzentil, … > 90. bis 100. Perzentil) eingeteilt. Für die geostatistischen Flächenschätzungen entspricht dies den in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen kampagnenspezifischen und -übergreifenden Klassifizierungen, die hier zudem auch für die standortbezogenen Datenverteilungen durchgeführt wurden. In einem zweiten Schritt werden den Perzentilklassen elementspezifische Indexwerte zugeordnet: Die Objekte innerhalb der ersten Perzentilklasse (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.

Je nach Objekttyp (Standort, Rasterzelle), Datenverfügbarkeit (1990-2015, 1995-2015) und Klassifikationsansatz (kampagnenspezifisch bzw. –übergreifend) ergeben sich theoretisch acht unterschiedliche Varianten des MMI mit jeweils spezifischen Kennzeichen und Aussagen. Hiervon wurden für das MM2015 zunächst vier MMI berechnet und kartographisch aufbereitet:

- MMI90-2015 (Punktedarstellung, kampagnenübergreifende Perzentilklassen): Multi-Metall-Index über 7 Elemente (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn), 1990–2015, berechnet anhand der standortbezogenen Messwerte durch Zuordnung zu den kampagnenübergeifenden Perzentilklassen und anschließende Aggregation (Anhang A4.48). Die Beschränkung auf die sieben Elemente ist darin begründet, dass 1990 von den untersuchten 12 Standardelementen nur für diese sieben

Elemente Messinformationen für sämtliche Bundesländer vorlagen. Al, Hg und Sb wurden gar nicht, As und Cd teilweise nicht in den neuen Ländern bestimmt (Anhang A4.49).

- MMI90-2015 (Flächendarstellung, kampagnenübergreifende Perzentilklassen): Multi-Metall-Index über 7 Elemente (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn), 1990–2015, berechnet anhand der geostatistischen Flächenschätzungen.
- MMI95-2015 (Punktedarstellung, kampagnenübergreifende Perzentilklassen): Multi-Metall-Index über 12 Elemente (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn), 1995–2015, berechnet anhand der standortbezogenen Messwerte für alle Standardelemente des MM2015, für die Messinformationen flächendeckend aus den Kampagnen 1995, 2000, 2005 und 2015 vorliegen (Anhang A4.50).
- MMI95-2015 (Flächendarstellung, kampagnenübergreifende Perzentilklassen): Multi-Metall-Index über 12 Elemente (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn), 1995–2015, berechnet anhand der geostatistischen Flächenschätzungen für alle Standardelemente des MM2015 (Anhang A4.51).

Auf diese Weise können zeitliche Entwicklungen räumlich veranschaulicht werden, da die kampagnenübergreifende Indexberechnung sich an allen bislang gemessenen bzw. geschätzten Werten orientiert. Kann mit dem MMI95-2015 die räumlich-zeitliche Entwicklung der Gesamtmetallbioakkumulation seit 1995 veranschaulicht werden, vermag es der MMI90-2015, die entsprechende Entwicklung seit 1990 darzustellen. Zur Untermauerung der kartographisch veranschaulichten Entwicklungstendenzen mit statistischen Masszahlen wurden für die fünf Monitoringkampagnen, sofern Daten vorlagen, die Mediane der standortbezogenen Multi-Metall-Indizes (MMI90-2015, MMI95-2015) für Bund und Länder berechnet, deren prozentuale Veränderungen gegenüber der Vorgängerkampagne (1990/1995, 1995/2000, 2000/2005 und 2005/2015) und dem Basisjahr (= Jahr der Erstbeprobung) ermittelt sowie jeweils ein zweiseitiger Mann-Whitney-U-Test (Sachs & Hedderich 2009, S. 451) durchgeführt (Anhang A5.44). Gleiches wurde deutschlandweit für die Multi-Metall-Indizes (MMI90-2015, MMI95-2015) auf Basis der geostatistischen Flächenschätzungen durchgeführt (Anhang A5.45).

Ergänzend zu den auf kampagnenübergreifenden Perzentilklassen beruhenden MMI90-2015 und MMI95-2015 wurden die standortbezogenen Messwerte auch kampagnenspezifischen Perzentilklassen zugeordnet und anschließend über das arithmetische Mittel zu fünf verschiedenen Multi-Metall-Indizes (MMI1990, MMI1995, MMI2000, MMI2005 und MMI2015) aggregiert. Entsprechend der Datenverfügbarkeit können sich der MMI1990 auf die o.g. sieben Standardelemente (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V und Zn) und die anderen vier MMI auf alle zwölf Schwermetalle stützen. In Anlehnung an die Vorgängerkampagne wurden diese wieder für ein Länderranking der Metallbioakkumulation innerhalb aller fünf bislang durchgeführten Messkampagnen verwendet (Anhänge A5.46 bis A5.48), wobei im Hinblick auf Vergleiche zu beachten ist, dass die Liste der Standardelemente gegenüber dem MM2005 um Al ergänzt und um Ti reduziert wurde. Der Ländervergleich pro Kampagne fußt dabei auf drei Perzentilen der MMI:

- dem 20. Perzentil stellvertretend für Gebiete mit geringer Metallbioakkumulation,
- dem 50. Perzentil als Indikatorwert für die Zentraltendenz pro Land sowie
- dem 90. Perzentil als Indikatorwert für Regionen mit erhöhter Metallbioakkumulation.

Pro Kampagne erfolgte die Überführung der jeweiligen länderspezifischen Perzentile in eine Rangskala, wobei dem niedrigsten Wert die Rangnummer 1, dem zweitniedrigsten Wert die Rangnummer 2 usw. zugewiesen wurde.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Räumlich-zeitliche Trends der Schwermetallkonzentrationen in Moosen

5.2.1.1 Elementspezifische Darstellung

Al – Aluminium. Die Monitoringkampagne 2015 umfasst Messungen von Al-Konzentrationen in Moosen an 400 Standorten in Deutschland mit Werten zwischen 41,3 und 2965,0 µg/g (Anhang A5.1). Die Gruppierung der Messwerte nach der Moosart lässt bei *Hypcup* deutlich höhere 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte erkennen als bei *Psepur* und *Plesch*. Das o.g. Maximum der Al-Gehalte in den Moosen wurde am Kaiserstuhl (BW 450) gemessen. Weitere Extremwerte oberhalb des bundesweiten 98. Perzentils (1107,4 µg/g) finden sich am Fuße des Nordschwarzwaldes, im Allgäu, südlich von Straubing (Bayern), in der Oberpfalz und Franken (Bayern), bei Koblenz sowie in Nordhessen (Anhang A4.1). Den höchsten Al-Medianwert im Ländervergleich zeigt Baden-Württemberg (265,6 µg/g). Die Medianwerte Brandenburgs, Bayerns, Hessens, Sachsens und Sachsen-Anhalts liegen über dem 50. Perzentil aller Messungen (196,9 µg/g). Für Hamburg und Niedersachsen ergeben sich die vergleichsweise niedrigsten Medianwerte (144,8 bzw. 155,7 µg/g).

Die räumliche Verallgemeinerung der Al-Gehalte in den Moosen wurde für das Jahr 2015 und rückwirkend auch für die Jahre 1995, 2000 und 2005 mittels Ordinary Kriging durchgeführt. Aufgrund der starken Schiefe in allen Messwertverteilungen (3,73-5,93) erfolgte eine Box-Cox-Transformation und im Weiteren die Analyse und Modellierung auf Basis dieser transformierten Daten (Anhänge A5.14 bis A5.17). Im Ergebnis der Variogrammanalyse ergaben exponentielle Modellvariogramme für alle 4 Monitoringkampagnen die beste Anpassung an das jeweilige empirischen Semivariogramm. Die Daten der Jahre 1995 und 2015 zeigten eine schwache räumliche Autokorrelation mit Reichweiten von 145 km (1995) und 103 km (2015) sowie Nugget/Sill-Verhältnissen von 0,62 und 0,73. Die Daten der Jahre 2000 und 2005 sind dagegen räumlich hoch autokorreliert mit Reichweiten von 88 bzw. 47 km sowie Nugget/Sill-Verhältnissen von 0,31 bzw. 0,29. Die Morans I–Statistik belegt für alle 4 Fälle signifikante räumliche Autokorrelationen innerhalb der genannten Reichweiten. Als Ergebnis der Kreuzvalidierung deuten mittlere standardisierte Fehler (MSE) zwischen -0,07 und 0 (alle 4 Flächenschätzungen) und Wurzeln der mittleren standardisierte Fehlerquadratsumme (RMSSE) zwischen 0,85 und 1,03 (2000, 2005) auf relativ unverzerrte Schätzungen hin. Für die Jahre 1995 und 2015 verweisen die RMSSE von 1,63 bzw. 1,27 auf eine leichte Unterschätzung in den jeweiligen Prädiktionen. Entsprechend finden sich für die Jahre 2000 und 2005 auch geringere Abweichungen zwischen Mess- und Schätzwerten (MPEc = 12,85 % bzw. 16,10 %) sowie mittelstarke Korrelationen zwischen den Mess- und Schätzergebnissen (r_p = 0,58 bzw. 0,57) gegenüber 1995 und 2015 (MPEc = 21,30 bzw. 24,02 %; r_p = 0,32 bzw. 0,32). Für das Jahr 2015 ergibt sich aus dem hohen Nugget/Sill-Verhältnis zum einen eine starke Glättung der aus den Messwerten berechneten Schätzkarte (Anhang A4.14), zum anderen lässt die für alle 5 Monitoringkampagnen durchgängig verwendete Klassifizierung aufgrund der überwiegend geringen Al-Werte (< 400 µg/g) kaum mehr eine räumliche Differenzierung erkennen. Nimmt man die Karte der kampagnenspezifischen Perzentilklassen 2015 hinzu (Anhang A4.34), treten Bereiche erhöhter Al-Konzentrationen über dem 90. Perzentil (> 327 µg/g) v.a. in Baden-Württemberg und Bayern hervor.

Der raum-zeitliche Trend der Al-Gehalte in den Moosen wird anhand der geostatistischen Flächenschätzungen für die vier Messkampagnen 1995, 2000, 2005 und 2015 in Anhang A4.27 wiedergegeben. Danach ist seit 1995 eine allmähliche, nahezu kontinuierliche Abnahme festzustellen. Lösen sich die räumlichen Schwerpunkte der Jahre 1995 bis 2005 in Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt, Sachsen und Thüringen allmählich auf, fällt im Jahr 2015 v.a. Süd-Deutschland durch eine erhöhte Al-Bioakkumulation auf (Anhang A4.41). Dies gilt in der Tendenz auch für den seit 1995 fortbestehenden Hot Spot am südlichen Oberrhein (Anhang A4.34).

Entsprechend der Diagrammdarstellung der länderspezifischen Entwicklungen der Al-Mediane sind die Langfristtrends von 1995 bis 2015 sowohl auf Bundesebene als auch in den Ländern durch deutliche Abnahmen gekennzeichnet (Anhang A6.14). Enstprechend belegt auch die inferenz-statistische Analyse (Anhang A5.31) in allen Fällen mit Ausnahme von Hamburg (n = 3) und dem Saarland (n=6) eine statistisch signifikante Abnahme und zwar bundesweit um 54,2 % und in den Ländern innerhalb einer Spanne von -66,2 % (Thüringen) und -34,6 % (Bayern). Auch zwischen 2005 und 2015 ist der bundesweite Al-Median signifikant um 31,8 % zurückgegangen. Entsprechende länderspezifische Entwicklungen stellen sich jedoch nur in 9 Fällen als signifikant dar. In Bayern, Baden-Württemberg, Hamburg, dem Saarland und Schleswig-Holstein ist dagegen 2015 kein signifikanter Unterschied zu 2005 feststellbar.

As - Arsen. In Deutschland wurden im MM2015 an insgesamt 398 Standorten As-Gehalte in Moosen zwischen 0,018 und 1,514 µg/g quantitativ bestimmt (Anhang A5.2). Betrachtet man die Elementkonzentrationen artspezifisch, so weist *Psepur* und *Plesch* gegenüber *Hypcup* jeweils z.T. deutlich niedrigere Minima, Maxima sowie 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte auf. Der deutschlandweit höchste Wert von 1,514 µg /g As im Moos wurde in Baden-Württemberg am Fuße des Nordschwarzwaldes (BW801) gemessen. Weitere punktuelle Extremwerte oberhalb des bundesweiten 98. Perzentils (0,510 µg/g) sind am Kaiserstuhl, östlich Basel, nördlich Heilbronn, östlich von Saarbrücken sowie am Fuße des Erzgebirges zu finden (Punktkarte im Anhang A4.2). Von den Bundesländern wurden in Sachsen insgesamt die höchsten Werte für die Metallbioakkumulation (Median = 0,167 µg/g) gemessen (Anhang A5.2). Weitere Länder mit über dem bundesweiten Median von 0,108 µg/g liegenden As-Gehalten bilden Brandenburg, Baden-Württemberg, Bayern, Hamburg und Sachsen. Den niedrigsten As-Median unterhalb des 20. Perzentils aller Messungen in Deutschland (0,070 µg/g) zeigt das Saarland mit 0,068 µg/g.

Die geostatistische Flächenschätzung der As-Konzentrationen in den Moosen erfolgte mittels Ordinary Kriging und wurde wegen der hohe Schiefe der Messdatenverteilung (5,49) mit Box-Cox-transformierten Messdaten durchgeführt (Anhang A5.14). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste exponentielle Modellvariogramm zeigt eine schwache, aber signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p < 0{,}01$) innerhalb einer Reichweite von 104 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,75. Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine relativ unverzerrte Schätzung (MSE = -0,04; RMSSE = 1,07) mit geringen Korrelationen ($r_p = 0{,}32$) und im Schnitt hohen Abweichungen zwischen Messwerten und Kreuzvalidierungsschätzungen (MPEc = 20,67 %) (Anhang A5.15). Wie der Anhang A4.15 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 im westlichen Baden-Württemberg sowie nördlich des Erzgebirges. Die Karte der kampagnenspezifischen Perzentilklassen lässt darüber hinaus große Teile Bayerns als Schwerpunkt mit überdurchnittlich hohen As-Konzentrationen in den Moosen erkennen (Anhang A4.34).

Die raum-zeitliche Entwicklung der bundesweiten Flächenschätzungen der As-Konzentrationen im Moos zeigt Anhang A4.27 anhand der für alle fünf Kampagnen berechneten Kriging-Karten. Diese veranschaulichen eine bundesweit annähernd kontinuierliche Abnahme der As-Bioakkumulationen von 1990 bis 2000. Zwischen 2000 bis 2005 sind keine wesentlichen Änderungen auszumachen. Innerhalb der letzten 10 Jahre (2005 bis 2015) sind weitere Abnahmen großräumig zu beobachten. In der Zeitreihendarstellung der kampagnenspezifischen Perzentilklassen (Anhang A4.34) tritt v.a. der Freistaat Sachsen von 1990 bis 2015 als durchgängiger Hot Spot der Bioakkumulation von As in Moosen in Erscheinung. Als weiteren durchgängigen Schwerpunkt lässt sich, wenn auch in abgeschwächter Form, der Bereich des südlichen Oberrheins ausmachen (Anhänge A4.34 und A4.41).

Eine Übersicht der länderspezifischen Entwicklungen gemessener As-Gehalte seit 1990 geben die Anhänge A5.32 und A6.15. Es zeigt sich, dass annähernd in jedem Land ein stufenweiser, meist signifikanter Rückgang der As-Mediane stattgefunden hat. Für das Bundesgebiet ist von 1990 bis 2015 ein signifikanter Rückgang von -68 % festzustellen. Vergleichsweise stärkere Rückgänge gab es in Nordrhein-Westfalen (-73,2 %), Rheinland-Pfalz (-77,3 %), Sachsen (-88,6 %) und Thüringen (-78,4 %). Die signifikanten Veränderungen zwischen 2015 und der Vorgängerkampagne 2005 schwanken zwischen -17,5 % (Niedersachsen) und -57,2 % (Sachsen). Die in ihrer Stärke ähnlichen Rückgänge im Saarland und in Hamburg sind aufgrund der geringen Stichprobengrößen als nicht signifikant einzustufen. Zunahmen der länderspezifischen As-Mediane wurden nur in den 4 Vorgängerkampagnen festgestellt und betrafen im Jahr 2005 insbesondere Bayern (+9,1 %), Hessen (+65,9 %) und Sachsen (+30 %).

Cd - Cadmium. Im MM2015 wurden insgesamt 398 Cd-Messwerte bei der statistischen Datenauswertung berücksichtigt. Bei Gehalten zwischen 0,035 und 1,760 µg/g zeigt *Plesch* hierbei z.T. deutlich niedrigere 20., 50., 90. und 98. Perzentil-Werte, als dies bei *Hypcup* und *Psepur* der Fall ist (Anhang A5.3). Der bundesweit höchste Cd-Wert (= 1,76 µg/g) wurde an der tschechischen Grenze süd-östlich von Dresden in einer *Hypcup*-Probe gemessen (SN96). Weitere Extremwerte oberhalb des 98. Perzentils (= 0,47 µg/g) wurden am Fuße des Nord-Harzes sowie im Fichtelgebirge ermittelt. Die Punktkarte im Anhang A4.3 zeigt weiter erhöhte Cd-Konzentrationen in einem breiten Band vom Niederrhein über Leipzig bis in den Raum Dresden-Chemnitz. Innerhalb dieses Bandes finden sich auffällige Ballungen von Cd-Konzentrationen oberhalb des bundesweiten 90. Perzentils (= 0,26 µg/g) in Sachsen, im südlichen Thüringen sowie in Nordrhein-Westfalen. Den bundesweit höchsten Cd-Median weist Nordrhein-Westfalen auf (0,19 µg/g). Wie in Anhang A5.3 dargestellt, liegen auch die Länder Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Saarland, Sachsen und Thüringen über dem bundesweiten Median von 0,14 µg/g Cd. Der niedrigste Cd-Median unterhalb des 20. Perzentils (= 0,094 µg/g) findet sich in Hamburg (= 0,09 µg/g).

Zur räumlichen Verallgemeinerung mittels Ordinary Kriging wurden die Messwerte aufgrund der extrem hohen Schiefe der Datenverteilung (6,28) Box-Cox-transformiert (Anhang A5.14). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine schwache, signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p < 0{,}01$) mit einer Reichweite von 223 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,66. Die Ergebnisse der Kreuzvalidierung deuten auf eine relativ unverzerrte Schätzung (MSE = -0,07; RMSSE = 1,2) mit gering korrelierten Mess- und Schätzwerten (r_p = 0,22) hin. Die durchschnittliche relative, an das SR angepasste Abweichung zwischen den empirischen Messwerten und den über die Kreuzvalidierung ermittelten Schätzwerten liegt bei MPEc = 12,55 % (Anhang A5.15). Wie der Anhang A4.16 zeigt, bedingt der hohe Nugget-Effekt wie bei As eine starke Glättung der aus den Messwerten berechneten Schätzkarte. Die Karte zeigt erhöhte Cd-Werte in den westlichen Teilen Nordrhein-Westfalens.

Anhang A4.28 zeigt die räumlich-zeitliche Entwicklung der Cd-Bioakkumulation anhand der fünf Kriging-Karten seit 1990. Nachdem im Zeitraum 1990 - 1995 zunächst ein entsprechender Anstieg zu beobachten ist, nehmen die Werte bis 2000 flächendeckend ab. Im Zeitraum 2000 bis 2005 ist in Norddeutschland sowie in Thüringen und Baden-Württemberg ein weiterer Rückgang der Cd-Bioakkumulation zu erkennen. Gleiches erweist 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. Zwischen 2005 und 2015 nehmen die Cd-Gehalte im Moos insgesamt deutlich ab. Die raum-zeitliche Analyse der kampagnenspezifischen Perzentilklassen (Anhang A4.35) ergibt von 1990 bis heute ein breites Band relativ hoher Cd-Bioakkumulation vom Niederrhein bis nach Sachsen. Nach den aktuellen Erhebungen 2015 tritt Mecklenburg-Vorpommern wie bereits 1995 und 2000 als räumlicher Schwerpunkt mit leicht erhöhten Cd-Werten in Erscheinung (Anhänge A4.35 und A4.42).

Die Diagrammdarstellung der Medianentwicklung in den Bundesländern seit 1990 in Anhang A6.16 sowie die tabellarische Übersicht der prozentualen Mediandifferenzen in Anhang A5.33 untermauern diesen Trend: Seit der Erstbeprobung im Jahr 1990 sind die Cd-Gehalte in den Moosen bis heute signifikant um 52,5 % zurückgegangen. Nach der bundesweiten Zunahme des Cd-Medians von 1990 bis 1995 um +2,1 %, kam es im Jahr 2000 zu einer Abnahme um -28,3 %, zwischen 2000 und 2005 zu keinen Veränderungen und zwischen 2005 und 2015 wieder zu einer signifikanten Abnahme um -35,2 %. Überdurchnittlich starke Abnahmen zeigen sich aktuell (2005 – 2015) in Baden-Württemberg (-35,8 %), Nordrhein-Westfalen (-40 %), Rheinland-Pfalz (-57,3 %), Schleswig-Holstein (-41,3 %) und Sachsen-Anhalt (-37,4 %). Anstiege der Cd in den Moosen sind in den letzten zehn Jahren (2005 – 2015) in keinem Bundesland zu verzeichen.

Cr - Chrom. Im MM2015 wurden in Deutschland an 399 Standorten Cr-Gehalte zwischen 0,05 und 4,95 µg/g in Moosen gemessen (Anhang A5.4). Bei moosartenspezifischer Betrachtung fällt auf, dass *Hypcup* deutlich höhere 20., 50., 90. und 98. Perzentil-Werte aufweist als *Plesch* und *Psepur*. So wurde auch der bundesweit höchste Wert (4,95 µg/g) am Kaiserstuhl (BW450) in *Hypcup* gemessen. Wie die Punktkarte in Anhang A4.4 ferner zeigt, finden sich in fast allen Ländern außer in Mecklenburg-Vorpommern und Thüringen stark erhöhte Cr-Messwerte von über 1,24 µg/g (= 90. Perzentil). Ballungen von Cr-Gehalten oberhalb dieses Wertes fallen im Ruhrgebiet, am Oberrhein, in Nord-/Mittel-Hessen auf, aber auch in den Verdichtungsräumen Halle-Leipzig und Dresden-Chemnitz sowie in Bayern, Niedersachsen und im Saarland. Anhang A5.4 zeigt, dass die Länder Brandenburg, Hessen, Hamburg, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Saarland über dem bundesweiten Median von 0,57 µg/g Cr liegen. Den niedrigsten Medianwert der Cr-Gehalte in den Moosen weist im Monitoring 2015 Mecklenburg-Vorpommern (= 0,34 µg/g) auf.

Die geostatistische Flächenschätzung der Cr-Konzentrationen in den Moosen erfolgte mittels Ordinary Kriging. Zuvor wurde die Messdatenverteilung wegen der hohen Schiefe (3,17) Box-Cox-transformiert (Anhang A5.14). Das an das experimentelle Variogramm angepasste exponentielle Modellvariogramm zeigt eine schwache räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p < 0{,}01$) mit einer Range von 104 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,67. Die Kreuzvalidierung verweist auf eine gering verzerrte Schätzung (MSE = -0,01; RMSSE = 0,96), der MPEc-Wert von 20,38 % deutet auf hohe Abweichungen zwischen Messwerten und Kreuzvalidierungsschätzungen hin (Anhang A5.15). Die unter Verwendung des Modellvariogramms berechnete Ordinary Kriging Karte zeigt flächenhaft erhöhte Cr-Werte am Niederrhein, am Oberrhein, östlich von Nürnberg und nördlich von Heilbronn (Anhang A4.17).

In Anhang A4.28 ist die räumlich-zeitliche Entwicklung der Cr-Bioakkumulation im Zeitraum von 1990 – 2015 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 letzten 10 Jahre bis 2015 brachten wieder deutliche Abnahmen der Cr-Anreicherung in allen Teilen Deutschlands (Anhang A4.42). Zwischen 1990 bis 2015 durchgängige Hot Spots erhöhter Cr-Bioakkumulation bilden nach wie vor Nordrhein-Westfalen, das südliche Oberrheingebiet, das Rhein-Main-Gebiet sowie der Raum Berlin (Anhang A4.35). Die 2005 auffällig hohen Cr-Gehalte in Mecklenburg-Vorpommern waren 2015 nicht mehr festzustellen.

Die in Anhang A5.34 aus den Stichprobenmessungen abgeleiteten prozentualen Änderungen der Cr-Mediane zwischen den 5 Monitoringkampagnen sowie die Diagrammdarstellung in Anhang A6.17 verdeutlichen den durch die Karten vermittelten Eindruck: Von 1990 – 2000 waren in allen Ländern starke Abnahmen der Cr-Mediane zu verzeichnen, was sich auch in der statistisch signifikanten hohen Abnahme von -58,5 % auf Bundesebene widerspiegelte. Trotz der starken Abnahmen von 1990 – 2000 wies die Entwicklung von 1990 – 2005 auf Bundesebene einen gegenläufigen Trend auf (+7,5 %; p <

0,05). Im Zeitraum 2000 – 2005 war die Zunahme extrem deutlich: Alle Länder, ausgenommen die durch niedrige Standortzahlen charakterisierten Länder Hamburg (+521 %; p > 0,05) und das Saarland (+106,1 %; p > 0,05), wiesen größtenteils hohe, statistisch signifikante Zunahmen auf. Am stärksten fielen diese in Mecklenburg-Vorpommern (+754,5 %) auf. Auf Bundesebene ergab sich für den Zeitraum 2000 – 2005 eine signifikante Zunahme von +159,3 %. Diese zwischenzeitlich außerordentlich hohe Zunahme konnte im Zeitraum 2005 bis 2015 nicht mehr festgestellt werden. Vielmehr ergaben sich zwischen 2005 und 2015 bundesweit deutliche Rückgänge um 75,8 % und zum Basisjahr 1990 um 74 %. Die Medianwertdifferenzen 2005 -2015 schwanken zwischen -49,8 % (Saarland, p < 0,05) und -95,3 % (Mecklenburg-Vorpommern). Weitere besonders starke Rückgänge sind für diesen Zeitraum auch in Brandenburg (-77,4 %), Schleswig-Holstein (-79,2 %), Sachsen (-85,1 %), Sachsen-Anhalt (-82,9 %) und Thüringen (-78 %) zu verzeichnen. Verglichen mit dem Basisjahr 1990 sind die Mediane der Cr-Konzentration in den Moosen zwischen -55,5 % (Schleswig-Holstein) und -88,8 % (Sachsen) zurückgegangen.

Cu - Kupfer. Im Rahmen der Monitoringkampagne 2015 wurden in Deutschland an allen der 400 aufgesuchten Standorte Cu-Konzentrationen zwischen 1,68 µg/g und 13,94 µg/g in den Moosen gemessen (Anhang A5.5). Betrachtet man die Cu-Gehalte moosartenspezifisch auf Basis des 20., 50., 90. und 98. Perzentils, so weist *Psepur* meist erhöhte Werte gegenüber *Plesch* und *Hypcup* auf. Der höchste Cu-Gehalt wurde jedoch in *Plesch* im Hessischen Bergland (HE61) gemessen. Ballungen von Cu-Akkumulationen oberhalb des 90. Perzentils (7,77 µg/g) finden sich in einem Band von Bremerhaven nach Rügen, von Ludwigshafen nach Frankfurt sowie am Niederrhein und im Ruhrgebiet. Die Punktkarte in Anhang A4.5 weist weitere Standorte mit erhöhten Werten im Niedersächsisch-Hessischen Bergland, im Verdichtungsraum Halle-Leipzig, im der weiteren Umgebung von Hannover, östlich des Harzes sowie im Bereich der Stadt Brandenburg auf. Wie in Anhang A5.5 dargestellt, liegen die Cu-Mediane in Brandenburg, Hessen, Hamburg, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen und Sachsen über dem bundesweiten Median von 4,65 µg/g. Die niedrigsten Cu-Mediane finden sich in Bayern, Sachsen-Anhalt und Thüringen, allerdings nicht unterhalb des bundesweiten 20. Perzentils von 3,54 µg/g.

Die räumliche Verallgemeinerung der gemessenen Cu-Werte erfolgte mittels Universal Kriging 2. Ordnung, wobei diese aufgrund einer Schiefe der Messdatenverteilung von 1,24 zuvor Box-Cox-transformiert wurden (Anhang A5.14). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm deutet auf eine schwache räumliche Autokorrelation der Messdaten hin (Reichweite = 117 km; Nugget/Sill Verhältnis = 0,69). Die Morans I-Statistik bestätigt die Signifikanz der räumlichen Autokorrelation (p < 0,01). Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine unverzerrte Schätzung (MSE = -0,04; RMSSE = 1,08) und die durchschnittliche, relative, an das SR angepasste Abweichung zwischen Mess- und Schätzwerten ist mit MPEc = 3,63 % gering (Anhang A5.15). Wie der Anhang A4.18 zeigt, bedingt der Nugget-Effekt auch bei Cu eine Glättung der aus den Messwerten berechneten Schätzkarte. Die Flächenkarte zeigt mittelhohe Cu-Schätzungen in Mecklenburg-Vorpommern und am Niederrhein bzw. weniger erhöhte Werte um Hamburg und Berlin, im Niedersächsisch-Hessischen Bergland sowie im Raum Ludwigshafen. Niedrige Schätzwerte < 4,0 µg/g weisen vor allem das nördliche Schleswig-Holstein, die Elbtalniederung sowie weite Teile Thüringens, Bayerns und Baden-Württembergs auf.

Die in Anhang A4.29 dargestellte Gegenüberstellung der Kriging-Karten aller fünf Moos-Monitoringkampagnen 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, so dass 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. Zwischen 2005 und 2015 nehmen die Schätzungen der Cu-Konzentrationen in den meisten Teilen Deutschlands deutlich ab. Zunahmen sind lediglich in Teilen Mecklenburg-Vorpommerns zu verzeichnen. Betrachtet man die räumliche Verteilung der Perzentile der Flächenschätzungen über die Zeit (Anhang A4.36, Anhang A4.43), erweisen sich von 1990 bis 2015 v.a. Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen sowie die Räume Hamburg und Ludwigshafen als durchgängige Hot Spots erhöhter Cu-Anreicherungen in den Moosen.

Hinsichtlich der in Anhang A6.18 und A5.35 dargestellten länderspezifschen Medianentwicklungen bzw. -differenzen 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 +7,5 %. Von 1995 nach 2000 sinken die Cu-Mediane in allen Ländern mit Ausnahme von Berlin, Hamburg und Saarland signifikant. Von 2000 bis 2005 kommt es bundesweit gesehen zu einer signifikanten Zunahme des Cu-Medians (+1,8 %) mit signifikanten Zunahmen in 4 Bundesländern. Zwischen den Jahren 2005 und 2015 sind wieder signifikante Abnahmen der Mediane der Cu-Gehalte in den Moosen zu konstatieren (-36 % zur Vorgängerkampagne; -47 % zum Basisjahr 1990). Überdurchschnittlich starke und signifikante Abnahmen zwischen 2005 und 2015 verzeichnen Bayern (-45,9 %), Rheinland-Pfalz (-40,5 %), Sachsen (-47,1 %), Sachsen-Anhalt (-40,9 %) und Thüringen (-41,1 %). Vergleichbare, aber nicht signifikante Abnahmen finden sich in Hamburg (-41,3). Die Spannweite der signifikanten Rückgänge im Vergleich zum Basisjahr liegt zwischen -24,6 % (Hessen) und -64,6 % (Sachsen-Anhalt).

Fe - Eisen. In 2015 wurden in Deutschland an 400 Standorten Fe-Gehalte zwischen 75 µg/g und 2505 µg/g quantitativ nachgewiesen bei einem bundesweiten Medianwert von 206,2 µg/g (Anhang A5.6). Betrachtet man die Ergebnisse moosartenspezifisch, so zeigt sich, dass *Hypcup* deutlich höhere 20., 50., 90., und 98. Perzentil-Werte aufweist als *Psepur* und *Plesch*. Der bundesweit höchste Wert wurde folglich auch in *Hypcup* am Kaiserstuhl (BW450) gemessen. Wie die Punktkarte in Anhang A4.6 zeigt, gibt es weitere Standorte mit Extremwerten oberhalb des 98. Perzentils aller in Deutschland gemessenen Fe-Konzentrationen (= 679,0 µg/g) in Bayern, Baden-Württemberg, Hessen, im Verdichtungsraum Halle-Leipzig sowie östlich von Dresden. Räumliche Schwerpunkte mit Messwerten oberhalb des 90. Perzentils (433,0 µg/g) zeichnen sich nicht ab. Der Ländervergleich in Anhang A5.6 ergibt, dass die Fe-Mediane in Brandenburg, Bayern, Hessen, Nordrhein-Westfalen und Sachsen über dem bundesdeutschen Median von 206,2 µg/g liegen. Vergleichsweise niedrige Werte wurden in Hamburg, Niedersachsen und Thüringen ermittelt.

Die flächenhafte Schätzung der Fe-Konzentrationen in Moosen erfolgte mittels Ordinary Kriging auf der Grundlage zuvor Box-Cox-transformierter Messwerte. Die Transformation wurde aufgrund der extrem hohen Schiefe der Messdatenverteilung (5,6) durchgeführt (Anhang A5.14). Das der Kriging-Prozedur zugrunde liegende exponentielle Modellvariogramm zeigt eine äußerst schwache räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 58 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,81. Die räumliche Autokorrelation konnte bei Fe nur für eine Teilstichprobe unter Ausschluss von 10 lokalen Ausreißern (SN1, NI110_104, NI118_125, NI01, NI63, BY86, BW805, BW241, BW803, BW240) nachgewiesen werden werden. Hier belegt die Morans I–Statistik die räumliche Autokorrelation auch nur mit Irrtumswahrscheinlichkeit von $p < 0.05$. Dennoch weisen die Kennwerte der Kreuzvalidierung (MSE = -0,06; RMSSE = 0,96) für die gewählte Teilstichprobe auf eine relativ unverzerrte Schätzung hin. Bei einer sehr geringen Korrelation der Mess- und Schätzwerte von 0,14, zeigen diese im Schnitt eine prozentuale Abweichung von MPEc = 19,24 % (Anhang A5.15). Der durch die Flächenschätzung vermittelte optische Eindruck verweist auf eine äußerst starke Glättung der Fe-Gehalte im Moos (Anhang A4.19). Sämtliche Flächenschätzungen liegen in der niedrigsten Klasse mit Fe-Konzentrationen < 500

µg/g. Höchste Fe-Werte (> 269 µg/g) innerhalb dieser Klasse finden sich v.a. in Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Hessen, Baden-Württemberg und Bayern (Anhang A4.36).

Der in Anhang A4.29 anhand der fünf 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. Zwischen 2005 bis 2015 geht die Fe-Konzentrationen in den Moosen flächendeckend zurück (Anhang A4.43). Als Schwerpunkträume mit durchgängig erhöhter Fe-Anreicherung seit 1990 fallen der südliche Oberrhein, Nordrhein-Westfalen, große Teile Mecklenburg-Vorpommerns, der Raum Halle-Leipzig sowie der Osten von Sachsen und Brandenburg auf (Anhang A4.36).

Die prozentualen Veränderungen der Fe-Mediane belegen für die Zeiträume 1990 bis 2015 eine tendenziell abnehmende Fe-Akkumulation in den Ländern und somit auch auf Bundesebene (Anhang A5.36; Anhang A6.19). Im Zeitraum zwischen 1990 und 2005 zeigen die Fe-Mediane bundesweit statistisch signifikante Abnahmen um -46,9 %, von 1990 bis 2015 um -66,7 %. Zwischen 2005 und 2015 ist eine signifikante Verringerung des Fe-Medians feststellbar (-37,2 %). Über dem Durchschnitt liegende Verringerungen der Fe-Mediane im Zeitraum 2005 - 2015 finden sich in Baden-Württemberg (-41,9 %), Hessen (-46,7 %), Mecklenburg-Vorpommern (-51,4 %), Nordrhein-Westfalen (-40,8 %), Sachsen (-58,4 %) und Thüringen (-52,1 %). Die stärksten signifikanten Medianwertdifferenzen von 2015 zu 1990 zeigt Sachsen (-89,1 %), gefolgt von Sachsen-Anhalt (-82,3 %) und Brandenburg (-81,3 %).

Hg - Quecksilber. In der Kampagne 2005 wurden in Deutschland an 397 Standorten Hg-Gehalte zwischen 0,0047 µg/g und 0,196 µg/g ermittelt. Betrachtet man die gemessenen Werte moosartenspezifisch, so weist keine Art deutlich höhere 20., 50., 90. und 98. Perzentil-Werte auf als die anderen Arten (Anhang A5.7). Der bundesweit höchste Hg-Gehalt findet sich in einer *Plesch*-Probe, die bei Nienburg in Niedersachsen (NI130_157) entnommen wurde. Die Punktkarte in Anhang A4.7 stellt ferner Extremwerte über 0,0702 µg/g (= 98. Perzentil) im Schwarzwald, im Vogelsberg, im Raum Halle-Leipzig, bei Nienburg, Wilhelmshaven, Neumünster (Schleswig-Holstein) sowie Rostock dar. Ballungen von Hg-Konzentrationen oberhalb des 90. Perzentils (0,054 µg/g) finden sich in einem breiten Band von Ostfriesland bis Rostock, vom Niedersächsisch-Hessischen Bergland über das Thüringer Becken bis in das Erzgebirge sowie auch am Oberrhein. Das Land Hessen weist den höchsten Hg-Median aller Bundesländer auf (0,0446 µg/g). Weitere Länder, die den bundesweiten Median von 0,0336 µg/g überschreiten, sind Brandenburg, Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Schleswig-Holstein, Sachsen und Thüringen. Die niedrigsten Hg-Medianwerte haben Bayern und Hamburg (Anhang A5.7).

Zur flächenhaften Schätzung mittels Ordinary Kriging wurden die Messwerte aufgrund der nachgewiesenen Schiefe der Datenverteilung (3,33) Box-Cox-transformiert (Anhang A5.14). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine schwache, aber signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p < 0{,}01$) mit einer Reichweite von 67 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,63. Die Ergebnisse der Kreuzvalidierung deuten auf eine relativ unverzerrte Schätzung (MSE = -0,02; RMSSE = 1,37) mit schwach korrelierten Mess- und Schätzwerten (r_p = 0,33) hin. Die durchschnittliche, relative korrigierte Abweichung zwischen den empirischen Messwerten und den Schätzwerten ist gering und liegt bei MPEc = 5,21 % (Anhang A5.15). Die Flächenkarte (Anhang A4.20) zeigt zusammenhängende im Vergleich zum übrigen Bundesgebiet leicht erhöhte Hg-Konzentrationen (> 0,04 µg/g) in weiten Teilen Brandenburgs, Hessens und Thüringens, am Nieder-

rhein, am Oberrhein, an der Nord- und Ostseeküste, in Süd-Niedersachsen sowie im Fränkischen Mittelgebirge bzw. Erzgebirge.

In Anhang A4.30 ist der Trend der Hg-Bioakkumulation in den Moosen im Zeitraum von 1995 bis 2015 anhand von Kriging-Karten dargestellt. Generell zeigen die Karten aller vier 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. In den letzten 10 Jahren (2005 – 2015) sind nenneswerte Rückgänge v.a. in Teilen Bayerns, Nordrhein-Westfalens, Sachsens, Sachsen-Anhalts und Mecklenburg-Vorpommerns auszumachen, während Zunahmen insbesondere in Niedersachsen auffallen (Anhang A4.44). Im Gesamtzeitraum von 1990 bis 2015 erweisen sich der südlichen Oberrhein, der Niederrhein, Nord-Thüringen, das Erzgebirge sowie der Westen Mecklenburg-Vorpommerns als durchgängige Schwerpunkträume für erhöhte Hg-Gehalte in den Moosen (Anhang A4.37).

Die in Anhang A5.37 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 allerdings keine signifikanten Veränderungen festzustellen. Im Zeitraum 2000 – 2005 nehmen die Hg-Mediane in annähernd allen Ländern ab, auf Bundesebene ergibt sich eine statistisch signifikante Abnahme von -14,6 %. Zwischen 2005 und 2015 ist für Deutschland ein Rückgang der Mediane der Hg-Konzentrationen in den Moosen von 4 % ($p < 0,05$) festzustellen. Landesspezifisch signifikante Veränderungen seit 2005 bilden: Steigerungen in Brandenburg (+27,8 %) und Niedersachsen (+14,8 %) sowie Rückgänge in Bayern (-18,2 %), Nordrhein-Westfalen (-25,8 %), Rheinland-Pfalz (-5,7 %) und Sachsen (-13,7 %). Der längerfristige Trend von 1995 bis 2015 zeigt eine signifikante Abnahme um -20 % auf Bundesebene, wobei die länderspezifischen Anderungen zwischen -51,2 % (Bayern) und +17,4 % (Brandenburg) schwanken.

Ni – Nickel. Die im MM2015 an 400 Standorten gemessenen Ni-Gehalte variieren zwischen 0,068 und 7,416 µg/g. Betrachtet man die Elementkonzentrationen artenspezifisch, so weist *Hypcup* deutlich höhere 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte auf als *Plesch* und *Psepur* (Anhang A5.8). Der höchste Wert auf Bundesebene wurde entsprechend in einer *Hypcup*-Probe in der Nähe von Passau (BY135) ermittelt. Wie die Punktkarte in Anhang A4.8 veranschaulicht, finden sich weitere erhöhte Ni-Messwerte oberhalb des 98. Perzentils (= 2,43 µg/g) am Oberrhein, nördlich von Heilbronn, östlich von Coburg, im Verdichtungsraum Halle-Leipzig, nördlich von Gießen sowie östlich des Ruhrgebietes. Auffällige Ballungen von Werten oberhalb des 90. Perzentils (1,46 µg/g) zeigen sich im Bereich vom Ruhrgebiet zum Hessischen Bergland, im nördlichen Baden-Württemberg sowie am Oberrhein und im Südschwarzwald. Punktuell erhöhte Werte finden sich v.a. auch in Bayern und Sachsen. Wie Anhang A5.8 darstellt, liegen die Länder Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Sachsen und Thüringen über dem bundesweiten Ni-Median von 0,68 µg/g. Die geringsten Medianwerte haben Niedersachsen und Sachsen-Anhalt (jeweils 0,49 µg/g).

Die räumliche Verallgemeinerung der gemessenen Ni-Werte erfolgte mittels Ordinary Kriging der zuvor aufgrund einer Schiefe von 1,28 Box-Cox-transformierten Messwerte (Anhang A5.14). Das mit der Methode der kleinsten Quadrate an das experimentelle Semivariogramm angepasste exponentielle Modellvariogramm zeigt eine mittelstarke und signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p < 0,01$) in einer Range von 180 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,50. Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine nahezu unverzerrte Schätzung (MSE = 0; RMSSE = 1,08) mit einer schwachen Korrelation zwischen Mess- und Schätzwerten ($r_p = 0,38$). Die relativen Kreuzvalidierungsfehler betragen angepasst im Schnitt MPEc = 16,71 % (Anhang A5.15). Wie der Anhang A4.21 zeigt, weist die aus den Messwerten berechnete Karte der geostatistischen Flächenschätzung Gebiete mit

erhöhten Ni-Gehalten im Moos in weiten Teilen Nordrhein-Westfalens, Hessens, Baden-Württembergs und Bayerns aus.

Die räumlich-zeitliche Entwicklung der Ni-Bioakkumulation in Deutschland ist in Anhang A4.30 anhand der Kriging-Karten der fünf bislang durchgeführten Moos-Monitoringkampagnen dargestellt. Diese zeigen im Zeitraum von 1990 bis 1995 einen flächendeckenden Rückgang der Ni-Bioakkumulationen. Der sich daran anschließende Zeitraum zwischen 1995 und 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. Für den Zeitraum 2005 bis 2015 sind Zunahmen lediglich in Teilen Bayerns zu beobachten, wohingegen in den übrigen Teilen Deutschlands flächenddeckend Rückgänge der geschätzten Ni-Anreicherung in den Moosen festzustellen sind (Anhang A4.44). Räumliche Schwerpunkte mit seit 1990 durchgängig relativ hohen Ni-Konzentrationen im Moos bilden das Ruhrgebiet und der Oberrhein (Anhang A4.37).

Die in Anhang A5.18 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 -61,3 %). 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 (+2,7 %). Von 2005 bis 2015 ist dagegen wieder ein signifikanter Rückgang von -41,3 % feststellbar. Die länderspezifischen Veränderungen sind mit Ausnahme von Hamburg ebenfalls sämtlich durch signifikante Abnahmen mir einer Spannbreite von -15,5 % (Bayern) bis -63,8 % (Mecklenburg-Vorpommern) gekennzeichnet. Auch der längerfristige Trend von 1990 bis 2015 zeigt in allen Ländern hohe, statistisch signifikante Abnahmen der Ni-Mediane. Eine Ausnahme bildet Hamburg mit einer nicht signifikanten Abnahme um -77,9 %. Die höchsten Rückgänge in diesem Zeitraum sind für Sachsen-Anhalt (-83,1 %) und die geringsten in Hessen (-52,7 %) zu verzeichnen. In Deutschland insgesamt kommt es seit 1990 zu einer signifikanten Abnahme des Ni-Medians um 71,1 %.

Pb – Blei. Im MM2015 wurden in Deutschland an 400 Standorten Pb-Gehalte zwischen 0,47 µg/g und 19,34 µg/g ermittelt. Betrachtet man die gemessenen Elementgehalte moosartenspezifisch, so zeigt *Hypcup* gegenüber *Psepur* und *Plesch* weit höhere 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte (Anhang A5.9). Der bundesweit höchste Wert wurde in einer *Hypcup*-Probe am Fuße des Nordschwarzwaldes (BW801) gemessen. Wie die Punktkarte in Anhang A4.9 veranschaulicht, wurden weitere erhöhte Pb-Werte über dem 98. Perzentil in Moosen (9,09 µg/g) im Schwarzwald, im Allgäu, im Thüringer Wald, nördlich des Erzgebirges, östlich des Harzes, im Teutoburger Wald sowie in den Räumen Münster, Düsseldorf und Hamburg gemessen. Ballungen von Werten oberhalb des 90. Perzentils (4,33 µg/g) finden sich am Oberrhein, in Sachsen und besonders in Nordrhein-Westfalen. Betrachtet man die gemessenen Pb-Werte auf Länderebene, so liegen Baden-Württemberg, Hamburg, Nordrhein-Westfalen, Schleswig-Holstein, Saarland und Sachsen über dem bundesweiten Median von 1,83 µg/g. Die niedrigsten Pb-Mediane weisen die Länder Bayern, Mecklenburg-Vorpommern und Sachsen-Anhalt auf (Anhang A5.9).

Die flächenhafte Ermittlung der Pb-Bioakkumulation erfolgte mittels Ordinary Kriging auf Grundlage der angesichts der hohen Schiefe der Messdatenverteilung (4,42) zuvor Box-Cox-transformierten Messwerte (Anhang A5.14). Das exponentielle Modellvariogramm zeigt eine schwache, aber signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p < 0{,}01$) mit einer Reichweite von 202 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,70. Der durch die Kreuzvalidierung ermittelte Mean Standard Error (MSE) von -0,04 deutet auf eine relativ unverzerrte Schätzung hin, der RMSSE beträgt 1,24. Ferner wurde für das Modell eine schwache Korrelation von Mess- und Schätzwerten von 0,28 mit einer durchschnittlichen prozentualen korrigierten Abweichung von MPEc = 23,9 % berechnet (Anhang

A5.15). Die Karte der geostatistischen Flächenschätzung 2015 weist ausschließlich Bereiche mit geringen Pb-Konzentrationen < 5 µg/g auf (Anhang A4.22). Innerhalb dieser Klasse geringer Pb-Anreicherung fallen Gebiete mit relativ hohen Werten (> 2,62 µg/g) in Hamburg / Schleswig-Holstein, im Bereich des Harzes, in Sachsen, am Oberrhein sowie in weiten Teilen Nordrhein-Westfalens auf (Anhang A4.38).

In Anhang A4.31 ist der räumlich-zeitliche Trend der Pb-Bioakkumulation anhand der Kriging-Karten der Messkampagnen von 1990 bis 2015 dargestellt. Diese zeigen einen flächendeckenden Rückgang der Pb-Werte über alle Teilzeiträume. Die stärksten Rückgänge sind hierbei in Nordrhein-Westfalen und in einigen Regionen Südbrandenburgs und Sachsens (Lausitz und Erzgebirge) zu verzeichnen. Auch der Zeitraum zwischen den beiden letzten Messkampagnen 2005 und 2015 zeigt deutliche Abnahmen in sämtlichen Regionen Deutschlands (Anhang A4.45). In der Zeitreihe der fünf kampagnenspezifischen Perzentilkarten (Anhang A4.38) lassen sich Nordrhein-Westfalen, das Saarland, der Harz, das Erzgebirge sowie der Schwarzwald durchgängig als Schwerpunkträume der Pb-Anreicherung in den Moosen identifizieren.

Die prozentuale Darstellung der Akkumulationstrends in Anhang A5.39 zeigt für alle untersuchten Zeiträume statistisch signifikante Rückgänge der bundesweiten Pb-Mediane. Auch auf Länderebene nahmen die Elementmediane in allen Messkampagnen deutlich ab. Einzige Ausnahmen bilden die Länder Hessen von 2000 bis 2005 (+8 %) und Hamburg 1990 – 1995 (+12,3 %) bzw. 2005 – 2015 (+20,4 %), in denen die Zunahmen der Pb-Mediane jedoch als nicht signifikant einzustufen sind. Entsprechend zeigt auch der langfristige Trend von 1990 bis 2015 eine signifikante Abnahme um -85,9 % auf Bundesebene. Die überwiegend signifikanten länderspezifischen Veränderungen liegen zwischen -81,3 % (Schleswig-Holstein) und -92,1 % (Sachsen). Die Abnahme von -75,2 % in Hamburg (n = 3) erweist sich als nicht signifikant.

Sb – Antimon. In der Monitoringkampagne 2015 wurden in Deutschland an 397 Standorten Sb-Gehalte zwischen 0,005 µg/g und 0,41 µg/g in Moosproben gemessen (Anhang A5.10). Betrachtet man die Elementgehalte moosartenspezifisch, so zeigt *Psepur* deutlich niedrigere 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte als *Hypcup* oder *Plesch*. Allerdings wurde der bundesweit höchste Sb-Wert in einer *Psepur*-Probe nördlich von Neubrandenburg (MV46) gemessen. Ballungen von Messwerten oberhalb des 90. Perzentils (0,1614 µg/g) finden sich im Raum Berlin, Hamburg, in der Rhein-Main-Region sowie in Nordrhein-Westfalen. Die Punktkarte in Anhang A4.10 zeigt weitere punktuell erhöhte Sb-Messwerte über dem 98. Perzentil (0,2546 µg/g) im Raum Chemnitz-Dresden, bei Cottbus sowie nordwestlich von Osnabrück. Wie dem Anhang A5.10 zu entnehmen ist, liegen die Befunde in den Ländern Baden-Württemberg, Hessen, Hamburg, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Schleswig-Holstein und Sachsen über dem bundesweiten Median von 0,0900 µg/g. Die niedrigsten Medianwerte zeigen Sachsen-Anhalt und das Saarland.

Die räumliche Verallgemeinerung der gemessenen Sb-Werte erfolgte mittels Ordinary Kriging der zuvor aufgrund einer hohen Schiefe (3,56) Box-Cox-transformierten Messwerte (Anhang A5.14). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine schwache signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p < 0,05$) mit einer Reichweite von 139 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,60. Die Maßzahlen der Kreuzvalidierung verweisen auf eine relativ unverzerrte Schätzung (MSE = -0,02; RMSSE = 1,06) mit einer schwachen Korrelation der Mess- und Schätzwerte von 0,26. Die mit dem SR multiplizierte durchschnittliche Abweichungen zwischen Messwerten und Kreuzvalidierungsschätzungen beträgt MPEc = 10,97% (Anhang A5.15). Wie die Karte im Anhang A4.23 zeigt, liegt der Schwerpunkt erhöhter Sb-Schätzungen im Jahr 2015 am Niederrhein, während der übrige Teil des Bundesgebietes in die Klasse der geringsten Sb-Konzentrationen (< 0,15 µg/g) einzustufen ist. In dieser Klasse zeigen sich Bereiche mit relativ hohen Sb-Schätzwerten (> 0,12 µg/g) in den Räumen Hamburg und Berlin, in weiten Teilen Nordrhein-Westfalens, in Süd-

Niedersachsen sowie im Erzgebirge und im Schwarzwald. Der Norden Bayerns weist großräumig die niedrigsten Sb-Werte (< 0,065 µg/g) auf.

Die in Anhang A4.31 anhand von vier 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. Von der Messkampagne 2005 bis 2015 sind weitere deutliche Rückgänge im gesamten Bundesgebiet feststellbar (Anhang A4.31, Anhang A4.45). Schwerpunkträume der Sb-Bioakkumulation zeichnen sich in der kampagnenspezifischen Auswertung seit 1995 durchgängig für Nordrhein-Westfalen, das Erzgebirge und den Nordschwarzwald ab (Anhang A4.38).

Wie der Anhang A5.40 ausweist, ist nach einer signifikanten Abnahme der bundesweiten Sb-Mediane im Zeitraum von 1995 bis 2000 (-13,3 %) im Zeitraum von 2000 bis 2005 ein signifikanter Anstieg um 6,7 % und zwischen 2005 und 2015 wieder ein Rückgang um -43,4 % zu beobachten. Auch auf Länderebene zeigen sich von 2005 nach 2015 durchgängig negative Sb-Medianwertdifferenzen zwischen -23,8 % im Saarland (allerdings $p > 0,05$) und -54,4 % in Bayern ($p < 0,05$). Der langfristige Trend von 1995 bis 2015 zeigt eine signifikante Abnahme der Sb-Mediane auf Bundesebene (-48 %). Mit Ausnahme von Hamburg (-60,8 %, $p > 0,05$) sind alle anderen länderspezifischen Veränderungen der Sb-Mediane im Vergleich zum Basisjahr 1995 signifikant und liegen zwischen -32,1 % (Hessen) und -64,1 % (Saarland).

V – Vanadium. Die Ergebnisse der deskriptiv-statistischen Analysen für die bundesweit an 397 Standorten ermittelten V-Gehalte in Moosen sind im Anhang A5.11 zusammengefasst. Die Spannbreite beträgt rund 5,2 µg/g (0,03 - 5,25 µg/g). Bezüglich der 20., 50., 90. und 98. Perzentilwerte zeigt *Hypcup* jeweils die höchsten Werte. Das Maximum wurde entsprechend in einer *Hypcup*-Probe gemessen, die im Bereich des Kaiserstuhls (BW450) entnommen wurde. Die räumliche Verteilung der V-Messwerte zeigt Gehalte oberhalb des 98. Perzentils (1,89 µg/g) besonders am Oberrhein, nördlich Heilbronn (Baden-Württemberg) sowie vereinzelt in Bayern (Anhang A4.11). Die Gegenüberstellung der landesweiten V-Mediane im Anhang A5.11 zeigt die höchsten Werte für Brandenburg, Baden-Württemberg, Bayern, Hamburg, Niedersachsen, Schleswig-Holstein und Sachsen. Den niedrigsten Median weist Mecklenburg-Vorpommern auf (0,37 µg/g).

Das Ergebnis der geostatistischen Analyse der V-Konzentrationen findet sich im Anhang A4.24. Die entsprechenden Modellparameter und Schätzgütekennziffern sind in den Anhängen A5.14 und A5.15 zusammengetragen. Zur räumlichen Verallgemeinerung der V-Gehalte in den Moosen wurde wie bei den meisten Metallen das Ordinary Kriging angewendet, wobei die Messdaten im Vorfeld der Analyse aufgrund der gegebenen Schiefe der Messdatenverteilung (1,99) Box-Cox-transformiert wurden. Die durch das exponentielle Modellvariogramm modellierte räumliche signifikante Autokorrelation (Morans I mit $p < 0,01$) weist in einer Range von 106 km einen sehr niedrigen räumlichen Zusammenhang zwischen den Messwerten auf (Nugget/Sill-Verhältnis = 0,76). Dementsprechend veranschaulicht die damit berechnete Kriging-Karte eine niedrige räumliche Differenzierung der Schätzwerte. Die Schätzgütekennziffern der Kreuzvalidierung ergibt allerdings eine nahezu unverzerrte Schätzung (MSE = -0,03; RMSSE = 1,03). Durch die Verwendung des Klassifikationsschemas aus den früheren Kampagnen lassen sich kaum räumliche Unterschiede ausmachen, außer dass der Bereich des Oberrheintales in Baden-Württemberg im Vergleich zum übrigen Bundesgebiet durch höhere Schätzungen (1 – 2 µg/g) auffällt (Anhang A4.24). Zieht man die Karte der kampagnenspezifischen Perzentilklassen (Anhang A4.39) hinzu, ist im Jahr 2015 außerdem noch Bayern sowie der Raum Bremen /Bremerhaven durch relativ hohe, aber absolut betrachtet immer noch geringe V-Gehalte im Moos (< 1 µg/g) gekennzeichnet.

Die Gegenüberstellung der fünf Kriging-Karten 1990, 1995, 2000, 2005 und 2015 findet sich im Anhang A4.32. Die Karten zeigen eine quasi kontinuierliche Abnahme der V-Akkumulationen von 1990 über 1995 nach 2000. Zwischen 2000 und 2005 ergeben sich wenige Veränderungen und im Zeitraum 2005 bis 2015 sind wieder weitere deutliche Rückgänge zu verzeichnen (Anhang A4.46). Hot Spots mit kampagnenspezfisch betrachtet relativ hohen V-Anreicherungen in Moosen finden sich seit 1990 durchgängig im Westen Nordhein-Westfalens sowie im Süd-Osten Baden-Württembergs (Anhang A4.39).

Die landesspezifisch berechneten Mediane aller fünf Kampagnen im Anhang A6.24 zeigen denselben zeitlichen Trend auf: deutliche Abnahmen zwischen 1990 und 1995 und 2000, dann teils Zunahmen, teils Abnahmen in den Ländern von 2000 bis 2005 sowie aktuell wieder deutliche Abnahmen von 2005 bis 2015. Auch die bundesweiten prozentualen Mediandifferenzen im Anhang A5.41 verdeutlichen signifikante Rückgänge von 1990 bis 1995 (-43,6 %) bzw. 1995 bis 2000 (-39,4 %), keine signifikanten Veränderungen zwischen 2000 und 2005 sowie signifikante Abnahmen im Zeitintervall 2005 - 2015 (-52,1 %). Ähnlich ist der langfristige Trend 1990 - 2015 durch eine signifikante Abnahme des V-Medians um 83,2 % in einer Spanne von -75,8 % (Bayern) bis 90,6 % (Sachsen) gekennzeichnet.

Zn – Zink. Die in der Kampagne 2005 in Moosproben gemessenen Zn-Gehalte (n = 400) liefern einen Medianwert von 30,69 µg/g und schwanken zwischen 11,8 und 92,41 µg/g (Anhang A5.12). Der höchste Zn-Wert wurde in einer *Psepur*-Probe östlich des Harzes (ST58) bestimmt. Auch hinsichtlich der 20., 50., 90. und 98. Perzentile weist *Psepur* die durchgängig höchsten Zn-Konzentrationen auf. Im Vergleich der landesspezifischen Zn-Mediane liegt Mecklenburg-Vorpommern vorn (46,66 µg/g), gefolgt vom Saarland, Nordrhein-Westfalen, Hamburg, Niedersachsen, Hessen und Brandenburg (Anhang C.12). Der niedrigste Zn-Median findet sich in Thüringen (22,94 µg/g). In der Punktkarte im Anhang A4.12 fallen räumliche Schwerpunkte der Zn-Gehalte oberhalb des 90. Perzentils (48,21 µg/g) in Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Sachsen-Anhalt und Südhessen auf. In anderen Ländern wurden weitere Extremwerte oberhalb des bundesweiten 98. Perzentils (= 65,63 µg/g) bei Bremerhaven und im Raum Leipzig gemessen (Anhang A5.12).

Das Ergebnis der geostatistischen Analyse der Zn-Konzentrationen findet sich im Anhang A4.32. Als geeignet erwies sich das Universal Kriging 2. Ordnung, wobei für die Rohdaten aufgrund der hohen Schiefe der Datenverteilung (4,01) eine Box-Cox-Transformation durchgeführt wurde (Anhang A5.14). Das der Kriging-Berechnung zugrundeliegende exponentielle Modellvariogramm zeigt bei einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,66 nur eine mäßig ausgeprägte, aber signifikante räumliche Autokorrelationsstruktur (Morans I mit $p < 0,01$) in einer Reichweite von 166 km an. Die Schätzgütequalitätsmaße (Anhang A5.15) verweisen auf eine relativ unverzerrte Schätzung (MSE = -0,07; RMSSE = 1,03) mit einer im Vergleich zu vielen anderen Elementen gut ausgeprägten mittleren Abweichung zwischen Mess- und Schätzwerten (MPEc = 5,48 %). Die Korrelation zwischen Mess- und Schätzwerten ist mittelstark ($r_p = 0,46$). Das durch die Flächenkarte vermittelte räumliche Muster spiegelt den bereits oben beschriebenen räumlichen Trend wider: flächenhaft erhöhte Schätzwerte (> 40 µg/g) v.a. in Mecklenburg-Vorpommern und Nordrhein-Westfalen (Anhang A4.25). Zusätzlich weist die Karte der kampagnenspezifischen Perzentilklassen (Anhang A4.39) den Raum Berlin, den Harz, das Saarland, Süd-Hessen sowie den Raum Bremen / Bremerhaven als Bereiche mit erhöhten Schätzwerten für Zn aus.

Die Gegenüberstellung der fünf Zn-Karten 1990, 1995, 2000, 2005 und 2015 findet sich im Anhang A4.32. Es zeigt sich von 1990 nach 1995 vorerst eine flächenhafte Zunahme der Zn-Gehalte, dann von 1995 nach 2000 ein entsprechender Rückgang, von 2000 nach 2005 eine flächenhafte Zunahme und von 2005 bis 2015 mit Ausnahme Mecklenburg-Vorpommern wiederum eine nahezu flächendeckende Abnahme der Zn-Konzentrationen im Moos (entsprechend auch in Anhang A4.46). Die jeweiligen Hot Spots relativ hoher Zn-Werte sind dabei über die Kampagnen hinweg oft dieselben (Anhang A4.39).

Die landes- und bundesweit berechneten Medianwerte aller fünf Kampagnen sind im Anhang A6.25 als Balkendiagramm aufgeführt. Der durch die Karten vermittelte Eindruck bestätigt sich hier: Bundesweit statistisch signifikante Zunahme von 1990 nach 1995 (+23,5 %), dann entsprechende Abnahme von 1995 nach 2000 (-23,6 %), zwischen 2000 und 2005 wieder eine signifikante Zunahme (+13,7 %) und im letzen Zeitintervall 2005 bis 2015 eine Abnahme um -23,5% (Anhang A5.42). Der Langfristtrend von 1990 nach 2015 ist bundesweit durch eine signifikante Abnahme des Zn-Medians (-29,4 %) gekennzeichnet. Alle landesspezifischen Zn-Mediane nehmen zwischen 2005 und 2015 ab, am stärksten in Sachsen (-49,3 %). Die Veränderungen sind mit Ausnahme von Hamburg statistisch signifikant. Beim langfristigen Trend zeigt sich in Mecklenburg-Vorpommern, Hamburg und Niedersachsen seit 1990 keine signifikante Abnahme des jeweiligen Zn-Medians. Ansonsten liegen die signifikanten Rückgänge hier in einem Bereich zwischen -22,6 % (Hessen) und -45,5 % (Baden-Württemberg).

Diskussion. Die Metallgehalte in den Moosen zeigen 2015 bei As, Cd, Ni, Pb, Sb und Zn ähnliche räumliche Verteilungsmuster verglichen mit den Kampagnen 1995, 2000 und 2005 (Anhänge A4.14 bis A4.25). Beziffern lässt sich dies mittels der Korrelation (Pearson) zwischen den geostatistischen Flächenschätzungen der genannten Jahre, welche bei As, Ni und Sb Werte von > 0,4 (Ausnahmen: As 2000, Sb 1995) und bei Cd, Pb und Zn von > 0,6 annehmen. Durchgängige Hot Spots finden sich zumeist in den industriell geprägten Gebieten Nordrhein-Westfalens (v.a. Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, V, Zn), in der dicht besiedelten Rhein-Main-Region (v.a. Cd, Cr, Cu, Zn), dem industriell geprägten Raum Halle/Leipzig (v.a. Cd, Cu, Fe, V, Zn), im Saarland (v.a. Al, Cd, Cr, Fe, Pb, V, Zn) in weiten Teilen Sachsens (v.a. As, Cd, Fe, Hg, Pb, Sb) bzw. Mecklenburg-Vorpommerns (v.a. Cu, Fe, Hg, Zn), in der Harzregion (v.a. Cd, Pb, Zn), im Schwarzwald (v.a. Pb, Sb), am südlichen Oberrhein (v.a. Al, As, Cr, Fe, Hg) sowie in Berlin (v.a. Cr, Zn).

Im Hinblick auf Veränderungen der Bioakkumulation seit 2005 lassen sich für alle Schwermetalle bundesweit signifikante Abnahmen ausmachen (Tabelle 22). Signifikant heißt, dass sich die jeweilige Trendaussage mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von max. 5 % auf die Grundgesamtheit übertragen lässt. Die Veränderungen sind elementspezifisch und z. T. auch länderspezifisch. Die Spannweite der elementspezifischen Medianwertveränderungen reicht von -4 % (Hg) bis zu -75,8 % (Cr). Ähnlich verhält sich sich der langfristige Trend beim Vergleich des Jahres 2015 mit dem Basisjahr (= Jahr der Erstbeprobung): Seit 1990 (bei Al, Hg und Sb seit 1995) nehmen die Mediane aller Schwermetalle in den Moosen signifikant ab. Der stärkste Rückgang ist bei Pb (-85,9 %), der geringste bei Hg (-20 %) zu verzeichnen.

Die ermittelten Trends der in den Moosen gemessenen Bioakkumulation stimmen mit den berichteten Trends der Schwermetallemissionen in Deutschland 1990-2015 (NaSE 2017) am ehesten bei As, Cd, Ni und Pb überein. Für diese vier Schwermetalle wurden in Deutschland im Vergleich zu den anderen Elementen ebenfalls relativ hohe Korrelationen (> 0,3; Spearman) zwischen den Konzentrationen in den Moosen des Moos Surveys 2005 und entsprechend modellierten Schwermetalldepositionen festgestellt, welche u.a. auf der Basis von Daten zur Schwermetallemission in Europa mit dem chemischen Transportmodell LOTOS-EUROS berechnet wurden (Schaap et al. 2005, 2008; Schröder et al. 2017b). Im Vergleich hierzu ist bei Hg der Rückgang der Bioakkumulation deutlich schwächer ausgeprägt, als der Trend der berichteten Hg-Emissionen in Deutschland (Tabelle 22). Es ist davon auszugehen, dass hier der grenzüberschreitende Ferntransport elementaren gasförmigen Quecksilbers aufgrund längerer Verweilzeiten in der Atmosphäre zwischen einem halben Jahr und zwei Jahren (Schaap et al. 2017) eine größere Rolle spielt, als bei den o.g. vier Metallen. Cu und Zn weisen gegenläufige Trends im Vergleich mit den Emissionstrends in Deutschland auf. Zumindest für Zn belegen auch korrelationsanalytische Vergleiche auf Basis von Daten des Jahres 2005 (Schröder et al. 2017b), dass die statistischen Zusammenhänge zwischen Zn-Gehalten in Moosen und entsprechend modellierter atmosphärischer Deposition eher gering sind (< 0,3; Spearman). Die nationalen Cu- und Zn-Emissionen (NaSE 2017) weisen zwar einen steigenden Trend auf, sektorspezifisch unterscheiden sich jedoch die Entwicklung

und auch die Interpretation der Daten. Das Umweltbundesamt lieferte hierzu die folgenden Informationen: Die nationalen Cu- und Zn-Emissionen werden sowohl was die Emissionshöhe, als auch den Trend betrifft, fast ausschließlich durch den Verkehrsbereich dominiert. Die im Verkehrsbereich verwendeten Emissionsfaktoren (z.B. Straßenverkehr Cu: 98 %; Zn: 96 %; NaSE 2017) wurden 2006 ermittelt. Während Zn sowohl im Reifen- als auch im Bremsabrieb vorhanden ist, stammt das Cu nahezu vollständig aus den Bremsanlagen. Sämtliche derzeit verwendete Emissionsfaktoren (eigentlicher Abrieb und enthaltene Schwermetalle) weisen dabei keinerlei technologischen oder sonst zu begründenden Trend auf. Das heißt, die für diese Quelle im deutschen Emissionsinventar abgebildeten Trends werden einzig von der Entwicklung der jeweiligen Fahrleistungen der im Inventar unterschiedenen Fahrzeugklassen getragen. Eine Berücksichtigung z.B. der Verdrängung von Trommel- durch Scheibenbremssysteme oder auch eine sich verändernde Zusammensetzung von Reifen kann derzeit nicht abgebildet werden. Aufgrund der steigenden Fahrleistung steigen auch die Cu- und Zn-Emissionen in diesem Sektor und damit auch national an. Ob die Abriebsemissionen für das Moos-Monitoring tatsächlich relevant sind, ist allerdings fraglich. Ein großer Teil der Deposition findet in direkter Straßen- und Autobahnnähe statt. Wie viel dann tatsächlich über weite Strecken noch transportiert wird, ist unklar. Für die stationären Feuerungsanlagen sinken die Emissionen seit 2005. In der Metallindustrie steigen die Emissionen teilweise an. Als Emissionsfaktoren werden hauptsächlich internationale Default-Werte verwendet, die nicht unbedingt zu den deutschen Gegebenheiten passen müssen. Letztlich fehlen für die stationären Feuerungsanlagen und die Metallindustrie belastbare Emissionsmesswerte. Weiter zeigen die Ergebnisse der chemisch-analytischen Qualitätssicherung des MM2015 (Anhang A3.7), dass die Cu- und Zn-Konzentrationen zwar in den Referenzmaterialien M2 und M3 gut reproduziert werden konnten, jedoch bei den Rückstellproben des MM2005 die erneut im Jahr 2015 gemessenen Werte bei Cu im Durchschnitt um 28 %, bei Zn um 21 % geringer waren als die Analyseergebnisse aus dem Jahr 2005. Es ist daher nicht auszuschließen, dass auch systematische Abweichungen der Messungen 2005 und / oder 2015 in den ermittelten Trend eingeflossen sind. Insgesamt jedoch ist das sehr unsichere Emmissionsinventar bei Cu und Zn als Haupterklärung für die unterschiedlichen Trends (MM2015, NaSE 2017) anzusehen.

Tabelle 22: Veränderungen der Medianwerte der Schwermetallgehalte im Moos im Vergleich zu Trends der berichteten Schwermetallemissionen in Deutschland (NaSE 2017)

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Veränderung der Medianwerte der Schwermetallgehalte im Moos 2015 gegenüber der Vorgängerkampagne 2005 [in %]	**-31,8**	**-32,5**	**-35,2**	**-75,8**	**-36,0**	**-37,2**	**-4,0**	**-41,3**	**-50,4**	**-43,8**	**-52,1**	**-34,2**
Veränderung der Medianwerte der Schwermetallgehalte im Moos 2015 gegenüber dem Basisjahr* [in %]	**-54,2**	**-68,0**	**-52,6**	**-74,0**	**-47,0**	**-66,7**	**-20,0**	**-71,1**	**-85,9**	**-48,0**	**-83,2**	**-29,4**
Emissionstrend, Deutschland, 2005 - 2015	---	-15,6	-27,9	-5,2	+8,9	---	-33,5	-39,9	-23,0	---	---	+8,8
Emissionstrend, Deutschland, Basisjahr* - 2015	---	-94,0	-72,1	-60,1	+30,7	---	-54,2	-72,0	-90,2	---	---	+20,9

Fett = signifikant ($p \leq 0{,}05$); * = Jahr der Erstbeprobung (1990: As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn; 1995: Al, Hg, Sb)

Bei Cr resultieren gute Übereinstimmungen der berichteten Emissionstrends mit dem Langfristtrend 1990-2015 der Bioakkumulation in den Moosen, aber weniger gute beim Vergleich 2015 mit der Vor-

gängerkampagne. 2005 zeigten sich die Cr-Gehalte flächendeckend erhöht, wobei die Verdichtungsräume Bremen, Dresden, Hamburg, Halle/Leipzig und Rhein-Main sowie das gesamte Mecklenburg-Vorpommern als Cr-Hot Spots ausgemacht werden konnten. 2005 muss als Ausnahmejahr für die sehr auffällig erhöhten Cr-Konzentrationen in den Moosen eingestuft werden. Die räumlichen Muster der Cr-Konzentrationen in den Moosen im Jahr 2015 ähneln wieder am ehesten denen des Jahres 1995, allerdings auf einem wesentlich niedrigeren Belastungsniveau als noch 1995.

Bei der Trenddiskussion ist grundsätzlich zu berücksichtigen, dass als signifikant ermittelte zeitliche Trends zwar im statistischen Sinne bedeutsam sein mögen, es jedoch nicht auszuschließen ist, dass chemisch-analytische Bedingungen (infolge von Unsicherheiten bei der Probenpräparation oder infolge analytischer Unsicherheiten nahe der Nachweisgrenze bei As, Cd und Hg – Anhang A3.3), Unterschiede in der Durchführung der Probenentnahme (v.a. hinsichtlich des Abstands zu bzw. der Bestandshöhe und des Deckungsgrads von benachbarten Bäumen und Sträuchern) oder kleinräumige Messwertvariabilitäten (Meyer 2017, Meyer et al. 2015, Siewers et al. 2000) diese beeinflussen. Darüber hinaus weisen Hamburg, Berlin und das Saarland sehr geringe Fallzahlen für die Ermittlung deskriptiv- und inferenz-statistischer Kenngrößen auf, wobei jedoch auf eine statistisch gesehen sinnvolle Zusammenlegung mit angrenzenden Ländern mit höherer Standortanzahl zugunsten der Vergleichbarkeit mit der Berichtserstellung der früheren Kampagnen verzichtet wurde. Ferner ist zu bedenken, dass sich bei räumlich autokorrelierten Daten die Freiheitsgrade verringern und dies Auswirkungen auf die Signifikanzprüfung in der inferenz-statistischen Trendanalyse haben kann.

Insgesamt legt der Vergleich der Trends der Schwermetallemissionsdaten (NASE 2017) und den Werten des Moos-Monitorings sehr nachdrücklich nahe, dass es nicht ausreicht, nur Emissionsdaten zu betrachten. Vielmehr ist deren Ergänzung durch Immissions- bzw. Depositionsdaten unabdingbar. Dies gilt erst recht, weil Emissionsdaten vielfach nicht auf direkten Messungen (wie bei Hausfeuerungsanlagen) beruhen, sondern auf semiquantitativen Schätzungen. Deren räumliche Differenzierung wie z.B. die Entfernung der Schwermetalldeposition entlang von Straßen sollte ein Aspekt sein, der im MM2020 neben einer Ausweitung der POP-Untersuchungen und einer Pilotstudie zu Mikroplastik berücksichtigt wird.

5.2.1.2 Metalle übergreifende Betrachtung

Das Ergebnis der kartografischen Aufarbeitung der MMI90-2015 (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn) bzw. MMI95-2015 (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) findet sich in den Anhängen A4.48 und A4.50 (berechnet anhand der empirischen Messwerte) sowie A4.49 und A4.51 (berechnet anhand der geostatistisch berechneten Schätzwerte). Die Multi-Metall-Indizes MMI90-2015 bzw. MMI95-2015 stellen Aggregationen der in Abbildung 9 dargestellten elementspezifischen, kampagnenübergreifenden und zusätzlich auch kampagnenspezifischen Metall-Indizes dar.

Abbildung 9: Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Metall-Indizes (kampagnenübergreifend), 1990-2015

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Die in Abbildung 9 wiedergegebene Übersicht der bundesweiten Mediane der elementspezifischen, kampagnenübergreifenden Metall-Indizes aller fünf Monitoringkampagnen zeigt Cr, Cu, Ni, Pb und V auf einem vergleichsweise niedrigen und gegenüber den Vorgängerkampagnen (1990, 1995, 2000, 2005, 2015) deutlich reduzierten Niveau der Bioakkumulation. Die Hg-Konzentration in den Moosen verharrt dagegen auf dem Niveau von 2005. Al, As, Cd, Fe, Sb und Zn nehmen eine Mittelstellung bei der Ausprägung des zeitlichen Trends ein.

Die Punktkarten des 7 Elemente aggregierenden MMI90-2015 in Anhang A4.48 zeigen folgendes Bild: 1990 liegt der MMI90-2015 in weiten Teilen Deutschlands oberhalb von 6, in Nordrhein-Westfalen, Sachsen-Anhalt und Sachsen häufig auch oberhalb von 9. Im Jahr 1995 ist die räumliche Verteilung ähnlich, wobei der bundesweite Median des MMI90-2015 von 7,7 auf 6,7 fällt. Dieser signifikante Rückgang setzt sich nach 2000 hin fort (Median = 4,6). Auffallend hohe Indexwerte oberhalb von 9 sind hier nur noch punktuell, v.a. im Bereich des Harzes, des Verdichtungsraums Halle/Leipzig, in Nordrhein-Westfalen sowie am Oberrhein auszumachen. Von 2000 nach 2005 zeigt sich zwischenzeitlich ein leichter Anstieg des bundesweiten Medians von 4,4 auf 5,1. Zwischen 2005 und 2015 ist wieder ein deutlicher Rückgang des MMI90-2015 auf einen Median von 2,0 feststellbar. Indexwerte über 6 bis max. 7,4 finden sich nur noch sehr vereinzelt im Raum Halle/Leipzig, Hamburg, im Ruhrgebiet und am Oberrhein.

Die durch die Punktindizes veranschaulichte Entwicklung der Metallbioakkumulation spiegelt sich in den anhand der geostatistisch geschätzten Rasterkarten abgeleiteten Rasterindizes wider: 1990 (Median = 8,3) zeigt fast das gesamte Bundesgebiet MMI90-2015 Werte oberhalb von 6,0. Im Jahr 1995 (Median = 7,3) ist ein, wenn auch geringer, flächendeckender Rückgang des MMI90-2015 festzustellen. Diese Entwicklung setzt sich in 2000 fort (Median = 4,6) und kehrt sich 2005 leicht um (Median = 5,3). Im Jahr 2015 (Median = 1,7) ist ein starker Rückgang im gesamten Bundesgebiet erkennbar. Zusammenhängende Gebiete mit einem MMI90-2015 über 4,0 zeichnen sich nur noch in Nordrhein-Westfalen sowie am Oberrhein ab. Gebiete mit dem niedrigsten Indexwert (1,0) finden sich im Jahr 2015 in Ostfriesland, im Wendland und der Altmark sowie dem Thüringer Becken.

Die räumliche Darstellung des zwölf Elemente integrierenden MMI95-2015 findet sich in den Anhängen A4.50 (für die Messstandorte) sowie A4.51 (für die Rasterzellen). Die hieraus abzulesende Entwicklung des MMI90-2015 zeigt in beiden Fällen große Ähnlichkeit mit der Entwicklung des MMI95-2015 seit 1995: Von 1995 nach 2000 ist ein starker Rückgang festzustellen (von 6,6 bzw. 7,5 in 1995 nach 4,8 bzw. 5,1 in 2000). Von 2000 bis 2005 zeigt sich die Entwicklung leicht umgekehrt (Mediane: 5,0 bzw. 5,3 in 2005). Im Zeitintervall 2005 bis 2015 nimmt der MMI95-2015 auf 2,3 (= standortbezogener Median) bzw. 2,0 (= rasterbezogener Median) ab. Die räumlichen Muster und Schwerpunkträume des MMI95-2015 sind im Vergleich zu denen des MMI90-2015 ähnlich, mit höchsten Indexwerten im Ruhrgebiet und am Oberrhein bzw. niedrigsten im Wendland und in der Altmark.

Die durch die Punktkarten veranschaulichten zeitlichen Trends der standortbezogenen Multi-Metall-Indizes lassen sich inferenz-statistisch wie folgt untermauern (Anhäng A5.44 und A5.45): Von 1990 nach 1995 nimmt der MMI90-2015 bundesweit signifikant um -13,0 % ab. Lediglich in Berlin, Hessen, Hamburg, Niedersachsen und dem Saarland fallen diese Änderungen nicht statistisch signifikant aus. Von 1995 bis 2000 zeigt der MMI90-2015 im Bundesgebiet eine signifikante Abnahme um -34,4 %. Die stärksten statistisch signifikanten Rückgänge sind in diesem Zeitraum in Brandenburg (-43,7 %), Bayern (-49,1 %), Hessen (-43,5 %), Niedersachsen (-44,3 %) und Sachsen-Anhalt (-43,9 %) zu verzeichnen. Zwischen 2000 und 2005 ergibt sich bundesweit gesehen eine signifikante Zunahme des MMI90-2015 um +15,9 %. Die Veränderungen schwanken zwischen keinen signifikanten Änderungen in sieben Ländern und signifikanten Zunahmen in Brandenburg, Bayern, Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Sachsen und Sachsen-Anhalt. Von 2005 bis 2015 ist der MMI90-2015 signifikant rückläufig. Die Spannbreite der Veränderungen liegt zwischen -52,2 % (Baden-Württemberg) und -74,2 % (Sachsen), wobei sämtliche Medianwertdifferenzen mit Ausnahme Hamburgs (n = 3) signifikant sind. Der Vergleich des Jahres 2015 mit dem Basisjahr 1990 ergibt einen signifikanten Rückgang des MMI90-2015 um 74 %. Den geringsten Rückgang im langfristgen Trend seit 1990 zeigt das Land Hessen (-60,9 %), den stärksten der Freistaat Sachsen (-84,6 %), der im Jahr 1990 auch den höchsten Indexwert (9,3) aufwies.

Der Trend des 12 Metalle integrierenden MMI95-2015 verläuft in allen Zeitfenstern nahezu identisch, wenn auch weniger prägnant. Zwischen 2005 und 2015 ist eine signifikante Abnahme des MMI95-2015 um -54 % festzustellen. Die geringsten signifikanten Veränderungen wurden für das Land Hessen (-38,6 %) und die größten für den Freistaat Sachsen (-63,6 %) ermittelt.

Die Ergebnisse der Länderrankings (Anhänge A5.46 bis A5.48) stellen sich wie folgt dar:

- Betrachtet man die Länderrankings auf Basis des 20. Perzentils, so liegt im Jahr 2015 das Land Hessen an erster Stelle, gefolgt von Niedersachsen und Schleswig-Holstein. D.h. in diesen Ländern weisen die Standorte mit geringer landesweiter Metallbioakkumulation auch die geringsten bundesweiten Metallbioakkumulationen auf. Die höchsten Rangnummern findet man 2015 in Hamburg, Rheinland-Pfalz und Nordrhein-Westfalen. Seit 1990 ist Niedersachsen über alle fünf Kampagnen betrachtet das Land mit den bundesweit geringsten 20er-Perzentilen und Nordrhein-Westfalen das Land mit den höchsten.

- Auf Basis des 50. Perzentils weisen 2015 das Saarland, Baden-Württemberg und Hessen die geringsten Multi-Metall-Index-Werte auf. D.h. in Bezug auf die jeweils länderspezifischen Zentraltendenzen finden sich in diesen drei Ländern die bundesweit geringsten Werte für den MMI2015. Die höchsten Werte ergeben sich 2015 für Rheinland-Pfalz, Nordrhein-Westfalen und Bayern. Über alle fünf Kampagnen hinweg zeichnet sich Hessen insgesamt durch die geringsten MMI-Werte aus und in Nordrhein-Westfalen sind die höchsten Werte zu verzeichnen.
- Das Länderranking auf Basis des 90. Perzentils wird angeführt von Hamburg, Mecklenburg-Vorpommern und Thüringen. Das sind die Länder, bei denen die Standorte mit auf das Land bezogen erhöhter Bioakkumulation im bundesweiten Vergleich die geringsten MMI-Werte annehmen. Sachsen-Anhalt, Sachsen und Schleswig-Holstein dagegen sind durch Hot Spots besonders hoher Metallbioakkumulation gekennzeichnet, die sich auch bundesweit gesehen mit vergleichsweise sehr hohen Werten präsentieren.

Diskussion. Die Gesamtmetallbetrachtung mittels Metall-Indizes erlaubt es, Datenverteilungen der Elementkonzentrationen in Moosen trotz unterschiedlicher Varianzen miteinander zu vergleichen, die Bioakkumulation zu einem Gesamtmetallindikator zu aggregieren und darauf aufbauend die räumlich-zeitlichen Entwicklungen der Metallbioakkumulation zu veranschaulichen. Die hier für 2015 beschriebenen MMI ergänzen die im MM2005 ermittelten Trends (Pesch et al. 2007 a). Dabei ist zu beachten, dass im Vergleich zur Kampagne 2005 in 2015 Al als zu untersuchendes Element hinzugekommen bzw. Ti weggefallen ist und auch die Datenbasis des kampagenübergreifenden MMI um die Daten des Jahres 2015 erweitert wurde. Die im MM2005 getroffenen Trendaussagen werden im MM2015 jedoch nahezu identisch reproduziert.

5.2.2 Räumlich-zeitliche Trends der Stickstoffkonzentrationen in Moosen

Die an 400 Standorten entnommenen Moose weisen bei einem Median von 1,43 % N in der Trockenmasse Gehalte zwischen 0,80 und 3,49 % auf (Anhang A5.13). Dabei zeigt *Psepur* im Hinblick auf alle deskriptiv-statistischen Kenngrößen die höchsten Werte. Demzufolge wurde auch der höchste N-Wert in einer *Psepur*-Probe in Mecklenburg-Vorpommern (MV22) östlich von Greifswald gemessen (Anhang A4.13). Moosproben, in denen N-Konzentrationen oberhalb des 90. Perzentils (2,13 %) gemessen wurden, kamen ausschließlich aus Mecklenburg-Vorpommern, Schleswig-Holstein, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen und Hessen (Anhang A5.13). Ähnliche Tendenzen zeigt auch das Ranking der länderspezifischen Mediane (Anhang A5.13). So lässt Mecklenburg-Vorpommern mit Abstand die höchsten Stickstoffkonzentrationen in den Moosen erkennen (2,37 %), gefolgt von Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen, Hessen, Thüringen, Schleswig-Holstein und Sachsen, jeweils mit über dem deutschlandweiten Median liegenden Werten. Die geringsten N-Mediane leiten sich aus den Werten für Hamburg und das Saarland ab (1,19 % bzw. 1,12 %).

Die geostatistische Flächenschätzung der N-Konzentration in Moosen erfolgte mittels Universal Kriging 2. Ordnung der log-transformierten Messwerte (Anhang A5.14). Das aus den empirischen Messdaten abgeleitete sphärische Modellvariogramm zeigt eine nur schwache, aber signifikante räumliche Autokorrelation auf (Reichweite = 117 km; Nugget-Sill Verhältnis = 0,67; Morans I: $p < 0,01$). Die Schätzung kann trotzdem als nahezu unverzerrt eingeschätzt werden (MSE = -0,03; RMSSE = 0,97) mit einer an das SR angepassten sehr geringen Abweichung zwischen Mess- und Schätzwerten von MPEc = 2,96 % (Anhang A5.15). Auch der Korrelationskoeffizient für die Beziehung zwischen den Mess- und Schätzwerten ist im Vergleich mit den Schwermetallen der höchste ($r_p = 0,57$).

Das in der Karte im Anhang A4.26 veranschaulichte räumliche Muster zeigt die höchsten N-Schätzungen für Mecklenburg-Vorpommern mit Werten > 2,4 % in weiten Teilen des Landes. Werte zwischen 2,2 und 2,4 % werden außerdem auch in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen v.a. an der Grenze zu den Niederlanden sichtbar. Großräumig erhöhte N-Gehalte von > 1,6 % zeigen sich neben

den genannten Schwerpunktländern noch in Schleswig-Holstein, Hessen, Thüringen und Sachsen. Dagegen ist v.a. der Alpenraum in Deutschland durch relativ geringe Stickstoffgehalte im Moos (< 1,0 %) gekennzeichnet.

Die N-Mediane (Bund und Länder) der beiden Kampagnen sind im Anhang A6.26 als Balkendiagramm dargestellt. Die Gegenüberstellung der beiden N-Flächenschätzungen 2005 und 2015 (Anhang A4.33) belegt, dass die N-Akkumulation in Deutschland in den letzten 10 Jahren auf einem nahezu gleich hohen Niveau verharrt. Regional betrachtet sind Abnahmen v.a. im südlichen Bayern und Baden-Württemberg sowie Zunahmen v.a. in Teilen Niedersachsens, in Hamburg und in Mecklenburg-Vorpommern zu verzeichnen (Anhang A4.47). Durchgängige N Hot Spots im Zeitraum 2005 bis 2015 finden sich in Nordrhein-Westfalen und Mecklenburg-Vorpommern (Anhang A4.40). Die inferenzstatistische Analyse in Anhang A5.43 untermauert, dass es zwischen 2005 und 2015 bundesweit und in den meisten Ländern zu keinen signifikanten Änderungen der Stickstoffgehalte in den Moosen gekommen ist, lediglich zu signifikanten Zunahmen in Mecklenburg-Vorpommern (+33,1 %), Niedersachsen (+30,4 %) und Hessen (+13,9 %) sowie signifikanten Abnahmen in Bayern (-13,5 %).

Diskussion. Das räumliche Muster der 2015 in den Moosen gemessenen N-Akkumulation zeigt das zu erwartende Bild der N-Deposition in Deutschland deutlicher, als dies noch 2005 der Fall war. Regionen, wie der durch hohe Viehbesatzdichten gekennzeichnete Westen bzw. Nordwesten Niedersachsens und Nordwesten Nordrhein-Westfalen ergeben wie erwartet vergleichsweise hohe N-Gehalte in den Moosen, womit Ergebnisse anderer Untersuchungen (Mohr 1999, 2007; Schröder et al. 2006) bestätigt werden. Zum Vergleich belegen auch die berichteten Trends der N-Emissionen zwischen 2005 und 2015 in Deutschland Abnahmen der NO_x-Emissionen um -23,9 %, aber Zunahmen der NH_3-Emissionen um +12 % (NaNE 2017). Da die Landwirtschaft im Jahr 2015 zu ca. 95 % für die Gesamtemission von Ammoniumstickstoff verantwortlich war (ebd.), sind die anhaltend hohen N-Einträge aus der Landwirtschaft als wichtiger Grund für die seit 2005 – im Gegensatz zu den meisten Schwermetallen – anhaltend hohen N-Gehalte in den Moosen anzunehmen.

5.2.3 Konzentrationen organischer Kontaminanten in Moos

PAK. Im Allgemeinen sind PAK die am häufigsten untersuchten organischen Schadstoffe in Moosen. Die in den hier untersuchten Moosproben bestimmten PAK-Konzentrationen sind in Abbildung 10 und Anhang A3.8 zu finden. Summenkonzentrationen lagen zwischen 39,3 ng g^{-1} Trockengewicht (TG) (4,2 ng g^{-1} Frischgewicht (FG)) in den Alpen (Probe BY227) und 267,8 ng g^{-1} TG (47,7 ng g^{-1} FG) im Bornhövedter Seengebiet (Probe SH036). Benzo(apyren (BaP) als Marker-PAK wurde in Konzentrationen zwischen 1,7 ng g^{-1} TG (0,2 ng g^{-1} FG; Probe BY227) und 2 ng g^{-1} FG (Probe SH036) bzw. 16 ng g^{-1} TG (Probe SL004) gefunden. Die PAK Konzentrationen waren höher als in 2015 für Schweden bestimmte Werte (15-120 ng g^{-1} TG, *Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens*) (Danielsson et al. 2016). Sie lagen in der gleichen Größenordnung wie in Proben aus dem Jahr 2010 aus Frankreich, Spanien und der Schweiz (Σ13PAK: 149-360 ng g^{-1} TG, 100-356 ng g^{-1} TG, 98-698 ng g^{-1} TG; BaP: 6-17 ng g^{-1} TG, 2-6 ng g^{-1} TG, 3-47 ng g^{-1} TG; *Hypnum cupressiforme*) (Foan et al. 2014), Proben einer landwirtschaftlich genutzten Region in Italien (Σ16 PAH: 60-95 ng g^{-1} TG; *Hypnum cupressiforme*) (Capozzi et al. 2016) oder Proben aus Österreich (Σ16 PAH: 81-150 ng g^{-1}; BaP: 0.7-4 ng g^{-1}; v.a. *Pleurozium schreberi*) (Zechmeister et al. 2016). Die PAK Konzentrationen lagen 100 bis 1000 fach unterhalb von Moosproben (*B. rutabulum (Hewd.) Schimp*) aus urbanen und verkehrsbeeinflussten Regionen Spaniens (Bustamante et al. 2015) bzw. 10 bis 100 fach unterhalb von Mooskonzentrationen (*Hylocomium splendens, Pleurozium schreberi*) eines polnischen Ballungszentrums (Dolegowska & Migazewski 2011).

In den deutschen Moosproben wurden bis auf Naphthalin, Acenaphthylen und Acenaphthen alle untersuchten PAK quantifiziert. Die Abwesenheit der niedrig molekularen PAK in allen Proben sowie die

niedrige Wiederfindungsrade der entsprechenden massenmarkierten Standards deuten auf Verluste während des analytischen Prozesses hin. Mit Anteilen von jeweils 10 bis 20 Prozent für Benzo(b+j)Fluoranthen, Fluoranthen, Pyren und Phenanthren war das Substanzprofil in allen Moosproben recht ähnlich. Die PAK-Zusammensetzung in den Moosproben ist vergleichbar mit Ergebnissen für nasse Deposition (ohne Trichterspülung) an Hintergrundmessstellen des Umweltbundesamts. Im Vergleich zu PAK-Befunden in Außenluftproben oder nasser Deposition mit Trichterspülung der UBA-Hintergrundmessstationen erscheint der Phenanthrenanteil im Moos unterrepresentiert zu sein. Dies wird gestützt durch Harmens et al. (2013), die aufzeigten, dass Moose vor allem partikelgebundene Substanzen akkumulieren.

Abbildung 10: Konzentrationen (ng g^{-1} TG; a) und –Zusammensetzung (%; b) quantifizierter PAK in den untersuchten Moosproben

Quelle: eigene Darstellung, *Eurofins GfA GmbH*

Abbildung 11: Diagnostische PAK verhätnisse von a: IcdP/(IcdP+BghiP) und Fla/(Fla+Pyr) sowie b: IcdP/(IcdP+BghiP und BaA/(BaA+Chr). Quellenbezüge auf Grundlage von Tobiszewski & Namiesnik (2011)

Dabei verstehen Tobiszewski & Namiesnik unter ”fuel combustion” für das Konzentrationsverhältnis von IcdP/(IcdP+BghiP) im Bereich 0,2 bis 0,5 die Verbrennung von Öl (petroleum combustion) und für das Konzentrations-

verhältnis von Fla/(Fla+Pyr) im Bereich 0,4-0,5 die Verbrennung fossiler Brennstoffe (fossil fuel combustion) ohne Kohle (die ist zusammen mit Holz und Grasverbrennung separat ausgewiesen)

Quelle: eigene Darstellung, *Eurofins GfA GmbH*

Eine Spearman-Korrelationsanalyse der PAK-Konzentrationen ($p<0,05$; *Anmerkung:* Limitierung der statistischen Befunde durch niedrige Probenzahl) zeigt eine signifikante positive Korrelation zwischen den meisten, v.a. hochmolekularen PAK und weist damit auf ähnliche Quellen hin. Quellenbezogene Einzel-PAK-Verhältnisse können weitere Hinweise auf die Quellenzuordnung geben (Dolegowska & Migaszewski 2011; Dvorska et al. 2011; Oishi 2018; Tobiszewski & Namiesnik 2011). Dabei ist zu beachten, dass sich diese Verhältnisse während des Transports und/oder unter bestimmten Umweltbedingungen ändern können und damit mit Vorsicht zu betrachten sind (Dvorska et al. 2011; Tobiszewski & Namiesnik, 2011). Ausgewählte PAK-Verhältnisse in den Moosproben und ihr Bezug zu potentiellen Quellen nach Tobiszewski & Namiesnik (2011) sind in Abbildung 11 dargestellt und weisen auf gemischte Verbrennungsprozesse als PAK-Quellen.

PCDD /F. Die Konzentrationen der Σ17PCDD/F waren an der alpinen Probenahmestelle (Probe BY227) am geringsten (0,8 pg g^{-1} FG, 7,5 pg g^{-1} TG) und im im Bornhövedter Seengebiet (SH036) am höchsten (10 pg g^{-1} FG, 56 pg g^{-1} TG, Abbildung 12, Anhang A3.8). Dies entspricht Toxizitätsequivalenten (TEQ) ohne Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze (lower bound Ansatz) von 0,024 pg $TEQ_{WHO2005}$ g^{-1} TG (0,003 pg $TEQ_{WHO2005}$ g^{-1} FG) bis 0,81 pg $TEQ_{WHO2005}$ g^{-1} TG (0,12 pg $TEQ_{WHO2005}$ g^{-1} FG). PCDD/F wurden bisher nur selten in Moosproben untersucht. Caraballeira et al. (2006) berichteten Konzentrationen von 10 pg g^{-1} TG bzw. 0,3 pg TEQ g^{-1} TG (in Waldgebieten) bis 422 pg g^{-1} TG bzw 34 pg TEQ g^{-1} TG (nahe einer Deponie) in Moosproben (*Pseudoscleropodium purum*) aus Spanien. PCDD/F Konzentrationen in schwedischen Moosproben (*Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens*) lagen zwischen 0,0001 und 0,57 pg $TEQ_{WHO2005}$ g^{-1} TG (Danielsson et al. 2016). Damit liegen maximale TEQ basierte PCDD/F Konzentrationen in Moosen aus Deutschland und Schweden in einem ähnlichen Bereich während minimale Werte in Moosen aus Schweden niedriger als in Deutschland sind. In Flechten wurden PCDD/F etwas häufiger untersucht, z.B. durch Augusto et al. (2015) in mediterranen Regionen. Mit 35 pg g^{-1} im Jahr 2011 bis 150 pg g^{-1} im Jahr 2000 lagen Konzentrationen in der gleichen Größenordnung wie Konzentrationen in deutschen Moosen.

Mit 55 % bis 70 % dominiert OctaCDD die PCDD/F-Spektren gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD, OctaCDF und 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF. In den Proben SL004, BY228 and BY227 wurden nur diese Hauptkongenere quantifiziert, während in den anderen Moosproben auch weitere PCDD/F in Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze quantifiziert werden konnten. 2,3,7,8-TetraCDD als toxischstes Kongener wurde in keiner Probe oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Signifikante Korrelationen zwischen einzelnen PCDD/F Kongeneren sowie die ähnlichen PCDD/F-Profile in den untersuchten Moosproben weisen auf eine weiträumige, quellenferne PCDD/F Herkunft hin und ähneln typischen atmosphärischen Hintergrundprofilen für Luftproben (OctaCDD 52%, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD 19%, OctaCDF 5,2 %, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF 5,7 % (Quass et al. 2016).

Abbildung 12: Konzentrationen (pg g^{-1} TG; a) und –Zusammensetzung (%; b) quantifizierter dl-PCDD/F in den untersuchten Moosproben

Quelle: eigene Darstellung, *Eurofins GfA GmbH*

dl-PCB. Die Summenkonzentrationen dioxinähnlicher PCB variierten zwischen den untersuchten Moosproben bis zu einem Faktor von ca. 10 und lagen zwischen 41 pg g^{-1} TG (4,4 pg g^{-1} FG) und 423 pg g^{-1} TG (40,6 pg g^{-1} FG, Abbildung 13, Anhang A3.8). Wie auch für PAK und PCDD/F wurden die geringsten Konzentrationen in den Alpen gefunden (Probe BY227). Die höchsten Werte stammen aus dem Saarland (SL004). An den anderen Probenahmestellen waren nur geringe Konzentrationsunterschiede zu verzeichnen (137 pg g^{-1} TG and 216 pg g^{-1} TG). Auf TEQ Basis (lower bound Ansatz) lagen die Konzentrationen zwischen 0,002 pg $TEQ_{WHO2005}$ g^{-1} TG (Probe BY227) und 0,22 pg $TEQ_{WHO2005}$ g^{-1} TG (Probe ST204). Damit waren die PCB-TEQ-Konzentrationen bis auf die Probe SL004 niedriger als die PCDD/F TEQ Konzentrationen. In Analogie zu den PCDD/F Befunden waren maximale dl-PCB Werte für Moosproben aus Deutschland ähnlich hoch wie in schwedischen Moosproben (0,00003 bis 0,073 pg $TEQ_{WHO2005}$ g^{-1} TG; *Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens*), während minimale Konzentrationen deutlich höher waren (Danielsson et al. 2016).

Bis auf die Probe BG, wo nur zwei dl-PCB (PCB 77 und PCB 105) quantifiziert wurden, waren die dl-PCB Profile in den untersuchten Moosproben sehr ähnlich mit PCB 118 als dominierende Verbindung (50-55 %) gefolgt von PCB 105 (12-25%), PCB 156 (9-18 %) und PCB 77 (4-10 %). Die Dominanz von PCB 118 und erhöhte Anteile der oben genannten PCB wurden auch in deutschen Außenluft- und Depositionsproben ermittelt, wobei der PCB 118 Anteil höher war als in den Moosproben (Quass et al. 2016).

Abbildung 13: Konzentrationen (pg g^{-1} TG; a) und –Zusammensetzung (%; b) quantifizierter dl-PCB in den untersuchten Moosproben

Quelle: eigene Darstellung, *Eurofins GfA GmbH*

ndl-PCB. Bis auf eine Probe aus dem Saarland (SL004), waren die Konzentrationen von ndl-PCB unterhalb der Bestimmungsgrenzen (Anhang A3.8). In der Probe SL004 wurden nur drei PCB quantifiziert (PCB 138, PCB 153, PCB 180) mit Einzelkongenerkonzentrationen von 0,6 ng g^{-1} TG bis 1 ng g^{-1} TG (0,06 ng g^{-1} FG bis 0,1 ng g^{-1} FG). Dass ndl-PCB überwiegend nicht detektiert wurde, liegt auch an den erhöhten Bestimmungsgrenzen, da diese aufgrund der ubiquitären ndl-PCB-Verbreitung in der Regel höher sind als die Bestimmungsgrenzen von dl-PCB. Das führt dazu, dass dl-PCB in den Moosproben quantifiziert werden konnten, während ndl-PCB nicht quantifiziert wurden. Trotzdem war die geringe Quantifizierungsfrequenz für die ndl-PCB überraschend, da ndl-PCB verbreitet in deutschen Waldböden gefunden wurden (bis zu 106 ng g^{-1} TG), insbesondere in westlich gelegenen Regionen Deutschlands. In schwedischen Moosproben (*Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens*) lagen die Konzentrationen der ndl-PCB (0,19 bis 0,84 ng g^{-1} TG, v.a. PCB 101, PCB 153) meist nahe oder unterhalb der Bestimmungsgrenze (Danielsson et al. 2016). Zhu et al. 2015a ermittelten Σ25 PCB Konzentrationen von (0,43 bis 1,16 ng g^{-1}) für die Region Svalbard. In *Sphagnum*-dominierten kanadischen Hochmooren wurde festgestellt, dass sich ndl-PCB nach der Deposition im Tiefenprofil verlagern, was die Eignung dieser Hochmoore als Depositionsarchive beschränkt (Thüns 2014). Eine solche Mobilität nach der Deposition könnte auch die PCB-Akkumulation in untersuchten deutschen Moosproben beeinflusst haben.

PFAS. In den untersuchten Moosproben wurden PFAS mit Ausnahme von PFOS im Bornhövedter Seengebiet (0,2 ng g^{-1} TG; 0,04 ng g^{-1} FG) nicht quantifiziert (Bestimmungsgrenze < 0,15 ng g^{-1} TG). Dies deckt sich mit Ergebnissen von Danielsson et al. (2016), die PFAS in schwedischen Moosproben nicht quantifizieren konnten. PFAS wurden jedoch in Niederschlagsproben gefunden (z.B. Dreyer et al. 2010; Yeung et al. 2017). Aufgrund der Nutzungs- und Produktionsbeschränkungen für langkettige PFAS in der Vergangenheit wurde in Umweltarchiven bereits eine Verschiebung der Substanzspektren zu kurzkettigen PFAS festgestellt (z.B. Kirchgeorg et al. 2013; Falk et al. submitted, Yeung et al. 2017). Gerade diese kurzkettigen PFAS sind aber mobil und werden nur wenig in Böden adsorbiert. In einem *Sphagnum*-dominierten Hochmoor in Kanada wurde ebenfalls eine hohe Mobilität von v.a. kurzkettigen PFAS nachgewiesen (Dreyer et al. 2012). Daher kann derzeit davon ausgegangen werden, dass Moose keinen geeigneten Bioindikator für PFAS darstellen.

Flammschutzmittel. Abbildung 14 und Anhang A3.8 zeigen die Konzentrationen von quantifizierten Flammschutzmitteln. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Einzelabbildungen gleich skaliert

angeordnet. Es zeigt sich klar, dass eine Komponente, DBDPE, das Substanzspektrum dominiert. Wie auch Dechloran Plus wird DBDPE als Substitut für DecaBDE (BDE 209) verwendet. Die Konzentrationen von BDE 209 waren nach DBDPE am zweithöchsten, gefolgt von den HBCD Werten. Im Vergleich zu diesen drei Verbindungen spielen weitere PBDE, PBB oder andere untersuchte halogenierte Flammschutzmittel mit deutlich geringeren Konzentrationen oder Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze derzeit eine weniger bedeutende Rolle. Aufgrund der zunehmenden Regulation klassischer Flammschutzmittel (z.B. PBDE) und damit verbundener Substitution durch andere organische Verbindungen kann davon ausgegangen werden, dass andere Flammschutzmittel zukünftig eine größere Rolle spielen werden.

Abbildung 14: Konzentrationen (pg g^{-1} TG) von DBDPE (a), BDE 209 (b), Σ7BDE (c; Summe von BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183), HBCD (d), and weiteren halogenierten Flammschutzmitteln (e; Dechlorane (Dec): Summe von DP, Cl_{11}anti-DP, Dec602; alternative BFR (aBFR): Summe von ATE, BATE, DPTE, PBT, HBBz, PBEB). SH036: nicht analysiert

Quelle: eigene Darstellung, *Eurofins GfA GmbH*

Die Konzentrationen von Σ23PBDE (d.h. ohne BDE 209) lagen zwischen 0,027 ng g^{-1} TG (0,003 ng^{-1} FG) in Probe BY227 und 0,29 ng g^{-1} TG (0,043 ng g^{-1} FG) in Probe ST204. Die BDE 209 Konzentrationen lagen zwischen < 0,95 ng g^{-1} TG (< 0,1 ng g^{-1} FG) und 3,35 ng g^{-1} TG (0,5 ng g^{-1} FG). Neben BDE 209 dominierten BDE 99, BDE 47 und BDE100 die Substanzspektren. Andere PBDE (BDE 28, BDE 49, BDE 66, BDE 85, BDE 153, BDE 154, BDE183, BDE 206 and BDE 207) wurden nur teilweise in den Moosproben quantifiziert. Damit ähneln die Substanzspektren in den Moosen dem typischen Profil der technischen PentaBDE Mischung, die durch eine Dominanz von BDE 99 und BDE 47 gefolgt von kleineren Anteilen von BDE 100, BDE 153 und BDE 154 gekennzeichnet ist (Mariussen et al. 2008). Von den acht PBDE, die in schwedischen Moosproben (*Pleurozium schreberi, Hylocomium splendens*) untersucht wurden, konnte meist nur BDE 47 mit Konzentrationen zwischen 0,06 to 0,46 ng g^{-1} TG quantifiziert werden (Danielsson et al. 2016). In norwegischen Moosproben (*Hylocomium splendens*) wurden 0,03 ng g^{-1} TG

bis 0,34 ng g^{-1} TG (Σ7PBDE) bzw. 0,05 bis 1,6 ng g^{-1} TG (BDE 209) berichtet (Mariussen et al. 2008). Positive PBDE-Befunde in Moosproben aus entlegenen Regionen wurden von Wang et al. (2015) (Σ12PBDE ohne BDE 209: 0,122 ng g^{-1} TG, v.a. BDE 47, BDE 28 and BDE 99), Zhu et al. (2015a) (Σ13PBDE ohne BDE 209: 0,119 ng g^{-1} TG, v.a. BDE 47, BDE 99, BDE 183; *Drepanocladus aduncus*) für Svalbard, Zhu et al. (2015b) für Tibet (Σ13PBDE: 0,16 ng g^{-1} TG, v.a. BDE 183; *Pottiaceae*, *Hypnaceae*) und Kim et al. (2018) für die Südshetland-Inseln in der Antarktis (Σ19PBDE: 0,003-0,07 ng g^{-1} TG; v.a. BDE 47, BDE 99; *Sanionia uncinata, Andreaea depressinervis*) berichtet.

Abbildung 15: Zusammensetzung (%) quantifizierter PBDE in den untersuchten Moosproben. SH036: nicht analysiert. 7PBDE: Summe aus BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183.

Quelle: eigene Darstellung, *Eurofins GfA GmbH*

Alternative bromierte Flammschutzmittel (BFR) wurden in allen Moosproben quantifiziert. DBDPE Konzentrationen lagen zwischen 0,3 ng g^{-1} TG (0,04 ng g^{-1} FG) in Probe SY227 und 6,9 ng g^{-1} TG in Probe SL004(1 ng g^{-1} FG in Probe ST204). Andere BFR, die in fast allen Moosproben quantifiziert wurden, waren DPTE (<0,1 ng g^{-1} TG/<0,015 ng g^{-1} FG bis 0,26 ng g^{-1} TG/0,04 ng g^{-1} FG) sowie ATE, BATE, HBBz und PBT. TBA wurde nicht in allen Proben quantifiziert, BTBPE, EHTeBB, BEHTBP und PBEB wurden in keiner Probe gefunden. Da die hohen Konzentrationen und die deutlichen Konzentrationsunterschiede von DBDPE zwischen den Standorten einen starken Anteil auf die Substanzprofile haben, wurden für die alternativen BFR die Substanzspektren ohne DBDPE dargestellt (Abbildung 16). Es zeigt sich, dass die Profile der untersuchten Standorte sehr ähnlich und durch eine Dominanz von DPTE charakterisiert sind. Eine Dominanz von DBDPE und hohe DPTE Anteile wurden auch in Baumproben nahegelegener Probenahmestellen der Umweltprobenbank des Bundes gefunden (Dreyer 2018). Neben anderen Flammschutzmitteln wurde für Moosproben von den Färöer Inseln deutliche Befunde von DBDPE (0,14 bis 0,34 ng g^{-1} TG; *Hylocomium splendens*) ermittelt (Schlabach et al. 2011). Im Gegensatz zu deutschen Moosproben lagen dort auch Positivbefunde für PBEB (0,004 bis 0,006 ng g^{-1} TG) und BTBPE (0,06 bis 0,15 ng g^{-1} TG) vor. HBBz-Konzentrationen waren in der gleichen Größenordnung, PBT-Konzentrationen um ca. Faktor 10 geringer.

Von den chlorierten Flammschutzmitteln wurde Dechloran Plus in allen Moosproben mit Konzentrationen von 0,05 ng g^{-1} TG (0,01 ng g^{-1} FG, Region Dübener Heide, ST119) bis 0,6 ng g^{-1} TG (0,1 ng g^{-1} FG, Harz, ST204) gefunden. Dec602 und Cl_{11}-antiDP, ein Abbauprodukt von Dechloran Plus, wurden nur teilweise, Dec603, Dec604, DPMA und Cl_{10}-antiDP in keiner Probe quantifiziert. Die Dechloran Plus-Konzentrationen in Moosproben (*Andreaea depressinervis, Sanionia uncinata*) der Südshetland-Inseln in der Antarktis lagen zwischen 0,001 und 2,4 ng g^{-1} TG, die von Dec602 unter 0,0025 ng g^{-1} TG (Kim et

al. 2018). Na et al. (2015) berichteten Dechloran Plus-Konzentrationen von 0,0014 ng g^{-1} TG in Moosproben von Svalbard. Der Anteil des anti-DP-Isomeren am gesamten Dechloran Plus (f(anti)=[anti-DP]/[ΣDP]) wird oft verwendet, um zu untersuchen, ob eine stereoselektive Anreicherung oder ein stereoselektiver Abbau eines DP-Isomers stattfindet. Dies ist möglich, da das technische Dechloran Plus syn-DP und anti-DP in einem relativ konstanten Verhältnis enthält (Hoh et al. 2006; Sverko et al. 2011; Tomy et al. 2007). In den untersuchten Moosproben lagen die f(anti)-Werte in einem engen Bereich zwischen 0,74 und 0,79 (0,76 im Mittel), was keine stereoselektive Akkumulation in den Moosproben zeigt.

Abbildung 16: Zusammensetzung (%) quantifizierter alternativer Flammschutzmittel in den untersuchten Moosproben. a: chlorierte und bromierte alternative Flammschutzmittel. b: nur bromierte alternative Flammschutzmittel (ohne DBDPE). SH036: nicht analysiert

Quelle: eigene Darstellung, *Eurofins GfA GmbH*

HBCD wurde in allen untersuchten Moosproben quantifiziert. Die Konzentrationen waren in den Alpen am geringsten (0,03 ng g^{-1} FG, 0.3 ng g^{-1} TG) und im Harz am höchsten (0,18 ng g^{-1} FG, 1,2 ng g^{-1} TG). Im Saarland waren die HBCD Konzentrationen vergleichsweise niedrig währen die anderer Flammschutzmittel zu den höchsten gehörten. Bis auf drei Proben mit niedrigen HBCD Gesamtgehalten wurden immer die drei HBCD Zielisomere gefunden: 35 % bis 73 % α-HBCD, 27 % bis 53 % γ-HCBD, bis zu12 % β-HBCD (Abbildung 17). Dies lässt eine selektive Anreicherung von α-HBCD im Vergleich zu technischem HBCD vermuten. In Schweden und Norwegen konnte HBCD nicht in Moosproben detektiert werden (Danielsson et al. 2016). In Moosproben (*Andreaea depressinervis, Sanionia uncinata*) der Antarktis wurden 0,002 bis 2,4 ng g^{-1} TG gefunden (Kim et al., 2018). In Tibet wurde HBCD in Flechten (0,14 ng g^{-1} TG), jedoch nicht in Moos gefunden (Zhu et al. 2015b).

Die Konzentrationen von polybrominierten Biphenylen lagen in allen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0.02 ng g^{-1} TG (PBB 52) bis 2 ng g^{-1} TG (PBB209).

Abbildung 17: Zusammensetzung (%) der quantifizierten HBCD Isomere in den untersuchten Moosproben

Quelle: eigene Darstellung, *Eurofins GfA GmbH*

Schlussfolgerung. Eine breite Palette von (persistenten) organischen Kontaminanten (PAK, PCDD/F, dl-PCB, Flammschutzmittel) konnte in den untersuchten Moosproben quantifiziert werden, was die weiträumige Verbreitung dieser Verbindungen sowie die prinzipielle Eignung von Moosen als Bioindikatoren für diese Substanzen zeigt. Limitierungen scheinen jedoch für polyfluorierte Alkylsubstanzen zu bestehen. Die Konzentrationen zwischen den untersuchten Gebieten unterscheiden sich trotz unterschiedlicher allgemeiner Landnutzung nicht mehr als um Faktor 10 (DBDPE 20). Dabei waren die Konzentrationen in der alpinen Probe (Wimbachtal bei Berchtesgaden) in der Regel am geringsten. Erhöhte Konzentrationen fanden sich im Saarland, im Harz und für PCDD/F auch im Bornhövedter Seengebiet. Unter der Berücksichtigung, dass die Konzentrationen einiger Substanzen oft nahe oder unter der Bestimmungsgrenze lagen, die damit ggf. einen starken Einfluss auf die Substanzspektren hatte, waren diese Spektren zwischen den einzelnen Proben nicht sehr verschieden. Dennoch sollte zukünftig die Anzahl der Proben für die Analyse auf organische Schadstoffe erhöht werden, um so Unsicherheiten zu verringern uns statistische Auswertungen zu ermöglichen.

6 Vergleiche mit Daten aus dem Bayerischen Moos-Monitoring

6.1 Hintergrund und Ziele

Ziel der vorliegenden Studie ist es, die Befunde des Deutschen Moos-Monitorings (MM) durch Vergleich mit verfügbaren Daten aus dem in Bayern durchgeführten Monitoring mit dem epiphytischen Moos *Hypnum cupressiforme* (MMBY; Krapp & Peichl 2017) zu evaluieren. Untersucht werden die Fragestellungen, ob die elementspezifischen Datenverteilungen beider Monitoringprogramme von im selben Jahr in Bayern gesammelten Moosproben signifikant gleich sind, die Varianz der Messwerte beim MM aufgrund der Heterogenität der gesammelten Moosarten höher ausfällt als beim MMBY bzw. die räumlichen Muster und zeitlichen Trends der Metall-Bioakkumulation des MM mit denen des MMBY in der betrachteten Region übereinstimmen.

6.2 Material und Methoden

Das bayerische Moos-Monitoring dient seit 1982 der Abbildung räumlicher Verteilungen und zeitlichen Entwicklungen von Metall-Belastungen in Bayern (LfU 2003, Köhler & Peichl 2009, Krapp & Peichl 2017). Die Proben umfassen ausschließlich das epiphytisch an Laubbäumen wachsende Moos der Art *Hypnum cupressiforme*. Im Ein- bzw. Zwei-Jahresrhythmus – seit 2007 alle drei Jahre - wurden jeweils im Herbst in einem Messnetz von 298 Standorten (16 km x 16 km Raster) Proben genommen, wobei jedoch nicht in jeder Kampagne das vollständige Netz untersucht wurde. Für Vergleiche mit den zeitlichen Trends des MM in Bayern wurden die Daten der Kampagnen 2007 (n = 287), 2010 (n = 281), 2013 (n = 49) und 2016 (n = 46) herangezogen. Die chemische Analyse für diese Stichproben umfasste 26 Elemente. Zehn dieser Elemente (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V und Zn) wurden gleichfalls im MM2005 (Pesch et al. 2007a) bzw. MM2015 (Kapitel 5) analysiert, wobei für Sb im MMBY2016 keine Daten verfügbar sind (Tabelle 23). Die Distanzen zwischen den Standorten des MM2015 und des MMBY2016 rangieren zwischen 600 m und 40 km (im Durchschnitt ca. 18 km). Sechs Standorte liegen weniger als 5 km, 4 Standorte weniger als 2 km auseinander.

Tabelle 23: Übersicht der verwendeten Daten (inkl. Beprobungsjahre) für integrative Analysen

Quelle	Messgröße	Elemente	Einheit	1990	...	1995	...	2000	...	2006	2007	...	2010	...	2013	...	2016	2017
MM	Konz. im Moos	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Zn	µg/g	○		○		○		○							○	
MM	Konz. im Moos, geostatistische Flächenschätzung D	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Zn	µg/g	○		○		○		○							○	
MMBY	Konz. im Moos BY	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Zn	µg/g								○		○		○		○	

MM = Deutsches Moos-Monitoring (Standorte in Bayern); MMBY = Bayerisches Moos-Monitoring

Für die vom LfU Bayern zur Verfügung gestellten Biomonitoringdaten wurden zunächst deskriptiv-statistische Kenngrößen (Minimum, Maximum, Medianwert, Mittelwert, Standardabweichung, relativer Variationskoeffizient sowie 20., 50., 90., 98. Perzentil) ermittelt. Die Datenverteilungen der genannten neun Elemente wurden in Form von Boxplots visualisiert, indem diejenigen des deutschen

Moos-Monitorings 2015 (MM2015, Beprobungsjahr 2016, nur Standorte in Bayern) denen des bayer. Moos-Monitorings 2016 (MMBY2016) unmittelbar gegenübergestellt wurden.

Es folgte ein Vergleich perzentil- und inferenzstatistischer Kenngrößen (Min, Max, 20er Perz, Median, 90er Perz., Mann-Whitney U-Test) der Messwertvarianzen und für die Kombination MM2015 / MMBY2016 (Anhang A7.1) Mit dem Mann-Witney U-Test wurde geprüft, ob beide unabhängigen Stichproben der gleichen Grundgesamtheit entstammen (Nullhypothese) oder nicht (Alternativhypothese), d.h. ob beide Verteilungen und damit auch der Medianwert gleich oder signifikant unterschiedlich sind (Sachs und Hedderich 2009, S. 451). Die Nullhypothese wird angenommen, wenn der Signifikanzwert (p-value) > 0,05 beträgt. Die überprüfte Hypothese lautete, dass die Messverteilungen der *Hypcup*-Proben des MMBY sich nicht signifikant von denen der *Hypcup*-, *Psepur*- bzw. *Plesch*-Proben des europ. Moos-Monitorings unterscheiden (Anhang A7.2).

Für Vergleiche der räumlichen Muster der Schwermetallgehalte in den Moosen Bayerns wurden die Punktinformationen aus der MMBY-Kampagne 2016 mittels des in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen geostatistischen Verfahrens auf räumliche Autokorrelation untersucht und ggf. mittels Kriging-Interpolation räumlich verallgemeinert (Anhänge A7.3 und A7.4). Sodann wurden die Ergebnisse den entsprechenden geostatistischen Flächenschätzungen des MM2015 in Bayern gegenübergestellt und die Ähnlichkeit der räumlichen Muster mittels Korrelationsanalyse (Spearman, Pearson als Vergleichswert) quantifiziert (Anhang A7.5). Aufgrund der geringen Anzahl nahe beieinander liegender Standorte (< 5 km) erübrigte sich der korrelationsanalytische Vergleich auf Basis der punktbezogenen Messdaten.

Zur graphischen Analyse der zeitlichen Trends der Schwermetallanreicherungen in Bayern wurden die elementspezifischen Medianwerte aus den Daten des MM (1990-2015, fünf Kampagnen) sowie des MMBY (2007-2016, vier Kampagnen) in einem Liniendiagramm zusammengetragen. Für die statistische Untermauerung der Trendaussagen wurden, ausgehend von der Hypothese, dass sich die im MM abzeichnenden Rückgänge der meisten Schwermetalle im MMBY als ebenso signifikant erweisen, die Medianwertunterschiede anhand der Kombinationen der Datenkollektive MM2005 / MM2015 (Anhang A7.6) bzw. MMBY2007 / MMBY2016 (Anhang A7.7) inferenz-statistisch untersucht und auf Signifikanz (α= 0,05) getestet.

6.3 Ergebnisse

Auf die Ergebnisse der Vergleiche zwischen den Datenverteilungen, räumlichen Muster und zeitlichen Trends der neun im MM und MMBY untersuchten Schwermetalle wird im Folgenden elementweise eingegangen. Eine Gegenüberstellung der Datenverteilungen der neun Elemente zeigt Abbildung 18.

Abbildung 18: Verteilung der gemessenen As-, Cd-, Cr-, Cu-, Hg-, Ni-, Pb-, V- und Zn-Gehalte in den Moosproben des MM2015 (Standorte in Bayern) und des MMBY2016

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

As – Arsen. Zwischen den Medianwerten der Arsengehalte in den Moosproben des MM2015 aller Standorte in Bayern (0,11 µg/g) und des MMBY 2016 (0,13 µg/g) bestehen keine signifikanten Unterschiede (Anhang A7.2). Mit einem relativen Variationskoeffizienten von 66 % (Anhang A5.2) ist die Streuung der As-Gehalte im MM2015 höher als beim MMBY2016 mit 44 % (Anhang A7.1). Die Variogammanalyse der raumbezogenen Konzentrationswerte des MMBY2016 ergibt ein exponentielles Modellvariogramm mit einer starken, signifikanten räumlichen Autokorrelation innerhalb einer Reichweite von 107 km und einem Nugget/Sill Verhältnis von 0,11 (Anhänge A7.3 und A7.4). Die Morans I-Statistik verweist auf eine deutliche Signifikanz der räumlichen Autikorrekation ($p < 0,05$). Das durch Kriging-Interpolation berechnete räumliche Muster der As-Konzentration in *Hypcup* des MMBY2016 passen mit denen des MM2015 graphisch überein (Abbildung 19). Der entsprechende Korrelationskoeffizient als Maßzahl für die (Un-)Ähnlichkeit der räumlichen Muster beträgt $r_s = 0,51$ bzw. $r_p = 0,53$ (Anhang A7.5), was einer mittelstarken Übereinstimmung gleichkommt. Im Vergleich zum MM2015 höhere As-Konzentrationen finden sich bei den geostatistischen Flächenschätzungen des MMBY2016 insbesondere im Nord-Westen Bayerns.

Abbildung 19: Vergleich der geostatistischen Flächenschätzungen der As-Gehalte in den Moosen aufgrund der bundesweiten Daten des MM2015 (links) und denen des MMBY2016 (rechts)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Die zeitlichen Veränderungen der As-Konzentrationen im Moos zeigen ein uneinheitliches Bild: Während die As-Mediane des MMBY zwischen den Kampagnen MM2005 und MM2015 keine signifikanten Unterschiede aufweisen, ergibt sich im MMBY zwischen dem MMBY2007 und MMBY2016 eine signifikante Zunahme um 24 % (Abbildung 20; Anhang A7.7).

Abbildung 20: Zeitliche Trends der As-, Cd- und Cr-Gehalte in Moosproben zweier Monitoringprogramme (Jahresmediane 1990–2016; Bayern)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Cd – Cadmium. Die Datenverteilungen des MM2015 (Median: 0,12 µg/g) und des MMBY2016 (Median: 0,12 µg/g) zeigen keine signifikanten Differenzen der Cd-Konzentrationen in den Moosen (Anhang A7.2). Auffallend ist ein deutlich höheres 90. Perzentil des MMBY2016 (0,30 µg/g) im Vergleich zum MM2015 (0,19 µg/g), d.h. das obere Zehntel der Stichprobe des MMBY ist gegenüber den Daten aus dem MM erhöht. Der relative Variationskoeffizient ist beim MM2015 (82 %) höher als beim MMBY 2016 (71 %) (Anhänge A5.3 und A7.1). Die Cd-Gehalte in den Proben des MMBY2016 zeigen eine schwache, aber signifikante räumliche Autokorrelation (Range: 300 km; Nugget/Sill-Verhältnis: 0,63) mit einem p-Wert für den Morans I – Koeffizienten von < 0,05 (Anhänge A7.3 und A7.4). Die bestmögliche Anpassung an das empirische Semivariogramm ergibt sich bei Wahl eines sphärischen Modellvariogramms. Die entsprechenden geostatistischen Flächenschätzungen des MMBY2016 zeigen im Vergleich zu denen des MM2015 erhöhte Cd-Gehalte insbesondere im Nord-Westen Bayerns (Abbildung 21). Die Korrelation zwischen beiden geostatistischen Flächenschätzungen beziffern sich zu r_s = 0,31 und r_p = 0,50 (Anhang A7.5), d.h. beide räumlichen Muster weisen eine als gering bis mittel einzustufende Übereinstimmung auf. Die inferenz-statistische Analyse der zeitlichen Veränderungen weist auf signifikante Abnahmen der Cd-Mediane um 35 % zwischen dem Jahr 2005 und 2015 (MM) und signifikante Abnahmen um 32 % zwischen dem Jahr 2007 und 2016 (MMBY) hin (Anhänge A7.6 und A7.7). Die Ähnlichkeit beider Trends wird gleichermaßen durch Abbildung 19 verdeutlicht.

Abbildung 21: Vergleich der geostatistischen Flächenschätzungen der Cd-Gehalte in den Moosen aufgrund der bundesweiten Daten des MM2015 (links) und denen des MMBY2016 (rechts)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Cr – Chrom. Die Medianwerte der Cr-Konzentrationen in den Moosproben des MM2015 (0,55 µg/g) und des MMBY2016 (0,54 µg/g) zeigen keine signifikanten Unterschiede (Anhang A7.2). Auch der rel. Variationskoeffizient ist beim MM2015 (70 %) nur um 6 % höher als beim MMBY (64 %) (Anhänge A5.4 und A7.1). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste exponentielle Modellvariogramm deutet auf eine sehr schwache räumliche Autokorrelation der Messdaten hin (Reichweite: 257 km; Anhang A7.3). Aus der Morans I-Statistik (p = 0,21) ergibt sich keine Signifikanz der räumlichen

Autokorrelation (Anhang A7.4). Da das Nugget/Sill-Verhältnis mit 0,67 unterhalb des Orientierungswertes von 0,75 liegt, wurden die Cr-Konzentrationen in den Moosen dennoch räumlich verallgemeinert. Die berechneten Karten für das MMBY2016 zeigen im Vergleich zu den Flächenschätzungen des MM2015 in weiten Teilen Bayerns niedrigere und im Nord-Osten Bayerns höhere Cr-Gehalte in den Moosen (Abbildung 22). Die Korrelationen zwischen beiden geostatistischen Flächenschätzungen beziffern sich zu r_s = 0,50 und r_p = 0,45 (Anhang A7.5), was einer als mittel einzustufenden Übereinstimmung der räumlichen Verteilungen gleichkommt. Die prozentualen Änderungen der Cr-Mediane weisen für den Zeitraum zwischen den Kampagnen MM2005 und MM2015 signifikante Abnahmen um 61 % (Anhang A7.6), zwischen den Kampagnen MMBY2007 und MMBY2016 signifikante Abnahmen um 29 % (Anhang A7.7) auf. Erweitert man den Betrachtungszeitraum beim MM bis zum Jahr 2000 und betrachtet das Jahr 2005 als Ausnahmejahr lassen sich weit ähnlichere Trends in den Datenkollektiven beider Monitoringprogramme ausmachen (Abbildung 20), wobei die zwischenzeitlich im MM2005 gemessenen hohen Cr-Konzentrationen im MMBY2007 nicht mehr nachzuweisen sind.

Abbildung 22: Vergleich der geostatistischen Flächenschätzungen der Cr-Gehalte in den Moosen aufgrund der bundesweiten Daten des MM2015 (links) und denen des MMBY2016 (rechts)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Cu – Kupfer. Der Cu-Median in den Moosproben des MMBY2016 (5,77 µg/g) ist signifikant höher im Vergleich zum MM2015 (3,76 µg/g) (Anhang A7.2). Die Variationskoeffizienten erweisen sich als nahezu gleich (MM2015: 24 %; MMBY2016: 27 %; Anhänge A5.5 und A7.1). Sowohl Variogrammanalyse als auch Morans I-Statistik ergeben für die an den 46 Standorten im MMBY2016 gemessenen Cu-Konzentrationen keine räumliche Autokorrelation (Anhänge A7.3 und A7.4). Zwischen der Beprobung im MMBY2007 sind die Cu-Gehalte bis heute signifikant um 8 % zurückgegangen, zwischen dem MM2005 und MM2015 sind es 46 % ($p < 0,05$) (Anhänge A7.6 und A7.7). Dieser in der Abbildung des MMBY weniger ausgeprägte Rückgang zeigt sich auch in den Befunden des MMBY2010 und des MMBY2013 (Abbildung 23).

Abbildung 23: Zeitliche Trends der Cu-, Hg- und Ni-Gehalte in Moosproben zweier Monitoringprogramme (Jahresmediane 1990–2016; Bayern)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Hg – Quecksilber. Die Hg-Mediane des MMBY2016 sind mit 0,059 µg/g mehr als doppelt so hoch wie im gleichen Beprobungsjahr des MM2015 (0,025 µg/g) (Anhang A7.2). Ein ähnliches Verhältnis ergibt sich aus dem Vergleich der Kampagnen MMBY2007 (0,065 µg/g) und MM2005 (0,031 µg/g). Die rel. Variationskoeffienten im MM2015 (35 %) und MMBY2016 (36 %) sind nahezu identisch (Anhänge A5.7 und A7.1). Das mit der Methode der kleinsten Quadrate an das experimentelle Semivariogramm angepasste exponentielle Modellvariogramm zeigt mit einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,30 eine deutliche räumliche Autokorrelation innerhalb einer Range von 137 km (Anhänge A7.3 und A7.4). Allerdings wird die Signifikanz der räumlichen Autokorrelation durch die Morans I-Statistik nicht bestätigt. Aufgrund des ausreichenden Nugget/Sill-Verhältnisses wurden die Hg-Gehalte in den Moosen dennoch mittels Universal-Kriging (1. Ordn.) interpoliert. Im Vergleich zur Flächenschätzung des MM2015 zeigt die für das MMBY2016 berechnete Karte in nahezu allen Teilen Bayern deutlich höhere Werte zumeist über 0,044 µg/g (Abbildung 24). Mit Korrelationskoeffizienten von r_s = 0,14 und r_p = 0,07 (Anhang A7.5) erweisen sich die Übereinstimmungen der räumlichen Muster als sehr schwach. Die zeitlichen Veränderungen der Hg-Akkumulation sind zwischen dem MMBY2007 und dem MMBY2016 durch signifikante Abnahmen um 9 % und zwischen dem MM2005 und MM2015 durch signifikante Abnahmen um 18 % gekennzeichnet (Anhänge A7.6 und A7.7). Diese in beiden Monitoringprogrammen nachweisbaren rückläufigen Trends der Hg-Konzentrationen in den Moosen zeichnen sich jedoch auf sehr unterschiedlichen Akkumulationsniveaus ab (Abbildung 23).

Abbildung 24: Vergleich der geostatistischen Flächenschätzungen der Hg-Gehalte in den Moosen aufgrund der bundesweiten Daten des MM2015 (links) und denen des MMBY2016 (rechts)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Ni – Nickel. Der Ni-Konzentrationen in den Moosproben des MM2015 (0,87 µg/g) weichen nicht signifikant von denen des MMBY2016 (0,73 µg/g) ab (Anhang A7.2). Der rel. Variationskoeffizienten unterscheiden sich um 32 % (MMBY2016: 60 %; MM2015: 92 %) (Anhänge A7.1 und A5.8). Die Messwerte des MMBY2016 sind räumlich nicht autokorreliert (Anhänge A7.3 und A7.4). Zwischen dem Beprobungsjahr 2006 des MM2005 und dem Beprobungsjahr 2016 des MM2015 ist in Bayern eine signifikante Abnahme der Ni-Gehalte um 16 % zu verzeichnen (Anhang A7.6). Zum Vergleich ergeben sich beim MMBY von 2007 bis 2016 signifikante Rückgänge um 20 % (Anhang A7.7). Die gute Übereinstimmung dieser Trendaussagen spiegelt sich gleichsam in Abbildung 23 wider.

Pb – Blei. Zwischen den Jahresmedianen der Pb-Gehalte in den Moosen des MM2015 (1,5 µg/g) und des MMBY2016 (1,4 µg/g) ergeben sich keine statistisch signifikanten Differenzen (Anhang A7.2). Die Messwerte des MM2015 (Anhang A5.9) streuen bei einem rel. Variationskoeffizienten von 68 % schwächer als diejenigen des MMBY2016 (101 %; Anhang A7.1). Die Daten des MMBY2016 zeigen keine räumliche Autokorrelation (Anhänge A7.3 und A7.4). Die zeitlichen Trends der Pb-Gehalte in den Moosproben beider Monitoringprogramme stimmen gut überein (Abbildung 25). Die Medianwertdifferenzen ergeben signifikante Rückgänge der Pb-Konzentrationen um 44 % (MM2005 zum MM2015) und um 51 % (MMBY2007 zum MMBY2016) (Anhänge A7.6 und A7.7).

Abbildung 25: Zeitliche Trends der Pb-, V- und Zn-Gehalte in Moosproben zweier Monitoringprogramme (Jahremediane 1990–2016; Bayern)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

V – Vanadium. Die V-Konzentrationen in den Moosproben des MM2015 (0,55 µg/g) und des MMBY2016 (0,50 µg/g) liegen signifikant auf gleichem Niveau (Anhang A7.2). Das 90. Perzentil des MM2015 (2,32 µg/g) liegt deutlich höher im Vergleich zum MMBY2016 (1,60 µg/g). Die Streuung der Werte aus dem MM ist um 13 % höher als beim MMBY (rel. Variationakoeffizient (MMBY2016: 55 %, Anhang A7.1; MM2015: 68 %, Anhang A5.11). Variogrammanalyse und Morans I-Statistik zum MMBY2016 liefern keine Hinweise auf das Vorliegen einer räumlichen Autokorrelation (Anhänge A7.3 und A7.4). Im Vergleich der Liniendiagramme in Abbildung 25 stimmen die Muster der zeitlichen Veränderungen der V-Mediane zwischen 2005 und 2016 gut überein. Signifikante Abnahmen um 32 % (MM2005 zum MM2015) bzw. 29 % (MMBY2007zum MMBY2016) sind kennzeichnend (Anhänge A76 und A7.7).

Zn – Zink. Die Mediane der Zn-Konzentrationen des MM20015 (24,9 µg/g) und des MMBY2016 (23,9 µg/g) zeigen keine signifikanten Unterschiede (Anhang A7.2). Die Kennwerte der Streuung sind nahezu gleich (Anhänge A7.1 und A5.12). Die im MMBY2016 gemessenen Zn-Gehalte sind räumlich nicht autokorreliert (Anhänge A7.3 und A7.4). Zwischen den Kampagnen des MM2005 und MM2015 zeigen sich signifikant negative Medianwertdifferenzen von -37 % und zwischen dem MMBY2007und MMBY2016 von -13 % (Anhänge A7.6 und A7.7). Abbildung 25 veranschaulicht eine typische Schwankungsbreite in den Zeitreihen beider Biomonitoringprogramme und einen sich aus den Schwankungen der Vergangenheit abzeichnenden Korridor von etwa ± 5 µg/g. Die Veränderungen der Zn-Jahremediane liegen seit 1990 bzw. 2007 jeweils innerhalb dieses Korridors.

6.4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die integrativen Analysen mit Daten aus beiden Moos-Monitoringprogrammen eröffneten die Möglichkeit, Unterschiede und damit Unsicherheiten in den empirischen Befunden bzw. daraus abgeleiteten Daten aufspüren und zu quantifizieren. Die räumliche Generalisierungen konnten wie bereits in früheren Studien (Nickel et al. 2017 f) dazu beitragen, die Befunde unterschiedlicher Quellen zusammenzuführen und integrativ auszuwerten.

Die Medianwerte der Schwermetallakkumulation in den Moosproben an 60 bayer. Standorten des MM2015 (Beprobungsjahr 2016) und den 46 Standorten des MMBY2016 weisen bei 7 der 9 untersuchten Elemente (As, Cd, Cr, Ni, Pb, V und Zn) hinsichtlich der Medianwerte keine signifikanten Unterschiede auf. Signifikant heißt, dass sich diese Aussage mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von unter 5 % auf die Grundgesamtheit übertragen lässt.

Dieser Befund ist insofern beachtlich, als das MM anders als das MMBY neben *Hypcup* zwei weitere Moosarten *Plesch* und *Psepur* einbezieht und die deskriptiv-statistischen Kennwerte moosartenspezifisch jeweils deutlich differieren (Anhänge 5.1 bis 5.12). Außerdem erfüllen ein Teil der Probenentnahmestandorte des MMBY wesentliche Kriterien des EMS (ICP Vegetation 2015) für ein Monitoring der Hintergrundbelastung (300 m Mindestabstand der Probenahmestellen zu größeren Landes- und Bundesstraßen bzw. Autobahnen, Siedlungsflächen und Industrieanlagen; 100 m Mindestabstand zu Einzelhäusern und kleineren Straßen) nicht (Krapp & Peichl 2017:27). D.h., obwohl nicht alle Standorte des MMBY im Gegensatz zum MM ausreichende Abstände zu potenziellen lokalen Emissionsquellen aufweisen, sind die Messwertverteilungen in den Datenkollektiven beider Biomonitoringprogramme in 7 von 9 Fällen signifikant gleich.

Die These, dass die Varianz der Bioakkumulation aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Moosarten beim MM grundsätzlich höher ist, als bei Verwendung nur einer Moosart (hier: *Hypnum cupressiforme*), bestätigt sich bei 4 der 9 untersuchten Elemente (As, Cd, Ni, V). Bei Pb ist die Varianz im MMBY sogar deutlich höher als im MM. Auch lässt sich der große Unterschied zwischen den Hg-Werten der beiden Monitoringprogramme nicht dadurch erklären, dass im MM verschiedene Moosarten gesammelt wurden, denn der MM2015 liefert auch bei *Plesch* und *Psepur* deutlich geringere Medianwerte ($Median_{Hypcup}$ = 0,0281 µg/g; $Median_{Plesch}$ = 0,0238 µg/g; $Median_{Psepur}$ = 0,0231 µg/g) als bei *Hypcup* im MMBY2016 (Median =0,0589 µg/g). Vielmehr könnten die Abweichungen auf unterschiedliche Analysenmethoden (MM2016: DIN EN ISO 16772 (Abschnitt 4.1.3); MMBY2016: Direktanalysator gem. EPA-Methode 7473 (Krapp & Peichl 2017:25) zurückzuführen sein.

Im Hinblick auf die zeitlichen Trends der Bioakkumulation seit 2005 lassen sich anhand der Moosdaten beider Monitoringprogramme für 4 der 9 untersuchten Schwermetalle (Cd, Cr, Pb und V) signifikante Abnahmen von mehr als 20 % ausmachen. Bei Cd, Ni, Pb und V passen die zeitlichen Trends des MM seit 1990 gut mit denen des MMBY überein. Dies gilt eingeschränkt auch für As und Cr, sofern man für As das Kampagnenjahr 2010 und für Cr das Kampagnenjahr 2005 als Ausnahmejahre aus der Betrachtung ausschließt. Bei Cu und Zn sind im Vergleich zu den anderen Metallen größere Schwankungen in den Zeitreihen für die Bioakkumulation erkennbar. Innerhalb dieses Schwankungskorridors passen die Cu- und Zn-Trends beider Monitoringprogramme jedoch gut überein.

Die Akkumulationsdaten des MMBY2016 wiesen bei 4 der 9 untersuchten HM (As, Cd, Cr und Hg) räumliche Autokorrelationen auf. Der Vergleich der entsprechenden geostatistischen Flächenschätzungen mit denen des MM2015 ergab bei As, Cd und Cr gute Übereinstimmungen der räumlichen Muster mit Korrelationskoeffizienten ≥ 0,5. Hg zeigte sehr deutliche Unterschiede zwischen beiden räumlichen Mustern. Die fehlende räumliche Autokorrelation bei den anderen fünf HM im bayer. Moosmonitorings lässt eine jeweils zu geringe Stichprobenzahl (n = 46) und mithin zu geringe geostatistische Repräsentanz vermuten. Für künftige Messnetzplanungen im MMBY wird daher eine stärkere Berücksichtigung der geostatistischen Validität bei der Standortauswahl empfohlen.

7 Spezielle Analysen zum Kronentraufeffekt an Moosentnahmeflächen

7.1 Hintergrund und Ziele

Die kleinräumige Variabilität der örtlichen Gegebenheiten an Moosentnahmeflächen (Hanglagen, Kuppen, Randstrukturen, Überschirmung in Wäldern, Nebellagen u. a. m.) hat entscheidenden Einfluss auf die atmosphärischen Stoffeinträge und somit auch auf die Stoffakkumulation in den Moosen. So können Wälder eine deutlich stärkere Filterwirkung für atmosphärische Partikel und Gase in den Pflanzenorganen und im darunter vorkommenden Unterwuchs zeigen als kleinere, geringer strukturierte Vegetationseinheiten (BMEL 2013; Builtjes et al. 2011; De Schrijver et al. 2008; UBA 2011; Zöttl 1985). Ursache des erhöhten Stoffeintrags im Kronenraum ist die große Oberfläche und mithin der daraus resultierende Auskämmeffekt, der insbesondere für die Interzeption von Nebel- und Wolkentropfen für den Wasser- und Stoffeintrag von Bedeutung ist (Beudert und Breit 2014). Steinnes (1995) hat ferner aufgezeigt, dass ein weiterer vegetationsbedingter Faktor als Folge der Aufnahme von Cd, Cu, Zn und N durch Gehölzwurzeln, des Stofftransports in Blätter und Nadeln sowie des Streufalls von Pflanzenmaterial auf die Moospolster die Messungen der Stoffkonzentrationen in den Moosproben mit beeinflussen kann. Eine Reihe quantitativer Untersuchungen zum Kronentraufeffekt fußen auf Depositionsdaten, welche allein mit technischen Sammlern gewonnen wurden (Mohr 1999, 2007; Skudnik et al. 2014, 2015). Für die vorliegende Studie einschlägige Vorarbeiten, welche auf Quantifizierungen des Einflusses des Kronentraufeffektes auf die Stoffakkumulation in Moosen zielten, stammen von Pesch et al. (2007 a), Kluge et al. (2013), Meyer (2017) sowie Meyer et al. (2015 a, 2015 b). Hierbei wurde auf der Basis von Daten des MM2005 sowie in einem Stichprobennetz der Universität Vechta gewonnenen Messwerten und Metadaten aus den Jahren 2012/13 (7 HM und N) v.a. die Entfernung der Probenentnahmestellen von den senkrechten Projektionen der äußeren Ränder benachbarter Baumkronen auf den Boden als Einflussfaktor auf die Elementkonzentrationen in den Moosproben von Trauf-, Halbtrauf- und Offenlandstandorten identifiziert.

Für das MM2015 eröffnen nun die gem. Moss-Manual (ICP Vegetation) harmonisiert erfassten Metadaten (Kapitel 3) die Möglichkeit, die kleinräumige Variabilität der Stoffkonzentration in den Moosen für 12 HM und N in Abhängigkeit der umgebenden Vegetationsstruktur auf einer deutlich umgangreicheren Datenbasis zu untersuchen und mit den Ergebnissen der o.g. Vorarbeiten zu vergleichen. Das Hauptziel der vorliegenden Studie ist es, nicht nur die Unterschiede der Stoffkonzentrationen in den Moosproben aus Trauf-, Halbtrauf- und Offenlandbereichen zu ermitteln und auf Signifikanz zu prüfen, sondern auch die Vegetationsstruktur mittels verschiedener metrischer Maßzahlen in einer Weise zu quantifizieren, dass die unterschiedlichen Standorte entlang eines kontinuierlichen Gradienten angeordnet, die Abhängigkeiten zwischen den Elementgehalten in den Moosen und der umgebenden Vegetationsstruktur in einem empirisch-statistischen Modell abgebildet und möglicherweise für Regionalisierungen der Stoffkonzentrationen in den Moosen flächendeckend für Deutschland genutzt werden können.

7.2 Material und Methoden

Der Pool der für das MM2015 ausgewerteten Daten entstammt 25 Freiflächen-/Traufstandorten in Nordwest-Deutschland (Abbildung 26). Er umfasst 71 Moosproben aus diversen Trauf-, Halbtrauf- und Offenlandbereichen, welche auf den Gehalt von 12 HM sowie N chemisch analysiert und durch 9 im Gelände erhobene Merkmalen der umgebenden Vegetationsstruktur ergänzt wurden (Tabelle 24).

Abbildung 26: Räumliche Verteilung der Freiflächen-/Traufstandorte im MM2015

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Als weitere Grundlage dienten die o.g. Daten der Universität Vechta (Meyer 2017) von 28 Freiflächen-/Traufstandorten mit 80 Moosproben aus dem Jahr 2012 und 79 Proben aus dem Jahr 2013. Diese umfassen Daten zu 7 HM und N sowie 3 Merkmalen der Vegetationsstruktur bzw. umgebenden Landnutzung (Tabelle 24).

Darüber hinaus wurden für mögliche Regionalisierungen der Stoffkonzentration in Moosen flächendeckend für Deutschland die Daten der 400 Standardprobenflächen des MM2015 mit Konzentrationsangaben zu 12 HM und N sowie 9 Merkmalen der Vegetationsstruktur und umgebenden Landnutzung verwendet (Abbildung 4).

Abbildung 27: Typische Ausprägungen der drei Standortkategorien für Probenentnahmeflächen

Traufbereich (links); Halbtraufbereich (mittig); Offenlandbereich (rechts)
Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Tabelle 24: Übersicht der verwendeten Daten für die Untersuchungen des Kronentrauffeffektes

	Einheit	Datenkollektiv 1	2	3
Labormessung				
Stoffkonzentration in Moosen	µg/g	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn
	Mass. %	N	N	N
Standortkategorie (T = Traufbereich, H = Halbtraufbereich; F = Freiläche)	---	T, H, F	T, H, F	T, H, F
Deckungsgrad der Baumschicht (oTC)	%	5 Deckungsklassen	---	5 Deckungsklassen
Deckungsgrad der Strauchschicht (oSC)	%	5 Deckungsklassen	---	5 Deckungsklassen
Umgebende Landnutzung (LU)	---	6 Landnutzungsklassen	6 Landnutzungsklassen	6 Landnutzungsklassen
Entfernung des Entnahmestandortes zur Projektion der Baumschicht umliegender Wälder und Gehölze (TDmin, TDmax, TDmean) [1]	m	Min., Max., Mittelwert	Mittelwert	Min., Max., Mittelwert
Bestandshöhe der Baumschicht umliegender Wälder und Gehölze (THmin, THmax, THmean) [1]	m	Min., Max., Mittelwert	Mittelwert	Min., Max., Mittelwert
Berechnete Informationen				
Deckungsgrad der Baumschicht (TC) [1]	%	*oTC	---	*oTC
Deckungsgrad der Strauchschicht (SC) [1]	%	* oSC	---	*oSC
Deckungsgrad der Baum- und Strauchschicht (TSC) [1]	%	*TC u. SC	---	*TC u. SC
Einfacher Blattflächenindex (sLAI) [1]	---	*LU	*LU	*LU
Gewichteter Blattflächenindex (wLAI) [1]	---	*sLAI u. TC	---	*sLAI u. TC
Rauheit der Baumschicht (TR) [1]	%	*THmin u. THmax	---	*THmin u. THmax
Volumen der Baumschicht (TVol) [1]	m^3	*TC, THmin u. THmax	---	*TC, THmin u. THmax
Größe der gehölzfreien Offenlandfläche (AO) [1]	m^2	*TC u. TDmax	---	*TC u. TDmax

Datenkollektiv 1: 25 Freiflächen-, Halbtrauf-, Traufstandorte im MM2015; 71 Moosproben (2016); Nordwest-Deutschland (Schröder et al. 2017 d)
Datenkollektiv 2: 28 Freiflächen-, Halbtrauf-, Traufstandorte; 80 Moosproben (2012), 79 Moosproben (2013); Nordwest-Deutschland (Meyer 2017)
Datenkollektiv 3: 400 Standardprobenflächen im MM2015; 400 Moosproben; Deutschland (Schröder et al 2017 d)
[1]14 metrisch skalierte Vegetationsstrukturmerkmale (sechs erhoben, acht berechnet) wurden zu den Stoffkonzentrationen in den Moosen statistisch in Beziehung gesetzt
* abgeleitet aus

Zur kleinräumigen Beschreibung der Expositionsbedingungen für die Moosproben (Überschirmung in Wäldern, Waldrandstrukturen, Verbuschung u.ä.) diente eine Aufteilung der beprobten 71 Entnahmestellen des MM2015 auf die drei Standortkategorien Freiflächenstandort, Halbtraufstandort und Traufstandort (Abbildung 27), um diese am jeweils selben Monitoringstandort unter sonst gleichen (quasi Ceteris-paribus-)Bedingungen untersuchen zu können .

Einfache Vegetationsstrukturmaße. Für die Analyse der statistischen Abhängigkeiten zwischen den gemessenen Stoffkonzentrationen in den Moosen und der umgebenden Vegetationsstruktur wurden neben den Höhen- und Entfernungsangaben zu angrenzenden Gehölzbeständen (Tabelle 24) zur Erhöhung des Skalenniveaus folgende Vegetationsstrukturmaße aus den kardinal- und ordinal skaliert erhobenen Metadaten abgeleitet:

- Deckungsgrad der Baumschicht (TC) sowie Strauchschicht (SC) auf der Probenentnahmefläche (50 m x 50 m): Der Klasse „0 %“ wurde für Divisionszwecke ein Wert von 1 % und den weiteren ordinal skalierten Klassen ein jeweils geschätzter Klassenmittelwert ((obere Klassengrenze – untere Klassengrenze) / 2) zugeordnet mit > 0-25 = 12,5 %, > 25-50 = 37,5 %, > 50-75 = 62,5 %, > 75-100 = 87,5 %.
- Einfacher Blattflächenindex (sLAI): Aus den nominal skalierten Daten zur umgebenden Landnutzung (200 m – Radius um die Entnahmestelle) wurde auf der Basis von Monatswerten (Bremicker 2000:27) für die prinzipiell jahreszeitabhängige Blattfläche (BFI - Blattflächenindex, LAI - Leaf Area Index) ein als arithmetisches Mittel geschätzter einfacher Blattflächenindex (sLAI) abgeleitet mit Nadelwald = 11,0, Mischwald = 7,08, Laubwald = 5,79, Moor und Heide = 3,63, Wiesen und Weiden = 2,96, Sonstige = 3,63.

Die Daten aus den Jahren 2012/13 (Meyer 2017) enthielten keine Angaben zu Deckungsgraden der Baum- und Strauchschicht sowie Minima und Maxima der Höhe und Entfernung angrenzender Gehölzbestände. Hier konnten aber zumindest der einfache Blattflächenindex (sLAI) geschätzt und die Entfernungs- und Höhenangaben als mittlere Distanz bzw. Höhe zu angrenzenden Baumbeständen übernommen werden.

Komplexe Vegetationsstrukturmaße. Neben den einfachen wurden komplexe Vegetationsstrukturmaße als Kombination der simplen Vegetationsmerkmale definiert und zur weiteren Charakterisierung der Vegetationsstruktur an und auf der Probenentnahmefläche verwendet. Sie stellen den Versuch dar, die Komplexität der Vegetationsstruktur zu einem quantitativen Merkmal zu verdichten und so jeden Standort entlang eines kontinuierlichen Gradienten anzuordnen.

Hierzu wurde ein entsprechend dem Deckungsgrad der Baumschicht gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (im Folgenden: weighted Leaf Area Index, wLAI) geschätzt (Gl. 7.1 und 7.2), indem bei allen Probenentnahmestellen des Offenlandes (sLAI < 5) der einfache Blattflächenindex (sLAI) für die von Gehölzen unbedeckte Fläche (100 - TC) verwendet und ein entsprechend dem Deckungsgrad der Baumschicht (TC) flächengewichteter LAI von 7,08 (= Mischwald) angenommen wurde. Für alle Waldstandorte (sLAI > 5) wurde sodann der einfache Blattflächenindex (sLAI) für die von Gehölzen bedeckte Fläche (TC) übernommen plus einem entsprechend dem unbedeckten Flächenanteil (100 – TC) gewichteten sLAI von 2,96 (= Wiesen und Weiden).

Gewichteter Blattflächenindex (Offenlandstandorte, sLAI < 5):

$$wLAI = \left(\frac{(100 - TC)}{100}\right) * sLAI + \left(\frac{TC}{100}\right) * 7{,}08 \qquad \text{(Gl. 7.1a)}$$

Gewichteter Blattflächenindex (Waldstandorte, sLAI > 5):

$$wLAI = \left(\frac{(100 - TC)}{100}\right) * 2{,}96 + \left(\frac{TC}{100}\right) * sLAI \qquad \text{(Gl. 7.1b)}$$

Um weiter die Informationen zum Deckungsgrad der Bäume (TC) und Sträucher (SC) zu einem integrierten Merkmal zu verdichten, wurde die Summe aus TC plus SC der durch TC nicht bedeckten Fläche gebildet.

Deckungsgrad der Bäume und Sträucher [%]:

$$TSC = TC + (100 - TC) * (\frac{SC}{100}) \qquad \text{(Gl. 7.2)}$$

Zur Charakterisierung der Rauhigkeit der Baumschicht (TR) wurde die Differenz zwischen maximaler (THmax) und minimaler Höhe der Baumschicht (THmin) in Prozent von einem 25 m hohen Bestand ermittelt. Dieser Wert wurde, um Divisionen durch 0 zu vermeiden, um 0,01 m erhöht.

Rauhigkeit der Baumschicht [%]:

$$TR = \frac{THmax - THmin}{25} + 0{,}01 \qquad \text{(Gl. 7.3)}$$

Das Volumen der Baumschicht (TVol) auf der Probenentnahmefläche wurde geschätzt als Produkt des Deckungsgrades der Bäume (TC), der Grundfläche einer 50 m x 50 m großen Entnahmefläche und der aus THmax und THmin berechneten mittleren Höhe der Baumschicht (THmean).

Volumen der Baumschicht [m^3]:

$$TVol = \frac{TC}{100} * 2500 * \frac{THmax + THmin}{2} \qquad \text{(Gl. 7.4)}$$

Ferner wurde die Flächengröße des Offenlandes (AO) um die Probenentnahmefläche geschätzt, indem die maximale Distanz zu benachbarten Gehölzbeständen als Radius für die Ermittlung einer kreisrunden Offenlandfläche verwendet und hiervon schließlich der mittels des Deckungsgrades der Gehölze bestimmte Anteil der gehölzfreien Fläche berechnet wurde.

Größe der gehölzfreien Offenlandfläche [m^2]:

$$AO = (1 - \frac{TC}{100}) * (1 + TDmax)^2 * 3{,}14 \qquad \text{(Gl. 7.5)}$$

Deskriptive Statistik. Für die 12 Schwermetalle und Stickstoff wurden pro Standortkategorie zunächst deskriptiv-statistische Kenngrößen (Stichprobengröße, Minimum, Maximum, Mittelwert, Standardabweichung, relativer Variationskoeffizient sowie 20., 50., 90., 98. Perzentil) ermittelt (Anhang A8.1). Als Streuungsparameter der einfachen und komplexen Vegetationsstrukturmaße dienten Mittelwert, Standardabweichung und der relative Variationskoeffizient jeweils gruppiert nach den drei Standortkategorien (Anhang A8.2).

Inferenz-Statistik. Für alle 13 Elemente folgte eine inferenz-statistische Prüfung auf Unterschiede zwischen den auf die drei Standortkategorien aufgeteilten Datenkollektiven. Hierzu wurden zunächst die Proben der drei Standortkategorien desselben Standortes (z.B. NI117) paarweise kombiniert (Halbtrauf-/Freiflächenstandort, Trauf-/Freiflächenstandort, Trauf-/Halbtraufstandort). Sodann wurden auch die Messwerte aller 13 Elemente der verbundenen Stichprobe paarweise gegenübergestellt (z.B. Cd-Gehalte in den Moosproben des Trauf- bzw. Halbtraufbereichs am Standort NI117). Für die insgesamt 39 Paarungen (13 Elemente, 3 paarweise Kombinationen der Standortkategorien) wurden die Medianwertdifferenzen (als Verhältniszahl) bestimmt und anschließend mittels Wilcoxon-Paardifferenzentest (Sachs & Hedderich2009:464) auf Signifikanz geprüft (zweiseitig, $\alpha = 0{,}05$). Zur graphischen Veranschaulichung wurden die als signifikant eingestuften Unterschiede bzw. Verhältniszahlen in einem Balkendiagramm zusammengetragen. Die Medianwertunterschiede in den Daten der Kampagne 2015 wurden schließlich mit denen der Jahre 2012 und 2013 (Meyer 2017) verglichen.

Korrelationsanalyse. Anders als für den inferenz-statistischen Vergleich der drei Standortkategorien wurden hierfür aus der gesamten Stichprobe (2012, 2013, 2016) zwei zufällig ausgewählte, gleich große Teilstichproben gebildet. Für die eine Teilstichprobe wurden die paarweisen Kombinationen

der drei Standortkategorien Halbtrauf-/Freiflächenstandort, Trauf-/Freiflächenstandort, Trauf-/Halbtraufstandort (mit zumeist Werten > 1 der Quotienten der Konzentrarionen in den Moosen), für die andere Teilstichprobe die paarweise umgekehrten Kombinationen Freiflächen-/Halbtraufstandort, Freiflächen-/Trauftandort, Halbtrauf-/Traufstandort (mit zumeist Quotienten < 1 der Konzentrationen in den Moosen) betrachtet. Hierdurch konnte die Spannweite der untersuchten Merkmale deutlich erweitert werden. Als Grundlage der Korrelations- und Regressionsanalyse wurde für jedes Standortpaar und Element das jeweilige Verhältnis der Stoffkonzentrationen im Moos für die o.g. sechs paarweisen Kombinationen der drei Standortkategorien ermittelt (z.B. Cd-Gehalt im Traufbereich des Standortes NI117 geteilt durch den Wert des zugeordneten Offenlandbereichs). Entsprechend wurden auch die Ausprägungen der o.g. 9 einfachen und 5 komplexen Merkmale der Vegetationsstruktur aller Standortpaare ins Verhältnis gesetzt (z.B. Deckungsgrad der Probenentnahmefläche im Traufbereich am Standort NI117 dividiert durch den Deckungsgrad der Fläche im Offenlandbereich am Standort NI117). Für alle Distanzmerkmale wurde der Kehrwert verwendet und, um Divisionen durch 0 zu vermeiden, ein Wert von 1 m hinzugerechnet.

Zur Berücksichtigung vorliegender rechtsschiefer Verteilungen der Deskriptoren wurden zudem die Werte log-transformiert. Die Korrelationsmaße wurden in Anlehnung an Brosius (2013) interpretiert als sehr schwach (< 0,2), schwach (0,2 bis < 0,4), mittel (0,4 bis < 0,6), stark (0,6 bis < 0,8), sehr stark (>= 0,8).

Regressionsanalyse. Als stark und signifikant eingestufte Relationen zwischen den Stoffkonzentrationen in den Moosen und den Vegetationsparametern ($r > 0{,}4$; $p < 0{,}05$) wurden durch lineare Regression quantifiziert. Die Analyse der Residuen auf Symmetrie erfolgte mittels Quantile-Quantile-Plot (QQ-Plot) sowie hinsichtlich ihrer Varianz mittels Residual standard error (RSE). Letzterer ist im Idealfall 0. Die Güte des aus der Regressionsanalyse hervorgegangenen Modells wurde anhand des Bestimmtheitsmaßes (B oder auch R^2) als Quadrat des Korrelationskoeffizienten nach Pearson und dem korrigierten Bestimmtheitsmaß (Adjusted R^2) beurteilt (R Core Team 2013). Beide Kennwerte beschreiben den Anteil der Varianz, der durch die lineare Regression erklärt werden kann (Sachs & Hedderich 2009). Da beide Gütemaße bei Verwendung desselben Datensatzes für die Modellbildung und -validierung i.d.R. eher optimistische Einschätzungen der Erklärungskraft darstellen, wurde ergänzend ein Pseudo-Bestimmtheitsmaß (Pseudo R^2) ermittelt.

Pseudo-Bestimmtheitsmaß:

$$\text{Pseudo } R^2 = \left(\frac{S_{xy}}{\sqrt{S_x * S_y}}\right)^2 \qquad \text{(Gl. 7.6)}$$

mit: x = beobachtete Werte; y = modellierte Werte; S_{xy} = Kovarianz von x und y;
S_x = Standardabweichung von x; S_y = Standardabweichung von y

Das Pseudo R^2 wurde als Quadrat der Korrelation nach Pearson zwischen modellierten und beobachteten Werten berechnet (R Core Team 2013). Um allgemein bekannte Einschränkungen bei der Verwendung derartiger Pseudo-Bestimmtheitsmaße für die Beurteilung der Modellgüte (UCLA 2011) zu minimieren, wurde der Gesamtdatensatensatz in drei gleichgroße, zufällig ausgewählte Teildatensätze unterteilt. Drei mal wurden jeweils 2/3 des Gesamtdatensatzes für die Bildung des statistischen Modells,1/3 für die Modellvalidierung verwendet und anschließend die drei Pseudo R^2 in Anlehnung an Liu et al. (2014) gemittelt. Die Bestimmtheitsmaße (R^2, Adjusted R^2, Pseudo R^2) dienten schließlich der Auswahl der Prädiktoren mit der besten Anpassung der Modelle an die verwendeten Daten.

Regionalisierung der Stoffkonzentrationen in den Moosen. Ziel der Regionalisierung war die Transformation der unter den verschiedensten Expositionsbedingungen gemessenen Stoffkonzentrationen in den Moosen auf eine standardisierte Vegetationsstruktur flächendeckend für Deutschland („Herausrechnen des Kronentraufeffektes“). Hierfür wurden die elementspezifischen Regressionsglei-

chungen nach der Zielgröße *Elementkonzentration im Moos am idealtypischen Standort* aufgelöst und auf die gemessenen Stoffkonzentrationen und relevanten Vegetationsstrukturmerkmale der 400 Standorte des MM2015 in Deutschland angewendet, wozu Modelle mit ausreichend hohen Determinationskoeffizienten auszuwählen waren. Die so auf die standardisierten Vegetationsstrukturmaße umgerechneten Stoffkonzentrationen wurden sodann mittels Kriging räumlich verallgemeinert und mit den geostatistischen Flächenschätzungen aus Kapitel 5 verglichen. Die erfolgte auf der Grundlage der elementspezifischen Klassifikationen entsprechend früherer Berichte sowie der Karten der kampagnenübergreifenden Perzentilklassen (Anhang A4).

7.3 Ergebnisse

Deskriptive Statistik. Die 13 Medianwerte der Elementkonzentrationen in den Moosen aller Freiflächen-/Traufstandorte (n = 71) liegen zwischen -24 % (Cd) unter bzw. +32 % (V) über dem entsprechenden bundesweiten Median (n = 400) (Anhänge A5.1 bis A5.13, Anhang A8.1). Das Ranking der elementspezifischen Medianwerte bezogen auf die drei Standortkategorien ergibt folgendes Bild: Bei 8 Elementen (Al, Cd, Cu, Hg, Sb, V, Zn und N) liegen die Medianwerte der Stoffkonzentrationen in den Moosen des Traufbereichs (n = 25) über denen des Halbtraufbereichs (n = 21) und diese wiederum über denen des Offenlandes (n = 25). Für 5 Elemente (As, Cr, Fe, Ni, Pb) gilt Traufbereich > Offenland > Halbtraufbereich (Anhang A8.1). Das jeweilige Minimum findet sich bei allen Elementen mit Ausnahme von Cu bei den Proben des Offenlandes. Anders als beim Median liegt die vergleichsweise höchsten Maxima nur bei 6 Elementen im Traufbereich (Al, Cd, Pb, V, Zn, N), d.h. häufiger im Halbtraufbereich (Ni, Hg) oder Offenlandbereich (As, Cr, Cu, Fe, Sb). Die geringsten Varianzen der Messwerte aller 3 Standortkategorien mit relativen Variationskoeffizienten < 50 % zeigen Cd, Cu, Zn und N. Die geringste Varianz ist bei Stickstoff im Traufbereich (19,8 %) und die höchste bei Hg im Halbtraufbereich (231,2 %) festzustellen. Hg weist als einziges Element einen Variationskoeffizienten > 100 % auf. Grund hierfür ist die Probe aus dem Halbtraufbereich des Standortes NI124. Dieser Wert wurde für die nachfolgende Korrelations- und Regressionsanalyse als Ausreißer aus dem Datenkollektiv entfernt.

Unter den einfachen, im Gelände erfassbaren Vegetationsparametern weist die maximale Höhe der Baumschicht die geringsten Varianzen (relative Variationskoeffizienten < 50 %) bei allen drei Standortkategorien auf (Anhang A8.2). Die höchsten Varianzen je Standortkategorie finden sich bei den Expertenschätzungen der Distanzen zu angrenzenden Gehölzbeständen (oft > 100 %) und den geschätzten Deckungsgraden der Baum- und Strauchschicht (insbesondere im Offenland). Die Verdichtung der einfachen Parameter zu komplexeren Vegetationsstrukturmaßen erbrachte eine Verringerung der Streuung insbesondere bei den Blattflächenindizes (sLAI, wLAI) und dem aggregierten Deckungsgrad der Bäume und Sträucher.

Inferenz-Statistik. Beim Vergleich der elementspezifischen Medianwerte der Datenkollektive der Freiflächen-, Halbtrauf- und Traufbereiche (Anhang A8.3) ergeben sich bei 9 der 13 Elemente (Al, As, Cd, Cu, Hg, Sb, V, Zn, N) die größten Medianwertunterschiede zwischen den Moosproben des Trauf- und Offenlandbereiches. Im Vergleich hierzu zeigen bei Cr, Fe, Ni und Pb die Gegenüberstellungen der Trauf- und Halbtraufbereiche größere Medianwertdifferenzen bzw. bei As und Sb gleich große Medianwertdifferenzen. Geringste Unterschiede finden sich häufig zwischen dem Halbtrauf- und Offenlandbereich und zwar bei 10 Elementen (Al, As, Cd, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V). Demgegenüber sind bei Cu, Zn und N die geringsten Unterschiede zwischen den Datenkollektiven des Trauf- und Halbtraufbereichs festzustellen. Zu beachten ist, dass sich aus der inferenz-statistischen Analyse nur bei 56 % der untersuchten 39 Paarungen auch signifikante Medianwertunterschiede ($p < 0,05$) ergeben (Abbildung 28).

Abbildung 28: Elementspezifische Medianwertverhältnisse zwischen den Datenkollektiven des Freiflächen-, Halbtrauf- und Traufbereichs mit signifikanten Medianwertunterschieden des MM2015 (oben) und 2012/13 (Meyer 2017, unten)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Signifikante Medianwertunterschiede sind am häufigsten zwischen den Moos-Proben des Trauf- und Offenlandbereichs (10 Elemente: Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn, N) zu verzeichnen, gefolgt vom Trauf- und Halbtraufbereich (7 Elemente: Al, Cd, Cr, Cu, V, Zn, N), gefolgt vom Halbtrauf- und Offenlandvergleich (5 Elemente: Cu, Hg, Sb, Zn, N). Elemente mit ausschließlich signifikanten Medianwertunterschieden bilden Cu, Zn und N. Arsen weist bei keiner der drei Standortkombinationen signifikante Unterschiede auf. Die größten signifikanten Medianwertunterschiede zwischen Trauf- und Freiflächenbe-

reich finden sich bei Hg (250 %), gefolgt von Cu (180 %), Cd (175 %), Pb (172 %), N (168 %), Sb (180 %), V (160 %), Fe (132 %) und schließlich Ni (124 %). Der Vergleich zwischen Trauf- und Halbtraufbereich ergibt folgendes Ranking: Cr (151 %) > V (143 %) > Cd (140 %) > Cu (132 %) > N (129 %) > Al (122 %) > Zn (118 %).

Die festgestellten Relationen stimmen gut mit den Medianwertunterschieden der Daten zu 7 HM un N des Jahres 2012/13 (Meyer 2017) überein, insbesondere beim Vergleich der Trauf- (Cu, Ni, Zn) bzw. Halbtraufbereiche (Cr, Ni, Pb) mit dem Offenland (Abbildung 28, Anhänge A8.3 und 8.4). Die deskriptiv-statistischen Kennwerte der Medianwertverhältnisse aller bisheriger Beprobungsjahre (2012, 2013 und 2016) weisen insbesondere für Cd, Cu, Hg, Ni und Zn bei Variationskoeffizienten von meist unter 10 % (n= 3) auf eine geringe zeitliche Variabilität zumindest in dem o.g. relativ kurzen Zeitraum hin (Tabelle 25).

Tabelle 25: Mittelwert, Standardabweichung und relativer Variationskoeffizient der elementspezifischen Medianwertverhältnisse zwischen den Datenkollektiven des Freiflächen-, Halbtrauf- und Traufbereichs der Jahre 2012, 2013 (Meyer 2017) und 2016 (MM2015)

Element	Standortkombination		
	Halbtraufbereich / Freifläche	Traufbereich / Freifläche	Trauf- / Halbtraufbereich
Cd	1,1±0,09	1,64±0,04	1,49±0,07
	(7,97 %)	(2,47 %)	(4,65 %)
Cr	0,79±0,13	1,08±0,24	1,36±0,14
	(16,1 %)	(22,26 %)	(9,95 %)
Cu	1,22±0,09	1,78±0,14	1,47±0,15
	(7,64 %)	(7,93 %)	(10,23 %)
Hg	1,2±0,1	1,84±0,29	1,54±0,03
	(8,04 %)	(15,73 %)	(2,09 %)
Ni	1,01±0,06	1,19±0,05	1,22±0,1
	(6,02 %)	(4,45 %)	(7,82 %)
Pb	1,01±0,11	1,48±0,23	1,48±0,22
	(11,22 %)	(15,39 %)	(14,65 %)
Zn	1,08±0,13	1,32±0,11	1,27±0,1
	(11,61 %)	(8,33 %)	(8,1 %)
N	1,28±0,09	1,87±0,23	1,52±0,2
	(6,94 %)	(12,18 %)	(13,43 %)

Erläuterung: Mittelwert±Standardabweichung (relativer Variationskoeffizient [%])

Korrelationsanalyse. Die Analyse der Korrelationen zwischen den Quotienten der Stoffkonzentrationen in den Moosen (12 HM, N) und den Quotienten der 9 einfachen und 5 komplexen Merkmale der Vegetationsstruktur, gebildet aus den paarweise gegenübergestellten Werten für Moosentnahmeflächen unterschiedlicher Standortkategorien ergibt in 84 Fällen signifikante mittlere bis sehr starke Korrelationen ($0,4 < r_p < 0,84$; $p < 0,05$) (Anhang A8.5). Unter den einfachen Vegetationsstrukturmaßen zeigen sich die Abstände der Moosentnahmestellen von den angrenzenden Baumbeständen als

stärkste Prädiktoren (Anhang A8.6). Insbesondere der mittlere, teilweise logarithmierte Abstand zu den angrenzenden Baumbeständen ergibt für 5 der 13 Elemente mittlere ($0,4 < r_p < 0,6$) und für weitere 4 Elemente starke Korrelationen ($0,6 < r_p < 0,8$). Auch der Deckungsgrad der Baumschicht zeigt in 9 Fällen mittlere bis starke Korrelationen zu den Stoffkonzentrationen. Zur Bestandshöhe dagegen bestehen nur bei 3 Elementen mittlere bis starke Abhängigkeiten und zwar ausschließlich zur maximalen, nicht zur durchschnittlichen oder minimalen Höhe benachbarter Bäume. Von den sechs untersuchten komplexen Vegetationsstrukturmaßen bildet der gewichtete Blattflächenindex (wLAI) den stärksten Prädiktor. Bei allen 13 Elementen ergeben sich mindestens mittlere Korrelationen ($r_p > 0,4$). N weist eine sehr starke Korrelation ($r_p = 0,84$; $p < 0,01$) zwischen dem Quotienten des gewichteten Blattflächenindexes und dem Quotienten der N-Gehalte in den Moosen auf. Danach folgen Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb und Zn mit jeweils starken ($0,6 < r_p < 0,8$) bzw. Al, As, Cr, Fe und V mit mittleren Korrelationen ($0,4 < r_p < 0,6$) zu den i.d.R. nicht-logarithmierten Ausprägungen des Blattflächenindexes. Der einfache Blattflächenindex (sLAI) tritt hinter dem entsprechend dem Deckungsgrad gewichteten wLAI deutlich zurück. Als weitere komplexe Vegetationsmerkmale sind das Volumen der Baumschicht (TVol) und der Deckungsgrad der Bäume und Sträucher (TSC) mit mittleren bis starken Korrelationen bei jeweils 9 der 13 untersuchten Elemente bedeutsam. Die Rauhigkeit der Baumschicht sowie die Abstände zu Sträuchern treten als relevante Prädiktoren nicht in Erscheinung. Die Abstände zu Sträuchern gewinnen an Bedeutung, wenn man das Datenkollektiv auf die Kombination Halbtraufbereich/Offenland reduziert.

In der elementspezifischen Betrachtung zeigt bei Al der einfache Blattflächenindex (sLAI) mit $r_p = 0,5$ den stärksten signifikanten Zusammenhang, gefolgt vom gewichteten Blattflächenindex (wLAI) mit $r_p = 0,43$ (beide $p < 0,01$) (Anhang A8.5). Für As weist allein der gewichtete wLAI einem Korrelationskoeffizienten > 0,4 auf. Auch bei Cd erweist sich der gewichtete wLAI als stärkste erklärende Variable mit $r_p = 0,73$ ($p < 0,01$). Als weitere Merkmale mit $r_p > 0,5$ sind die logarithmierten Abstände zur Projektion angrenzender Baumkronen, das logarithmierte Volumen der Baumschicht (TVol) sowie der logarithmierte Deckungsgrad der Baum- und Strauchschicht (TSC) bedeutsam. Der Quotient der Cr-Gehalte in den Moosen zeigt die stärkste signifikante Abhängigkeit wieder beim Quotienten des gewichteten Blattflächenindexes ($r_p = 0,48$), was gleichermaßen für Fe ($r_p = 0,51$) und Ni ($r_p = 0,64$) gilt. Auch bei Hg resultieren die stärksten statistischen Zusammenhänge bei Verwendung des gewichteten Blattflächenindex (wLAI) als erklärende Variable ($r_p = 0,71$). Hier zeichnen sich zusätzlich die jeweils logarithmierten Quotienten der Deckungsgrade, Abstände und Volumina der Baumschicht als bedeutsame Prädiktoren ab. Pb zeigt ebenfalls starke signifikante Korrelationen zum wLAI ($r_p = 0,72$) und mit $r_p > 0,5$ auch zu den jeweils logarithmierten Deckungsgraden der Bäume bzw. Bäume und Sträucher, der Flächengröße des gehölzfreien Offenlandes (AO) sowie dem Volumen der Baumschicht (TVol). Ähnliche Resultate zeichnen sich auch bei Sb ab, d.h. auch hier weist die Beziehung zwischen dem Quotienten der Elementgehalte und dem Quotienten der gewichteten Blattflächenindizes mit $r_p = 0,77$ ($p < 0,01$) den höchsten Korrelationskoeffizienten auf. Bei V zeigt lediglich wLAI eine Korrelation über 0,5. Zn macht gegenüber den anderen Elementen eine Ausnahme. Hier tritt das logarithmierte Volumen der Baumschicht (TVol) als stärkster Prädiktor in Erscheinung ($r_p = 0,67$; $p < 0,01$). Weitere Prädiktoren mit $r_p > 0,6$ bei Zn sind die jeweils logarithmierten Quotienten der Deckungsgrade der Bäume bzw. Bäume und Sträucher, der Abstände zur Baumschicht sowie des gewichteten Blattflächenindexes.

Die Korrelationsanalyse auf Basis der um die 159 Standorte von Meyer (2017) erweiterten Stichprobe ergab hinsichtlich des einfachen Blattflächenindexes (sLAI) und dem durchschnittlichen Abstand zu angrenzenden Baumbeständen keine nennenswerte Erhöhung der Korrelation mit den Konzentrationsangaben zu den 7 HM bzw. N.

Regressionsanalyse. Die Resultate der Regressionsanalyse und statistischen Modellbildung für die Beziehung zwischen den 12 Schwermetallen sowie auch Stickstoff und den aus der Korrelationsanaly-

se als am stärksten hervorgegangenen Prädiktoren stellen sich wie folgt dar: Für die Analyse und Modellbildung standen für jedes der 13 Elemente jeweils 67 Wertepaare aus dem MM2015 zur Verfügung. Zwischen den Zielgrößen und Prädiktoren wird mit Ausnahme von Zn ein linearer, monotoner, progressiv steigender Zusammenhang vermutet. Als stärkster Prädiktor für Al wurde der Quotient des einfachen Blattflächenindexes (sLAI) sowie für die restlichen 11 Elemente - mit Ausnahme von Zn - die Quotienten der gewichteten Blattflächenindizes (wLAI) gewählt. Es ergeben sich für N, Sb, Cu, Pb und Hg Regressionsmodelle mit Gütemaßen von > 0,5 (R^2, Adjusted R^2, Pseudo R^2). Bei Cd, Ni und Zn liegen die Determinationskoeffizienten zwischen 0,4 und 0,5, bei V zwischen 0,3 und 0,4 und bei Al, As, Cr und Fe überwiegend unter 0,3 (Anhang A8.7). Für Zn ergibt die Residuenanalyse mittels QQ-Plot, dass sich durch logarithmische Transformation der Volumina der Baumschicht (TVol) die Residuen der Normalverteilung annähern lassen, d.h. die nicht-lineare Funktion linearisiert werden kann. Die Regressionsgleichungen zu den linearen Modellen mit R^2 > 0,5 sind den Abbildungen 29 und 30 zu entnehmen.

Abbildung 29: Regressionsmodelle für die Beziehung zwischen dem Verhältnis der Konzentrationen von Cu, Hg, Pb und Sb in den Moosen und dem Verhältnis der Blattflächenindizes zweier Entnahmeflächen

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Abbildung 30: Regressionsmodell für die Beziehung zwischen dem Verhältnis der N-Konz. in den Moosen und dem Verhältnis der Blattflächenindizes zweier Entnahmeflächen

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Die Gültigkeitsbereiche der für Cu, Hg, Pb, Sb und N spezifizierten Modelle liegen in einer Spanne von 0,3 < wLAI-Quotient < 2,3 und beschränken sich auf Standortkombinationen von Wiesen, Weiden, Mooren, Heiden, Laub-, Misch- und Nadelwäldern. Entsprechende Darstellungen der Regressionsmodelle für Cd, Ni, V und Zn mit im Vergleich hierzu niedrigen, aber immer noch bemerkenswerten Bestimmtheitsmaßen (0,3 < R^2 < 0,5) finden sich in Anhang A8.8.

Regionalisierung der Stoffkonzentrationen in den Moosen. Die Umrechnung der gemessenen Elementgehalte auf eine bundesweit standardisierte Vegetationsstruktur (= einheitlicher wLAI), stellt den Versuch dar, den Einfluss des Kronetraufeffekts auf die Stoffakkumulation in den Moosen herauszurechen. Hierzu wurden die Regressionsmodelle mit R^2 > 0,5 (Cu, Hg, Pb, Sb und N) gewählt (Abbildungen 29 und 30) und auf die Daten der bundesweit 400 Standardprobenflächen des MM2015 angewendet. Als idealtypische Offenlandstandorte wurden solchen mit einem gewichteten Blattflächenindex von wLAI = 2,96 (= Wiesen und Weiden, gehölzfrei) und als idealtypische Traufstandorte solche mit einem wLAI von 11 (= Nadelwald) definiert. Da das arithmetische Mittel des wLAI aller 400 Moos-Standorte in Deutschland 5,1 beträgt, soll dieser Wert als Drittes die durchschnittliche Vegetationsstruktur in Deutschland repräsentieren. Nach Umrechnung der Stoffgehalte in den Moosen auf die standardisierten Werte mit wLAI 2,96, 5,1 und 11, der anschließenden räumlichen Verallgemeinerung mittels geostatistischen Verfahren sowie dem Vergleich mit den Kriging-Karten aus Kapitel 5 ergibt sich folgendes Bild (vgl. auch Abbildung 31):

Cu - Kupfer. Die Umrechung der Cu-Konzentration an den 400 Moos-Standorten in Deutschland erfolgte nach Gl. 7.7 als Umformung der Regressionsgleichung aus Abbildung 29.

Cu-Konz. im Moos [µg/g]:

$$\mathrm{Cu}_2 = \frac{Cu_1}{0{,}698 * \frac{wLAI_1}{wLAI_2} + 0{,}3425} \qquad \text{(Gl. 7.7)}$$

mit: Cu_1 = Cu-Konz. im Moos [µg/g] (aktueller Standort); wLAI_1 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (aktueller Standort), wLAI_2 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (zu berechnender Standort)

Für die bundesweit an 394 Standorten umgerechneten Cu-Gehalte in den Moosen erbrachte die Variogrammanalyse Nugget/Sill-Verhältnisse zwischen 0,53 und 0,65 (Anhang A8.11) und damit leicht höhere räumliche Autokorrelationen als die entsprechenden Messwerte (Anhang A5.15). Gemäß der Morans I-Statistik sind die räumlichen Autokorrelationen auch als signifikant einzustufen. Die geostatistische Flächenschätzung für die bundesweit gemittelte Vegetationsstruktur (wLAI = 5,1) zeigt im Vergleich mit der geostatistischen Flächenschätzung nach Kapitel 5 um 20 % höhere Cu-

Konzentrationen v.a. in Schleswig-Holstein, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen und Hessen (Anhänge A8.12 und A8.20). Um 20 % niedrigere Cu-Gehalte in den Moosen berechnen sich insbesondere für Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg, Sachsen-Anhalt und Bayern. Für Standorte mit einem Blattflächenindex von 2,96 zeigt sich ein Hot Spot am Niederrhein mit Werten > 8 µg/g Cu im Moos. In Nadelwäldern (wLAI = 11) zeichnen sich der Nord-Osten Mecklenburg-Vorpommerns und der Niederrhein als Bereiche mit Cu-Gehalten > 14 µg /g ab. Sowohl die aus Gl. 7.7 resultierenden Umrechnungsfaktoren (Anhang A8.9) als auch die räumliche Verteilung der Abweichungen zwischen den geostatistischen Flächenschätzungen der standardisierten und gemessenen Stoffkonzentrationen weisen auf eine relativ symmetrische Verteilung der berechneten Zu- und Abschläge hin.

Hg - Quecksilber. Die Gleichung für die Umrechnung der Hg-Gehalte in den Moosen auf die für Deutschland vereinheitlichten Blattflächenindizes (wLAI) lautet:

Hg-Konz. im Moos [µg/g]:

$$\mathrm{Hg}_2 = \frac{Hg_1}{1{,}1939 * \frac{wLAI_1}{wLAI_2} + 0{,}054} \qquad \text{(Gl. 7.8)}$$

mit: Hg_1 = Hg-Konz. im Moos [µg/g] (aktueller Standort); wLAI_1 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (aktueller Standort), wLAI_2 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (zu berechnender Standort)

Für die Umrechnung der Hg-Konzentrationen auf wLAI-Werte von 2,96, 5,1 und 11 standen 391 Standorte zur Verfügung. Die anschließende Prüfung auf räumliche Autokorrelation mittels Variogrammanalyse und Morans-I-Statistik ergab signifikante Autokorelationen mit Nugget/Sill-Verhältnissen von 0,49 bis 0,56 (Anhang A8.11) gegenüber 0,63 bei den Messwerten (Anhang A5.15). Beim Vergleich der geostatistischen Flächenschätzungen auf Basis der gemessenen mit denen auf wLAI 5,1 umgerechneten Hg-Konzentrationen fällt auf, dass die Bereiche mit Abweichungen von – 20 % gegenüber denen von + 20 % deutlich überwiegen. Auch Anhang A7.9 verdeutlicht, dass die Umrechnung nach Gl. 7.8 zu merklichen Unterschätzungen der berechneten Stoffkonzentrationen führt. Als Grund hierfür ist zu nennen, dass die Regressionsgerade nicht wie für eine Umrechnung der Stoffkonzentrationen erforderlich durch den Stützpunkt (1,1) verläuft (Abbildung 29).

Pb – Blei. Die Pb-Gehalte in den Moosen wurden für 394 Standorte in Deutschland mit Gl. 7.9 auf die drei o.g. fest definierten wLAI umgerechnet.

Pb-Konz. im Moos [µg/g]:

$$\mathrm{Pb}_2 = \frac{Pb_1}{0{,}7439 * \frac{wLAI_1}{wLAI_2} + 0{,}2943} \qquad \text{(Gl. 7.9)}$$

mit: Pb_1 = Pb-Konz. im Moos [µg/g] (aktueller Standort); wLAI_1 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (aktueller Standort), wLAI_2 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (zu berechnender Standort)

Variogrammanalyse und Morans I-Statistik ergaben statistisch signifikante räumliche Autokorrelationen mit Nugget/Sill-Verhältnissen zwischen 0,68 und 0,79 (Anhang A8.11) und damit leicht geringere Kennzahlen als die Messwerte (Anhang A5.15). Für einen Blattflächenindex von wLAI = 5,1 resultieren um 20 % höhere Werte als die geostatistischen Flächenschätzung nach Kapitel 5 v.a. in Schleswig-Holstein, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Hessen, Rheinland-Pfalz sowie am südlichen Oberrhein (Anhang A8.20). Verringerte Pb-Gehalte um 20 % zeigen sich insbesondere in Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg, Sachsen-Anhalt und Sachsen. Für Wiesen und Weiden mit wLAI-Werten von 2,96 lassen sich zwei Hot Spots mit Werten > 2,81 µg/g Pb in den Moosen im Ruhrgebiet und am südlichen Oberrhein identifizieren (Anhang A8.18). Dieselben Regionen bilden Hot Spots der Pb-Konzentrationen in Nadelwäldern (wLAI = 11) mit Pb-Gehalten > 5,85 µg /g.

Sb – Antimon. Die Umrechnung der Sb-Gehalte in den Moosen erfolgte mittels Gl. 7.10.

Sb-Konz. im Moos [µg/g]:

$$\mathrm{Sb}_2 = \frac{Sb_1}{1{,}0027 * \frac{wLAI_1}{wLAI_2} + 0{,}1041} \qquad \text{(Gl. 7.10)}$$

mit: Sb_1 = Sb-Konz. im Moos [µg/g] (aktueller Standort); wLAI_1 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (aktueller Standort), wLAI_2 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (zu berechnender Standort)

Die Ergebnisse der Variogrammanalyse mit Nugget/Sill—Verhältnissen > 0,9 deuten auf eine nicht vorhandene räumliche Autokorrelation der auf die vereinheitlichten wLAI von 2,96, 5,1 und 11 umgerechneten Sb-Konzentrationen in den Moosen hin. Von einer räumlichen Verallgemeinerung wurde daher abgesehen.

N – Stickstoff. Als Gleichung für die Transformation der Stickstoffgehalte in den Moosen auf Blattflächenindizes (wLAI) von 2,96, 5,1 und 11 wurde Gl. 7.11 verwendet.

N-Konz. im Moos [%]:

$$\mathrm{N}_2 = \frac{N_1}{0{,}6158 * \frac{wLAI_1}{wLAI_2} + 0{,}3608} \qquad \text{(Gl. 7.11)}$$

mit: N_1 = N-Konz. im Moos [%] (aktueller Standort); wLAI_1 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (aktueller Standort), wLAI_2 = entsprechend der Gehölzdeckung gewichtetes Mittel des Blattflächenindexes (zu berechnender Standort)

Für die 394 in Deutschland umgerechneten N-Gehalte in den Moosen ergaben sich Nugget/Sill-Verhältnisse zwischen 0,53 und 0,56 (Anhang A8.11) und statistisch signifikante Morans I-Koeffizienten. Im Vergleich mit den Messwerten (Anhang A5.15) zeigen sich damit leicht höhere räumliche Autokorrelationen. Gegenüber der geostatistischen Flächenschätzung der N-Konzentration in Moosen nach Kapitel 5 resultieren für den bundesweit gemittelten wLAI von 5,1 20 % höhere N-Konzentrationen v.a. in Schleswig-Holstein, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Hessen, Rheinland-

Abbildung 31: Geostatistische Flächenschätzungen Cu, Pb, N in Moosen 2015 umgerechnet für einen mittleren gewichteten Blattflächenindex (wLAI) von 5,1 (kampagnenübergreifende Perzentilklassen)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Pfalz, das Saarland, den Oberrhein und der Uckermark (Anhänge A8.19 und A8.20). Niedrigere N-Gehalte von mehr als -20 % wurden für Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg, Sachsen-Anhalt, Sachsen und Bayern ermittelt. Hot Spots mit Werten > 1,58 % N in den Moosen zeigen sich bei einem Blattflächenindex von 2,96 (= Grünland) insbesondere am Niederrhein, in Niedersachsen sowie in Mecklenburg-Vorpommern. Bei angenommenen wLAI von 11 (= Nadelwald) weist fast die gesamte Fläche Deutschlands mit Ausnahme weiter Teile Bayerns Stickstoffgehalte > 1,85 % auf.

7.4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die vorliegende Studie erweitert den Kenntnisstand über die kleinräumige Variabilität von Stoffkonzentrationen an Moosentnahmeflächen unter dem Einfluss des Kronentraufeffektes (Meyer 2017; Meyer et al. 2017; Skudnik et al. 2014, 2015) für 5 weitere Schwermetalle (Al, As, Fe, Sb, V) und liefert zudem eine Quantifizierung der statistischen Abhängigkeiten gemessener Stoffgehalte von der umgebenden Vegetationsstruktur. Qualitativ hochwertige, nach den Vorgaben des Moss Manuals (ICP Vegetation) im MM2015 harmonisiert erhobene Daten von 25 Monitoring-Standorten in Nordwest-Deutschland mit jeweils 2 bis 3 Probenentahmeflächen aus dem Trauf-, Halbtrauf- und Offenlandbereich standen zur Verfügung. Die ermittelten Relationen zwischen den paarweisen Kombinationen der drei Standortkategorien (Halbtrauf-/Freiflächenbereich, Trauf-/Freiflächenbereich, Trauf-/Halbtraufbereich) stimmen gut mit den Ergebnissen von Meyer (2017) überein. Die zeitliche Variabilität der Quotienten der Stoffkonzentrationen in den Moosen ist für den Zeitraum 2012 bis 2016 bei relativen Variationskoeffizienten zwischen 2,47 % (Hg) und 22,26 % (Cr) (Tabelle 25) als gering einzustufen. Sie entspricht in etwa der Spannweite von 3,4 % (N) bis 38,5 % (Cr), welche sich bereits für die Qualitätssicherung an Mehrfachprobenstandorten abzeichnete (Anhang A3.5). Zur Erhöhung der zeitlichen Repräsentanz der Messwerte müsste die Untersuchung in einem größeren zeitlichen Abstand (z.B. Moss Survey 2020) wiederholt werden. Zudem wäre zu empfehlen, das Messnetz durch weitere Trauf-, Halbtrauf- und Offenlandstandorte eines breiteren Spektrums der HM- und N- Belastungen zu ergänzen und damit die Gültigkeitsbereiche der Modelle empirisch besser abzusichern.

Zu beachten ist, dass die Einteilung in Trauf-, Halbtrauf- und Offenlandstandorte auf konstruierten Kategorien beruht, deren Grenzen in Wirklichkeit fließend sind. Die Vegetationsstruktur auf und an den Moosentnahmeflächen wurde daher durch 9 einfache Vegetationsstrukturmaße gemäß dem Moss Manual (ICP Vegetation 2014) und 5 hieraus abgeleitete komplexe Vegetationsstrukturmaße in einer Weise quantifiziert, dass die Standorte entlang kontinuierlicher Gradienten der Vegetationsstruktur angeordnet und mit den entsprechenden Stoffgehalten in den Moosen in Beziehung gesetzt werden können. Die Auswertungen ergaben, dass die auf Expertenschätzungen beruhenden Entfernungen der Moosentnahmestellen von angrenzenden Baumbeständen als erklärende Variable eine ähnlich bedeutende Rolle spielen, wie dies bereits in den Vorarbeiten von Meyer (2017) und Meyer et al. (2015 a, 2015 b) der Fall war. Die vorliegende Studie konnte ferner den gewichteten Blattflächenindex (wLAI) als noch stärkeren Prädiktor identifizieren. Dieser wurde aus dem Deckungsgrad der Baumschicht und einem in Anlehnung an Bremicker (2000:27) aus der umgebenden Landnutzung berechneten einfachen Blattflächenindex (sLAI) abgeleitet. Es spricht viel dafür, dass mittels des aus den kategorialen Variablen Deckungsgrad und Landnutzung abgeleiteten wLAI der Einfluss der Gehölzvegetation, d.h. die Ursache des erhöhten Stoffeintrags im Kronenraum infolge der Oberflächenbeschaffenheit und der daraus resultierende Auskämmeffekt adäquater indiziert werden kann, als durch Distanz- oder Höhenmaße, die zwar metrisch skaliert sind, aber jeweils nur einen Aspekt des Kronentraufeffektes wiederspiegeln. Wir gehen davon aus, dass beide Indikatoren, Blattflächenindex und Distanz zur angrenzenden Baumschicht, Aussagen zum selben Indikandum *Auskämmeffekt für luftgetragene Schadstoffe durch die Vegetationsstruktur auf und an der Moosentnahmefläche* liefern, der wLAI hierfür aber der vergleichsweise geeignetere Indikator ist.

Bei Cu, Zn und N zeigt sich neben dem Blattflächenindex auch der Deckungsgrad der Baumschicht als starker Prädiktor (rs > 0,65). Hier könnte neben dem o.g. Auskämmeffekt von Bäumen und Wäldern auf luftgetragene Schadstoffe auch der von Steinnes (1995) beschriebene Vegetationsfaktor zum Kronentraufeffekt beitragen. Demnach werden Cu, Zn und N durch die Gehölze als Pflanzennährstoffe über die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen, in die Blätter und Nadeln transportiert, als Streu auf die Moospolster abgegeben und teilweise mitgemessen.

Für die Modellierung der statistischen Beziehungen zwischen den Quotienten der Stoffgehalte in den Moosen und den Quotienten der quantitativ beschriebenden Vegetationsstrukturen wurde allein der gewichtete Blattflächenindex (wLAI) für 11 der 13 untersuchten Elemente gewählt. Die Distanz zu angrenzenden Gehölzbeständen wurde aus den o.g. Gründen nicht weiter als möglicher Prädiktor verfolgt. Seine Schätzung im Gelände erscheint auch weniger objektiv (= bearbeiterabhängiger) im Vergleich zum Deckungsgrad der Vegetation. Für 5 der 11 Elemente (Cu, Hg, Pb, Sb und N) wird bei Bestimmtheitmaßen von $R^2 > 0,5$ ein linearer Zusammenhang zwischen dem berechneten Blattflächenindex und den Stoffgehalten in den Moosen angenommen. Die Umrechnung der gemessenen Stoffgehalte auf idealtypische Kronentraufverhältnisse, d.h. standardisierte Vegetationsstrukturen kann vorerst für Cu, Pb, Sb und N, die anschließende geostatistische Flächenschätzung mittels Kriging für die Elemente Cu, Pb und N empfohlen werden.

Der Anteil der nicht erklärten Varianz dürfte u.a. auf unterschiedliche Beschaffenheiten der Blätter /Nadeln verschiedener Baum-/Straucharten (Adsorbtion der Stoffe) sowie Ungenauigkeiten der okular geschätzten Deckungsgrade der Vegetation und damit auf Über- oder Unterschätzungen des Blattflächenindexes zurückführen sein. Daher ist bei der Erfassung der Deckungsgrade und auch der umgebenden Landnutzung prinzipiell auf strikte Einhaltung der Vorgaben der Probenentnahmerichtlinie (Anhang A2) zu achten. Die Genauigkeit der Berechnung des Blattflächenindexes ließe sich durch Schätzung der Deckungsgrade auf einer metrischen Skala in % z.B. gemäß der Arbeitsanleitung für die zweite bundesweite Bodenzustandserhebung im Wald (BMVEL 2006) oder McElhinny et al. (2005) erhöhen. Eine nachträgliche Objektivierung und Kontrolle der Expertenschätzungen im Gelände könnte durch Auswertung der vorliegenden Standortfotos oder weiteren Luftbildern erfolgen. Die gilt sowohl für Deckunggrade und die Landnutzung als auch für die Entfernungen zu angrenzenden Gehölzbeständen. Zudem könnte die Erfassung des Baumalters und der Hauptbaumarten zu einer genaueren Schätzung des Blattflächenindexes beitragen. Es stellt sich zudem die Frage, auf welche Radien sich die Schätzungen des Blattflächenindexes um die Moosentnahmeflächen erstrecken sollen. Hierzu könnte eine flächendeckende Kartierung der Vegetationsstrukturen in einem Umkreis von 25, 35, 50, 100 und 200 km um die Probenentnahmestelle und Ableitung des LAI nach Bremicker (2000) erfolgen.

Um den Anteil der nicht erklärten Varianz weiter zu verringern, sollten neben der Vegetationsstruktur auch andere bekannte Einflussfaktoren wie Hanglagen, Kuppen, Nebellagen oder Staubpartikel aus benachbarten Flächen (Beudert und Breit 2014, Lazo et al. 2018a, Steinnes 1995) in die Untersuchungen zur kleinräumigen Variabilität einbezogen werden.

Der aus den Metadaten gemäß ICP Vegetation (2014) abgeleitete gewichtete wLAI sowie die auf vereinheitlichte Vegetationsstrukturen umgerechneten und regionalisierten Stoffgehalte in den Moosen sollten als potenziell relevante Merkmale in weiteren multivariat-statistischen Analysen berücksichtigt werden. Die in Anhang A8 dargestellten Regressionskarten (Cu, Pb, N) für Offenlandstandorte (LAI 2,96) und Nadelwald (LAI 11) könnten als Minimum-/Maximumkarten einen Beitrag für den Umgang mit Unsicherheiten bei Risikoabschätzungen (Vergleiche mit modellierten atmosphärischen Depositionen, Karten der Critical Loads u.ä.) leisten. Schließlich wäre eine Verknüpfung mit bundesweiten Daten zur Landnutzung (Corine Landcover, EAE 2016) und damit nutzungsbezogene räumliche Schätzung der Cu-, Pb- und N-Gehalte in Moosproben von Wiesen, Weiden, Mooren, Heiden, Laub-, Misch- und Nadelwäldern möglich.

8 Multivariat-statistische Evaluierung der Stoffgehalte in den Moosen

8.1 Hintergrund und Ziele

Für As, Cd, Ni, Pb und N ist gut belegt, dass die atmosphärische Deposition einen der Hauptfaktoren für die Stoffakkumulation in den Moosen darstellt (Holy et al. 2010; Nickel & Schröder 2015; Schröder et al. 2010a, 2010b). Die Höhe dieser Korrelationen variiert elementspezifisch in Abhängigkeit der untersuchten Bezugsräume wie Teilnehmerstaaten (Harmens et al. 2012) oder ökologische Raumeinheiten (Schröder et al. 2013). Für die durch einfache bivariate Regression (Deposition, Stoffakkumulation in Moosen) nicht erklärten Varianzanteile ist weiter bekannt, dass insbesondere die räumliche Dichte diverser Landnutzungsklassen um die Moosentnahmestellen (agrarisch, forstlich, urban-industriell, jeweiliger Flächenanteil in %), die Entfernung und Höhe angrenzender Baumbestände, die Entfernung zum Meer als Indikator des Sea-Spray-Effektes, die Bevölkerungsdichte, die orographische Höhe sowie die Niederschlagshöhe weitere bedeutsame Prädiktoren darstellen (Holy et al. 2009, Meyer 2017, Meyer et al. 2014, Nickel et al. 2017e, Pesch et al. 2007a; Steinnes 1995). In den deutschen Beiträgen zum EMS bisher wenig untersucht wurden mögliche Einflüsse der Re-Emission mineralischer Staubpartikel von benachbarten Flächen (Lazo et al. 2018a) sowie auch der Einfluss der Niederschlagshöhe zur Zeit der Probensammlung, wobei erwartet wird, dass aufgrund von Auswaschungsprozessen aus der Atmosphäre insbesondere in hoch belasteten Gebieten die stofflichen Konzentrationen mit der Niederschlagsmenge steigen (Amodio et al. 2014; Lazo et al. 2018b). Anhand der europäischen Daten des MM2010 zeigte sich weiter, dass die um die Monitoring-Stationen betrachtete räumliche Dichte unterschiedlicher Landnutzungen, d.h. ihre Anteile [%] an der Gesamtfläche, in größeren Radien als bisher (> 100 km) untersucht werden müsste, um die Einflussbereiche maximaler Korrelationen in ihrer räumlichen Ausdehnung bestimmen zu können (Nickel et al. 2017e). Gleichfalls wurde festgestellt, dass die für die Untersuchungspunkte gemittelte Information zur Bevölkerungsdichte (siehe Abschnitt 8.2) die Verhältnisse der Umgebung der Moossammelstelle nicht ausreichend widerspiegeln. Schließlich boten die Ergebnisse des FuE-Vorhabens *Fortschreibung und Weiterentwicklung der Methode zur Erfassung und Bewertung der Einträge von versauernden und eutrophierenden Luftschadstoffen in terrestrische Ökosysteme (PINETI-3; FKZ 3714 64 2010)* die Möglichkeit, die Untersuchung auf eine breitere Datenbasis zu stellen.

Ziel der vorliegenden Studie war daher die statistische Evaluierung der Bedeutung eines gegenüber der Vorgängerkampagne veränderten, aktualisierten bzw. erweiterten Satzes potenziell erklärender Variablen für die Abschätzung der Stoffkonzentrationen in den Moosen. Dazu wurden in Anlehnung an die Kampagne 2005 die Begleitinformationen zur Probenentnahme sowie zu Eigenschaften des Probenentnahmestandortes und seiner Umgebung (ökologische Standortinformationen der Moos-Datenbank) und andere flächenhaft vorliegende Informationen (Emissionsquellen, Meteorologie, Deposition, Nutzung, Relief, Boden) mittels multivariater Statistik analysiert, um so mögliche Einflussfaktoren für die Stoffkonzentrationen in den Moosen zu identifizieren sowie die statistischen Beziehungen zu quantifizieren und auf Signifikanz zu prüfen.

8.2 Material und Methoden

Gegenstand der multivariat-statistischen Evaluierung bilden zunächt die an den 400 Standardprobenflächen 2015 in Deutschland gemessenen Konzentrationen von 12 HM und N in den Moosen (Abbildung 4) als Zielvariablen. Der Satz der im MM2015 untersuchten Deskriptoren (= potenzielle Prädiktoren) umfasst eine nach fachlichen Gesichtspunkten getroffene Auswahl eines gegenüber dem MM2005 veränderten, aktualisierten bzw. erweiterten Satzes von potenziell erklärenden Variablen, welche gemäß dem Moss Manual (ICP Vegetation 2014) im Gelände erhoben oder hieraus abgeleitet wurden oder allgemein verfügbaren Datenquellen entstammen (Tabelle 26).

Tabelle 26: Übersicht der untersuchten Deskriptoren zur Evaluierung der Stoffkonzentrationen im MM2015

Deskriptor	Kürzel [5)]	Einheit
Atmosphärische Deposition		
Mittlere Cd-, Hg-, Pb-Deposition der Jahre 2013-2015 und des Jahres 2015 (EMEP) [4)]	cd_dep1315, cd_dep15, hg_dep1315, hg_dep15, pb_dep1315, pb_dep15	[µg m^{-2} a^{-1}]
Mittlere N-Deposition der Jahre 2013-2015 und des Jahres 2015 (EMEP) [4)]	N_1315, N_15 (siehe auch Erläuterungen in Anhang 9)	[mg m^{-2} a^{-1}]
Mittlere N-Deposition der Jahre 2013-2015 (LOTOS-EUROS) [4)]	LE_all_N (siehe auch Erläuterungen in Anhang 9)	[mg m^{-2} a^{-1}]
Meteorologie		
Lokale Hauptwindrichtung [1) 2)]	MainWindDirection	---
Mittlere jährliche Niederschlagsmenge [4)]	pre1315_gk	[mm / a]
Mittlere Niederschlagsmenge der letzten 3 bzw. 90 Tage (vor der Probenentnahme)	pre3days, pre90days	[mm]
Witterung [1)]	Weather	---
Geologie / Boden / Relief		
Bodenart, Humusform, Exposition [1) 2)]	SoilTexture, HumusSpecies, SlopeDirection	---
Ausgangsgestein, Bodentyp [2)]		---
Mächtigkeit der Humusschicht [1)]	HumusLayer	[cm]
Hangneigung [1)]	SlopeGradient	[°]
Orographische Höhe [1) 4)]	elev_eu_gk	[m ü. NN]
Hintergrundwerte von HM-Gehalten (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) in Oberböden (50. Perzentil) [4)]	HM_Ob50P	[mg/kg]
Probenentnahme		
Moosart, Bewuchs, Vorkommen, Kalkpartikel [1)]	MossSpecies, SamplingFrom, Frequency, VisibleDustParticles	---
Vegetationsstruktur		
Entfernung des Entnahmestandortes zur Projektion der Baum- bzw. Strauchschicht umliegender Wälder und Gehölze (Minimum, Maximum, Mittelwert) [1)]	DistTreeCrownsAverage, DistTreeCrownsMin, DistTreeCrownsMax, DistShrubsAverage, DistShrubsMin, DistShrubsMax	[m]
Bestandshöhe der Baumschicht umliegender Wälder und Gehölze (Minimum, Maximum, Mittelwert) [1)]	TsLayerHeightAverage, TsLayerHeightMin, TsLayerHeightMax	[m]
Deckungsgrade der Baum- bzw. Strauchschicht [3)]	TreeCoverage, ShrubCoverage	[%]

Deskriptor	Kürzel [5)]	Einheit
Blattflächenindex [3)]	LAI (= sLAI), LAI2 (= wLAI)	---
Potenzielle Emissionsquellen		
Räumliche Dichte umgebender Landnutzungen (agrarisch, forstlich, urban-industriell) in Radien von 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 km um die Moosentnahmestelle [4)]	agr1 - 300, for1 - 300, urb1 - 300	[%]
Bevölkerungsdichte in Radien 5, 50, 100 km um die Moosentnahmestelle [4)]	popdens5 - 100	Einwohner
Entfernung zu lokalen Emissionsquellen (veg. freie Fläche, landwirtsch. Fläche, Acker, Stallanlage, Einzelhaus, ländl. Siedlung, städt. Siedlung, unbefest. Straße, kl. Landstraße, gr. Landes-/Bundesstraße, Eisenbahn, Autobahn, Industrie m. hohem Schornstein, Kleinindustrie, Müllverbrennungsanl., Deponie, Wärmekraftwerk, Baustelle, Rohstoffabbau) [1) 2)]	siehe Erläuterungen in Anhang 9	[m]
Distanz zum Meer (Nord- und Ostsee) [4)]	CDistSea	[km]
Potentielle Erosionsgefährdung der Ackerböden durch Wind (1, 2, 5 km – Radien) [4)]	pegwind_1 - 5	[0 - 5]

[1)] gemäß Probenentnahmerichtlinie (Anhang A2.1) im Gelände erhobene Begleitinformationen (ICP Vegetation 2014)
[2)] gemäß Probenentnahmerichtlinie (Anhang A2.1) aus allgemein verfügbaren Datenquellen abgeleitete Begleitinformationen (ICP Vegetation 2014)
[3)] aus 1) und 2) abgeleitete Vegetationsstrukturmaße (Kapitel 7)
[4)] aus allgemein verfügbaren Datenquellen abgeleitete mögliche Prädiktoren
[5)] siehe auch Erläuterung zu den Kürzeln in Anhang 9

Bei der Ableitung der Deskriptoren aus allgemein verfügbaren Datenquellen wurde wie folgt vorgegangen:

- Zur Ermittlung der modellierten Schwermetalldeposition (Cd, Hg, Pb) an den Moosentnahmestellen wurden die Standortkoordinaten mit den 50 km x 50 km großen Depositionsfeldern des chemischen Transportmodells EMEP/MSC-E (Travnikov & Ilyin 2005) räumlich verknüpft. Verwendet wurde die Gesamtdeposition des Jahres 2015 sowie analog der gemäß Probenentnahmerichtlinie entnommenen 3-jährigen Triebe das 3-jährige Mittel der atmosphärischen Gesamtdeposition (hier: 2013-2015 für das MM2015, da zum einen eine bessere Vergleichbarkeit mit der LOTOS-EUROS-Modellierung gegeben war und zum anderen EMEP-Modellierungen zum Zeitunkt der Auswertung für das Jahr 2016 noch nicht zur Verfügung standen)[8].
- Entsprechend wurde die modellierte Stickstoffdeposition des Jahres 2015 und des Zeitraumes 2013-2015 durch räumliche Verknüpfung mit dem 50 km x 50 km –Grid des EMEP/MSC-W-Modells (Simpson et al. 2012) stoffgruppenspezifisch (N_{ges}, NO_x, NH_y) und flussspezifisch (trocken, nass, gesamt) ermittelt[9].

[8] EMEP / MSC East: http://www.msceast.org/index.php/pollution-assessment/emep-domain-menu/data-hm-pop-menu (download 11.01.2018)

[9] EMEP / MSC West: Datensätze ‚2013 v2016', ‚2014', ‚2015 emis2014' (für das Jahr 2015 lagen zum Zeitpunkt der Untersuchung lediglich die auf Emissionsdaten des Jahres 2014 basierenden Modellierungen ‚2015 emis2014' vor) ; http://emep.int/mscw/index_mscw.html (download 06.12.2017)

- Weitere mit dem Modell LOTOS-EUROS (LE, Schaap et al. 2005, 2008) berechnete Daten zur Stickstoffdeposition aus dem Projekt PINETI-3[10] wurden ergänzt. Zur Verfügung standen jeweils die arithmetischen Mittel der stoffgruppenspezifisch (N_{ges}, NO_x, NH_y) und flussspezifisch (trocken, okkult, nass, gesamt) aufgelösten Daten des Zeitraumes 2013-2015 (1 km x 1 km). Alle Werte des LE-Modells in Eq/ha/yr wurden in mg m^{-2} a^{-1} umgerechnet (1 Eq/ha/yr = 1,4 mg m^{-2} a^{-1}).
- Der Niederschlag wurde aus Daten des Deutschen Wetterdienstes (DWD)[11] als arithmetisches Mittel der Jahressummen der 1 km x 1 km Raster der monatlichen Niederschlagshöhen für den Akkumulationszeitraum 2013 bis 2015 für Deutschland berechnet und damit gegenüber der Vorgängerkampagne aktualisiert. Darüber hinaus wurde der mittlere Niederschlag des Zeitraums drei und 90 Tage vor der Probenentnahme aus entsprechend regionalisierten (1 km x 1 km) tagesaufgelösten Daten des DWD (Rauthe et al. 2013) bestimmt.
- Die orographische Höhe der Probenentnahmefläche wurde mittels ihrer Koordinaten aus dem Digitalen Höhenmodell der Shuttle Radar Topography Mission (SRTM, 90 m x 90 m)[12] abgeleitet.
- Zur Ermittlung unterschiedlicher räumlicher Landnutzungsdichten um die Probenentnahmeflächen wurden die Landnutzungsklassen der Corine Landcover 2012 (EAE 2016) nach urban-industriellen Flächennutzungen[13], agrarisch genutzten Flächen[14] sowie Walder und Forsten[15] gruppiert und deren prozentuale Anteile in Radien von 1, 5, 10, 25, 50, 75 km (CLC 100 m x 100 m) sowie 100, 150, 200, 250, 300 km (CLC 250 m x 250 m) um die 400 Standardprobenflächen des MM2015 durch Nachbarschaftsanalyse (ESRI ArcGIS Focal Statistics) und anschließende räumliche Verknüpfung mit den Messnetzgeometrien ermittelt.
- Die Bevölkerungsdichte wurde aus vorliegenden Daten der Gridded Population of the World (GPW, ~ 1 km x 1 km Raster) des Jahres 2015 durch Mittelwertbildung jeweils innerhalb von 5, 50 und 100 km – Radien rund um die 400 Monitoring-Standorte abgeleitet.
- Als Indikator für den atmosphärischen Transport aus marinen Emissionsquellen (Steinnes 1997) wurde zu jedem der 400 Moosstandorte in Deutschland die geringste Distanz zur Küstenlinie der Nord- bzw. Ostsee berechnet. Die Entfernungen wurden anschließend in zehn Distanzklassen eingeteilt: Distanzen zwischen 0 und 10 km zur Küste wurde der Wert 1, solche zwischen 10 und 20 km der Wert 2 zugewiesen usw. Um die Überlagerung des Sea Spray Effekts mit anderen Kovariablen wie der Höhe über NN zu minimieren, wurden Entfernungen jenseits von 100 km zur Küste einer einzigen Klasse mit dem Wert 11 zugewiesen.
- Als Indikator des Einflusses möglicher Re-Emissionen mineralischer Staubpartikel von benachbarten Ackerflächen wurden die Potentielle Erosionsgefährdung der Ackerböden durch Wind in Deutschland (1:1.000.000)[16] gewählt. Es wurde das arithmetische Mittel des in die Gefährdungsklassen 0 - 5 eingeteilten potentiell möglichen Bodenabtrags durch Wind auf Acker-

---

[10] Fortschreibung und Weiterentwicklung der Methode zur Erfassung und Bewertung der Einträge von versauernden und eutrophierenden Luftschadstoffen in terrestrische Ökosysteme, FKZ 3714 64 201 0

[11] DWD Climate Data Center (CDC), Jahressumme der Raster der monatlichen Niederschlagshöhe für Deutschland, Version v1.0: ftp://ftp-cdc.dwd.de/pub/CDC/grids_germany/annual/

[12] http://www2.jpl.nasa.gov/srtm/cbanddataproducts.html (download 01.09.2015)

[13] Corine Landcover Kategorien (Keil et al. 2005): 111 (durchgehend bebaut), 112 (teilweise bebaut), 121 (Industrieflächen), 122 (Verkehrsnetz), 123 (Hafen), 124 (Flughafen), 131 (Abbauflächen), 132 (Deponien), 133 (Baustellen)

[14] Corine Landcover Kategorien (Keil et al. 2005): 211 (Acker), 212 (Bewässerungsfläche), 213 (Reisanbau), 221 (Weinanbau), 222 (Obstanbau), 223 (Olivenhain/-plantage), 231 (Wiesen und Weiden), 241 (Mischflächen von Dauerkulturen und einjährigen Kulturen), 242 (Komplexe Bewirtschaftung), 243 (Acker und Brachen), 244 (Waldweide)

[15] Corine Landcover Kategorien (Keil et al. 2005): 311 (Laubwälder), 312 (Nadelwälder), 313 (Mischwälder), 324 (Wald und Sträucher)

[16] https://download.bgr.de/bgr/Boden/pegwind1000/geotiff/pegwind1000_250_v10.zip

flächen (Rasterdatensatz 250 m x 250 m) in Radien von 1, 2 und 5 km um die 400 Standardprobenflächen des MM2015 durch Nachbarschaftsanalyse ermittelt und den Probenentnahmeflächen zugeordnet.

- Als weiterer Indikator für die Schwermetallakkumulation in den Moosen wurden die von der BGR zur Verfügung gestellten 50. Perzentile der Hintergrundwerte der Gehalte von As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V und Zn in Oberböden verwendet. 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) (LABO 2017; Birke et al. 2007).

Sämtliche statistischen Analysen und Modellierungen erfolgten mit Statistikpaketen des Programmsystems R (R Core Team 2013).

Korrelationsanalyse. Für die gemessenen Stoffkonzentrationen in den Moosen (Zielvariable) und den in dem Deskriptorensatz enthaltenen ordinal und metrisch skalierten Variablen wurden nicht parametrische Korrelationsanalysen (Spearman) durchgeführt und die Ergebnisse auf Signifikanz ($p < 0{,}05$) geprüft.

Korrelationskoeffizient (Spearman):

$$r_s = 1 - \frac{6\sum_{i=1}^{n}\left(R_{xi} - R_{yi}\right)^2}{n(n^2-1)} \qquad \text{(Gl. 8.1)}$$

Die Korrelationskoeffizienten der bivariaten Analyse wurden in Anlehnung an Brosius (2013) interpretiert als sehr schwach (< 0,2), schwach (0,2 bis < 0,4), mittel (0,4 bis < 0,6), stark (0,6 bis < 0,8), sehr stark (>= 0,8).

Random Forest Regression. Für die multivariat-statistische Analyse der Vielzahl potenzieller Einflussgrößen auf die Elementgehalte in den Moosen (Tabelle 26) wurde in einem ersten Schritt Random Forest (RF, Breiman 2001) gewählt und der Multiplen Linearen Regression (MLR, Sachs & Hedderich 2009) vorangestellt, da RF gegenüber der MLR eine effizientere Möglichkeit für die Inklusion der zahlreichen im Deskriptorensatz enthaltenen kategorialen Variablen darstellt und eine anschließende Begrenzung auf bedeutsame Kategorien bei der MLR ermöglicht. RF ist ein Klassifikations- oder Regressionsverfahren, das auf Aggregierung einer großen Anzahl von Entscheidungsbäumen beruht. Jeder Entscheidungsbaum ist je nach Skalenniveau der abhängigen Variable ein Klassifikations- oder Regressionsbaum (CART, Breiman et al. 1984), der diejenigen Ausprägungen von Objektmerkmalen ermittelt, welche die statistische Verteilung der Objekte in den Stufen einer Zielvariablen durch eine Folge von Teilungen der jeweiligen Objektmenge in zwei Untergruppen Schritt für Schritt homogener werden lässt (Schröder et al. 2006, 2007; Schröder & Pesch 2007). Anstatt wie bei CART aus allen verfügbaren Daten ein einziges Vorhersagemodell zu erstellen, generiert RF typischerweise Ensembles aus Hunderten von Bäumen (Prasad et al. 2006), wobei zur Erstellung jedes Baums randomisierte Teilmengen der Daten und der Prädiktoren (*Bags*) verwendet werden. Alle RF-Bäume werden ungestutzt in maximaler Größe generiert (kein *Pruning*), und es gehen die Berechnungsergebnisse aller Bäume in die Aggregation (Modus bei Klassifikationen; Mittelwert bei Regressionen) ein. Im Vergleich zu Einzelentscheidungsbäumen wie CART ist RF aufgrund der zufälligen Prädiktoren- und Datenauswahl tendenziell robuster gegenüber Veränderungen des Trainingsdatensatzes, Ausreißern und Überanpassungen (Williams 2011; Ziegler & König 2014). Indem jeder Baum zu maximaler Größe anwachsen darf, versucht RF, eine gewisse Vorhersagekraft beizubehalten. Das damit verbundene Problem der Überanpassung jedes Einzelbaumes kann durch die Randomisierung der Prädiktoren ausgeglichen werden (Williams 2011). Analog der o.g. Vorteile wird im MM2015 für die Evaluierung der Stoffakkumulation in den Moosen RF anstelle von CART verwendet. Dabei bieten die RF-Kennwerte der Variab-

lenwichtigkeit gegenüber CART auch den Vorteil der direkteren Vergleichbarkeit mit denen der Multiplen Linearen Regression i.V.m. der für das MM2015 zum ersten Mal eingesetzten Commonality Analysis.

Vor der Erstellung der RF-Modelle erfolgte eine Prüfung der Konzentrationen der 12 HM und N in den Moosen (= Zielvariablen) auf Normalverteilung (α = 0,05) mittels Shapiro-Wilk-Test (Shapiro & Wilk 1965) und darauf aufbauend ggf. eine log-Transformation der Zielvariablen bei gegebener Linksschiefe (Anhang A5.14).

Für die RF-Modellbildung wurden sämtliche Fälle des Datensatzes verwendet und fehlende Werte im Trainingsdatensatz mittels Imputation (= Missing-Data-Technique) vervollständigt. Als Anzahl der an jedem Knoten zu berücksichtigenden Variablen wurde ein Drittel der Prädiktorenanzahl festgelegt (Williams 2011:263). Die Entscheidung über die Menge der zu bildenden Bäume erfolgte anhand von Diagrammen, in denen kontinuierlich verringerte Baumanzahlen gegen zugeordnete Fehlerraten entsprechend Gl. 8.2 aufgetragen wurden. Kennwerte der Modellgüte werden bei RF üblichererweise auf Basis der durch die Randomisierung aus dem Trainingsdatensatz entfernten Out-of-Bag-Daten (OOB-Daten) bestimmt (Liaw & Wiener 2002). Der Mittlere Quadratische Fehler (MSE, Mean Squared Error) berechnet sich aus der Summe der quadratischen Abweichungen zwischen Messwerten y_i und Schätzwerten y_i^{OOB} dividiert durch die Stichprobenanzahl. Der MSE ist im Idealfall 0.

Mittlerer quadratischer Fehler:

$$MSE_{OOB} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\{y_i - y_i^{OOB}\}^2 \qquad \text{(Gl. 8.2)}$$

Zur Kennzeichnung des prozentualen Anteils der erklärten Varianz wird ein Pseudo-R^2 (RSQ) ermittelt, wobei für die Standardabweichung SD die Wurzel der unkorrigierten Varianz mit der Stichprobengröße als Divisor verwendet wird. Der Anteil der erklärten Varianz liegt im Idealfall bei 100 %.

Anteil der erklärten Varianz :

$$RSQ\ [\%] = 1 - \frac{MSE_{OOB}}{\mathrm{SD}_y^2} \qquad \text{(Gl. 8.3)}$$

In einem dritten Schritt wurden alle RF-Modelle für die vier Standardelemente der CLRTAP (Cd, Hg, Pb, N) plus RF-Modelle mit einer erklärten Varianz > 20 % durch Rückwärtsselektion soweit optimiert, bis die Prädiktoren mit der höchsten Relevanz für die Schätzung der Elementkonzentrationen in den Moosen identifiziert waren. Nebst den o.g. Modellgüteparametern wurden hierfür zwei für RF-Modelle gebräuchliche Maßzahlen der relativen Variablenwichtigkeit verwendet:

Der Homogenitätszuwachs (Increased Node Purity) ist ein Maß für den Gesamtzuwachs der Homogenität des Datensatzes, der durch eine Splitvariable an allen Knoten des Zufallswaldes herbeigeführt wird und für jede Splitvariable (= erklärende Variable) als mittlerer Zuwachs des Gini-Indexes über alle Einzelentscheidungsbäume nach Gl. 8.4 berechnet wird (Louppe et al. 2013).

Homogenitätszuwachs:

$$\mathrm{IncNodePurity}(X_m) = \frac{1}{N_T}\sum_{T}\ \sum_{t\in T:v(s_t)=X_m} p(t)\Delta i(s_t, t) \qquad \text{(Gl. 8.4)}$$

with: X_m = erklärende Variable; T = Entscheidungsbaum; t = Knoten, N_T = Anzahl Entscheidungsbäume; i(t) = Homogenitätsmaß (hier: Gini-Index); $p(t)\Delta i(s_t,t)$ = Homogenitätszuwachs am Einzelknoten; s_t = Schnitt (Split); $v(s_t)$ = Splitkriterium

Als Zweites wurde die prozentuale Zunahme des mittleren quadratischen Fehlers (%IncMSE) berechnet, indem (1) die Ausprägungen eines Prädiktors zufällig unter Beibehaltung aller anderen Prädiktoren vertauscht („verfälscht“) werden, (2) die Prozedur für jeden Prädiktor wiederholt wird, (3)

für jedes um genau einen Prädiktor verfälschte RF-Modell der mittlere quadratische Fehler (MSE) nach Gl. 8.2 bestimmt wird und schließlich (4) die prozentuale Zunahme des mittleren quadratischen Fehlers (%IncMSE) prädiktorenspezifisch durch Vergleich der MSE beider Modelle (unverfälschtes RF-Modell; um den jeweiligen Prädiktor verfälschtes RF-Modell) ermittelt wird. Je höher der %IncMSE, desto größer die Wichtigkeit des jeweiligen Prädiktors in Bezug auf die Zielvariable (Foulkes 2009).

Erklärende Variablen mit geringer Wichtigkeit für die Vorhersage der Zielvariablen wurden schrittweise durch Rückwärtsselektion anhand der o.g. Kennwerte (IncNodePurity, %IncMSE) aus dem Prädiktorensatz entfernt, um so das optimierte RF-Modell mit dem höchsten Anteil der erklärten Varianz (RSQ nach Gl.8.3) mittels des Statistikprogrammsystems R (Core Team 2013, Package „rattle“) zu bilden.

Multiple Lineare Regression. Für die quantitative Analyse der Beziehungen zwischen den potenziellen Prädiktoren und den Stoffgehalten in den Moosen wurde als Zweites die Multiple Lineare Regression (MLR) (Sachs & Hedderich 2006:654) gewählt, wobei die in Tabelle 25 enthaltenen kategorialen Deskriptoren aus Effizienzgründen auf diejenigen begrenzt wurden, welche mittels RF bereits als bedeutsame Prädiktoren identifiziert wurden. Zunächst wurden in einer Voranalyse 13 Regressionsmodelle (12 HM, N) bei Berücksichtigung aller metrisch skalierten Variablen unter Verwendung der Gesamtstichprobe (n=400) erstellt, das multiple Bestimmtheitsmaß (R^2) ermittelt und neben den Modellen für die vier Standardelemente der CLRTAP (Cd, Hg, Pb, N) diejenigen Modelle bzw. Elemente gewählt, welche signifikante $R^2 > 0{,}45$ aufwiesen. Die Modelle wurden durch Rückwärtsselektion so optimiert, dass diese im t-Test nur noch signifikante Prädiktoren ($p < 0{,}05$) umfassten. Schließlich wurde der Einfluss der o.g. kategorialen Prädiktoren auf die Steigungen und Achsenabschitte der so optimierten linearen Modelle untersucht.

Für die Interpretation möglicher Interkorrelationen der Prädiktoren untereinander (Multikollinearitäten) wurden die Regressionsmodelle weiter mittels Commonality Analysis (CA) (Core Team 2013, Package „yhat“) untersucht. CA ermöglicht es, den Beitrag eines Prädiktors im Modell der MLR so zu quantifizieren, dass er mit den Beiträgen aller anderen Prädiktoren verglichen werden kann (Pedhazur 1997; Thompson 2006). CA ermittelt den Anteil jedes Prädiktors an der durch das Modell erklärten Varianz, ausgedrückt im multiplen Bestimmtheitsmaß R^2, sowohl für jeden Prädiktor einzeln als auch in allen Kombination mit den sonstigen Prädiktoren (Nimon et al. 2013). Als Maß für den Beitrag jedes einzelnen Prädiktors bzw. jedes Prädiktors in allen Prädiktorenkombinationen für die Abschätzung der Zielvariablen fungiert der Commonality Coefficient (CC). Die Summe der CC aller Prädiktoren und Prädiktorenkombinationen ergeben das R^2 des Regressionsmodells. Im Falle unkorrelierter Prädiktoren kann so ihre Bedeutung für die Vorhersage der Zielgröße allein anhand der Rangfolge der CC der Prädiktoren (CC_{Unique}) beurteilt werden. Im Falle von Multikollinearitäten stellen die CC der Prädiktorenkombinationen (CC_{Common}) wesentliche Kennzahlen zur Beurteilung von Ausmaß und Struktur des gemeinsamen Beitrags für die Vorhersage der Zielvariablen dar (Mood 1971; Nimon et al. 2013; Ray-Mukherjee et al. 2014). Dabei können CC_{Common} durchaus auch negative Werte aufweisen, insbesondere wenn einige der Korrelationen unter den Prädiktoren negative Vorzeichen haben (Pedhazur 1997). Negative CC_{Common} wirken sich schlißlich negativ auf die Höhe des CC_{Total} (= CC_{Unique} + CC_{Common}) als Ausdruck des Anteils des Prädiktors am multiplen R^2 aus. Aus Performanzgründen musste die CA auf jene Prädiktoren begrenzt werden, welche durch die MLR bereits als signifikante Prädiktoren identifiziert wurden, auch wenn eine CA für alle denkbaren Variablenkombinationen eine weitere wertvolle Informationsquelle für die Variablenauswahl bedeutet hätte.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

Die bivariat-statistischen Korrelationen zwischen den untersuchten Deskriptoren und den Schwermetallgehalten in den Moosen zeigen folgende Auffälligkeiten (Anhang A9.1):

- Zwischen der modellierten atmosphärischen Schwermetalldeposition (EMEP, Mittel der Jahre 2013-2015) und den entsprechenden Gehalten in den Moosen der Kampagne 2015 bestehen signifikante schwache bis sehr schwache Korrelationen (Pb: r_s = 0,23; Cd: r_s = 0,12), bei Hg keine signifikanten Korrelationen. Bei der modellierten Deposition des Jahres 2015 sind die Korrelationen im Vergleich zum Mittel der Jahre 2013-2015 geringer (Pb) oder gleich (Cd).
- Maximale statistische Zusammenhänge zwischen dem Niederschlag und den Schwermetallgehalten im Moos zeigen sich bei Ni (r_s = 0,32; Mittel der letzten 90 Tage vor der Probenentnahme) und bei Pb (r_s = 0,23; Mittel der letzten 3 Jahre vor der Probenentnahme). Das 3-Tages-Mittel vor der Probenentnahme ergibt bei wenigen Elementen nur sehr schwache signifikante Korrelationen (Al, As, Cr, Fe, V).
- Bezüglich topographischer Kenngrößen zeigt die orographische Höhe signifikant schwache, negative Korrelationen mit den Cu- und Zn-Gehalten (r_s = -0,28 bzw. -0,27) sowie signifikant schwache, positive Korrelationen (r_s = 0,35) mit den Ni-Gehalten in den Moosen.
- Bei den Vegetationsstrukturen als potenzielle Einflussgrößen für die kleinräumige Variabilität der Schwermetallgehalte in den Moosen finden sich die höchsten signifikanten Korrelationen beim mittleren Abstand zur Projektion der Baumkronen (Cu: r_s = -0,35, Hg: -0,28, Zn: -0,22), aber auch bei der mittleren Höhe der Baumschicht (Cd, Cu, Hg, jeweils schwach positiv). Außer bei Zn (einfacher Blattflächenindex, schwach positiv) tritt die Bedeutung des Blattflächenindexes dahinter deutlich zurück.
- Bei der räumlichen Dichte der Landnutzung in 1-300 km um die Moosentnahmeflächen ergibt sich folgendes Bild: Die Richtung der Beziehung zwischen den HM-Gehalten in den Moosen und den prozentualen Anteilen der Agrarflächen um die Probestellen ist abhängig von Größe des gewählten Radius: Je geringer der Agraranteil in Radien zwischen 1 und 150 km um die Sammelstelle, desto höher die Al-, Cd-, Cr-, Hg-, Ni-, Pb- und Sb-Konzentrationen in den Moosen. Dies zeigt sich am deutlichsten bei Ni (r_s = -0,24) und mit Ausnahme von Pb bei den untersuchten Radien 25-75 km. Je höher dagegen der Agraranteil in Radien zwischen 200 und 300 km, desto höher die Cd-, Cu-, Hg-, Pb-, Sb- und Zn-Gehalte im Moos. Die stärkste positive Korrelation zeigt Pb beim 250 km-Radius (r_s = 0,21).
  Dagegen erweisen sich bei den Forstflächenanteilen die Richtungen der statistischen Zusammenhänge als elementspezifisch: Stets positive Korrelationen zeigen sich bei Al, As, Cd, Cr, Ni und Pb, stets negative Korrelationen bei Cu, Hg und Zn, jeweils in Bezug auf die signifikanten Zusammenhänge. Die stärksten Korrelationen bei Cd und Pb finden sich in Bezug auf kleine Radien (1-5 km), bei Cr und Ni in Bezug auf mittlere Radien (100 km) und bei Al, As, Cu, Hg, Ni, Zn in Bezug auf große Radien (250-300 km) rund um die Moosentnahmeflächen.
  Die räumlichen Dichten urban-industrieller Nutzungen zeigen bei neun der untersuchten 12 HM (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V, Zn) positive Zusammenhänge. Davon lassen sich mit Ausnahme von Cd für die Radien 25-75 km die jeweils stärksten statistischen Beziehungen aufdecken. Der höchste Korrelationskoeffizient beziffert sich bei Pb für die Radien 50 km und 75 km zu r_s = 0,3. Für Cd erweisen sich die größeren Radien (200-250 km) als relevant. Al und Hg zeigen keine signifikanten Korrelationen, As negative sehr schwache Korrelationen (300 km Radius)
- Die Untersuchung der Bevölkerungsdichte in unterschiedlichen Radien um die Probenentnahmeflächen ergab die vergleichsweise stärksten signifikanten positiven Korrelationen zumeist mit der Bevölkerungsdichte im Radius 50 km (Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn), bei Cd im Radius 5 km und bei Sb im Radius 100 km. Der höchste Korrelationskoeffizient ergibt sich bei Ni (r_s = 0,3). Zwischen den Al-, As- und Hg-Konzentrationen im Moos und der Bevölkerungsdichte zeigen keine signifikanten Abhängigkeiten.
- Die Entfernung der Probenentnahmeflächen zu potenziellen lokalen Emissionsquellen ergab nur in wenigen Fällen bemerkenswerte signifikante Korrelationen: Eisenbahnstrecken (Cu: r_s

= -0,23, n=179; Zn: r_s = -0,21, n=179), Industrieanlagen mit hohen Schornsteinen (Hg: r_s = -0,32, n=109) und Mülldeponien (Zn: r_s = -0,57, n=13).

- Die 50ten Perzentile der Hintergrundwerte in Oberböden liefern lediglich für Ni den Beleg für die zu erwartende positive statistische Beziehung (r_s = 0,19). Alle anderen HM zeigen wie erwartet keine signifikanten oder unplausible (negative) Korrelationen, was die These stützt, dass poikilohydre Moose keine Metalle aus dem Boden aufnehmen.
- Die potenzielle Erosionsgefährdung der Ackerböden durch Wind (1, 2, 5 km–Radien) verweist Cu (r_s = 0,22; Radius 5 km), Hg (r_s = 0,12; Radius 2 km) und Zn (r_s = 0,22; Radius 5 km) auf die erwarteten positiven statistischen Beziehungen, während Al, Ni und Pb unplausible negative Korrelationen, am stärksten beim Radius 5 km zeigen.

Der Deskriptor „Distanz zum Meer (Nord- und Ostsee)“ bildet mit den Schwermetallgehalten bis auf Fe, Hg, Sb und V ausschließlich signifikante Beziehungen ab. Die Richtung der Korrelation ist dabei je nach Element unterschiedlich: Negative Korrelationen liegen bei Cu und Zn, positive in allen übrigen Fällen vor. Die negativen Korrelationen - bei Cu und Zn zumindestens - stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen von Berg et al. (1995), nach denen in Ökosysteme eingebrachte Meersalzkationen (Ca, Mg) Einfluss auf die Bioakkumulation von As, Cd, Cu, Pb, V und Zn in Moosen haben können, indem diese mit den Schwermetallen an den Austauscherplätzen im Moosgewebe konkurrieren und damit die Konkurrenz durch Meersalz-Ionen zur Unterschätzung der atmosphärischen Deposition führen kann (Zechmeister et al. 2003).Die statistischen Beziehungen zwischen den untersuchten Deskriptoren und den Stickstoffgehalten in den Moosen stellen sich wie folgt dar (Anhang A9.2):

- Es zeigen sich signifikante Korrelationen nur zu den für das Jahr 2015 berechneten EMEP-Gesamtdepositionen (r_s= 0,11). Die höchsten Korrelationen ergeben sich bezüglich des Anteils der nassen Deposition von oxidiertem Stickstoff (r_s = 0,27). Bei den mit LOTOS-EUROS berechneten N-Depositionen (LE, Mittel der Jahre 2013-2015) fallen die Korrelationen im Vergleich zu EMEP höher aus. Die stärkste Abhängigkeit zu den N-Gehalten in den Moosen besteht beim Anteil der nassen N-Deposition (r_s = 0,31). Bei der trockenen Deposition erweist sich diese ebenfalls als signifikant positiv (r_s = 0,24), bei der okkulten als signifikant negativ (r_s = -0,22). Zur entsprechend dem Nutzungsanteil in jedem LE-Grid gewichteten Gesamtdeposition besteht eine schwache signifikante Beziehung (r_s = 0,28).
- Die mittleren Niederschlagsmengen (3 Jahre bzw. 90 Tage vor der Probenentnahme) verweisen auf sehr schwache negative Korrelationen. Mit zunehmender orographischen Höhe fallen die N-Konzentrationen in den Moosen signifikant (r_s = -0,34).
- Im Hinblick auf den Einfluss des Traufeffektes auf die N-Gehalte von Moosen bilden sich signifikant schwache Beziehungen zum mittleren Abstand von benachbarten Bäumen (r_s = -0,4) und zur mittleren Höhe der Baumschicht (r_s = 0,3) ab. Die Korrelationen mit dem Blattflächenindex (LAI) treten dagegen wie bei den Schwermetallen deutlich zurück. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungen zum Kronentraufeffekt (Kapitel 7) überrascht dies zunächst, war doch die Bedeutung des Blattflächenindexes für die Prädiktion der Konzentrationen in den Moosen höher als bei der Höhe und dem Abstand von angrenzenden Baumbeständen. Wichtig zu betonen ist, dass dies bei den kleinräumigen Untersuchungen zum Kronentraufeffekt nur für die Beziehungen zwischen den Quotienten der paarweise kombinierten Standortkategorien (Trauf-, Halbtrauf- und Offenlandstandorte) gilt. Vermutlich bilden die Quotienten den kleinräumig variierenden Kronentraufeffekt adäquater ab und werden nicht von anderen großräumig variierenden Einflüussgrößen (z.B. Landnutzung) überlagert.
- Die räumlichen Dichten unterschiedlicher Landnutzungsklassen um die Moosentnahmestellen zeigen signifikante positive Beziehungen beim Agrarflächenanteil in den Radien 1-150 km mit vergleichsweise höchsten Korrelationskoeffizienten beim 5 und 10 km-Radius (r_s jeweils

0,26). Beim Forstflächenanteil ergeben sich bei allen Radien 1-300 km signifikante negative Korrelationen mit einem Maximum beim Radius 200 km (r_s = 0,41). Zur Dichte der urban-industriellen Nutzungen als auch zur Bevölkerungsdichte ergeben sich keine signifikanten Korrelationen.

- Bemerkenswert ist die signifikante positive Korrelation zwischen den N-Gehalten in den Moosen und dem Kennwert zur potenziellen Erosionsgefährdung der Ackerböden durch Wind (1 km: r_s = 0,34; 2 km: r_s = 0,34; 5 km: r_s = 0,35).
- Belege für fachlich plausible signifikante Abhängigkeiten der N-Gehalte in den Moosen von den Abständen zu potenziellen Emissionsquellen ergaben sich für: Ackerflächen (r_s = -0,13, n=247) und Baustellen (r_s = -0,94, n=6). Alle weiteren Deskriptoren liefern keine signifikanten bzw. unplausible Ergebnisse.
- Bei der Distanz zum Meer verweisen die N-Konzentrationen in den Moosen wie bei Cu und Zn auf eine signifikante negative Korrelation (r_s = -0,28).

Regressionsanalyse. RF-Modelle mit RSQ ≥ 20 % (= Anteil an der erklärten Varianz) ergeben sich für die sechs Schwermetalle Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn sowie für Stickstoff (Anhang A9.3). Ähnliche Gütekennziffern mit $R^2 \geq 0{,}2$ zeigen die MLR-Modelle für Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn sowie N (Anhang A9.11). Die höchste Erklärungskraft der Modelle (RF, MLR) ergab sich bei Verwendung der log-transformierten HM-Konzentrationen in den Moosen. Für Al, As, Cr, Fe, Sb und V ergab die Voranalyse mit RF sämtlich RSQ ≤ 20 %, so dass diese im Weiteren nicht für die statistische Modellbildung (RF, MLR) herangezogen wurden. Die vergleichende elementspezifische Betrachtung beider Regressionen ergibt folgendes Bild:

Cd - Cadmium. Der Anteil der durch das RF-Modell erklärten Varianz beträgt RSQ = 31 % (Anhang A9.3), das Bestimmtheitsmaß des MLR-Modells R^2 = 0,36 (Anhang A9.11), d.h. ca. 36 % der Varianz der Cd-Gehalte in den Moosen wird durch die Multiple Lineare Regression erklärt. Als stärkster Prädiktor erweist sich bei beiden Modellen die Moosart (Anhänge A9.4 und A9.12). Dies zeigt sich sowohl in den Kennwerten der relativen Bedeutung der Prädiktoren des RF-Modells (Increased Node Purity, Increased MSE) als auch im Commonality Coefficient (CC) des MLR-Modells. Nach Entlogarithmierung der in Anhang A9.11 angegebenen drei moosartenspezifischen Achsenabschnitte des MLR-Modells zeigt sich, dass die Elementkonzentrationen in *Plesch* durch das Cd-Modell um -33 % geringer geschätzt werden als bei *Hypcup* und *Psepur,* d.h. das gesamte lineare Modell bei *Plesch* die Werte der Zielvariablen stets signifikant um -33 % verschiebt. Als bedeutsamer Prädiktor (RF, MLR) tritt weiter die Bevölkerungsdichte in 100 km um die Moossammelstelle in Erscheinung, nicht dagegen die Bevölkerungsdichte in den Radien 5 km oder 50 km. Je höher die Bevölkerungsdichte im Radius 100 km, desto höher die Cd-Gehalte in den Moosen, was den Einfluss urban bedingter Emissionen anzeigt. Dieser Befund scheint zunächst mit der relativ starken Bedeutung der räumlichen Dichte urban-industrieller Nutzungen in den Radien 75-300 km mit dem stärksten Signal bei 150 km um die Probenentnahmestelle (RF, MLR) zu korrespondieren. Im MLR-Modell erweist sich die Beziehung jedoch als weniger signifikant im Vergleich zur Bevölkerungsdichte und vor allem negativ, d.h. je höher der urbane Flächenanteil, desto geringer die Cd-Gehalte im Moos. Hohe Erklärungskraft kommt bei beiden Modellen auch dem agrarischen Flächenanteil im Radius 300 km um die Entnahmefläche mit einer signifikant positiven Beziehung zu den Cd-Konzentrationen in den Moosen zu. Im RF-Modell hat die Niederschlagsmenge 2013-2015 eine hohe Variablenwichtigkeit, im MLR-Modell zeigen sich höhere Cd-Konzentrationen bei höheren Niederschlägen. Zwei weiteren Variablen, die mit dem Filtereffekt der Bäume in Zusammenhang gebracht werden können, können noch mittlere Bedeutung als erklärende Variable zugesprochen werden: dem einfachen Blattflächenindex (LAI, abgeleitet aus der umgebenden Landnutzung) sowie der Bestandeshöhe. Bemerkenswert ist, dass die modellierte Cd-Deposition - wie bereits bei der Korrelationsanalyse – in ihrer prädiktive Kraft zurücktritt. Im RF-

Modell zeigt die Gesamtdeposition (EMEP; Mittel der Jahre 2013-2015) noch eine mittlere relative Variablenwichtigkeit, im MLR-Modell ist sie als Prädiktor nicht mehr enthalten. Weitere Prädiktoren mit einem vergleichweise geringen, aber signifikanten Einfluss auf die Cd-Konzentrationen in den Moosen bilden: Die mittlere Niederschlagsmenge der letzten 90 Tage vor der Probenentnahme, der agrarische und forstliche Flachenanteil in 5-10 km sowie der forstliche Flächenanteil in 250-300 km rund um die Probenentnahmestelle, der mittlere Abstand zur Projektion des Kronenraums angrenzender Baumbestände, der Grad der Gehölzbedeckung bzw. die Hangneigung der Entnahmefläche sowie auch das Substrat, von dem die Moos-Proben entnommen wurden (Boden, Baumstumpf).

Cu - Kupfer. Das RF-Modell für Kupfer zeigt mit einem RSQ von 42 % nach Stickstoff die zweithöchste Erklärungskraft unter den sieben RF-Modellen (Anhang A9.3). Gleiches gilt für das MLR-Modell mit einem R^2 von 0,38 (Anhang A9.11). Die Variablen mit der vergleichsweise höchsten prädiktiven Kraft bilden bei beiden Modellen der maximale Abstand zu angrenzenden Bäumbeständen (negativ), die Dichte der forstlichen Nutzung im Radius 300 km (negativ) sowie die Bevölkerungsdichte im Radius 50 km um die Moossammelstelle (positiv) (Anhänge A9.5 und A9.13). Hierin zeigen sich v.a. der Einfluss des Kronentraufeffektes und der Einfluss urbaner Emissionen. Eine signifikante Abhängigkeit besteht zudem zur Moosart. Bei gleichen Merkmalsausprägungen ergibt das Schätzmodell der Multiplen Linearen Regression in *Plesch* stets 14 % und in *Psepur* stets 18 % höhere Cu-Gehalte als in *Hypcup* (Anhang A9.11). Als weitere Prädiktoren mit eher nachgeordneter relativer Bedeutung im RF-Modell sind die orographische Höhe, die räumliche Dichte urban-industrieller Nutzungen (75-300 km), die Humusform sowie die mittlere Niederschlagsmenge (90-Tage-Mittel) zu nennen.

Hg - Quecksilber. Der vom RF-Modell erklärte Anteil an der Gesamtvarianz der Hg-Akkumulation in den Moosen beträgt RSQ = 20 % (Anhang A9.3). Ähnlich ist es beim MLR-Modell mit R^2 = 0,21 (Anhang A9.11). Das 90 Tage-Mittel der Niederschlagshöhe erweist sich als starker Prädiktor in beiden Modellen (Anhänge A9.6 und A9.14), wobei mit zunehmendem Niederschlag der Hg-Gehalt in den Moosen signifikant abnimmt, was mit Auswaschungseffekten in Verbindung stehen könnte. Zudem weist im RF-Modell der Agrarflächenanteil im Radius von 50 km eine hohe und im MLR-Modell im Radius von 75 km zumindest eine mittlere relative Variablenwichtigkeit auf. Eine geringe bis mittlere prädiktive Kraft kommt der forstlichen Nutzung in den Radien 75-300 km (RF) bzw. 75-200 km (MLR) zu. Hinsichtlich aller weiteren Prädiktoren unterscheiden sich die Ergebnisse der Regressionsanalyse deutlich: Während die Random Forest Regression den mittleren Abstand zu angrenzenden Baumbeständen, die orographische Höhe sowie die modellierte Gesamtdeposition (EMEP; Mittel der Jahre 2013-2015) als Einflussfaktoren aufdeckt, sind es bei der Multiplen Linearen Regression die Höhe der Baumschicht, die Gehölzbedeckung der Entnahmefläche sowie die Moosart. D.h. in beiden Modelle spielen unterschiedliche Indikatoren der Vegetationsstruktur eine Rolle, was den Effekt des Traufeinflusses auf die Hg-Konzentrationen in den Moosen widerspiegelt. Die Multiple Lineare Regression ergibt gegenüber *Hypcup* eine moosartenabhängige Verschiebung des entlogarithmerten Achsenabschnitts (intercept) bei *Plesch* um -13 % und bei *Psepur* um -18 % (Anhang A9.11).

Ni - Nickel. Entsprechend den Kennziffern der Anpassungsgüte beider Modelle (RF: RSQ = 35 %; MLR: R^2 = 0,32) werden ca. 32–35 % der Gesamtvarianz durch die gewählten Prädiktoren erklärt (Anhänge A9.3 und A9.11). Die stärkste Abhängigkeit der Ni-Konzentrationen in den Moosen besteht zur Moosart. Im MLR-Modell verringert die Moosart als kategoriale Variable den Achsenabschnitt gegenüber *Hypcup* bei *Plesch* um -31 % und bei *Psepur* um -39%, berechnet auf der Grundlage der entlogarithmierten Werte aus Anhang A9.11. Als weiterer starker Prädiktor tritt die Dichte der forstlichen Nutzung in 100 km um die Entnahmefläche in Erscheinung (RF, MLR) (Anhänge A9.7 und A9.15), wobei gilt: Je höher der forstliche Flächenanteil, desto höher die Ni-Konzentrationen. Ebenso hat in beiden Modellen die Bevölkerungsdichte einen starken Einfluss der Ni-Gehalte in den Moosen, wobei im RF-Modell der Radius 50 km und im MLR-Modell der Radius 100 km die relativ größte Variablenwichtigkeit aufweist. Der positive Zusammenhang verdeutlicht den Einfluss urbaner Emissionen auf den Ni-

Gehalt in den Moosen. Die Random Forest Regression zeigt untergeordnet für die orographische Höhe sowie die Dichte urban-industrieller Nutzungen in den Radien 75 und 150 km und die Multiple Lineare Regression für die Entfernung zum Meer eine mittlere Variablenbedeutung.

Pb – Blei. Die Gütekennziffern beider Modelle weichen mit RSQ = 22 % (RF) und R^2 = 0,32 (MLR) deutlich voneinander ab (Anhänge A9.3 und A9.11). Übereinstimmungen beider Modelle finden sich dennoch hinsichtlich der stärksten Prädiktion für die Pb-Gehalte in den Moosen: Niederschlagsmenge (3-Jahresmittel), urban-industrieller Flächenenanteil im Radius von 25 km um die Moosentnahmestelle sowie die Moosart (Anhänge A9.8 und A9.16). Hier zeigen sich im Schnitt höhere Pb-Werte bei höheren Niederschlägen und bei höherer Dichte urban-industrieller Nutzungen, was auf den Einfluss urbaner Emissionen hindeutet. Die moosartenspezifisch ermittelten entlogarithmierten Achsenabschnitte des MLR-Modells verdeutlichen, dass die Pb-Gehalte bei *Plesch* stets um -22 % und bei *Psepur* stets um -30 % geringer geschätzt werten als bei *Hypcup*. Es folgen in ihrer Variablenwichtigkeit der Agrarflächenanteil in Radien von 200-300 km (RF) bzw. 150-200 km (MLR), der urbane Flächenanteil in Radien von 50-75 km (RF) bzw. 1 km (MLR) sowie der Bevölkerungsdichte im Radius 100 km (RF) bzw. 5 km (MLR). Der Agrarflächenanteil im Radius 150 km zeigt im MLR-Modell eine negative und der im Radius 200 km eine positive Beziehung an, was eine Interpretation der gegenläufigen Steigungen erschwert. Weitere signifikante, aber eher untergeordnete Einflüsse auf die Zielvariable ergeben sich für das 90-Tage-Mittel der Niederschlagssumme (RF) und das Minimum der Bestandshöhe umliegender Gehölzbestände (MLR). Die modellierte atmosphärische Deposition spielt in beiden Modellen keine Rolle.

Zn – Zink. Die Varianz der Zn-Gehalte in den Moosen werden durch die nach Rückwärtsselektion verbliebenen Prädiktoren bei RF zu 39 % (RSQ = 39 %) und bei der MLR zu 36 % (R^2 = 0,36) erklärt (Anhänge A9.3 und A9.11). Die Prädiktoren mit der stärksten Erklärungskraft in beiden Modellen bilden die Dichte der forstlichen Nutzung in Radien 250-300 km (RF, MLR), die Bevölkerungsdichte in 100 km (RF) bzw. 50 km (MLR) sowie die Moosart. Die MLR zeigt: Ein hoher Waldanteil und eine geringe Bevölkerungsdichte in den relevanten Radien bedeuten eine geringere Zn-Bioakkumulation. Zudem werden durch das MLR-Modell die Elementkonzentrationen in *Psepur* um 37 % höher geschätzt als bei *Hypcup* und *Plesch*. In der RF-Regression treten weiter die Niederschlagsmenge (3-Jahres-Mittel) und der agrarische Flächenanteil (300 km) mit mittlerer Variablenwichtigkeit auf (Anhang A9.9), und in der ML-Regression sind es der mittlere Abstand zu angrenzenden Baumkronen und die Winderosionsempfindlichkeit der Böden in 1 km Umkreis um die Entnahmefläche (Anhang A9.17). Weitere signifikante Prädiktoren allerdings mit vergleichsweise geringen Commonality Coefficients bilden die urban-industrielle Nutzung im Radius 10 km sowie der gewichtete, aus der umgebenden Landnutzung und der Gehölzbedeckung der Probefläche abgeleitete gewichtete Blattflächenindex.

N – Stickstoff. Die Regressionsmodelle für Stickstoff zeigen mit RSQ = 50 % (RF) und R^2 = 0,42 (MLR) im Vergleich zu den Metallen die höchste Anpassungsgüte (Anhänge A9.3 und A9.11). Die erklärte Varianz ist höher als erwartet, da N als Makronährelement an zahlreichen Stoffwechselprozessen in der Moospflanze beteiligt ist (Harmens et al. 2011). Höchste Variablenbedeutungen kommen in beiden Modellen der Dichte der forstlichen Nutzungen (250-300 km) und der Moosart zu (Anhänge A9.10 und A9.18). Die MLR ergibt für *Psepur* stets um 15 % höhere N-Gehalte in den Moosen als bei *Hypcup* und *Plesch*. In der RF-Regression hat zudem die Bevölkerungsdichte in 100 km um die Probenahmestelle höchste Bedeutung für die Schätzung der N-Gehalte im Moos, im MLR-Modell dagegen keine Bedeutung. Eine im RF-Modell hohe und im MLR-Modell noch mittlere Variablenbedeutung kommt der Entfernung zu Baumkronen zu, wobei mit zunehmendem Abstand der N-Gehalt in den Moosen geringer wird. Dies verdeutlicht den Einfluss des Kronentraufeffektes auf die N-Gehalte im Moos. Der atmosphärischen Deposition (LE, mittlere Gesamtdeposition der Jahre 2013-2015) kommt nur eine mittlere Bedeutung in beiden Modellen zu. Im RF-Modell haben zudem der gewichtete Blattflächenindex (LAI2), der Deckungsgrad der Bäume auf der Entnahmefläche sowie die mittlere Bestandshöhe eine

geringe bis mittlere Bedeutung, was in Verbindung mit dem Kronentraufeffekt gebracht werden kann. Gleiche Bedeutung haben die potentielle Erosionsgefährdung der Ackerböden durch Wind (Radius 1 km) sowie die Entfernung zu Bundesstraßen, was auf den Einfluss lokaler Emissionsquellen (Stäube, Verkehrsemissionen) hindeutet.

Prädiktoren. Die prädiktorenspezifische Betrachtung beider Regressionen (Abbildung 32) ergibt folgendes Bild, wobei zu beachten ist, dass alle kategorialen Variablen - mit Ausnahme der Moosart - nur mittels Random Forests untersucht wurden:

Abbildung 32: Übersicht der relativen Bedeutungen der Prädiktoren im RF-Modell (links) und MLR-Modell (rechts)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Die Klassifikation gibt jeweils den prozentualen Anteil der relativen Bedeutung des Prädiktors an der Summe der relativen Bedeutungen aller elementspezifisch relevanten Prädiktoren wieder. Als Kennwerte der relativen Bedeutung wurden verwendet: Prozentuale Zunahme des mittleren quadratischen Fehlers (IncreasedMSE) für das RF-Modell; Commonality Coefficient (CCTotal) für das MLR-Modell

Atmosphärische Deposition. Hinsichtlich der modellierten atmosphärischen Deposition (LE und EMEP; 2015, Mittel der Jahre 2013-2015) zeichnet sich ab, dass diese eine im Vergleich zu früheren Kampagnen geringere prädiktive Kraft für die jeweiligen Elementkonzentrationen in den Moosen aufweist. Für N (LE; 2013-2015) und Hg (EMEP; 2013-2015) kommt der berechneten Deposition im Moos-Monitoring eine mittlere Variablenbedeutung, für Cd (EMEP; 2013-2015) eine geringe und für Pb keine Bedeutung zu. Ein Grund für die rückläufige Erklärungskraft der Deposition bei Cd und Pb kann in der Abnahme der Depositionshöhe und der damit einhergehenden Zunahme der relativen Bedeutung anderer Prädiktoren (umgebende Landnutzung, Bevölkerungsdichte) gesehen werden. So

ist der Median der mit dem EMEP/MSC-E-Modell berechneten Cd-Deposition im Zeitraum 2005-2015 von 41,29 µg/m² a auf 26,06 µg/m² a und bei Pb von 1660,33 µg/m² a auf 1052,52 µg/m² a zurückgegangen. Im Vergleich der beiden chemischen Transportmodelle tritt die mit dem EMEP/MSC-W-Modell berechnete N-Deposition in ihrer prädiktiven Kraft deutlich hinter der des LOTOS-EUROS-Modells zurück. Eine Erklärung hierfür könnte in der vergleichweise geringeren Auflösung und mangelnden Datenqualität der für das Jahr 2015 verwendeten EMEP-Modellierungen liegen, welche noch auf den Emissionen des Jahres 2014 basieren.

Meteorologie. Die mittlere Niederschlagssumme 2013-2015 ist als bedeutender Einflussfaktor für Cd, Pb und Zn, das 90-Tage-Mittel für Hg und Pb und untergeordnet auch für Cd und Cu auszumachen, die Witterung (3-Tages-Mittel) dagegen bei keinem Element, ebensowenig wie die lokale Hauptwindrichtung. Die in Anlehnung an Amodio et al. (2014) überprüfte Hypothese, dass höhere Niederschläge zur Zeit der Probenentnahme besonders in belasteten Gebieten zu höheren Elementkonzentrationen führen, konnte anhand der Daten des MM2015 nicht bestätigt werden. Zum einen erweist sich im MLR-Modell die relativ hohe Variablenwichtigkeit des 90-Tage-Mittels bei Hg als negative Relation, zum anderen zeigt im RF-Modell das 3-jährige Mittel für Pb und Cd jeweils höhere Variablenbedeutungen als das 90-Tage-Mittel.

Geologie / Boden / Relief. Unter den topographischen Kenngrößen zeigen sich die orographische Höhe (Cu, Hg, Ni) und die Hangneigung (Cd) als stärkste Prädiktoren sowie unter den bodenkundlichen Kenngrößen die Humusform (Cu). Dagegen sind Exposition, Ausgangsgestein, Bodenart, Mächtigkeit der Humusschicht, HM-Gehalte im Oberboden an keinem der Regressionsmodelle beteiligt.

Probenentnahme. Die Moosart hat in allen Modellen eine sehr hohe (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn und N) oder hohe Variablenbedeutung (Hg). Damit werden Ergebnisse früherer multivariat-statischer Analysen (Lequy et al. 2017a, b; Meyer 2017; Holy et al. 2010; Schröder et al. 2010a) bestätigt. Wichtig zu betonen aber ist, dass die in diesen Untersuchungen aufgedeckten Randbedingungen, unter denen die Moosarten unterschiedliche Stoffkonzentrationen aufweisen, selbst räumlich stark variieren können. Dies gilt sowohl für die großräumige Betrachtung als auch für die kleinräumige, bei der ebenfalls die mikrostandörtliche Variabilität der Deposition keinen sauberen Schluss darauf zulässt, ob es die Moosart oder die kleinstandörtliche Varianz der Deposition ist, die die ggf. unterschiedlichen Elementgehalte verursachen. Siewers et al. (2000) raten von einer rechnerischen Umrechnung moosartenspezifischer Stoffgehalte ab, nicht zuletzt weil sie auch elementspezifisch sind. Folglich sind belastbare Bestimmungen des Einflusses der Moosart auf die akkumulierte Deposition nur in systematischen, statistisch abgesicherten Laborexperimenten möglich, in denen alle Faktoren wie Licht, Boden, Temperatur etc. konstant sind und nur die Moosarten sowie die Elemente und deren Konzentration in der künstlich erzeugten nassen und trockenen Deposition systematisch variiert werden. Solche Laborstudien sollten im Moos-Monitoring 2020 erfolgen.Während durch die MLR-Modelle bei den Nährelementen Cu, Zn und N bei für *Psepur* und *Plesch* gegenüber *Hypcup* bei ansonsten gleichen Merkmalsausprägungen durch Verschiebung des jeweiligen Achsenabschnitts signifikant höhere bis gleichhohe Elementgehalte geschätzt werden, sind es bei Cd, Hg, Ni und Pb signifikant geringere bis gleichhohe Metallgehalte (Anhang 9.11). Der Einfluss der Moosart auf Stoffaufnahme und –akkumulation im Zusammenwirken mit anderen Prädiktoren konnte durch das MLR-Modell damit elementspezifisch quantifiziert werden. Eine Anwendungsmöglichkeit der moosartenspezifischen Zu- und Abschläge für den Achsenabschnitt (intercept) zum Zwecke der Transformation der Stoffgehalte von einer Moosart auf die Andere ergibt sich hieraus nicht. Neben der Moosart hat unter den die Bedingungen der Probenentnahme charakterisierenden Merkmalen nur noch der Bewuchs (Baumstumpf, Boden) Einfluss auf die Cd-Konzentrationen im Moos. Die Häufigkeit des Moos-Vorkommens spielt bei den hier untersuchten Elementen als Prädiktor keine Rolle. Die Bedeutung des Vorkommens von Kalkpartikeln, konnte nicht geprüft werden, da keine Kalkpartikel im Gelände beobachtet wurden.

Vegetationsstruktur. Von den untersuchten 14 Vegetationsstrukturmaßen bildet der mittlere Abstand zu angrenzenden Baumbeständen den vergleichsweise stärksten Prädiktor (Cd, Cu, Hg, Zn und N), gefolgt von der Bestandshöhe (Cd, Hg, Pb und N), dem Blattflächenindex (Cd und N; untergeordnet für Zn) und schließlich dem Deckunggrad der Baumschicht (Ni; untergeordnet für Cd und Hg). Damit werden die Ergebnisse der multivariat-statistischen Analysen des MM2005 (Pesch et al. 2007a) hinsichtlich Abstand und Bestandshöhe für N bestätigt (Blattflächenindex und Deckungsgrad wurden im MM2005 nicht untersucht). Im Gegensatz zu den kleinräumigen Untersuchungen zum Kronentraufeffekt (Kapitel 7) erweist sich der Abstand zu Bäumen bei allen sechs HM und N als stärkerer Prädiktor als der Blattflächenindex. Ein Grund hierfür könnte sein, dass der aus der umgebenden Landnutzung (z.B. Laubwald, Nadelwald) abgeleitete LAI auch eine naturräumlich bedingte Verteilung aufweist. So sind Laubwälder in Tieflandlagen und Nadelwälder in Bergwaldlagen verbreiteter und damit der LAI anders als der Abstand zu Bäumen ein Indikator nicht nur für den kleinräumig wirkenden Filtereffekt lokaler Baumbestände, sondern gleichzeitig auch der großräumig variierenden Einflüssse (z.B. Deposition). Letzteres hat keinen Einfluss, wenn man wie in Kapitel 7 Relationen von Merkmalsausprägungen zwischen Trauf- und Offenlandstandorten anstatt wie hier absolute Werte verwendet. Hieraus ergibt sich als weiterführende Hypothese, dass Korrelation und Regression innerhalb ökologischer Raumklassen (ELCE; Hornsmann et al. 2008) stärkere statistische Beziehungen für den LAI zeigen sollten, da diese hinsichtlich vorherrschender Baumarten homogenere Einheiten darstellen.

Landnutzungsdichte. Die räumliche Dichte diverser Landnutzungsklassen um die Moosentnahmeflächen hat in vielen Fällen hohe Erklärungskraft für die Elementkonzentrationen in den Moosen. Bei den Wäldern und Forsten sind es überwiegend die Flächenanteile in größeren Radien 100-300 km, welche als bedeutsame Prädiktoren für Cu, Hg, Ni und N auftreten. Bei den urbanen Flächenanteilen sind es elementspezifisch verschiedene Radien zwischen 25 und 300 km (Cd, Cu, Ni, Pb und N) und bei den Agrarflächenanteilen zumeist Radien zwischen 50 und 300 km. Die Landnutzungsdichte in Radien < 25 km ist eher selten von Bedeutung (Cd, Pb, N). Hieraus folgt, dass durch die räumliche Landnutzungsdichte weniger der Einfluss einzelner lokaler Emissionsquellen im engeren Umfeld der Mossentahmefläche indiziert wird als vielmehr die großräumig variierende atmosphärische Deposition. Hierfür sprechen gleichfalls die Ergebnisse der geostatistischen Variogrammanalyse, nach der für die sieben Elemente Reichweiten der räumlichen Autokorrelationen der Stoffgehalte in den Moosen zwischen 67 km (Hg) und 223 km (Cd) ermittelt wurden (Anhang A5.14). Die Befunde der zumeist höheren Bedeutung der größeren gegenüber den kleineren Radien überrascht zunächst, geht man davon aus, dass die Filterwirkung eher lokal bzw. für vertikale als horizontale Stofftransportrichtungen eine Rolle spielt. Dies deutet darauf hin, dass durch die Dichte der umgebenden Landnutzung weniger die Filterwirkung der Wälder als das Abgeschiedensein bzw. Nicht-Abgeschiedensein von anderen Einflussfaktoren abgebildet wird. Zum anderen folgt hieraus, dass die durch die räumliche Dichte der Landnutzung v.a. die großräumige Variabilität dieser Emissionsquellen und ihr Einfluss auf die Stoffkonzentrationen in den Moosen indiziert wird, diese also die kleinräumige Variabilität der Emissionsquellen (z.B. von Agrar- und Siedlungsflächen verwehte Stäube mit ihren Stoffgehalten) überlagert. Für diese Interpretation spricht auch, dass die Abstände lokaler Emissionsquellen zu den Moosentnahmeflächen als Prädiktor eine eher untergeordnete Rolle spielen (s.u.).

Bevölkerungsdichte. Die Bevölkerungsdichte im 50 und 100 km Radius um die Entahmestelle ist bei allen Elementen mit Ausnahme von Hg und N eine Variable mit hoher Erklärungskraft. Die Dichte im Radius 5 km tritt dabei in ihrer Bedeutung zurück. Je höher die Bevölkerungsdichte in Radien ≥ 50 km desto höher im Schnitt die Gehalte von Cd, Cu, Ni, Pb und Z in den Moosen, wie die entsprechenden MLR-Modelle zeigen (Anhang A9.11). Die Richtung des Zusammenhangs lässt sich somit alleine am RF-Modell nicht eindeutig feststellen, da die Möglichkeiten der Interpretation aufgrund Hunderter an der RF-Regression beteiligter Einzelbäume grundsätzlich erschwert ist. Betrachtet man zumindest den ersten Baum des RF-Ensembles, was einer Analyse mittels CART gleichkommt, ergibt sich bei N wie

bei den HM eine positive Beziehung, d.h. je höher die Werte der durch die Splitvariable (= Bevölkerungsdichte) am jeweiligen Knoten erzeugten beiden Klassen der Bevölkerungsdichte, desto höher meistens die an den nachfolgenden beiden Knoten geschätzen Werte für die Zielvariable (= N-Gehalt im Moos). Wie bei der Dichte der umgebenden Landnutzung dürfte die Bevölkerungsdichte weniger den Einfluss lokaler Emissionsquellen anzeigen, als vielmehr die für die Elementkonzentrationen in den Moosen verantwortlichen großräumigen Einflüsse. Um mögliche Optima der relevanten Radien aufzudecken, sollte daher in nachfolgenden Untersuchungen die Bevölkerungsdichte auch in Radien > 100 bis 300 km einbezogen werden.

Sonstige potenzielle Emissionsquellen. Von den zahlreichen im MM2015 erfassten potenziellen lokalen Emissionsquellen (Tabelle 26) zeigt nur der Abstand zu Bundesstraßen (N; Verkehrsemissionen) eine hohe Variablenbedeutung in der RF-Regression. Der Abstand zum Meer ist ein relevanter Faktor allein für Ni. Je größer der Abstand, desto geringer die in den Moosen gemessenen Ni-Gehalte. Für Ni ist zumindest bekannt, dass es zur Akkumulation in den Meeren neigt und als Sea-Spray-Aerosol in die Atmosphäre emittiert wird (Eisler 2007). Die potenzielle Erosionsgefährdung der Ackerböden durch Wind in 1 km um die Probenentnahmestelle zeigt sich bei N in beiden Modellen (RF, MLR) als vergleichsweise starker Prädiktor. Mit steigender Winderosionsgefährdung steigt auch die N-Konzentration in den Moosen, was auf eine tatsächliche Re-Emission stickstoffhaltiger Partikel von Ackerflächen und Ablagerung auf den Moosen hindeutet. Damit erweist sich die Winderosionsgefährdung von Ackerböden bei N als signifikanterer Prädiktor, als der Agrarflächenanteil im selben Umkreis.

Insgesamt ist festzuhalten, dass in dem gegenüber dem MM2005 erweiterten Variablensatz folgende Deskriptoren als sinnvolle Ergänzung angesehen werden können: Landnutzungdichte in erweiterten Radien 150 bis 300 km, Bevölkerungsdichte in erweiterten Radien 50 und 100 km, Winderosionsgefährdung von Ackerflächen im Radius 1 km, 3-Jahres- und 90-Tage-Mittel der Niederschlagssumme. Wie auch im MM2005 treten im MM2015 v.a. die Abstände zu potenziellen Emissionsquellen, die Hintergrundwerte der Schwermetallgehalte in Oberböden, die Distanz zum Meer sowie die lokale Hauptwindrichtung in ihrer Bedeutung als Prädiktoren stark zurück.

9 Integrative Bestimmung der atmosphärischen Schwermetall- und Stickstoffdeposition mit Modellierung und Moosmonitoring

9.1 Hintergrund und Ziele

Die Bestimmung der Exposition terrestrischer Ökosysteme gegenüber Stoffeinträgen aus der Luft kann mit technischen Probenentnahme- und Analyseverfahren, Bioindikatoren und Modellierungen erfolgen. Die Methoden sind zueinander komplementär und weisen jeweils spezifische Vor- und Nachteile auf (Schröder et al. 2016; 2017b). Dabei liefert das Biomonitoring mit Moosen ein aus der Anreicherung von Stoffen abgeleitetes, mithin indirektes Maß zur Charakterisierung von Hintergrundbelastungen durch atmosphärische Stoffdeposition in räumlich dichten Messnetzen (Hoodaj et al 2012; Mohr 2007). Bestehende Unsicherheiten in den Emissiondaten (Emissionshöhe, Vollständigkeit) bilden gegenwärtig den Hauptgrund dafür, dass atmosphärische Stoffeinträge in Ökosysteme derzeit nicht mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden können (Engardt et al. 2017; Schröder et al. 2014). Weiter bedingt auch die im European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) gebräuchliche Raster-Auflösung von 50 km mal 50 km (Tørseth et al. 2012), dass Untersuchungen zu kleinflächigeren Ökosystemen wie etwa Abschätzungen von Überschreitungen kritischer Wirkschwellen (Critical Loads – CL; ICP Modeling & Mapping 2004-2013) mit zusätzlichen Unsicherheiten behaftet sind. Inzwischen stehen deutlich höher aufgelöste EMEP-Depositionsdaten für N zur Verfügung einschließlich nachträg-

licher Berechnungen für das Jahr 2015, die jedoch zum Zeitpunkt dieser Auswertungen nicht zur Verfügung standen (erst ab dem EMEP-Bericht 2018). So beträgt die aktuelle Auflösung des EMEP-Depositionsgitters für N 0,1° × 0,1°. Viele Anwendungsfelder erfordern ferner eine landnutzungsspezifische Depositionsschätzung (Schaap et al. 2017, 2018), so etwa für Charakterisierungen der N-Hintergrundbelastung von Lebensraumtypen nach Anhang I der FFH-Richtlinie im Zusammenhang mit FFH-Verträglichkeitsprüfungen nach dem BNatSchG (FGSV 2014).

Ziel der vorliegenden Studie ist es, die Ergebnisse des MM2015 mit entsprechenden Modellierungen der atmosphärischen Deposition in Deutschland integrativ für eine Depositionsschätzung mit Biomonitoring und Modellierung auszuwerten und damit die jeweiligen Vorteile beider Verfahrensansätze in einer komplementären Methodik zusammenzuführen. Als Bioindikationsdaten werden die geostatistischen Flächenschätzungen der Elementkonzentrationen in den Moosen (Kapitel 5) sowie die anhand des gewichteten Blattflächenindexes (wLAI) auf standardisierte Vegetationsstrukturen bzw. Landnutzungen (hier: Grasland, Laubwald, Nadelwald) transformierten und räumlich verallgemeinerten Elementgehalte in den Moosen (Kapitel 7) verwendet. Andererseits werden hochaufgelöste mit dem chemischen Transportmodell LOTOS-EUROS (LE) berechnete Daten zur nutzungsspezifischen N-Deposition in Deutschland (1 km x 1 km; Schaap et al. 2018) sowie Modellierungsdaten aus dem European Monitoring and Evaluation Programme (50 km x 50 km; Fagerli et al. 2018, Ilyin et al. 2016) herangezogen. Der Schwerpunkt der Studie liegt auf den vier Elementen der CLRTAP (Cd, Hg, Pb und N). Zum einen wird untersucht, ob und inwieweit eine Berechnung höher aufgelöster Karten der atmosphärischen Deposition (3 km x 3 km) mit Daten aus Modellierung und Moosmonitoring mittels Regression-Kriging (Schröder et al. 2011a, 2011b) möglich ist und für Abschätzungen von Überschreitungen kritischer Wirkschwellen in kleinflächigen Ökosystemen komplementär zur Modellierung mit EMEP genutzt werden können. Damit soll insbesondere auch gezeigt werden, wie die Bioindikation mit Moosen methodisch weiterentwickelt werden kann, um für die Wirkungsbewertung und darauf aufbauende Politikberatung optimal nutzbar zu sein. Zum anderen wird der Frage nachgegangen, ob und inwieweit räumliche explizite Aussagen zu nutzungsspezifischen Depositionen mittels Integration von Daten aus Modellierung und Biomonitoring generiert werden können.

Ein weiterer Ausgangspunkt war, dass im Projekt PINETI-I im Südwesten Baden-Württembergs ein Bereich mit stärkeren Unsicherheiten in der N-Depositionsmodellierung mit LE vermutet wurde, welcher u.a. mit in der Modellierung nicht berücksichtigten Luv-/Lee-Effekten am Schwarzwald in Verbindung gebracht wurde (Wichink-Kruit et al. 2014; zur Lage in diesem Bereich liegender Moos-Standorte siehe Abbildung 2. Hieran anknüpfend erhob sich für eine regionale Analyse die Frage, inwieweit diese Vermutung auch für die mit LE durchgeführten N-Modellierungen (2013-2015; Schaap et al. 2018) gilt und ob diese Vermutung mit den geostatistischen Flächenschätzungen der N-Gehalte in Moosen des MM2015 gestützt werden kann.

9.2 Material und Methoden

Grundlage der integrativen Analyse bilden die in Tabelle 27 aufgeführten Daten.

Tabelle 27: Übersicht der verwendeten Datengrundlagen aus Biomonitoring und Modellierung

Datensatz	Einheit
Modellierte atmosphärische Deposition	
Mittlere Cd-, Hg-, Pb-Gesamtdeposition der Jahre 2013-2015 und des Jahres 2015 (EMEP, 50 km x 50 km)	[µg m^{-2} a^{-1}]
Mittlere N-Gesamtdeposition der Jahre 2013-2015 und des Jahres 2015 (EMEP, 50 km x 50 km) [a)]	[mg m^{-2} a^{-1}]
Mittlere N-Gesamtdeposition der Jahre 2013-2015 (LOTOS-EUROS (LE), 1 km x 1 km, entsprechend der Nutzungsverteilung in jedem LE-Grid gewichtetes Mittel)	[mg m^{-2} a^{-1}]
Mittlere N-Gesamtdeposition der Jahre 2013-2015 (LOTOS-EUROS, 1 km x 1 km, nutzungsspezifisch: Grasland, Laubwald, Nadelwald)	[mg m^{-2} a^{-1}]
Moos-Monitoring 2015	
Geostatistische Flächenschätzung der Cd, Hg, Pb – Gehalte in den Moosen, 2015, 3 km x 3 km, auf Basis gemesser Werte	[µg/g]
Geostatistische Flächenschätzung der Hg, Pb – Gehalte in den Moosen, 2015, 3 km x 3 km, auf Basis transformierter Werte für den bundesweiten Durchschnitt des Blattflächenindexes (LAI 5,1)	[µg/g]
Geostatistische Flächenschätzung der N – Gehalte in den Moosen, 2015, 3 km x 3 km, auf Basis gemesser Werte	[%]
Geostatistische Flächenschätzung der N – Gehalte in den Moosen, 2015, 3 km x 3 km, auf Basis transformierter Werte für Nadelwald (LAI 11), Laubwald (LAI 5,79) und Grasland (LAI 2,96) und bundesweiter Durchschnitt des Blattflächenindexes (LAI 5,1)	[%]

[a)] für das Jahr 2015 standen zum Zeitpunkt der Untersuchung lediglich Modellierungen mit Emissiondaten des Jahres 2014 zur Verfügung

Schwermetalle. Für den korrelationsanalytischen Vergleich der Biomonitoring- und Modellierungsdaten (Spearman, Pearson) wurde für jedes EMEP-Grid des MSC-East-Modells (Cd, Hg, Pb; 2013-2015, 50 km x 50 km; Ilyin et al. 2016) der Medianwert der geostatistisch geschätzten Schwermetallgehalte in den Moosen (Cd, Hg, Pb; 2015, 3 km x 3 km) ermittelt. Für Hg und Pb wurden zudem die auf standardisierte Vegetationsstrukturen, d.h. einen LAI von 5,1 (= arithm. Mittel des LAI an den 400 Moosentnahmestellen) transformierten Elementgehalte in den Moosen (Kapitel 7) herangezogen. Für Cd lagen keine für bestimmte Landnutzungen transformierte Moos-Daten vor (Kapitel 7). Im Falle von Korrelationen mit r_p >= 0,4 (Pearson, grundlegend für die lineare Regression) erfolgte eine Quantifizierung der statistischen Beziehungen mittels linearer Regression. Anschließend wurden die modellierten Depositiondaten mit den entsprechenden Flächenschätzungen der Stoffgehalte in den Moosen zur Berechnung hochauflösender Karten der atmosphärischen Deposition mittels Regression-Kriging (Hengl et al. 2004, Odeh et al. 1995) integriert. Die Methode stützt sich auf hinreichend starke Zusammenhänge zwischen den zu integrierenden Daten sowie einer ausreichend hohen räumlichen Autokorrelation der Residuen (Schröder et al. 2011a, 2011b) in den Schritten:

1. Berechnung von Regressionskarten der Schwermetalldeposition (2013-2015, 3 km x 3 km) durch Anwendung der Regressionsfunktionen (Modellierung, Moosmonitoring) auf die geostatistischen Flächenschätzungen der Konzentrationen im Moos (2015, 3 km x 3 km),

2. Geostatistische Untersuchung der Residuen auf räumliche Autokorrelation (Variogramm-Analyse) und bei nachgewiesener räumlicher Autokorrelation Berechnung von Residuenkarten mittels Kriging-Interpolation (3 km x 3 km),
3. Addition der Regressions- und Residuenkarten zur Erzeugung von Schwermetalldepositionskarten Deutschlands (2013-2015, 3 km x 3 km).

Auf Basis dieser hoch aufgelösten Regression-Kriging-Karten der atmosphärischen Deposition erfolgten wo es die Datenlage zuließ Abschätzungen von Überschreitungen kritischer Wirkschwellen (Critical Loads für den Ökosystemschutz[17]; Schröder et al. 2017b) und Vergleiche mit entsprechenden Abschätzungen auf der Grundlage der EMEP-Modellierung.

Stickstoff. Für die im Projekt PINETI-3 (Schaap et al. 2018) mit dem Modell LOTOS-EUROS (LE) berechneten atmosphärischen N-Depositionen (1 km x 1 km, 2013-2015, entsprechend der Nutzungsverteilung in jedem LE-Grid gewichtetes Mittel und nutzungsspezifisch für Nadelwald, Laubwald und Grasland) wurde zunächst für jede Rasterzelle der geostatistischen Flächenschätzungen der nutzungsspezifischen und -unspezifischen N-Konzentrationen in den Moosen (3 km x 3 km) der Medianwert der atmosphärischen Deposition als zentrale Tendenz ermittelt. Dementgegen wurde der mit dem Modell EMEP/MSC-W berechneten N-Deposition (Fagerli et al. 2018) der Medianwert der geostatistischen Flächenschätzung (3 km x 3 km) je EMEP-Gridzelle (50 km x 50 km, 2013-2015, nutzungsunspezifisch) zugewiesen. Auf dieser Basis erfolgten korrelationsanalytische Vergleiche (Spearman, Pearson) der modellierten atmosphärischen Deposition mit den geostatistischen Flächenschätzungen der Elementgehalte in den Moosen (2015, auf Basis gemessener Werte und auf LAI = 5,1 = arithm. Mittel des LAI an den 400 Moosentnahmestellen, LAI = 2,96 = Grasland, LAI = 5,79 = Laubwald und LAI = 11 = Nadelwald transformierter Werte). Im Falle von Korrelationstärken mit r_p >= 0,4 (Pearson) wurden die statistischen Beziehungen zwischen der modellierten atmosphärischen Deposition und den geostatistisch geschätzten Elementgehalten in den Moosen durch lineare Regression quantifiziert. Sodann wurden die Regressionsfunktionen auf die o.g. fünf unterschiedlichen geostatistischen Flächenschätzungen der Konzentrationen im Moos (Flächenschätzung auf der Grundlage der gemessenen Konzentrationen sowie der auf LAI 2,96, LAI 5,1, LAI 5,79 und LAI 11 transformierten Konzentrationswerte) angewendet und so drei hoch aufgelöste nutzungsspezifische und zwei nutzungsunspezifische Regressionskarten der N-Deposition (3 km x 3 km) berechnet. Dies bildete die Grundlage für graphische Vergleiche zwischen den N-Depositionsschätzungen (Regressionskarte, LE-Modellierung) sowie Vergleiche ihrer deskriptiv-statistischen Kenngrößen. Angesichts stark abweichender Varianzen (Regressionskarte, LE-Modellierung) wurden diese zwecks Verbesserung der Komparabilität standardisiert, wobei jeweils der Mittelwert gleich 0 und die Standardabweichung gleich 1 gesetzt wurde. Abweichungen vom jeweiligen bundesdeutschen Mittel wurden als Vielfaches der Standardabweichung ermittelt und ihre räumliche Verteilung kartographisch dargestellt. Die räumliche Verteilung positiver und negativer Abweichungen (regressionsanalytisch geschätzte minus modellierte Deposition) größer- und kleinergleich der einfachen Standardabweichung wurde entsprechend visualisiert.

Für die regionale Studie zur LE-Modellierung wurde ein die Luv- und die Lee-Seite des Schwarzwaldes umfassender Bereichs abgegrenzt und hierfür die LE-Modellierung der atmosphärischen N-Deposition (1 km x 1 km, 2013-2015, entsprechend der Nutzungsverteilung in jedem LE-Grid gewichtetes Mittel

[17] Critical Loads (für den Ökosystemschutz): Nach Ökosystemtypen differenzierte und anhand kritischer Konzentrationen im Boden für die Aufrechterhaltung der mikrobiellen Funktionen, zum Schutz von Pflanzen, Wirbellosen und der Mikrofauna und –flora des Bodens (Critical limits) bezifferte Gesamtrate stofflicher Einträge (Deposition und – nur bei Schwermetallen - Bewirtschaftung), unterhalb derer nachteilige Wirkungen auf Ökosysteme langfristig ausgeschlossen werden können (Schröder et al. 2017b).

der Trocken-, Nass- und Gesamtdeposition) mit den geostatistischen Flächenschätzungen der N-Konzentrationen im Moos (auf Basis der gemessenen und auf einen LAI von 5,1 transformierten Werte) räumlich verknüpft. Als quantitatives Maß der Ähnlichkeit der jeweiligen räumlichen Muster werden die Korrelationskoeffizienten (Spearman) zwischen der Trocken-, Nass- und Gesamtdeposition und den N-Gehalten in den Moosen ermittelt und auf Signifikanz getestet. Für den visuellen Vergleich werden die räumlichen Muster der Modellierungs- und Biomonitoringdaten einander kartographisch gegenübergestellt.

9.3 Ergebnisse

Cadmium. Zwischen dem 3-jährigen Mittel der modellierten Cd-Deposition (2013-2015) und den geostatistisch geschätzten Cd-Konzentrationen in Moosen bestehen mittlere (r_p = 0,48; Pearson), sämtlich signifikante ($p \leq 0{,}01$) Korrelationen (Anhang A10.1). Die Korrelationen fallen bei Verwendung der für das Beprobungsjahr 2015 modellierten Deposition geringer aus (r_p = 0,33). Für die lineare Regression standen 201 Wertepaare zur Verfügung (= Anzahl der EMEP-Grids in Deutschland). Bei einem Bestimmtheitsmaß von R^2 = 0,23 werden durch das lineare Modell näherungsweise 23 % der Varianz (= mittel) erklärt (Abbildung 33; Anhang A10.2). Der Gültigkeitsbereich des Modells kann mit 0,08 < x < 0,24 µg Cd /g im Moos angesetzt werden.

Abbildung 33: Regressionsmodell für den Zusammenhang zwischen Flächenschätzungen der Cd-Gehalte im Moos (Jahr 2015) und mit EMEP modellierter Cd-Gesamtdeposition (Mittel der Jahre 2013-2015) (links) und Variogammanalyse der räumlichen Autokorrelation der Residuen im Regressionsmodell (rechts)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm für Cd offenbart ein Nugget/Sill-Verhältnis von 0 % (Abbildung 33; Anhang A10.4), was einre sehr starken räumlichen Autokorrelation der Residuen im Cd-Regressionsmodell gleichkommt. Die Morans I-Statistik ($p < 0{,}01$) bestätigt die Signifikanz der räumlichen Autokorrelation innerhalb einer Reichweite von 107 km (Anhang A10.3). Abbildung 34 zeigt die durch Anwendung des Regressionsmodells auf die geoststiatische Flächenschätzung der Cd-Gehalte im Moos generierte Regressionskarte (LR). Sodann wurden die Residuen mittels Ordinary-Kriging räumlich verallgemeinert. Anschließend wurden die Regressions- und Residuenkarte zu einer Karte der atmosphärischen Cd-Deposition (RK) mit einer räumlichen Auflösung von 3 km x 3 km aufsummiert. Im Ergebnis ist die Streuung der modellierten Cd-Deposition (EMEP; Mittel der Jahre 2013-2015) bei einer Standardabweichung (SD) von 14 µg Cd m^{-2} a^{-1} deutlich höher, als die der entsprechenden Regressionsschätzung(LR; 6 µg Cd m^{-2} a^{-1})

Abbildung 34: Räumliche Verteilung der mit dem EMEP -Modell berechneten Cd-Deposition (Mittel der Jahre 2013-2015) (links), der aus Konzentrationen in Moosen abgeleiteten Regressionsschätzungen (LR) (mittig) sowie der durch Regression-Kriging (RK) (rechts) geschätzten Cd-Deposition

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

(Abbildung 34; Anhang A10.5), was eine Glättung der Regressionsschätzung gegenüber der Modellierung ausdrückt. Diese zeigt sich am deutlichsten in Nordrhein-Westfalen: Während die Regressionskarte in NRW keine Region mit Werten über dem 98. Perzentil der modellierten Deposition von 77,3 µg Cd m^{-2} a^{-1} aufweist, zeigt die Karte der EMEP-Modellierung insgesamt vier Depositionsfelder mit Depositionsraten über dem 98. Perzentil. Die Streuung der Regression-Kriging-Schätzung (RK; SD = 13 µg Cd m^{-2} a^{-1}) nähert sich derjenigen der EMEP-Modellierung an. Entsprechend bestehen auch größere Ähnlichkeiten zwischend den räumlichen Mustern der RK-Schätzung und der EMEP-Modellierung als zwischen der RK- und der Regressionsschätzung. Die Fläche der RK-Schätzungen größer dem 98. Perzentil in NRW ist mit 8955 km^2 etwas geringer als die der EMEP-Modellierung mit 10.000 km^2. Die erfolgten Abschätzungen der Überschreitungen von Critical Loads für den Ökosystemschutz zeigen, dass bei Cd nur sehr geringe Anteile der Rezeptorflächen in Deutschland sowohl bei Vergleichen mit der EMEP-Modellierung (0,2 %) als auch mit der Regression-Kriging-Schätzung (0,2 %) betroffen sind. Auf die vergleichende kartographische Gegenüberstellung der Critical-Load-Überschreitungen wurde daher verzichtet.

Quecksilber. Die Korrelationen zwischen den Hg-Gehalten in den Moosen und den entsprechenden EMEP-Modellierungen (2013-2015 und 2015) sind signifikant sehr schwach (r_p = 0,09; Pearson; r_s = 0,12-0,13; Spearman) (Anhang A10.1). Werden die bundesweit auf einen Blattflächenindex von LAI 5,1 (= bundesweites Mittel an den 400 Moos-Sammelstellen 2015) transformierten Hg-Gehalte verwendet, steigen die Korrelationen deutlich (r_p = 0,25-0,26; r_s = 0,32-0,33). Die Korrelationsstärke bei Hg ist für eine lineare Regression dennoch als nicht ausreichend einzustufen, womit sich im Falle von Hg sowohl Regressionsschätzung als auch Regression-Kriging-Schätzung der atmosphärischen Deposition erübrigen.

Blei. Die stärkste Korrelation bei Pb (r_p = 0,45) zeigt der Vergleich der geostatistischen Flächenschätzung der Pb-Gehalte im Moos (auf Basis der 2015 gemessenen Werte) mit dem 3-jährigen Mittel der

EMEP-Deposition (2013-2015). Die Korrelation gegenüber der für das Beprobungsjahr 2015 modellierten Pb-Deposition liegt dagegen deutlich niedriger (r_p = 0,14). Bei Verwendung der auf einen einheitlichen Blattflächenindex von 5,1 (= bundesweites Mittel an den 400 Moos-Sammelstellen 2015) transformierten Pb-Konzentration im Moos zeigen sich keine nennenswerten Unterschiede in der Korrelationsstärke im Vergleich zu den gemessenen Werten. Die statistischen Zusammenhänge wurden auf der Basis von 201 Wertepaaren durch lineare Regression quantifiziert (Abbildung 35; Anhang A10.2). Die durch das Modell erklärte Varianz beträgt 24 % (R^2 = 0,24 = „mittel"). Der Gültigkeitsbereich des Pb-Regressionsmodell liegt zwischen 1,25 < x < 3,6 µg Pb /g im Moos.

Abbildung 35: Regressionsmodell für den Zusammenhang zwischen Flächenschätzungen der Pb-Gehalte im Moos (Jahr 2015) und mit EMEP modellierter Pb-Gesamtdeposition (Mittel der Jahre 2013-2015) (links) und Variogammanalyse der räumlichen Autokorrelation der Residuen im Regressionsmodell (rechts)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Im Ergebnis der Variogrammanalyse der Residuen des Pb-Regressionsmodells wies das sphärische Modellvariogramm die beste Anpassung an das empirische Semivariogramm auf (Abbildung 35). Die Residuen zeigen eine sehr starke räumliche Autokorrelation mit einer Reichweite von 104 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0 % (Morans I mit p < 0,01) (Anhänge A10.3 und A10.4). Die Regressionskarte (LR) als Ergebnis der Anwendung des Regressionsmodells auf die geostatistischen Flächenschätzungen der Pb-Gehalte im Moos gibt Abbildung 36 wieder. Nach Interpolation der Residuen mittels Ordinary-Kriging und Addition der so erzeugten Residuenkarte zur Regressionskarte wurde die in Abbildung 36 dargestellte hochaufgelöste Karte (3 km x 3 km) der atmosphärischen Pb-Deposition (RK) erstellt.

Die räumliche Verteilung der Regressionsschätzung (LR) ist gegenüber der modellierten Deposition (EMEP; Mittel der Jahre 2013-2015) deutlich geglättet. Die Standardabweichung der modellierten Pb-Deposition ist mit 277 µg Pb m^{-2} a^{-1} entsprechend höher, als die Standardabweichung der Regressionsschätzung (135 µg Pb m^{-2} a^{-1}) (Anhang A10.5). Werte über dem 98. Perzentil der modellierten Deposition (1892,6 µg Pb m^{-2} a^{-1}) finden sich in Nordrhein-Westfalen innerhalb dreier Depositionsfelder des EMEP-Grids (= 7500 km^2). Die Regressionskarte weist Werte über dem 98. Perzentil in keinem Bereich, die Regression-Kriging-Schätzung (RK) solche in Nordrhein-Wesfalen und Baden-Württemberg (= 6093 km^2) auf. Entsprechend ist das räumliche Muster der RK-Schätzung der EMEP-Modellierung stärker angeglichen, als dasjenige der Regressionsschätzung (Abbildung 36).

Abbildung 36: Räumliche Verteilung der mit dem EMEP -Modell berechneten Pb-Deposition (Mittel der Jahre 2013-2015) (links), der aus Konzentrationen in Moosen abgeleiteten Regressionsschätzungen (LR) (mittig) sowie der durch Regression-Kriging (RK) (rechts) geschätzten Pb-Deposition

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Critical-Load-Überschreitungen bei der atmosphärischen Pb-Deposition für das Schutzziel Ökosystemintegrität betreffen in der Summe 34,9 % der Rezeptorfläche in Deutschland sowohl auf Grundlage der EMEP-Modellierung als auch der Regression-Kriging-Schätzung (Tabelle 28). Davon beträgt der Flächenanteil der CL-Überschreitungen über 10 g Pb ha^{-1} a^{-1} auf Basis der EMEP-Daten in der Summe 1,4 % und auf Basis der RK-Schätzung 1,2 %. Damit zeigen sich bezüglich der Gesamtflächenanteile zwischen den Abschätzungen der Critical-Load-Überschreitungen nahezu keine Unterschiede.

Tabelle 28: Flächenbilanz der Critical-Load-Überschreitungen der Pb-Gesamtdeposition für das Schutzgut Ökosysteme auf Basis der EMEP-Modellierung und der Regression-Kriging-Schätzung

EMEP Ex CL Pb [g ha^{-1} a^{-1}]	Regression-Kriging Ex CL Pb [g ha^{-1} a^{-1}]						
	< = 0	> 0 - 1	> 1 - 2	> 2 - 5	> 5 - 10	> 10	Summe
< = 0	64,52	0,48	0,11	0,02	---	---	**65,13**
> 0 - 1	0,44	1,26	0,75	0,35	---	---	**2,81**
> 1 - 2	0,13	0,50	2,25	1,45	0,02	---	**4,36**
> 2 - 5	---	0,11	1,11	14,23	1,70	0,01	**17,19**
> 5 - 10	---	---	---	1,76	7,20	0,15	**9,10**
> 10	---	---	---	---	0,41	1,00	**1,41**
Summe	**65,13**	**2,36**	**4,23**	**17,81**	**9,32**	**1,15**	**100,00**

Dagegen ergeben sich Unterschiede zwischen beiden Abschätzungen der CL-Überschreitungen insbesonde hinsichtlich der Lage der Abweichungen (Abbildung 37). Ökosysteme bei denen die CL-Überschreitung der EMEP-Modellierung gegenüber der Regression-Kriging-Schätzung um mindestens

eine Stufe höher liegt, betreffen in der Summe etwa 4,5 % der Rezeptorfläche in Deutschland (Tabelle 28). Umgekehrt beziffert sich die Gesamtfläche mit höheren Einstufungen aufgrund der RK-Schätzung auf 5,0 %. Die Abweichungen betreffen insbesondere Flächen an Rändern der EMEP-Depositionsfelder (Abbildung 37). Dabei liegen räumliche Schwerpunkte der Abweichungen v.a. in Bereichen, in denen die Unterschiede der modellierten Deposition zweier benachbarter EMEP-Depositionsfelder besonders groß sind.

Abbildung 37: Räumliche Verteilung der Critical-Load-Überschreitung der Pb-Gesamtdeposition für das Schutzgut Ökosystem auf Basis der EMEP-Modellierung (links) und der Regression-Kriging-Schätzung (mittig) und der Abweichungen um mindestens eine Stufe (rechts)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Stickstoff. Zwischen den modellierten N-Depositionen und den geostatistischen Flächenschätzungen der N-Konzentrationen in den Moosen bestehen sehr schwache bis schwache positive Korrelationen (Spearman, Pearson) gegenüber der EMEP-Modellierung (0,06-0,31; $p \leq 0{,}01$) und mittlere positive (0,40-0,60; $p \leq 0{,}01$) gegenüber der LOTOS-EUROS-Modellierung (Anhang A10.1). Das 1-jährige Mittel der EMEP-Modellierung (2015) ist mit den räumlich verallgemeinerten N-Gehalten in den Moosen etwas höher korreliert (r_p = 0,15-0,31) als das 3-jährige Mittel (2013-2015; r_p = 0,06-0,21). Die statistischen Zusammenhänge sind bei beiden chemischen Transportmodellen im Falle der auf einen LAI von 5,1 (bundesweites Mittel an den 400 Moos-Standorten) transformierten N-Gehalte in den Moosen höher (r_p = 0,21-0,51) als bei den regionalisierten N-Konzentrationsmessungen (r_p = 0,06-0,40). Die Korrelationsbeziehungen zwischen den nutzungsspezifisch modellierten N-Depositionen (LOTOS-EUROS; Grasland, Laubwald, Nadelwald) und den auf die entsprechenden Nutzungen und ihren typischen LAI transformierten Schätzungen der N-Konzentrationen in Moosen erweisen sich mit Koeffizienten von r_p = 0,57-0,60 als etwas stärker als diejenigen der nicht-transformierten N-Konzentrationsschätzungen (r_p = 0,45-0,48).

Die Quantifizierung der statistischen Abhängigkeiten (LE, geostatistische Flächenschätzung) mittels linearer Regression ergibt Modelle mit $0{,}26 \geq R^2 \geq 0{,}36$ bei Verwendung der vier auf die standardisierten LAI transformierten Flächenschätzungen der N-Konzentrationen in den Moosen (Anhänge A10.6

und A10.7). Das Modell auf Basis der nicht-transformierten Daten zeichnet ein $R^2 \geq 0{,}16$ aus (Abbildung 38; Anhang A10.6).

Abbildung 38: Regressionsmodell für den Zusammenhang zwischen geostatistischen Flächenschätzungen der N-Gehalte in den Moosen (2015) und mit LE modellierten N-Gesamtdepositionen (2013-2015)

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Die Anwendung der fünf Regressionsmodelle auf die Karten der N-Konzentrationen in den Moosen ergeben die in Abbildung 39 sowie den Anhängen A10.8 bis 10.11 enthaltenen fünf Regressionskarten der atmosphärischen Deposition (3 km x 3 km). Ihre Kennwerte (Anhang 10.12) verdeutlichen, dass die Varianz der den Regressionskarten zugrunde liegenden Depositionsschätzungen (Relativer Variationskoeffizient (CV) = 11-17 %) deutlich geringer ist als die der LOTOS-EUROS-Modellierungen (CV = 27-28 %), d.h. die Regressionsschätzung mit einer Glättung der modellierten Stoffeinträge verbunden ist. Die deshalb für Vergleiche zwischen den Modellierungen und Regressionsschätzungen standardisierten Abweichungen vom jeweiligen Mittelwert weisen bei allen fünf Kartensätzen ähnliche räumliche Muster auf (Abbildung 34; Anhänge A10.8 bis 10.11). Die Regressionsschätzungen auf Basis der gemessenen Werte liegen im Norden Schleswig-Holsteins, in weiten Teilen des nordwestlichen Niedersachsen, in Teilen Nordrhein-Westfalens sowie in einem schmalen Band an der Grenze zu Österreich (12 % der Gesamtfläche Deutschlands) mit Abweichungen > 1 SD deutlich unter der modellierten N-Deposition (Abbildung 39). Gebiete, in denen die Regressionsschätzungen deutlich höhere Depositionen im Verhältnis zur Modellierung erbringen, zeigen sich in weiten Teilen Mecklenburg-Vorpommerns sowie in Teilen Hessens und angrenzenden Bereichen (9 % der Fläche Deutschlands).

Eine räumliche Verallgemeinerung der N-Depositionen mittels RK auf der Basis der EMEP-Modellierung wurde durchgeführt aber nicht weiterverfolgt, da die ermittelten Korrelationsstärken zwischen den modellierten Daten und den geostatistischen Flächenschätzungen der N-Konzentrationen in den Moosen sehr gering waren. Hinsichtlich der LE-Modellierung zeigte sich, dass die Korrelationen für ein RK zwar ausreichend stark waren, die RK-Schätzungen sich aber aufgrund der Auflösung des LE-Grids von 1 x 1 km sehr stark an die Modellierung angepasst haben und kaum räumlich differenzierte Unterschiede bei den Depositionshöhen (LE, RK) auszumachen waren.

Abbildung 39: Vergleich der Regressionskarte der N-Gesamtdeposition (auf Basis gemessener und räumlich verallgemeinerter Werte) mit bestehenden LE-Modellierungen (Mittel der Jahre 2013 bis 2015) und Abweichungen vom Mittelwert (LE, MM) bzw. zwischen LE und MM

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Ähnliche Ergebnisse manifestieren sich beim Vergleich der modellierten Deposition mit den drei Karten der nutzungsspezifischen Regressionsschätzungen (Grasland, Laubwald, Nadelwald; Anhänge 10.9 bis 10.11): Gebiete in denen die Regressionsschätzungen die Modellierungen um mehr als eine Standardabweichung unterschätzen finden sich v.a. im nördlichen Schleswig-Holstein, im westlichen Niedersachsen sowie im Süden und Osten Bayerns (16-17 % der Fläche Deutschlands). Umgekehrt liegen die Regressionsschätzungen um eine Standardabweichung über den modellierten Depositionen am Oberrhein, in der östlichen Hälfte von Rheinland-Pfalz, in der nordöstlichen Hälfte Mecklenburg-Vorpommerns sowie in weiten Teilen Hessens (15-16 % der Fläche Deutschlands).

Die korrelationsanalytischen Vergleiche zwischen der mit LE modellierten Deposition (2013-15) und den geostatistischen Flächenschätzungen der N-Gehalte in den Moosen der Teilstichprobe um den Schwarzwald (n = 1633 Rasterelemente) ergeben folgendes Bild: Die größten Ähnlichkeiten zwischen den räumlichen Mustern zeigen sich bei der nassen Deposition (r_s = -0,02; p > 0,05), gefolgt von der

Abbildung 40: Räumliche Verteilung der mit LE modellierten N-Deposition (2013-2015) und geostatistischen Flächenschätzungen der N-Konzentrationen in den Moosen (MM2015)

Mit LOTOS-EUROS modellierte N-Gesamtdeposition (Mittel der Jahre 2013-2015): N (LE 2013-15, Gesamt) = Gesamtdeposition, N (LE 2013-15, Trocken) = trockene Deposition, N (LE 2013-15, Nass) = nasse Deposition (Mittel der Jahre 2013-2015); geostatistische Flächenschätzungen der N-Konzentration im Moos: N (MM 2015) = Flächenschätzung auf Basis der Messwerte, N (MM 2015; LAI 5,1): Flächenschätzung auf Basis der auf einen LAI von 5,1 (= bundesweites Mittel des Blattflächenindexes) transformierten Werte

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

Die korrelationsanalytischen Vergleiche zwischen der mit LE modellierten Deposition (2013-15) und den geostatistischen Flächenschätzungen der N-Gehalte in den Moosen der Teilstichprobe um den Schwarzwald (n = 1633 Rasterelemente) ergeben folgendes Bild: Die größten Ähnlichkeiten zwischen den räumlichen Mustern zeigen sich bei der nassen Deposition (r_s = -0,02; p > 0,05), gefolgt von der Gesamtdeposition (r_s = -0,11; p < 0,01) und die geringsten bei der trockenen Deposition (r_s = -0,26; p < 0,01). Dieser Befund zeigt sich noch deutlicher bei den Vergleichen mit den auf einen LAI von 5,1 (= bundesweites LAI-Mittel) transformierten N-Konzentrationswerten: nasse Deposition (r_s = 0,42; p < 0,01), Gesamtdeposition (r_s = 0,18; p < 0,01), trockene Deposition (r_s = -0,42; p < 0,01).

Die größten Abweichungen der LE-Modellierung von den räumlichen Mustern der geostatistisch kartierten Moosdaten bestehen demnach hinsichtlich der trockenen Deposition mit besonders geringen Depositionswerten und besonders hohen N-Konzentrationen in den Moosen westlich des Schwarzwaldes, während die räumlichen Muster der N-Gehalte in den Moosen der nassen Deposition eher folgen (Abbildung 40). Letzteres gilt zumindest für den Osthang des Schwarzwaldes, wohingegen zum Rheintal hin die modellierte Deposition wieder ab- und die Flächenschätzung der N-Konzentrationen in den Moosen zunimmt. Auch im Osten der Karte in Abbildung 40 weichen die räumlichen Muster deutlicher voneinander ab.

Zur Interpretation und Verwendung sämtlicher zuvor dargelegter Ergebnisse sind insbesondere für Stickstoff die nachfolgende Diskussion und die Schlusfolgerungen zu beachten.

9.4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse bestätigen erneut die Eignung ektohydrer Moose als Bioindikatoren für die atmosphärische Deposition von Cd, Pb und N. Die ermittelten Korrelationstärken für Cd (r_s = 0,24) und Pb (r_s = 0,35) sind im Vergleich zu denen der vier Vorgängerkampagnen 1990-2005 mit r_s = 0,39-0,52 (Cd) und r_s = 0,33-0,45 (Pb) (Harmens et al. 2012) etwas geringer. Dies könnte in der geringeren räumlichen Dichte des Moos-Messnetzes 2015 (n = 400) gegenüber denen der Vorgängerkampagnen (n = 592-1028) und mithin größeren Ungenauigkeit der geostatistischen Flächenschätzungen begründet sein. Auf die Einhaltung der Empfehlungen des ICP Vegetation zur räumlichen Beprobungsdichte, d.h. mind. 2 Standorte je EMEP-Grid (50 km x 50 km), mind. 1 Standort je 1500 km^2 und eine höhere Beprobungsdichte in Bereichen mit steileren Depositionsgradienten (ICP Vegetation 2014) sollte daher künftg unbedingt geachtet werden.

Die sehr geringen Korrelationen bei Hg dürften hauptsächlich mit dem ausgeprägten Ferntransport bei gasförmigem Quecksilber und der Verflüchtigung von im Boden vorhandenem Quecksilber in Verbindung stehen (BAFU 2018; Schaap et al. 2017). Die Studie konnte darüber hinaus belegen, dass der Kronentraufeffekt die Hg-Gehalte in den Moosen deutlich mitbeeinflusst. Die stärkeren Korrelationen bei Vergleichen mit den auf einen bundesweit vereinheitlichten Blattflächenindex von LAI 5,1 transformierten Gehalten im Moos im Gegensatz zu den Vergleichen mit den Messwerten geben hierfür ein klares Signal. Als möglicher Anknüpfungspunkt für die weitere Forschung ist daher die Erhöhung der Erhebungsgenauigkeit des Blattflächenindexes als Indikator des Kronentraufeffektes zu sehen, um so bestehende Unsicherheiten in den statistischen Transformationen der Hg-Gehalte in den Mossen zu verringern (Kapitel 7).

Der Befund, dass bei N beide Depositionsmodelle (EMEP, LOTOS-EUROS) die höchsten Korrelationen bei Verwendung der Depositionsdaten des Beprobungsjahres 2015 und nicht derjenigen der letzen drei Akkumulationsjahre (2013-15) zeigten legt es nahe, weitere Auswertungen mit EMEP-Depositionsdaten auf Basis der Emissionen des Jahres 2015 und ergänzend 2016 (= eigentliches Jahr der Beprobung) durchzuführen.

Wie bei Hg stellt auch bei N der Einfluss des Kronentraufeffektes auf die Konzentrationen in den Moosen einen wichtigen Faktor für die Höhe der Korrelationen dar. Deshalb ist auch hier die Erhöhung der Erhebungsgenauigkeit des Blattflächenindexes sehr zu empfehlen.

Die räumlichen Muster der N-Gehalte in den Moosen weichen von der EMEP-Modellierung deutlicher ab, als von der LOTOS-EUROS-Modellierung, was sich in sehr geringen Korrelationen gegenüber EMEP mittelstarken gegenüber LOTOS-EUROS (0,40-0,60; $p \leq 0{,}01$) ausdrückt. Inwieweit die Unterschiede beider chemischer Transportmodelle auf intrinsische Modellunsicherheiten oder Unsicherheiten in den verwendeten Eingangsdaten (Meteorologie, Emission) zurückzuführen ist, müsste in einem direkten Modellvergleich bei möglichst identischer Datenlage und ergänzend durch einen Abgleich mit den Daten aus dem Moos-Monitoring geklärt werden. In diesem Zusammenhang wäre auch zu klären, ob EMEP / MSC-W die berichteten Emissionsraten mit Hilfe von Expertenschätzungen – wie bei den Schwermetallen (Berdowski et al. 1997) – korrigiert. Wichtig zu betonen ist, dass in der einfachen Regression ein erheblicher Anteil an der unerklärten Varianz verbleibt, der auf weitere Einflussfaktoren als der atmosphärischen Deposition (v.a. die beprobte Moosart und die räumliche Dichte umgebender Landnutzungen) zurückzuführen ist. So ergibt die Multiple Lineare Regression beispielsweise für *Psepur* stets um 15 % höhere N-Gehalte in den Moosen als für *Hypcup* und *Plesch* (Kapitel 8), woraus Einbußen bei der Genauigkeit der N-Regressionskarten resultieren dürften. Nach wie vor offen bleibt dabei aber die Frage, ob es das unterschiedliche Akkumulationsverhalten der beprobten Moosarten oder es die (großräumige bis mikrostandörtliche) Variabilität der Deposition ist, welche die ggf. unterschiedlichen Elementgehalte verursachen.

Anwendungen der für Cd, Pb und N berechneten Regressionskarten für Abschätzungen der atmosphärischen Deposition und daraus resultierender Critical-Load-Überschreitungen werden angesichts der geringen Erklärungskraft der Modelle (R^2 = 0,16-0,21) und den durch die Regressionsschätzungen auftretenden Glättungen ausdrücklich nicht empfohlen. Besonders starke Abweichungen der aus den empirischen Biomonitoringdaten abgeleiteten Schätzungen von der Modellierung (z.B. um mehr als 1 SD) liefern aber wichtige räumliche Informationen für Lokalisierungen bestehender Unsicherheiten in der Depositionsmodellierung (z.B. aufgrund nicht berücksichtigter Emissionsquellen), was eines der Hauptziele des EMS darstellt (ICP Vegetation 2014). Hierzu zeigt die vorliegende Studie erstmals Möglichkeiten der Transformation stofflicher Konzentrationen in den Moosen für bestimmte Landutzungsklassen (Grasland, Laubwald, Nadelwald), so dass diese räumlich verallgemeinert und mit den räumlichen Mustern landnutzungsspezifischer Modellierungen verglichen werden können. Bislang konnte dies anhand der verwendeten Datengrundlage nur für N gezeigt werden, sollte aber anhand nutzungsspezifischer EMEP-Modellierungen im Weiteren v.a. auch für Hg geprüft werden.

Die räumlichen Muster der Regression-Kriging-Schätzungen für Cd und Pb gleichen sich stark denen der EMEP-Modellierung an. Gegenüber der einfachen Regressionsschätzung werden Einflüsse anderer (unbekannter) Faktoren, welche neben der atmosphärischen Deposition die Stoffkonzentrationen in den Moosen mitbestimmen, durch Addition der räumlich interpolierten Residuen in der RK-Schätzung berücksichtigt. Als Vorzug gegenüber der EMEP-Modellierung (hier: Cd, Pb) ist die höhere räumliche Auflösung (3 km mal 3 km) der RK-Schätzung ausschlaggebend. Bei N kommt dieser Vorteil gegenüber LOTOS-EUROS (1 km x 1 km) dagegen nicht zum Tragen. Die Einstufungen der Critical-Load-Überschreitungen aufgrund der RK-Schätzungen (Cd, Pb) weichen gegenüber denen aufgrund der EMEP-Modellierungen insbesondere an den Grenzen von EMEP-Depositionsfeldern mit unrealistisch hohen Sprüngen der modellierten Deposition ab. Die sehr hohe räumliche Autokorrelation der Residuen in den Regressionsmodellen kann dabei als Indiz genommen werden, dass die Regression-Kriging-Schätzung die räumliche Verteilung der Einträge aus der Luft an den Rändern der EMEP-Grids realistischer abbilden, als die räumlich wesentlich geringer aufgelöste Depositionsmodellierung, wodurch prinzipiell bessere Voraussetzungen für die Ermittlung der Stoffeinträge in kleinflächigere Ökosysteme gegeben wären. Eine höhere räumliche Auflösung bedeutet jedoch nicht automatisch eine sichere-

re Quantifizierung, zumal sich die RK-Depositionsdaten stark an den (nach wie vor unsicheren) EMEP-Daten orientieren. Auch ist bei den mittels RK für Cd und Pb erzeugten Depositionskarten zu bedenken, dass beide Eingangsdatensätze (mit CTM modellierte Depositionskarten, auf empirischen Daten beruhende Flächenschätzungen der Stoffgehalte in den Moosen) Unsicherheiten aufweisen (Schröder et al. 2017b). Diese werden durch die geostatistische Verschneidung beider Datensätze nicht zwangsläufig aufgehoben.

Zu den Einschränkungen hinsichtlich der Verwendungsmöglichkeiten der EMEP-Modellierungen und der hieraus unter Einbeziehung der Moosdaten abgeleiteten Regressionskarten der atmosphärischen Schwermetalldeposition (Cd, Pb) ist wichtig zu betonen, dass die auf dieser Basis berechneten Karten der CL-Überschreitung (Pb) in Deutschland insgesamt höher ausfallen, als die komplementär hierzu mit dem Modell LOTOS-EUROS berechneten Karten der Schwermetalleinträge (Schaap et al. 201) und Überschreitungskarten (Schröder et al. 2017b). Unabhängig von den hier einbezogenen Moosdaten und geostatistischen Methoden ist zu beachten, dass die offiziell an EMEP berichteten Daten zur Schwermetallemission nach Aussage des UBA nachträglich nach oben korrigiert wurden. Daher ist noch einmal ausdrücklich zu betonen, dass die hiermit verbundenen Unsicherheiten sowohl in der Depositionsmodellierung als auch den hieraus abgeleiteten Regressionskarten bzw. RK-Karten eine Verwendung der hier vorgestellten Überschreitungskarten für Schwermetalle im Vollzug nicht ermöglichen. Die Exceedance-Karten haben nach wie vor nur orientierenden Charakter und zeigen, dass nach heutigem Stand des Wissens auf 34,9 % der Rezeptorfläche in Deutschland langfristig schädliche Wirkungen durch Pb-Einträge aus der Luft nicht ausgeschlossen werden können.

Nach wie vor offen bleibt die Frage und konnte nicht durch die Vergleiche mit den Moosdaten geklärt werden, ob das LE-Modell den Luv-Effekt am Westhang des Schwarzwaldes tatsächlich unterschätzt oder etwa im Rheintal lokale Quellen konzentriert sind, die das LE-Modell nicht ausreichend berücksichtigt.

Lohnende Anknüpfungspunkte für weitere Arbeiten bilden eine Abschätzung dieser Unsicherheiten mittels integrativer Analysen bestehend aus Vergleichen zwischen den mit beiden CTM (LE, EMEP) bei möglichst bei identischer Datenlage (Meteorologie, Emissionen) modellierten Depositionen, der entsprechenden Regressions- und RK-Schätzungen unter Einbeziehung vorliegender Moosdaten sowie vor allem auch mit technischen Messverfahren gewonnenen Depositionsdaten. Als weiteren Anknüpfungspunkt ergibt sich die Verwendung der im EMEP-Programm berechneten neuen hochauflösenden Depositionskarten für Pb, Cd, Hg sowie N auf der Grundlage neuer, ebenfalls räumlich hochauflösender Rasterdaten der Emission für Deutschland in Vergleichen mit den Moosmonitoring-Daten. Es wird erwartet, dass die Einbeziehung der hochauflösenden EMEP-Depositionsdaten stärkere Korrelationen mit den Bioakkumulationsdaten zeigt.

10 Erweiterung der Methodik zur Fallzahlenberechnung

10.1 Hintergrund und Ziele

Zur Harmonisierung der Messnetzplanung legt das Handbuch des EMS (ICP Vegetation 2014) die Einhaltung statistisch begründeter Mindestprobenzahlen (MPZ = Anzahl der Standorte) im Hinblick auf die Einhaltung bestimmter Fehlertoleranzen bei der Berechnung des arithmetischen Mittelwertes für unterschiedliche Raumkategorien (z.B. administrative Einheiten, ökologische Raumklassen) nahe. Die hierfür empfohlene Berechnungsformel setzt voraus, dass die Standardabweichungen aus vielen Messungen gut bekannt und die Elementkonzentrationen in den Moosen normal verteilt sind. Für den häufigen Fall, dass die Stoffkonzentrationen in den Moosen lognormal verteilt sind (41 % des Datensatzes des Jahres 2005), erfolgte durch Wosniok (2015, zitiert in: Schröder et al. 2016a) eine Erweiterung der MPZ-Methodik in Anlehnung an die von Cox vorgeschlagene Berechnungsformel für die Ermittlung des Konfidenzintervalls für den Mittelwert bei lognormal verteilten Daten (erwähnt als „Persönliche Kommunikation“ in Land 1971, zitiert in: Olsson 2005). Die folgende Studie dient der Weiterentwicklung der Methodik zur Berechnung von Mindestprobenzahlen für Daten, welche weder normal noch lognormal verteilt sind. Zur Überprüfung der Methodik wird das neu entwickelte Verfahren auf Daten des Moos-Surveys 2015 angewendet und mit MPZ-Berechnungen auf Basis der bisherigen Methodik verglichen.

10.2 Methodenentwicklung

Kernelement des Verfahrens zur Abschätzung von MPZ ohne Voraussetzung an die Verteilung der Daten ist eine iterative Monte-Carlo-Simulation (Rubinstein & Kroese 2017). Das methodische Prinzip besteht darin, unter Verwendung von Referenzdaten (frühere Messwerte) für eine Reihe von MPZ-Kandidatenwerten zu ermitteln, welche Genauigkeit mit diesen erreicht werden würde und dann aus einer nichtlinearen Regression zwischen MPZ-Kandidaten und deren Genauigkeit die minimale MPZ zu berechnen, mit der die gestellte Genauigkeitsforderung erfüllt wird. Diesem werden dieselben Genauigkeitskriterien wie der Manual-Formel für normal verteilte Daten bzw. der auf der Formel von Cox beruhenden Erweiterung für lognormal verteilte Daten (Abschnitt 2.2.1) zu Grunde gelegt.

Ausgangspunkt für die Festlegung von MPZ-Kandidatenwerten ist die Anzahl n_1, die unter der Annahme einer Normalverteilung mit Gl. 2.1 (Abschnitt 2.2.1) berechnet wird. Falls $n_1 < 20$, wird $n_1 = 20$ gesetzt, um das weitere Verfahren numerisch zu stabilisieren. Zusätzlich zu n_1 werden weitere Kandidatenwerte $n_i, i = 2, \dots, I$ für die gesuchte MPZ im Bereich $(\sqrt{n_1}, 2 \cdot n_1)$ oberhalb und unterhalb der ersten Schätzung angelegt. Die typische Anzahl von Kandidatenwerten ist $I = 11$.

Für jeden Kandidatenwert n_i wird dann durch Monte-Carlo-Simulation (stochastische Simulation) bestimmt, wie genau ein Mittelwert aus der Verteilung der vorliegenden Referenzdaten auf Grundlage einer Stichprobe der Größe n_i bestimmt würde. Als Maß für die Genauigkeit dient die maximale Differenz zwischen Mittelwert und den Grenzen des 95%-Konfidenzintervalls. Für die Simulation wird einmalig die Dichte der vorliegenden Daten als Kerndichteschätzung berechnet und aus dieser die Schätzung der zugehörigen Verteilungsfunktion. Aus dieser Verteilung werden sodann zufällig Monte-Carlo-Stichproben x_{jm}, $m = 1, \dots, n_i$, der Größe n_i gezogen (Inversionsmethode). Für jede Stichprobe wird ihr arithmetisches Mittel $\bar{x}_j$ bestimmt. Jeweils L aufeinander folgende Mittelwerte bilden einen Block $B_b = \{\bar{x}_{(b-1)L+1}, \bar{x}_{(b-1)L+2}, \dots, \bar{x}_{bL}\}$ von Mittelwerten. Für jeden Block wird das absolute lokale Gütekriterium

$$\delta_{b,abs} = \max(|\bar{x}_{ref} - Q_{2,5}(B_b))|, |Q_{97,5}(B_b) - \bar{x}_{ref}|) \qquad \text{(Gl. 10.1)}$$

und das relative lokale Kriterium

$$\delta_{b,rel} = \frac{100\ \delta_{b,abs}}{\bar{x}_{ref}} \qquad \text{(Gl. 10.2)}$$

berechnet. Hier bezeichnet $\bar{x}_{ref}$ den arithmetischen Mittelwert der vorliegenden Referenzdaten, b den Index des aktuellen Blocks und $Q_p(B_b)$ das p%-Quantil derjenigen $\bar{x}_j$, die zu Block B_b gehören. Bei einer Blockgröße von L =120 ergeben sich $Q_{2,5}(B_b)$ und $Q_{97,5}(B_b)$ auf einfache Weise durch Abzählen in der aufsteigend sortierten Folge der $\bar{x}_j$ in Block B_b. Beide Kriterien heißen lokal, weil sie sich auf nur einen Block beziehen. Das gesuchte globale Gütekriterium $\Delta_{rel}(n_i, N)$ für eine Stichprobe der Größe n_i ergibt sich durch Mittelung der lokalen Beiträge über alle N gezogenen Blöcke.

$$\Delta_{rel}(n_i, N) = \frac{1}{N}\sum_b \delta_{b,rel}\ (n_i) \qquad \text{(Gl. 10.3)}$$

Mit wachsendem N konvergiert die Folge der $\Delta_{rel}(n_i, N)$ gegen den wahren Wert $\Delta_{rel}(n_i)$. Die praktische Entscheidung, ob bereits genügend Blöcke betrachtet wurde, weil das aktuelle $\Delta_{rel}(n_i, N)$ genügend dicht an $\Delta_{rel}(n_i)$ liegt, beruht auf dem Verhalten der letzten 5 berechneten Werte von $\Delta_{rel}(n_i, N)$. Weichen alle letzten 4 berechneten Werte von $\Delta_{rel}(n_i, N)$, also $\Delta_{rel}(n_i, N-3)$, $\Delta_{rel}(n_i, N-2)$, $\Delta_{rel}(n_i, N-1)$, $\Delta_{rel}(n_i, N)$, weniger als das vorgegebene Konvergenzkriterium ε (typisch: $\varepsilon = 0.1$) von $\Delta_{rel}(n_i, N-4)$ ab, so wird $\Delta_{rel}(n_i, N)$ als genügend genaue Bestimmung der Präzision $\Delta_{rel}(n_i)$ angesehen. Das Simulationsverfahren für den aktuellen Kandidatenwert n_i wird beendet.

Nach dem Durchlaufen der oben beschriebenen Schleife über alle Kandidatenwerte n_i stehen I Stützpunkte zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen n_i und $\Delta_{rel}(n_i)$ zur Verfügung. Bisherige Erfahrung hat gezeigt, dass dieser Zusammenhang gut approximiert werden kann durch die Beziehung

$$ln(\Delta_{rel}(n_i)) = \beta_0 + \beta_1 n_i + \beta_2 n_i^2 \qquad \text{(Gl. 10.4)}$$

Die β-Koeffizienten in Gl. A4 lassen sich durch lineare Regression bestimmen. Aus den geschätzten Koeffizienten $\hat{\beta}_i$, der Gl. 10.4 und der Genauigkeitsforderung $\Delta_{rel,Ziel}$ ergibt sich die gesuchte MPZ durch Auflösung der quadratischen Gleichung

$$ln\left(\Delta_{rel,Ziel}\right) = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 MPZ + \hat{\beta}_2 (MPZ)^2 \qquad \text{(Gl. 10.5)}$$

als

$$a = \frac{\hat{\beta}_1}{\hat{\beta}_2}, \qquad b = \hat{\beta}_0 - \frac{\ln \Delta_{rel,Ziel}}{\hat{\beta}_2}, \qquad d = \sqrt{\frac{a^2}{4} - b} \qquad \text{(Gl. 10.6)}$$

$$MPZ_{1,2} = -\frac{a}{2} \pm d \qquad \text{(Gl. 10.7)}$$

Die Gleichung Gl. 10.5 hat formal zwei Lösungen, von denen nur MPZ_1 in Gl. 10.7als Lösung des vorliegenden Problems in Frage kommt.

Implementation. Für die praktische Bestimmung der MPZ wurde das Programm SSAD (Sample Size for Arbitrary Distributions) in der offenen Programmiersprache R (R Core Team 2017) entwickelt. Das SSAD-Programm benötigt eine Datei mit Referenzdaten sowie weitere Eingaben zur Steuerung der Rechnung. Referenzdaten müssen als Spalte in einer csv-Datei vorliegen. csv-Dateien können mit jedem Editor hergestellt werden. Weiterhin erlauben die meisten Softwareprodukte zur Datenspeicherung oder -Auswertung den Export von Daten in diesem Format. Die erste Zeile der Datei muss eindeutige Variablennamen enthalten, auch wenn nur eine Variable vorhanden ist. Es wird empfohlen, Variablennamen mit höchstens 32 Zeichen, nur Buchstaben, Ziffern, „.“ und „_“ zu verwenden. Groß- / Kleinschreibung wird unterschieden. Da das csv-Format verschiedene Trennzeichen zwischen Feldern erlaubt und auch das Dezimalzeichen nicht festlegt, müssen das Zeichen zur Trennung von Spalten

ebenso wie das Dezimalzeichen dem SSAD-Programm vorgegeben werden, wie unten beschrieben. Eingaben zur Steuerung der Rechnung werden unmittelbar in *SSAD_V9.R* an entsprechend kommentierten Stellen gemacht. Es handelt sich um

- eine Bezeichnung der aktuellen Analyse zur Kennzeichnung der Ergebnisse (freier Text)
- den Pfad und Dateinamen der Datei, die die Referenzdaten enthält
- den Namen der Variablen, die die Referenzdaten enthält
- das für die Trennung von Feldern in der Datei verwendete Zeichen (typisch: Semikolon)
- das verwendete Dezimalzeichen (typisch: Punkt oder Komma)
- die Genauigkeitsforderung ($\Delta_{rel,Ziel}$ in der vorangegangenen Beschreibung). Die Genauigkeitsforderung richtet sich an die Größe des 95%-Konfidenzintervalls, mit der der arithmetische Mittelwert künftiger Stichproben bestimmt werden soll. Die (relative) Genauigkeit wird gemäß Gl. 10.1 und 10.2 in Prozent berechnet. Es ist möglich, alternativ die Genauigkeit als absolute Größe vorzugeben, nicht relativ in Prozent des Mittelwerts.

Weitere Steuerungsmöglichkeiten, die für die hier vorliegende Anwendung jedoch nicht benötigt wurden, sind im Programm beschrieben. Die Ausführung von *SSAD_V9.R* erzeugt eine Tabelle, in der die Eingabeparameter und die berechnete MPZ enthalten sind. Diese Tabelle erscheint auf der R-Konsole und wird außerdem als Textdatei im Verzeichnis *txt/* unter dem angegebenen Namen der Auswertung gespeichert. Im Verzeichnis *Fig/* werden Abbildungen mit entsprechenden Namen abgelegt, die den Verlauf der Simulation und Rechnung dokumentieren.

10.3 Methodenüberprüfung

Zur Überprüfung des SSAD-Verfahrens (Sample Size for Arbitrary Distributions) wurde eine Berechnung der MPZ anhand der Daten des Moos-Survey 2015 mit den an 400 Standorten in Deutschland gemessenen Konzentrationen von 12 Schwermetallen (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) und Stickstoff (Kapitel 3 und 4) vorgenommen. Die Berechnung erfolgte zum einen deutschlandweit unter Verwendung des SSAD-Verfahrens[18] und vergleichend der Berechnungsformel des Moos-Manuals bei identischer Datenlage, d.h. beidermaßen mit Daten des Moos-Survey 2015. Zum anderen wurden mit dem SSAD-Verfahren elementspezifische MPZ für unterschiedliche Raumkategorien (Bundesrepublik Deutschland, Bundesländer, ökol. Raumklassen) mit den Daten des Moos-Survey 2015 berechnet und mit den Ergebnissen der Messnetzplanung auf Basis der Daten des Moos-Survey 2005 (Tabellen 10 und 11) verglichen. Jeweils wurde ein einheitlicher Fehler-Faktor (tol) von 0,2 (= 20%) verwendet und ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0{,}05$ gewählt. Zum Zwecke der Methodenüberprüfung wurde das SSAD-Verfahren auf sämtliche Teilstichproben unabhängig von ihrer Verteilungsform angewendet. Lediglich im Falle von Stichprobenumfängen ≤ 25 (Voraussetzungn des SSAD-Verfahrens sind Stichprobenumfänge ≥ 25) wurde es durch die Formel des Handbuchs des EMS (ICP Vegetation 2014) im Falle normalverteilter Variablen bzw. die durch Wosniok (2015, zitiert in Schröder et al. 2016) vorgeschlagene Erweiterung im Falle anders verteilter Variablen ergänzt. Für Vergleiche der räumlichen Verteilungen von Über- oder Unterschreitungen der Mindestprobenzahlen wurden in Anlehnung an Abschnitt 2.2.1 für die vier Elemente der CLRTAP (Cd, Hg, Pb, N) die Ergebnisse der MPZ-Berechnungen kartographisch veranschaulicht.

Ergebnisse. Im bundesweiten Datensatz des MM2015 sind die Stoffkonzentrationen mit Ausnahme von Zn (lognormal verteilt) sämtlich weder normal noch lognormal verteilt. Die auf dieser Basis für Deutschland elementspezifisch berechneten MPZ liegen bei Verwendung der Manual-Formel des ICP Vegetation innerhalb einer Spanne von 8 bis 92 und beim SSAD-Verfahren zwischen 10 und 117 (Ta-

[18] Für die Berechnung der MPZ wurde die R-Version 3.4.1 und die SSAD-Version 9 verwendet

belle 29). Die Ergebnisse des SSAD-Verfahren liegen damit im Durchschnitt um 38 % höher als die der Manual-Formel (ICP). Im Extremfall liegen die MPZ beim SSAD-Verfahren bei Cu um 267 % über und bei Fe um -68 % unter den MPZ der Manual-Formel. Die Untergrenze, bei der mit einer Sicherheit von 95 % der empirisch ermittelte Mittelwert bei allen Elementen nicht mehr als 20 % vom wahren Mittelwert entfernt liegt, ergibt sich aus der maximalen MPZ und liegt bei Verwendung der Manual-Formel bei 92 (As) und beim SSAD-Verfahren bei 117(Cd).

Tabelle 29: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) für 12 Elemente in Deutschland, berechnet mittels zweier Methoden anhand der Daten des MM2015

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	N	Ni	Pb	Sb	V	Zn
MPZ [SSAD]	110	117	79	55	18	70	10	73	75	36	56	17
MPZ [ICP]	92	58	45	15	56	27	8	59	65	31	48	13
n	**400**	**398**	**398**	**399**	**400**	**400**	**400**	**400**	**400**	**397**	**400**	**400**

Fett = MPZ erreicht oder überschritten; n = Anzahl der Stichprobenelemente; [SSAD] = berechnet nach dem SSAD-Verfahren (Sample Size for Arbitrary Distributions); [ICP] = berechnet nach der MPZ-Formel (ICP Vegetation 2014)

Von den insgesamt 312 untersuchten ELCE- und Bundesland-spezifischen Teildatensätzen (12 Schwermetalle und Stickstoff) im Messnetz des MM2015 folgen 35 % der Normalverteilung und 37 % der Lognormalverteilung, der Rest war anders verteilt. Bei Verwendung des SSAD-Verfahrens liegt bei den 144 ELCE-spezifischen Teildatensätzen der Anteil der ökologischen Raumklassen in Deutschland, bei denen die Mindestprobenzahl im Vergleich mit der realen Stichprobengröße erreicht wird, je nach Element zwischen 12 % (Al) und 53 % (N) sowie im Durchschnitt bei 27 % (Tabelle 30). Hinsichtlich der 168 länderspezifischen Teildatensätzen variieren die Anteile zwischen 21 % (Al) und 100 % (Cu, N) und liegen im Durchschnitt bei 58 % (Tabelle 31). Zur vollständigen Gewährleistung der MPZ für alle 13 Elemente müsste das deutsche Moos-Messnetz auf 906 Standorte im Hinblick auf die ELCE und 701 Standorte für die Bundesländer erweitert werden. Bei Anwendung der Manual-Formel i.V.m. der Cox-Formel bewegen sich die Anteile der ELCE-Klassen in Deutschland, bei denen die Mindestprobenzahl erreicht wird zwischen 6 % (Al, Cr) und 47 % (Hg, N) und der Durchschnitt liegt bei 33 % (Tabelle 10). Bei den Bundesländern schwanken die Anteile zwischen 7 %

Tabelle 30: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) nach Untersuchungsräumen, berechnet anhand der Daten des MM2015

	Al			As			Cd			Cr			Cu			Fe			Hg			N			Ni			Pb			Sb			V			Zn		
ELCE 40	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	v	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M
B_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C_0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_13	23	6	[2]	8	6	[1]	18	6	[2]	13	6	[1]	8	6	[1]	12	6	[1]	21	6	[1]	4	6	[1]	8	6	[1]	14	6	[1]	66	6	[2]	18	6	[2]	7	6	[1]
D_14	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-
F1_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F1_2	120	38	[3]	33	**38**	[3]	88	38	[3]	50	37	[3]	10	**38**	[3]	28	**38**	[3]	21	**38**	[3]	10	**38**	[3]	183	38	[3]	33	**38**	[3]	41	38	[3]	29	**38**	[3]	15	**38**	[3]
F2_6	181	39	[3]	152	39	[3]	36	**38**	[3]	123	39	[3]	16	**39**	[3]	153	39	[3]	33	**38**	[3]	10	**39**	[3]	65	39	[3]	55	39	[3]	46	39	[3]	138	39	[3]	22	**39**	[3]
F3_1	81	76	[3]	90	76	[3]	133	76	[3]	29	**76**	[3]	15	**76**	[3]	42	**76**	[3]	23	**76**	[3]	10	**76**	[3]	34	**76**	[3]	76	76	[3]	33	**75**	[3]	38	**76**	[3]	16	**76**	[3]
F3_2	75	**98**	[3]	201	97	[3]	37	**98**	[3]	37	**98**	[3]	17	**98**	[3]	31	**98**	[3]	19	**97**	[3]	10	**98**	[3]	43	**98**	[3]	95	98	[3]	32	**97**	[3]	42	**98**	[3]	10	**98**	[3]
F4_1	39	18	[1]	20	18	[1]	12	**18**	[2]	38	18	[1]	18	**18**	[1]	27	18	[2]	21	18	[2]	10	**18**	[1]	42	18	[2]	68	18	[2]	81	18	[2]	36	18	[1]	17	**18**	[1]
F4_2	102	79	[3]	78	**78**	[3]	42	**78**	[3]	55	**79**	[3]	25	79	[3]	88	79	[3]	21	**78**	[3]	11	**79**	[3]	75	**79**	[3]	72	**79**	[3]	28	78	[3]	55	**79**	[3]	26	**79**	[3]
G1_0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S_0	31	4	[1]	78	4	[2]	21	4	[1]	16	4	[1]	7	4	[1]	49	4	[1]	64	4	[1]	3	**4**	[1]	12	4	[1]	44	4	[1]	7	4	[1]	45	4	[1]	3	**4**	[1]
U_1	25	**28**	[3]	27	**28**	[3]	33	28	[3]	36	28	[3]	18	**28**	[3]	34	28	[3]	62	28	[3]	12	**28**	[3]	40	28	[3]	18	**28**	[3]	19	**28**	[3]	22	**28**	[3]	10	**28**	[3]
U_2	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-
Reste	24	12	[1]	23	12	[1]	32	12	[1]	14	12	[1]	12	**12**	[1]	13	12	[1]	67	12	[2]	8	**12**	[1]	16	12	[1]	125	12	[2]	25	12	[1]	20	12	[1]	8	**12**	[1]
Summe	701	400		710	398		452	398		411	399		146	400		477	400		352	397	0	88	400		518	400	0	600	400		378	397		443	400		134	400	
Anzahl		2			3			4			3			7			3			5			9			3			3			3			5			9	
%		12			18			24			18			41			18			29			53			18			18			18			29			53	

Fett = MPZ erreicht oder überschritten; n = Anzahl der Stichprobenelemente; Anzahl = Anzahl der $ELCE_{40}$-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ; % = Prozentualer Anteil der $ELCE_{40}$-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ; M = Methode; [1] = MPZ-Formel (ICP Vegetation 2014); [2] = MPZ-Formel nach Wosniok (2015, zitiert in Schröder et al. 2016); [3] = SSAD-Verfahren (Sample Size for Arbitrary Distributions)

Tabelle 31: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ) und tatsächliche Stichprobengrößen (n) nach Bundesländern, berechnet anhand der Daten des MM2015

	Al			As			Cd			Cr			Cu			Fe			Hg			N			Ni			Pb			Sb			V			Zn		
Bundesland	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M	MPZ	n	M
BW	149	30	[3]	156	30	[3]	45	29	[3]	80	30	[3]	17	**30**	[3]	186	30	[3]	23	**29**	[3]	10	**30**	[3]	37	30	[3]	156	**30**	[3]	20	**30**	[3]	117	30	[3]	22	**30**	[3]
BY	87	60	[3]	50	**60**	[3]	81	59	[3]	56	**60**	[3]	10	**60**	[3]	68	60	[3]	26	**60**	[3]	10	**60**	[3]	96	60	[3]	58	**60**	[3]	31	**58**	[3]	52	**60**	[3]	18	**60**	[3]
BB	11	**28**	[3]	11	**28**	[3]	10	**28**	[3]	19	**28**	[3]	10	**28**	[3]	10	**28**	[3]	10	**28**	[3]	10	**28**	[3]	14	**28**	[3]	12	**28**	[3]	49	28	[3]	17	**28**	[3]	10	**28**	[3]
HH	33	3	[1]	12	3	[1]	3	**3**	[1]	5	3	[1]	2	**3**	[1]	4	3	[1]	8	3	[2]	1	**3**	[1]	1	**3**	[1]	12	3	[1]	3	**3**	[1]	9	3	[1]	14	3	[1]
HE	81	28	[3]	74	28	[3]	23	**28**	[3]	34	28	[3]	20	**28**	[3]	31	28	[3]	13	**28**	[3]	10	**28**	[3]	85	28	[3]	50	28	[3]	23	**27**	[3]	36	28	[3]	10	**28**	[3]
MV	48	24	[2]	23	**24**	[1]	5	**24**	[1]	43	24	[2]	9	**24**	[1]	28	24	[2]	23	**24**	[1]	6	**24**	[1]	36	24	[2]	10	**24**	[1]	81	24	[2]	51	24	[2]	11	**24**	[1]
NI	50	**57**	[3]	40	**57**	[3]	35	**57**	[3]	35	**57**	[3]	13	**57**	[3]	38	**57**	[3]	80	57	[3]	10	**57**	[3]	17	**57**	[3]	69	**57**	[3]	28	**57**	[3]	35	**57**	[3]	10	**57**	[3]
NW	49	48	[3]	24	**46**	[3]	31	**48**	[3]	43	**47**	[3]	13	**48**	[3]	21	**48**	[3]	19	**47**	[3]	10	**48**	[3]	26	**48**	[3]	43	**48**	[3]	26	**48**	[3]	25	**48**	[3]	10	**48**	[3]
RP	163	19	[2]	86	19	[2]	25	19	[2]	15	**19**	[2]	6	**19**	[1]	29	19	[2]	13	**18**	[2]	2	**19**	[1]	21	**19**	[2]	38	19	[2]	11	**19**	[1]	31	19	[2]	7	**19**	[1]
SL	95	6	[2]	228	6	[2]	53	6	[1]	18	6	[1]	3	**6**	[1]	37	6	[2]	5	**6**	[2]	3	**6**	[2]	21	6	[1]	39	6	[2]	3	**6**	[1]	25	6	[2]	7	6	[1]
SN	41	29	[3]	93	29	[3]	165	29	[3]	30	29	[3]	10	**29**	[3]	38	29	[3]	29	**29**	[3]	10	**29**	[3]	42	29	[3]	63	29	[3]	46	29	[3]	35	29	[3]	19	**29**	[3]
ST	33	29	[3]	36	29	[3]	51	29	[3]	21	**29**	[3]	21	**29**	[3]	21	**29**	[3]	20	**29**	[3]	10	**29**	[3]	22	**29**	[3]	70	29	[3]	27	**29**	[3]	24	**29**	[3]	27	**29**	[3]
SH	23	20	[2]	50	20	[2]	34	20	[2]	33	20	[2]	19	**20**	[2]	22	20	[2]	25	20	[2]	7	**20**	[2]	43	20	[2]	63	20	[2]	52	20	[2]	16	**20**	[1]	19	**20**	[2]
TH	14	**19**	[1]	23	19	[1]	21	19	[1]	10	**19**	[1]	2	**19**	[1]	9	**19**	[1]	16	**19**	[2]	5	**19**	[1]	23	19	[1]	88	19	[2]	7	**19**	[1]	12	**19**	[1]	17	**19**	[2]
Summe	877	400		906	398		582	398		442	399		155	400		542	400		310	397		103	400		484	400		771	400		407	397		485	400		201	400	
Anzahl		3			5			6			7			14			5			11			14			6			6			10			7			12	
%		21			36			43			50			100			36			79			100			43			43			71			50			86	

Fett = MPZ erreicht oder überschritten; n = Anzahl der Stichprobenelemente; Anzahl = Anzahl der $ELCE_{40}$-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ; % = Prozentualer Anteil der $ELCE_{40}$-Klassen mit erreichter oder überschrittener MPZ;
M = Methode; [1] = MPZ-Formel (ICP Vegetation 2014); [2] = MPZ-Formel nach Wosniok (2015, zitiert in Schröder et al. 2016); [3] = SSAD-Verfahren (Sample Size for Arbitrary Distributions)

Abbildung 41: Vergleiche der Stichprobenumfänge im Messnetz 2015 mit den für Cd, Hg, Pb und N ermittelten Mindestprobenzahlen (Bezugsebenen: ELCE, BL (=Bundesländer))

Quelle: eigene Darstellung, *Universität Vechta*

(Cr) und 100 % (Hg, N) und betragen im Durchschnitt 62 % (Tabelle 11). Auf Basis dieser MPZ-Berechnung müsste zur vollständigen Gewährleistung der MPZ das deutsche Moos-Messnetz 1335 Standorte in Bezug auf die ELCE und 1283 Standorte in Bezug auf die Bundesländer umfassen.

Bei 72 der insgesamt 144 ELCE-spezifischen Teildatensätze liegen die Stichprobengrößen über n = 25, bei den bundeslandspezifischen Datensätzen sind es 96 von 168. Der Vergleich zwischen den mit beiden Verfahren berechneten Fallzahlen (nur Datensätze mit n > 25) liegen bei der ELCE-bezogenen Betrachtung die Abweichungen der mit dem SSAD-Verfahren berechneten MPZ mit Daten des Jahres 2015 (Tabelle 30) von denen mit der Manual-Formel i.V.m. der Cox-Formel berechneten MPZ des Jahres 2005 (Tabelle 10) in einer Spanne von –321 bis 176 (Mittelwert: 4,8; Standardabweichung: 58,8). Bei den Bundesländern (nur Datensätze mit n ≥ 25) ergibt der Vergleich Abweichungen der MPZ des Jahres 2015 (Tabelle 31) von denen des Jahres 2005 (Tabelle 11) Abweichungen zwischen –402 und 149 (Mittelwert: 4,9; Standardabweichung: 56,6). Die maximalen Abweichungen mit deutlich geringeren MPZ-Schätzungen beim SSAD-Verfahren auf Basis der Daten des Jahres 2015 zeigen sich jeweils bei Cr für die Raumklasse F2_6 (–321) und in Sachsen (–402).

Die räumliche Verteilung der Raumkategorien (ELCE, Bundesländer) mit erreichter bzw. nicht erreichter MPZ unter Einbeziehung des SSAD-Verfahrens und der Messwerte des MM2015 für die 4 Elemente der CLRTAP zeigt Abbildung 41. Im Vergleich mit den MPZ-Berechnungen im selben Messnetz aber unter Verwendung der Messwertvarianzen des Jahres 2005 und ohne das SSAD-Verfahren (Anhänge A1.19 bis A1.26) zeigt entsprechend geringere Flächenanteile der Raumeinheiten mit erreichten Mindestprobenzahlen. Die Flächenanteile sind bei den Berechnungen mt der erweiterten Methodik (Abbildung 41) bei Cd im Durchschnitt um 44 %, bei Hg um 23 %, bei Pb um 18 und bei N um 14 % geringer als bei den mit der bisherigen Methode berechneten MPZ (Anhänge A1.19 bis A1.26).

Tabelle 32: Flächenanteile der ökologischen Raumklassen und Bundesländer (BL) mit erreichten Mindestprobenzahlen (MPZ) berechnet auf der Basis des Messnetzes 2015 (n= 400) mit Daten des Jahres 2005 (bisherige Methodik) und 2015 (erweiterte Methodik)

	Cd		Hg		Pb		N	
	ELCE	BL	ELCE	BL	ELCE	BL	ELCE	BL
MM2005	86%	69%	92%	100%	81%	58%	97%	100%
MM2015	50%	37%	81%	65%	79%	38%	90%	78%

Diskussion und Schlussfolgerungen. Das neu entwickelte SSAD-Verfahren schließt eine Lücke in der bisherigen Methodik zur Fallzahlenplanung im Hinblick auf die Einhaltung bestimmter Fehlertoleranzen bei der Berechnung des arithmetischen Mittelwertes. Damit steht erstmals ein Methodenpaket zur Verfügung, welches keine Vorbedingungen an die Verteilung der Daten für die MPZ-Berechnung stellt. Grundsätzlich muss die Methodik als approximatives Hilfsmittel zur Grobjustierung der Messnetzplanung angesehen werden. So macht der Vergleich der MPZ-Berechnungen bei Verwendung unterschiedlicher Referenzdaten (hier: 2005, 2015) deutlich, dass die MPZ-Schätzungen aufgrund vorhandener Daten nur bedingt auf künftige Messwertvarianzen übertragbar sind. Unsicherheiten ergeben sich neben unterschiedlichen Varianzen der Referenzdaten aus den aufgrund dieser Unterschiede verschieden gewählten MPZ-Methoden. Aber auch bei gleicher Datenlage weichen die Ergebnsse der drei Verfahren teilweise stark voneinander ab. Zudem liefert das SSAD-Verfahren als stochastische Methode selbst bei identischer Datenlage unterschiedliche Ergebnisse. Das gesamte Methodenpaket ist insbesondere geeignet, auffällige Nicht-Einhaltungen von Mindestprobenzahlen für unterschiedliche Raumkategorien (z.B. administrative Einheiten, ökologische Raumklassen) zu lokalisiseren und bei der Messnetzplanung innerhalb der einzelnen Teilnehmerstaaten und auch Staaten-übergreifend zu korrigieren. Für eine genauere Quantifizierung der Abweichungen der drei Teilmethoden untereinander, müssten diese ergänzend zu den hier verwendeten Daten der Moos-Surveys 2005 und 2015 auf Referenzdaten eines einzigen Surveys (2015) angewendet werden. Zudem sollten mittlere Abweichungen zwischen unterschiedlichen Simulationsläufen bei identischer Datenlage quantifiziert werden.

Aufgrund starker Abweichungen der drei Teilmethoden auch bei identischer Datenlage kann das SSAD-Verfahren nicht als alleiniges Verfahren empfohlen werden. Für die Anwendung der Methodik wird angeraten, Mindestprobenzahlen aus normal verteilten Referenzdaten nach wie vor mit der Berechnungsformel des Moos-Manuals (ICP Vegetation 2014) zu schätzen. Für lognormal verteilte Referenzdaten wird die MPZ-Formel nach Wosniok (2015, zitiert in Schröder et al. 2016) empfohlen. Beide Teilmethoden beruhen auf parametrischer Statistik, welche – die Richtigkeit der Annahmen über die Verteilungsform vorausgesetzt – gegenüber dem SSAD-Verfahren in der Regel genauere und präzisere Schätzungen ermöglicht. Für alle nicht-normal verteilte Datenreihen mit $n < 25$ wird ebenfalls die MPZ-Formel nach Wosniok empfohlen, da die Lognormalverteilung gegenüber der Normalverteilung den häufigeren Fall darstellt und das SSAD-Verfahren Stichprobengrößen mit $n \geq 25$ voraussetzt. Für weder normal noch lognormal verteilte Daten mit $n \geq 25$ wird die Anwendung des SSAD-Verfahrens nahe gelegt, da dieses keine Vorbedingungen an die Verteilung der Daten stellt.

Das Methodenpaket sollte den Teilnehmerstaaten des EMS verfügbar gemacht werden. Die Formel des derzeit für den Survey 2020 in Überarbeitung befindlichen Handbuchs ist unter Einfügung zweier Klammern zu ändern in

*Minimum sample size = (1.96 * standard deviation / (error tolerance * mean value))* ^{2} ,

da Multiplikation und Division gleiche Priorität haben, eine unterschiedliche Reihenfolge in der Ausführung der Berechnung aber zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Die MPZ-Formel nach Wosniok (2015, zitiert in Schröder et al. 2016) sollte das Moss Manual 2020 ergänzen. Da das SSAD-Verfahren nicht auf einer geschlossenen Formel sondern auf stochastischer Simulation beruht, könnte die hierfür entwickelte wissenschaftliche Software in einem Forschungsdatenrepositorium (z.B. *ZENODO*®) zugänglich gemacht und ein entsprechender Verweis in das Moss Manual 2020 aufgenommen werden.

11 Quellenverzeichnis

Amodio M, Catino S, Dambruoso PR, de Gennaro G, Di Gilio A, Giungato P, Laiola E, Marzocca A, Mazzone A, Sardaro A, Tutino M 2014. Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. Advances in Meteorology, Volume 2014, Article ID 161730, 27 pp., http://dx.doi.org/10.1155/2014/161730. Aufgerufen am [17.12.2018]

Augusto S, Pinho P, Santos A, Botelho MJ, Palma-Oliveira J, Branquinho C 2015. Declining trends of PCDD/Fs in lichens over a decade in a Mediterranean area with multiple pollution sources. Science of the Total Environment 508: 95-100.

BAFU 2018. Deposition von Luftschadstoffen in der Schweiz. Moosanalysen 1990–2015. Bern: Bundesamt Umwelt, Umwelt-Zustand 1818. 134 S.

Balla S, Uhl R, Schlutow A, Lorentz H, Förster M, Becker C 2013. Untersuchung und Bewertung von straßenverkehrsbedingten Nährstoffeinträgen in empfindliche Biotope. http://www.bast.de/ cln_033/nn_42256/DE/ Publikationen/Download Berichte/downloads/Naehrstoffeintrag__V3.html? __nnn=true. Aufgerufen am [17.12.2018].

Berdowski JJM, Baas J, Bloos JPJ, Visschedijk AJH 1997. The European Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990.

Berg T, Røyset O, Steinnes E 1995. Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: estimation of uptake efficiencies. Atmos Environ 29:353–360.

Beudert B, Breit W 2012. Horizontaler Niederschlag, nasse und feuchte Deposition im Inneren Bayerischen Wald - erste Ergebnisse. Bericht im Auftrag des Umweltbundesamtes, FKZ 351 01 012/04, 50 S.

Bill R 1999. Grundlagen der Geoinformationssysteme. Band 2: Analysen, Anwendungen und neue Entwicklungen. Heidelberg, Wichman.

Birke M, Rauch U, Raschka H, Wehner H, Kringel R, Gäbler H-E, Kriete C 2007. Geo- chemischer Atlas von Deutschland. Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Bachsedimenten. Im Druck.

BMEL (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft) 2013. Waldzustandsbericht 2013. Bericht, 40 S.

BMVEL 2006. Arbeitsanleitung für die zweite Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II), Kapitel IX Aufnahme der Waldbodenvegetation 2. Auflage. Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL), Berlin.

Bobbink R, Hicks K, Galloway J, Spranger T, Alkemade R, Ashmore M, Bustamante M, Cinderby S, Davidson E, Dentener F, Emmett B, Erisman JW, Fenn M, Gilliam F, Nordin A, Pardo L, De Vries W. 2010. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis. Ecological Application 20(1):30-59.

Breiman L 2001. Random Forests. Machine Learning 45(1):5-32.

Breiman L, Friedman J, Olshen R, Stone C 1984. Classification and regression trees. Wadsworth, Belmont, CA.

Bremicker M 2000. Das Wasserhaushaltsmodell LARSIM - Modellgrundlagen und Anwendungsbeispiele. Freiburger Schriften zur Hydrologie, Band 11, Institut für Hydrologie der Universität Freiburg, Freiburg, Germany

Brosius F 2013. SPSS 21. Mitp/bhv, Heidelberg.

Bürger M 2003. Bodennahe Windverhältnisse und windrelevante Reliefstrukturen. http://archiv.nationalatlas.de/wp-content/art_pdf/Band3_52-55_archiv.pdf. Aufgerufen am [30.05.2016].

Builtjes P, Hendriks E, Koenen M, Schaap M, Banzhaf S, Kerschbaumer A, Gauger T, Nagel HD, Scheuschner T, Schlutow A 2011. Erfassung, Prognose und Bewertung von Stoffeinträgen und ihren Wirkungen in Deutschland. MAPESI-Projekt (Modelling of Air Pollutants and EcoSystem Impact). UBA-Texte 42/2011. Abschlussbericht, Stuttgart, 154 S.

Builtjes P, Schaap M, Wichink Kruit R, Nagel HD, Nickel S, Schröder W 2014. Impacts of heavy metal emissions on air quality and ecosystems, Germany. 1st Progress Report on behalf of the German Federal Environmental Agency, Dessau. April 2014, 1-48.

Bustamante J, Liñero O, Arrizabalaga I, Carrero JA, Arana G, De Diego A 2015. Sample pretreatment to differentiate between bioconcentration and atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses. Chemosphere 122: 295-300.

Calmano W 2001. Untersuchung und Bewertung von Sedimenten: ökotoxikologische und chemische Testmethoden. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 550 S.

Capozzi F, Giordano S, Di Palma A, Spagnuolo V, De Nicola F, Adamo P 2016. Biomonitoring of atmospheric pollution by moss bags: Discriminating urban-rural structure in a fragmented landscape. Chemosphere 149: 211-218.

Carballeira A, Angel Fernandez J, Aboal JR, Real C, Couto JA 2006. Moss: A powerful tool for dioxin monitoring. Atmospheric Environment 40(30): 5776-5786.

Danielsson H, Hansson K, Potter A, Friedrichsen J, Brorström-Lundén E 2016. Persistent organic pollutants in Swedish mosses. IVL Swedish Environmental Research Institute, www.ivl.se, C118.

De Schrijver A, Staelens J, Wuyts K, Van Hoydonck G, Janssen N, Mertens J, Gielis L, Geudens G, Augusto L, Verheyen K 2008. Effect of vegetation type on throughfall deposition and seepage flux. Environmental Pollution 153:295-303.

Dolegowska S, Migaszewski ZM 2011. PAH concentrations in the moss species Hylocomium splendens (Hedw.) B.S.G. and Pleurozium schreberi (Brid.) Mitt. from the Kielce area (south-central Poland). Ecotoxicology and Environmental Safety, 74(6):1636-1644.

Dong YP, Liu XY, Sun XC, Song W, Zheng XD, Li R, Liu CQ 2017. Inter-species and intra-annual variations of moss nitrogen utilization: Implications for nitrogen deposition assessment. Environmental Pollution 230:506-515.

Dreyer A, Matthias V, Weinberg I, Ebinghaus R 2010. Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany. Environmental Pollution, 158(5): 1221-1227.

Dreyer A, Neugebauer F, Rüdel H, Klein R, Lohmann N, Rauert C, Koschorreck J 2018. Halogenated flame retardants in tree samples applied as bioindicators for atmospheric pollution. Chemosphere 208:233-240.

Dreyer A, Thuens S, Kirchgeorg T, Radke M 2012. Ombrotrophic Peat Bogs Are Not Suited as Natural Archives To Investigate the Historical Atmospheric Deposition of Perfluoroalkyl Substances. Environmental Science & Technology, 46(14):7512-7519.

Dvorska A, Lammel G, Klanova J 2011. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. Atmospheric Environment, 45(2):420-427.

EAE (European Environment Agency) 2016. Corine Land Cover 2012 raster data. https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/clc-2012-raster. Aufgerufen am [13.12.2017].

Eisler R 2007. Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals. Elsevier Science, 986 S.

Engardt M, Simpson D, Schwikowski M, Granat L 2017. Deposition of sulphur and nitrogen in Europe 1900–2050. Model calculations and comparison to historical observations Model. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 69:1-20.

Fagerli H, Tsyro S, Jonson JE, Nyíri Á, Gauss M, Simpson D, Wind P, Benedictow A, Valdebenito A, Klein H, Schulz M, Mortier A, Aas W, Hjellbrekke A-G, Solberg S, Platt SM, Yttri KE, Rud RO, Tørseth K, Mareckova K, Matthews B, Tista M, Wankmüller R, Posch M, Bergström R, Lazzeri P, Pandolfi M, Luoma K, Aurela M, Lenartz F, Bergmans B, Pittavino S, Tombolato I 2018 Transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components. EMEP Report 1/2018. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.

Falk S, Stahl T, Rüdel H, Biegel-Englert A, Koschorreck J submitted. Patterns, Temporal and Spatial Trends of Perfluoroalkyl Acids (PFAA) in Terrestrial Ecosystems over the last three decades. Environmental Pollution.

FGSV (Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V.) 2014: Stickstoffleitfaden Straße – Hinweise zur Prüfung von Stickstoffeinträgen in der FFH-Verträglichkeitsprüfung für Straßen (HPSE) – Entwurf – Stand: 11. November 2014

Fischer R, Dobbertin M, Granke O, Karoles K, Köhl M, Kraft P, Meyer P, Mues V, Lorenz M, Nagel HD, Seidling W 2006. The condition of forests, Europe. 2006 Executive Report. Hamburg: Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft., Institut für Weltforstwirtschaft, 33 pp.

Fliedner A, Lohmann N, Rüdel H, Teubner D, Wellmitz J, Koschorreck J 2016. Current levels and trends of selected EU Water Framework Directive priority substances in freshwater fish from the German environmental specimen bank. Environmental Pollution 216:866-876.

Foan L, Domercq M, Bermejo Rl, Santamaria JM, Simon V 2015. Mosses as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: Comparison with total deposition and evaluation of bioconcentration factors. A year-long case-study. Chemosphere 119:452-458.

Foulkes AS 2009. Applied statistical genetics with R: for population-based association studies. Auszug E-Book, Springer-Verlag, New York.

Frahm JP 1998. Moose als Bioindikatoren. Wiesbaden: Quelle & Meyer GmbH & Co.

Frontasyeva M, Steinnes E, Harmens H 2016. Information on the moss survey in 2015: some preliminary results. Proceedings of the 29th Task Force meeting of the UNECE ICP Vegetation, 29th February – 4th March, 2016, Moscow, Russia.

Fuchs S, Scherer U, Wander R, Behrendt H, Venohr M, Opitz D, Hillenbrand T, Marscheider-Weidemann F, Goetz T 2010. Berechnung von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS. Nährstoffe, Schwermetalle und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Texte – Umweltbundesamt, Dessau-Rosslau (Deutschland), 45/2010, 243 S.

Garten CT, Kang S, Brice DJ, Schadt CW, Zhou J 2007. Variability, soil properties at different spatial scales (1 m – 1 km), a deciduous forest ecosystem. Soil Biology and Biochemistry 39: 2621-2627

Goovaerts P 1999. Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. In: Geoderma 89 (1-2):1 – 45.

Gruber JP 2001. Die Moosflora der Stadt Salzburg und ihr Wandel im Zeitraum von 130 Jahren. Stapfia 79:3-155

Harmens H 2012. Status European moss survey 2010/11 & Future of the moss survey. Proceedings of the 25th Task Force meeting of the UNECE ICP Vegetation, 31st January – 2nd February, 2012, Brescia, Italy

Harmens H, Foan L, Simon V, Mills G 2013. Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: A review. Environmental Pollution, 173:245-254.

Harmens H, Ilyin I, Mills G, Aboal JR, Alber R, Blum O, Coskun M, De Temmerman L, Fernandez JA, Figuera R, Frontasyeva M, Godzik B, Goltsova N, Jeran Z, Korzekwa S, Kubin E, Kvietkus K, Leblond S, Liiv S, Magnusson SH, Mankovska B, Nikodemus O, Pesch R, Poikolainen J, Radnovic D, Rühling A, Santamaria JM, Schröder W, Spiric Z, Stafilov T, Steinnes E, Suchara I, Tabors G, Thöni L, Turcsanyi G, Yurukova L, Zechmeister HG 2012. Country-specific correlations across Europe betwen modelled atmospheric cadmium and lead deposition and concentration in mosses. In: Environmental Pollution 166:1-9.

Harmens H, Mills G, Hayes F, Sharps K 2016. Overview of the achievements of the ICP Vegetation in 2015 and future workplan (2016-2018). Proceedings of the 29th Task Force meeting of the UNECE ICP Vegetation, 29th February – 4th March, 2016, Moscow, Russia

Harmens H, Norris D, Mills G, and the participants of the moss survey 2013. Heavy metals and nitrogen, mosses: spatial patterns, 2010/2011 and long- term temporal trends, Europe. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, CEH Bangor, UK. ISBN: 978-1-906698-38-6

Harmens H, Norris DA, Cooper DM, Mills G, Steinnes E, Kubin E, Thöni L, Aboal JR, Alber R, Carballeira A, Coskun M, De Temmerman L, Frolova M, Frontasyeva M, González-Miqueo L, Jeran Z, Leblond S, Liiv S., Maňkovská B, Pesch R, Poikolainen J, Rühling Å, Santamaria JM, Simoneie P, Schröder W, Suchara I, Yurukova L, Zechmeister HG 2011. Nitrogen concentrations in mosses indicate the spatial distribution of atmospheric nitrogen deposition in Europe. Environ. Pollut. 159:2852-2860

Harmens H, Norris DA, Steinnes E, Kubin E, Piispanen J, Alber R, Aleksiayenak Y, Blum O, Coşkun M, Dam M, De Temmerman L, Fernández JA, Frolova M, Frontasyeva M, González-Miqueo L, Grodzińska K, Jeran Z, Korzekwa S, Krmar M, Kvietkus K, Leblond S, Liiv S, Magnússon SH, Maňkovská B, Pesch R, Rühling Å, Santamaria JM, Schröder W, Spiric Z, Suchara I, Thöni L, Urumov V, Yurukova L, Zechmeister HG 2010. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial and temporal trends, Europe. Environmental Pollution 158: 3144-3156

Harmens, H, Mills, G, Hayes, F, Sharps, K, Frontasyeva, M., Schröder W, Nickel, S, Meyer, M. and the participants of the ICP Vegetation 2015. Air Pollution and Vegetation, Annual Report 2014/2015. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales, Bangor, Gwynedd, UK, DOI: 10.13140/RG.2.1.1294.9200

Harmens H, Mills G, Hayes F, Sharps K, and the participants of the ICP Vegetation 2018. Summary of achievements of the ICP Vegetation in 2017 and future workplan (2018-2020). In: Harmens, H.; Mills, G. (Eds.) 31th ICP Vegetation Task Force meeting: 5th - 8th March, Dessau-Roßlau, Germany. ICP Vegetation Coordination Centre. Centre for Ecology & Hydrology, Bangor.

Hengl T, Heuvelink GBM, Stein A 2004. A generic framework for spatial prediction of soil variables based on regression-kriging. Geoderma n° 120 (1-2), p. 75-93.

Herpin U, Lieth H, Markert B 1995. Monitoring der Schwermetallbelastung in der Bundesrepublik Deutschland mit Hilfe von Moosanalysen. - Berlin: UBA-Texte 31/95

Hoh E, Zhu L, Hites RA 2006. Dechlorane Plus, a Chlorinated Flame Retardant, in the Great Lakes. Environmental Science & Technology 40(4):1184-1189.

Holy M, Leblond S, Pesch R, Schröder W 2009. Assessing spatial patterns of metal bioaccumulation in French mosses by means of an exposure index. Environ Sci Pollut Res 16(5):499-507.

Holy M, Pesch R, Schröder W, Harmens H, Ilyin I, Alber R, Aleksiayenak Y, Blum O, Coşkun M, Dam M, De Temmermann L, Fedorets N, Figueira R, Frolova M, Frontasyeva M, Goltsova N, González ML, Grodzińska K, Jeran Z, Korzekwa S, Krmar M, Kuni E, Kvietkus K, Larsen M, Leblond S, Liiv S, Magnússon S, Maňkovská B, Mocanu R, Piispanen J, Rühling Å, Santamaria JM, Steinnes E, Suchara I, Thöni L, Turcsányi G, Urumov V, Wolterbeek HT, Yurukova L, Zechmeister HG 2010. First thorough identification of factors associated with Cd, Hg and Pb concentrations in mosses sampled in the European Surveys 1990, 1995, 2000 and 2005. In: Journal of Atmospheric Chemistry 63:109-124.

Hoodaji M, Ataabadi M, Najafi P 2012. Biomonitoring of Airborne Heavy Metal Contamination. In: Mukesh K (ed) Air pollution – monitoring, modelling, health, control. IntechOpen. doi: 10.5772/32963. Aufgerufen am https://www.intechopen.com/books/air-pollution-monitoring-modelling-health-and-control/biomonitoring-of-airborne-heavy-metal-contamination. Aufgerufen am [13.06.2018].

Hornsmann I, Pesch R, Schmidt G, Schröder W 2008. Calculation of an Ecological Land Classification of Europe (ELCE) and its application for optimising environmental monitoring networks. In: Car A, Griesebner G, Strobl J (Eds), Geospatial Crossroads @ GI_Forum '08: Proceedings of the Geoinformatics Forum Salzburg. Wichmann, Heidelberg, pp. 140-151.

ICP Modeling and Mapping (ed.) (2004-2013): Manual on methodologies and criteria for modeling and mapping critical loads & levels. Print version German Federal Environmental Agency UBA-Texte 52/2004. Updated version 04/2013.

ICP Vegetation (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops) 2014. Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and POPs in Europe using bryophytes. Monitoring manual 2015 survey. United Nations Economic Commission for Europe Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. ICP Vegetation Moss Survey Coordination Centre, Dubna, Russian Federation, and Programme Coordination Centre. Bangor, Wales, UK

Ihle P, Bieber E, Kallweit D 2001. Das Depositionsmessnetz des Umweltbundesamtes (Aufbau, Betrieb und Ergebnisse) in: Atmosphärische Depositionen, der Bundesrepublik Deutschland, Schriftenreihe des Institutes für Energetik und Umwelt, Leipzig. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden 2001

Ilyin I, Rozovskaya O, Travnikov O, Varygina M, Aas W, Pfaffhuber KA (2016). Assessment of heavy metal transboundary pollution, progress in model development and mercury research. EMEP Status Report 2/2016. Meteorological Synthesizing Centre - East, Moscow, Russian Federation. http://www.msceast.org/reports/2_2016.pdf. Aufgerufen am [28.08.2018].

Isaaks EH, Srivatava RM 1989. An Introduction to Applied Geostatsitics. New York: Oxford University Press, 561 p.

ISO 2005. DIN EN ISO 16772:2005-06, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber in Königswasser-Extrakten von Boden durch Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie oder Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (ISO 16772:2004), Ausgabe: 2005-06

ISO 2017. DIN EN ISO 17294-2:2017-01, Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (ISO 17294-2:2016); Deutsche Fassung EN ISO 17294-2:2016, Ausgabe: 2017-01

ISO/IEC 2005. DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025), Ausgabe: 2005-08

Jenssen M, Hofmann G, Nickel S, Pesch R, Riediger J, Schröder W 2013. Bewertungskonzept für die Gefährdung der Ökosystemintegrität durch die Wirkungen des Klimawandels, Kombination mit Stoffeinträgen unter Beachtung von Ökosystemfunktionen und -dienstleistungen. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsvorhaben 3710 83 214, UBA-FB 001834. Dessau:, Umweltbundesamt, UBA-Texte 87/2013. 381 S.

Jenssen M, Schröder W, Nickel S 2015. Typisierung von Wald- und Forstökosystemen als Grundlage zur Einstufung ihrer Integrität. Integrität von Wald- und Forstökosystemen unter dem Einfluss von Klimawandel und atmosphärischen Stickstoffeinträgen – Teil I. Naturschutz und Landschaftsplanung 47(12):391-399

Johnston K, Ver Hoef JM, Krivouchko K, Lucas N 2001. Using ArcGIS Geostatistical Analyst. – Redlands.

Keil M, Kiefl R, Strunz G 2005. CORINE Land Cover 2000 - Germany. – Oberpfaffenhofen (Final Report. German Aerospace Center, German Remote Sensing Data Center)

Kim JT, Choi YJ, Barghi M, Yoon YJ, Kim JH, Chang YS 2018. Occurrence and distribution of old and new halogenated flame retardants in mosses and lichens from the South Shetland Islands Antarctica. Environmental Pollution 235: 302-311.

Kirchgeorg T, Dreyer A, Gabrieli J, Kehrwald N, Sigl M, Schwikowski M, Boutron C, Gambaro A, Barbante C, Ebinghaus R 2013. Temporal variations of perfluoroalkyl substances and polybrominated diphenyl ethers in alpine snow. Environmental Pollution 178:367-374.

Kleemola S, Forsius M (eds.) 2006. UNECE 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

Kleppin L, Schröder W, Pesch R, Schmidt G 2008. Entwicklung und Erprobung einer Metadaten- und WebGIS-Applikation für das Expositionsmonitoring mit Moosen, Deutschland. Ein Beitrag zum LTER-Netzwerk. Zeitschrift für Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung 20, 38-48

Kluge M, Pesch R, Schröder W, Hoffmann A 2013. Accounting for canopy drip effects of spatiotemporal trends of the concentrations of N in mosses, atmospheric N depositions and critical load exceedances: a case study from North-Western Germany. Environmental Sciences Europe 25 (26):1-13.

Köhler, J., Peichl, L. 2009. 30 Jahre Immissionsökologie am Bayerischen Landesamt für Umwelt. LfU Bayern, Augsburg.

Kraha A, Turner H, Nimon K, Zientek L, Henson R 2012. Tools to support multiple regression in the face of multicollinearity. Frontiers in Psychology, 3(102):1-13.

Krapp, M., Peichl, L. 2017. 35 Jahre Moosmonitoring in Bayern – Zeitliche und räumliche Analysen. LfU Bayern, Augsburg.

LABO 2017. Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. In: Rosenkranz et al. (Hrsg.): Bodenschutz Ergänzbares Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Land CE 1971. Confidence intervals for linear functions of the normal mean and variance. Annals of Mathematical Statistics 42:1187-1205.

Lazo P, Qarri F, Allajbeu S, Bekteshi L, Stafilov T 2018b. Temporal and spatial distribution of multi-element atmospheric deposition in Albania (2010-2015 Moss Survey). In: Harmens, H.; Mills, G. (Eds.) 31th ICP Vegetation Task Force meeting: 5th - 8th March, Dessau-Roßlau, Germany. ICP Vegetation Coordination Centre. Centre for Ecology & Hydrology, Bangor.

Lazo P, Steinnes E, Quarri F, Allajbeu S, Kane S, Stafilov T, Frontasyeva MV, Harmens H 2018a. Origin and spatial distribution of metals in moss samples in Albania: A hotspot of heavy metal contamination in Europe. Chemosphere 190: 337-349.

Lequy E, Dubos N, Witte I, Pascaud A, Sauvage S, Leblond S 2017a. Assessing temporal trends of trace metal concentrations in mosses over France between 1996 and 2011: a flexible and robust method to account for heterogeneous sampling strategies. Environmental Pollution 220:828-836.

Lequy E, Saby NP, Ilyn I, Pascaud A, Sauvage S, Leblond S 2017b. Spatial analysis of trace elements in a moss bio-monitoring data over France by accounting for source, protocol and environmental parameters. Science of the Total Environment 590-591:602-610.

LfU (Bayer. Landesamt für Umweltschutz) 2003. Immissionsökologischer Bericht 2000-2001, LfU Bayern, Augsburg.

Liaw A, Wiener M 2002. Classification and regression by random forest. R. News 2 (3):18-22.

Liu S, Dissanayake S, Patel S, Dang X, Mlsna T, Chen Y, Wilkins D 2014. Learning accurate and interpretable models based on regularized random forests regression. BMC sys. biol. 8:1-9. http://dx.doi.org/10.1186/1752-0509-8-S3-S5. Aufgerufen am [17.12.2018].

Louppe G, Wehenkel L, Sutera A, Geurts P 2013. Understanding Variable Importances in Forests of Randomized Trees. http://papers.nips.cc/paper/4928-understanding-variable-importances-in-forests-of-randomized-trees.pdf Aufgerufen am [24.01.2018].

Mariussen E, Steinnes E, Breivik K, Nygård T, Schlabach M, Kålås JA 2008. Spatial patterns of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mosses, herbivores and a carnivore from the Norwegian terrestrial biota. The Science of the total environment 404(1): 162-170.

Matheron G 1965. Les variables régionalisées et leur estimation. Paris: Masson.

McElhinny C, Gibbons P, Brack C, Bauhus J 2005. Forest and woodland stand structural complexity: Its definition and measurement. Forest Ecology and Management 218 (1–3): 1-24.

Metzschker A 2016. Anzahl Messtellen. E-Mail: Andreas.Metzschker@lau.mlu.sachsen-anhalt.de 24.03.2016.

Meyer M 2017. Standortspezifisch differenzierte Erfassung atmosphärischer Stickstoff- und Schwermetalleinträge mittels Moosen unter Berücksichtigung des Traufeffektes und ergänzende Untersuchungen zur Beziehung von Stickstoffeinträgen und Begleitvegetation. Diss. Univ. Vechta:1-262 + 86 S. Anh.

Meyer M, Schröder W, Hoffmann A 2015a. Effect of canopy drip on accumulation of nitrogen and heavy metals in moss. Pollution Atmosphérique N°226:1-29.

Meyer M, Schröder W, Nickel S, Leblond S, Lindroos AJ, Mohr K, Poikolainen J, Santamaria JM, Skudnik M, Thöni L, Beudert B, Dieffenbach-Fries H, Schulte-Bisping H, Zechmeister HG 2015b, Relevance of canopy drip for the accumulation of nitrogen in moss used as biomonitors for atmospheric nitrogen deposition in Europe. Science of the Total Environment 538: 600-610.

Meyer M, Schröder W, Pesch R, Steinnes E, Uggerud HT 2014. Multivariate association of regional factors with heavy metal concentrations in moss and natural surface soil sampled across Norway between 1990 and 2010. Journal of Soils and Sediments 14 (11):1-15.

Mohr K 1999. Passive Monitoring von Stickstoffeinträgen in Kiefernforsten mit dem Rotsten- gelmoos (Pleurozium schreberi (Brid.) Mitt.). In: UWSF – Z Umweltchem Ökotox 11, S. 267 – 274.

Mohr K 2007. Biomonitoring von Stickstoffimmissionen. Möglichkeiten und Grenzen von Bioin- dikationsverfahren. In: UWSF – Z Umweltchem Ökotox (OnlineFirst), S. 1 - 10.

Mood AM 1971. Partitioning variance in multiple regression analyses as a tool for developing learning models. American Educational Research Journal 8:191-202.

Moran PAP 1950. Notes on Continuous Stochastic Phenomena. Biometrika. 37 (1): 17–23.

Na G, Wei W, Zhou S, Gao H, Ma X, Qiu L, Ge L, Bao C, Yao Z 2015. Distribution characteristics and indicator significance of Dechloranes in multi-matrices at Ny-Alesund in the Arctic. Journal of Environmental Sciences (China) 28:8-13.

NaNE 2017. Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (Stickstoff) 1990 – 2015, Stand Januar 2017, Umweltbundesamt, Dessau Roßlau.

NaSE 2017. Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (Schwermetalle) 1990 – 2015, Stand Januar 2017, Umweltbundesamt, Dessau Roßlau.

Neugebauer F, Schröter-Kermani C, Päpke O, Steeg W 2011. Analytical experiences with the German Environmental Specimen Bank: Time trends of PCDD/F and DL_PCB in bream (Abramis brama) caught in German rivers. Organohalogen Compounds 73:1340–1343

Neugebauer, F., Dreyer, A., Lohmann, N. and Koschorreck, J., 2018. Determination of halogenated flame retardants by GC-API-MS/MS and GC-EI-MS: a multi-compound multi-matrix method. Analytical Bioanalytical Chemistry, 410(4): 1375-1387.

Nickel S, Pesch R, Schröder W, Jenssen M, Hofmann G 2017 a. Prädiktive Kartierung klimawandelbedingter Veränderungen von Waldökosystemen in Deutschland. In: Schröder, W, Fränzle, O, Müller, F. (Hg.): Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Kap. V-1.7. 24. Erg.Lfg., Wiley-VCH, Weinheim: 1-18

Nickel S, Schröder W 2017 a. Integrative evaluation of data derived from biomonitoring and models indicating atmospheric deposition of heavy metals. Environmental Science and Pollution Research: 24:11919-11939

Nickel S, Schröder W 2017 b. Bestimmung von Schwermetalleinträgen in Waldgebiete mit Modellierung und Moosmonitoring. Schweizer Zeitschrift für Forstwesen 168 (2):92-99

Nickel S, Schröder W 2017 c. Reorganisation of a long-term monitoring network using moss as biomonitor for atmospheric deposition in Germany. Ecological Indicators 76:194-206

Nickel S, Schröder W 2017 e. Umstrukturierung des deutschen Moos-Monitoring-Messnetzes für eine regionalisierte Abschätzung atmosphärischer Deposition in terrestrische Ökosysteme. In: Schröder W, Fränzle O, Müller F (Hg): Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Kap. V-1.8. 24. Erg.Lfg., Wiley-VCH, Weinheim: 1-47

Nickel S, Schröder W, Fries C 2017 f. Synoptische Auswertung modellierter atmosphärischer Einträge von Schwermetallen und deren Indikation durch Biomonitore in Wäldern. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft (Springer, VDI), 3/2017:75-90

Nickel S, Schröder W, Jenssen M 2016. Prädiktive Kartierung und Analyse klimawandelbedingter Veränderungen von Wald- und Forstökosystemen. Integrität von Ökosystemen unter dem Einfluss von Klimawandel und atmosphärischen Stickstoffeinträgen – Teil III. Naturschutz und Landschaftsplanung 48(2):46-52

Nickel S, Schröder W, Jenssen M, Riediger J 2017 c. Integrität von Waldökosystemen unter dem Einfluss von Klimawandel und atmosphärischen Stoffeinträgen. In: Schröder W, Fränzle O, Müller F (Hg) Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Kap. V-1.6. 24. Erg.Lfg., Wiley-VCH, Weinheim: 1-26

Nickel S, Schröder W, Wosniok W 2017 d. Umstrukturierung eines Biomonitoring-Messnetzes für atmosphärische Deposition in Wäldern. Waldökologie, Landschaftsforschung und Naturschutz, Online-preview:1-20, 1-39

Nickel S, Schröder W, Wosniok W, Harmens H, Frontasyeva M.V, Alber R, Aleksiayenak J, Barandovski L, Blum O, Danielsson H, de Temmermann L, Dunaev A.M, Fagerli H, Godzik B, Ilyin I, Jonkers S, Jeran Z, Pihl Karlsson G, Lazo P, Leblond S, Liiv S, Mankovska B, Martínez-Abaigar J, Piispanen J, Poikolainen J, Popescu I.V, Qarri F, Radnovic D, Santamaria J.M, Schaap M, Skudnik M, Špiric Z, Stafilov T, Steinnes E, Stihi C, Suchara I, Thöni L, Uggerud H.T, Zechmeister H.G. 2017 e. Modelling and mapping heavy metal and nitrogen concentrations in moss in 2010 throughout Europe by applying Random Forests models. Atmospheric Environment 156: 146-159

Nickel S, Schröder W. 2017 d. Metalleinträge in terrestrische Ökosysteme: Analyse von Daten aus Modellierung und Biomonitoring. Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen 168(4):1-9

Nimon KF, Lewis M, Kane R, Haynes RM 2008. An R package to compute commonality coefficients in the multiple regression case: An introduction to the package and a practical example. Behavior Research Methods 40:457-466.

Nimon KF, Oswald FL 2013. Understanding the Results of Multiple Linear Regression: Beyond Standardized Regression Coefficients. Organizational Research Methods. http://dx.doi.org/10.1177/1094428113493929. Aufgerufen am [17.12.2018].

Nultsch W 2012. Allgemeine Botanik. 12. Auflage. Thieme Stuttgart 2012, 680 S.

Odeh IOA, McBratney AB, Chittleborough DJ 1995. Further results on prediction of soil properties from terrain attributes: heterotopic cokriging and regression-kriging. Geoderma n° 67 (3-4):215-226.

Olea RA 1999. Geostatistics for Engineers and Earth Scientists. Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers.

Olsson U 2005. Confidence Intervals for the Mean of a Log-Normal Distribution. Journal of Statistics Education 13 (1), www.amstat.org/publications/jse/v13n1/olsson.html

Päpke O, Schröter-Kermani C, Stegemann D, Neugebauer F, Ebsen F 2011. Analytical experiences with the German Environmental Specimen Bank: Polybrominated diphemyl ethers in deer liver samples and corresponding soils. Organohalogen Compounds 73:416–419

Pedhazur EJ 1997. Multiple Regression in Behavioral Research: Explanation and Prediction, 3rd Edn. Fort Worth, TX: HarcourtBrace.

Pesch R 2003. Geostatistische und multivariat-statistische Analyse des Moos-Monitorings 1990, 1995 und 2000 zur Ableitung von Indikatoren für die Bioakkumulation atmosphärischer Metalleinträge in Deutschland. Dissertation, Hochschule Vechta

Pesch R, Schmidt G, Schröder W, Aden C, Kleppin L, Holy M 2007c. Development, implementation and application of the WebGIS MossMet. In: Tochtermann, K, Scharl, A. (Hrsg.): The Geospatial Web. How geo-browsers, social software and the Web 2.0 are shaping the network society. Springer London, S. 191-200

Pesch R, Schröder W 2005. Flächenhafte Muster der Metallakkumulation in Moosen Deutschlands. Geoökodynamik XXVI:179-196

Pesch R, Schröder W 2006a. Mosses as bioindicators for metal accumulation: Statistical aggregation of measurement data to exposure indices. Ecological Indicators 6, pp. 137-152

Pesch R, Schröder W 2006b. Integrative exposure assessment through classification and regression trees on bioaccumulation of metals, related sampling site characteristics and ecoregions. Ecological Informatics 1 (1):55-65

Pesch R, Schröder W 2006c. Assessment of metal accumulation in mosses by combining metadata, statistics and GIS. Nova Hedwigia 82 (3-4):447-466

Pesch R, Schröder W, Dieffenbach-Fries H, Genßler L 2007b. Optimierung des Moosmonitoring-Messnetzes in Deutschland. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 20:49-61

Pesch R, Schröder W, Genssler L, Goeritz A, Holy M, Kleppin L, Matter Y 2007a. Moos-Monitoring 2005 / 2006: Schwermetalle IV und Gesamtstickstoff. Berlin (Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. FuE-Vorhaben 205 64 200, Abschlussbericht, im Auftrag des Umweltbundesamtes); 90 S., 11 Tabelle, 2 Abbildung (Texteil); 51 S. + 41 Karten, 34 Tabellen, 46 Diagramme (Anhang)

Prasad AM, Iverson L R, Liaw A 2006. Newer classification and regression tree techniques: Bagging and Random Forests for ecological prediction Ecosystems 9:181-199.

Qiu Y, Fu B, Wang J, Chen L 2001. Spatial variability of soil moisture content and its relation to environmental indices, a semi-arid gully catchment of the Loess Plateau, China. Journal of Arid Environments 49:723-750

Quass U, Meyer J, Kuhlbusch T 2016. Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster. Umweltbundesmat Texte, 23: https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/zuordnung-quantifizierung-der-dioxineintraege-auf. Aufgerufen am [17.12.2018].

Rauthe M, Steiner H, Riediger U, Mazurkiewicz A, Gratzki A 2013. A Central European precipitation climatology – Part I: Generation and validation of a highresolution gridded daily data set (HYRAS), Vol. 22(3):235–256, DOI:10.1127/0941-2948/2013/0436.

Ray-Mukherjee J, NIMON K, MUKHERJEE S, MORRIS DW, SLOTOW R, HAMER M 2014. Using commonality analysis in multiple regressions: a tool to decompose regression effects in the face of multicollinearity. Methods in Ecology and Evolution 5: 320–328.

R Core Team 2013. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. https://www.R-project.org/. Aufgerufen am [17.12.2018].

R Core Team 2017. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. https://www.R-project.org/. Aufgerufen am [17.12.2018].

Rubinstein RY, Kroese DP 2017. Simulation and the Monte Carlo Method (3rd ed). New York: John Wiley & Sons.

Rühling A 1994. Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe – Estimation Based on Moss Analysis. NORD Report 1994:9, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, 53 pp.

Rühling A, Rasmussen L, Mäkinen A, Pilegaard K, Steinnes E, Nihlgard B 1989. Survey of the 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

Sachs L, Hedderich J 2009. Angewandte Statistik. Methodensammlung mit R. Springer, Berlin´

Schaap M, Hendriks C, Jonkers S, Builtjes P 2017. Impacts of Heavy Metal Emission on Air Quality and Ecosystems across Germany. Sources, Transport, Deposition and potential Hazards. Part 1: Assessment of the atmospheric heavy metal deposition to terrestrial ecosystems in Germany. Final Report FKZ 3713 63 253. Dessau-Roßlau, Germany.

Schaap M, Hendriks C, Kranenburg R, Kuenen J, Segers A, Schlutow A, Nagel HD, Ritter A, Banzhaf S 2018. PINETI-III: Modellierung und Kartierung atmosphäri-scher Stoffeinträge von 2000 bis 2015 zur Bewertung der ökosystemspezifischen Gefährdung von Biodiversität in Deutschland. Abschlussbericht FKZ 3714 64 2010149. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 149 S.

Schaap M, Roemer M, Sauter F, Boersen G, Timmermans R, Builjes PJH, Vermeulen AT 2005. LOTOS-EUROS: Documentation, TNO report B&O-A R 2005/297.

Schaap M, Timmermans RMA, Roemer M, Boersen GAC, Builtjes PJH, Sauter FJ, Velders GJM, Beck JP 2008. 'The LOTOS–EUROS model: description, validation and latest developments', Int. J. Environment and Pollution, Vol. 32, No. 2, pp. 270–290.

Schlabach M, Remberger M, Brorström-Lundén E, Norström K, Kaj L,,Andersson H, Herzke D, Borgen A, Harju M 2011. Brominated Flame Retardants (BFR) in the Nordic Environment. TemaNord 528.

Schönwiese CD 2000, Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. Gebrüder Bornträger Verlag, Berlin, Stuttgart.

Schröder W, Anhelm P, Bau H, Bröcker F, Matter Y, Mitze R, Mohr K, Peichl L, Peiter A, Peronne T, Pesch R, Roostai AH, Roostai Z, Schmidt G, Siewers U 2002. Untersuchung von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren. Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem Moosmonitoring 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 Tabelle, 94 Abbildung

Schröder W, Holy M, Pesch R, Harmens H, Fagerli H 2011a. Mapping background values of atmospheric nitrogen total depositions in Germany based on EMEP deposition modelling and the European Moss Survey 2005. In: Environmental Sciences Europe 23(18):1-9.

Schröder W, Holy M, Pesch R, Zechmeister H, Harmens H, Ilyin I 2011b. Mapping atmospheric depositions of cadmium and lead in Germany based on EMEP deposition data and the European Moss Survey 2005. Environmental Sciences Europe 23:19.

Schröder W, Holy M, Pesch R, Harmens H, Fagerli H, Alber R, Coşkun M, De Temmermann L, Frolova M, González-Miqueo L, Jeran Z, Kubin E, Leblond S, Liiv S, Mankovská B, Piispanen J, Santamaria JM, Simonèiè P, Suchara I, Yurukova L, Thöni L, Zechmeister HG 2010a: First Europe-wide correlation analyses identifying factors best explaning the total nitrogen concentration in mosses. Atmospheric Environment 44: 3485-3491.

Schröder W, Holy M, Pesch R, Harmens H, Ilyin I, Steinnes E, Alber R, Aleksiayenak Y, Blum O, Coşkun M, Dam M, De Temmermann L, Frolova M, Frontasyeva M, González-Miqueo L, Grodzińska K, Jeran Z, Korzekwa S, Krmar M, Kubin E, Kvietkus K, Leblond S, Liiv S, Magnússon S, Maňkovská B, Piispanen J, Rühling Å, Santamaria JM, Spiric Z, Suchara I, Thöni L, Urumov V, Yurukova L, Zechmeister HG 2010b. Are cadmium, lead and mercury concentrations in mosses across Europe primarily determined by atmospheric deposition of these metals? In: Journal of Soils and Sediments 10, S. 1572-1584.

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, Nickel S, Jenssen M, Hofmann G, Schlutow A, Nagel H-D, Burkhard B, Dworczyk C 2017a. Anwendung des Bewertungskonzepts für die Ökosystemintegrität unter Berücksichtigung des Klimawandels in Kombination mit Stoffeinträgen. Entwurf Abschlussbericht, F&E-Vorhaben UFOPLAN 3713 83 254, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau. Vechta:1-251 + 6 Anhänge

Schroder W, Nickel S, Schlutow A, Nagel HD 2017b. Auswirkungen der Schwermetall-Emissionen auf Luftqualitat und Okosysteme in Deutschland. Quellen, Transport, Eintrag, Gefährdungspotenzial. Teilbericht 2: Integrative Datenanalyse, Erheblichkeitsbeurteilung und Untersuchung der gegenwartigen Regelungen und Zielsetzungen in der Luftreinhaltung und Vergleich mit ausgewahlten Anforderungen, die sich in Bezug auf den atmospharischen Schadstoffeintrag aus den verschiedenen Rechtsbereichen ergeben. Abschlussbericht Forschungskennzahl 3713 63 253. Dessau, Vechta.

Schröder W, Nickel S, Schönrock S, Meyer M, Wosniok W, Harmens H, Frontasyeva MV, Alber R, Aleksiayenak J, Barandovski L, Danielsson H, de Temmermann L, Fernández Escribano A, Godzik B, Jeran Z, Pihl Karlsson G, Lazo P, Leblond S, Lindroos A-J, Liiv S, Magnússon SH, Mankovska B, Martínez-Abaigar J, Piispanen J, Poikolainen J, Popescu IV, Qarri F, Santamaria JM, Skudnik M, Špirić

Z, Stafilov T, Steinnes E, Stihi C, Thöni L, Uggerud HT, Zechmeister HG 2016. Spatially valid data of atmospheric deposition of heavy metals and nitrogen derived by moss surveys for pollution risk assessments of ecosystems. Environmetal Science and Pollution Research 23:10457-10476

Schröder W, Nickel S, Schönrock S, Schmalfuß R, Wosniok W, Meyer M, Harmens H, Frontasyeva MV, Alber R, Aleksiayenak J, Barandovski L, Blum O, Carballeira A, Dam M, Danielsson H, de Temmermann L, Dunaev AM, Godzik B, Hoydal K, Jeran Z, Pihl Karlsson G, Lazo P, Leblond S, Lindroos J, Liiv S, Magnússon SH, Mankovska B, Núñez-Olivera E, Piispanen J, Poikolainen J, Popescu IV, Qarri F, Santamaria JM, Skudnik M, Spiric Z, Stafilov T, Steinnes E, Stihi C, Suchara I, Thöni L, Uggerud HT Zechmeister HG 2017c. Bioindication and modelling of atmospheric deposition in forests enable exposure and effect monitoring at high spatial density across scales. Annals of Forest Science 74, 31:1-23

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, June 2004, pp. 1-25

Schröder W, Pesch R 2004b. Metal accumulation in mosses. Spatial analysis and indicator building by means of GIS, geostatistics and cluster techniques. Environmental Monitoring and Assessment 98/1-3:131-156

Schröder W, Pesch R 2004c. Spatial and temporal trends of metal accumulation in mosses. Journal of Atmospheric Chemistry 49:23-38

Schröder W, Pesch R 2005a. Correlation and time series of metals in mosses with selected sampling site specific and ecoregional characteristics in Germany. Environmental Science and Pollution Research 12 (3):159-167

Schröder W, Pesch R 2005b. Geographische Umweltmessnetzanalyse und -planung. Geographica Helvetica 60 (2):77-86

Schröder W, Pesch R 2007. Synthesizing bioaccumulation data from the German metals in mosses surveys and relating them to ecoregions. Science of the Total Environment 374:311-327

Schröder W, Pesch R, Hertel A, Schönrock S, Harmens H, Mills G, Ilyin I 2013. Correlation between atmospheric deposition of Cd, Hg and Pb and their concentrations in mosses specified for ecological land classes covering Europe. Atmospheric Pollution Research 4:267-274.

Schröder W, Pesch R, Schmidt G 2007. Statistical classification of terrestrial and marine ecosystems for environmental planning. Landscape Online 2:1-22.

Schröder W, Pesch R, Schönrock S, Harmens H, Mills G, Fagerli H 2014. Mapping correlations between nitrogen concentrations in atmospheric deposition and mosses for natural landscapes in Europe. Ecological Indicators 36:563-571.

Schröder W, Riediger J, Nickel S, Jenssen M 2016: Projektion zukünftiger Ökosystemzustände unter dem Einfluss von Klimawandel und atmosphärischen Stickstoffeinträgen. Integrität von Wald- und Forstökosystemen unter dem Einfluss von Klimawandel und atmosphärischen Stickstoffeinträgen – Teil II. Naturschutz und Landschaftsplanung 48(1):22-28

Schröder W, Schmidt G, Hornsmann I 2006. Landschaftsökologische Raumgliederung Deutschlands. In: Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Landsberg am Lech, München, Zürich, Kap V-1.9, ErgLfg 17:-100.

Seidling W, Sanders T, Akselsson C, Cools N, De Marco A, de Vos B, de Vries W, Etzold S, Ferretti M, Fischer U, Giordani P, Graf Pannatier E, Hansen K, Jonard M, Marchetto A, Nevenic R, Rautio P, Reinds G, Skudnik M, Solberg S, Suz LM, Ukonmaanaho L, Vanguelova E, Veresoglou S, Waldner P, Wattel-Koekkoek E, Zlindra D, Fischer R 2014. The Condition of Forestsin Europe: 2014 Executive Report. ICP Forests, Eberswalde, Germany, 36 p

Shapiro SS, Wilk MB 1965. An analysis of variance test for normality (complete samples). Biometrika 52, 3-4: 591-611

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

Simpson D, Benedictow A, Berge H, Bergstrøm R, Emberson LD, Fagerli H, Flechard CR, Hayman GD, Gauss M, Jonson JE, Jenkin ME, Nyiri A, Richter C, Semeena VS, Tsyro S, Tuovinen J-P, Valdebenito A, Wind P 2012. The EMEP MSC-W chemical transport model; technical description. Atm. Chem. Phys. 12(16):7825-7865 .

Skudnik M, Jeran Z, Batič F, Simončič P, Kastelec D 2015. Potential environmental factors that influence the nitrogen concentration and values in the moss Hypnum cupressiforme collected inside and outside canopy drip lines. In: Environmental Pollution 198:78-85.

Skudnik M, Jeran Z, Batič F, Simončič P, Lojen S, Kastelec D 2014. Influence of canopy drip on the indicative N, S and δ15 content in moss Hypnum cupressiforme. Environmental Pollution 190:27-35.

Steinnes E 1995. A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. In: The Science of the Total Environment 160/161:243-249.

Steinnes E, Rühling A, Lippo H, Mäkinen 1997. A Reference materials for large-scale metal deposition surveys. Accreditation and Quality Assurance 2:243-249

Sverko E, Tomy GT, Reiner EJ, Li YF, McCarry BE, Arnot JA, Law RJ, Hites RA 2011. Dechlorane Plus and Related Compounds in the Environment: A Review. Environmental Science & Technology 45(12):5088-5098.

Thompson B 2006. Foundations of Behavioral Statistics: An Insight-Based Approach. NewYork: Guilford Press.

Thüns S 2014. Application of the peat archive as tool in environmental chemistry. Dissertation University of Bayreuth: https://epub.uni-bayreuth.de/2048/1/Diss%20final%202015-03.pdf. Aufgerufen am [17.12.2018].

Tobiszewski M, Namiesnik J 2011. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environmental Pollution 162:110-119.

Tomy GT, Pleskach K, Ismail N, Whittle DM, Helm PA, Sverko E, Zaruk D, Marvin CH 2007. Isomers of Dechlorane Plus in Lake Winnipeg and Lake Ontario Food Webs. Environmental Science & Technology 41(7):2249-2254.

Tørseth K, Aas W, Breivik K, Fjaeraa AM, Fiebig M, Hjellbrekke AG, Myhre CL, Solberg S, Yttri KE 2012. Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009. Atmospheric Chemistry and Physics 12:5447-5481.

Travnikov O, Ilyin I 2005. Regional Model MSCE-HM of Heavy Metal Transboundary Air Pollution in Europe. EMEP/MSC-E Technical Report 6/2005, p. 59.

UBA (Umweltbundesamt) 2008. Umweltprobenbank des Bundes – Konzeption (Stand: Oktober 2008) http://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Konzeption_Okt_2008_de.pdf. Aufgerufen am [17.12.2018].

UBA (Umweltbundesamt) 2011. Stickstoff - Zuviel des Guten? Broschüre des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau, 42 S.

UCLA 2011. FAQ: what Are Pseudo R-squareds? UCLA - Statistical Consulting Group. https://stats.idre.ucla.edu/other/mult-pkg/faq/general/faq-what-are-pseudo-r-squareds/. Aufgerufen am [17.12.2018].

Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, de Vito M, Fraland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Roes M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivanlency factors for dioxins and dioxin-like compounds. Toxicological Scienvce 93:223–241

VDLUFA (Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten) 1995. Methodenbuch, Band II.1. Die Untersuchung von Düngemitteln, 3.5.2.7 Bestimmung von Gesamt-Stickstoff, Verbrennungsmethode, 4. Aufl., Gesamtwerk einschl. 1. - 6. Ergänzung (einschl. Ringordner), VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 1040 S.

Wagner G, Klein B, Klein R, Müller P, Paulus M 1997. Umweltprobenbank. In: Fränzle O, Müller F, Schröder W (Hg): Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Landsberg am Lech, Kap. V-1.3 (Grundwerk):1-17

Wang Z, Na G, Ma X, Ge L, Lin Z, Yao Z 2015. Characterizing the distribution of selected PBDEs in soil, moss and reindeer dung at Ny Alesund of the Arctic. Chemosphere 137:9-13.

Warf B (Ed.) 2010. Encyclopedia of geography. Thousand Oaks, CA: Sage Publications

Webster R, Oliver MA 2001. Geostatistics for environmental scientists. Chichester, NewYork, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley and Sons. Ltd.

WGE 2004. Review and assessment of air pollution effects and their recorded trends. Working group on effects, convention on long-range transboundary air pollution. National Environment Council UK

Wichink-Kruit R, Schaap M, Segers A, Heslinga D, Builtjes P, Banzhaf S 2014. Modelling and mapping of atmospheric nitrogen and sulphur deposition and critical loads for ecosystem specific assessment of threats to biodiversity in Germany – PINETI (Pollutant INput and EcosysTem Impact) Part 1 - 4. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsvorhaben 3710 63 246, UBA-FB 001834. UBA-Texte 60/2014. Dessau

Williams G 2011. Data mining with rattle and R. The art of excavating data for knowledge discovery. Springer, 374 p.

Wosniok W 2015. Fallzahlen für das Moosmonitoring - Ergänzungvorschläge für das Monitoring manual 2015 survey (ICP Vegetation 2014). Arbeitspapier vom 04.09.2015, Universität Bremen, Bremen

Yeung LWY, Stadey C, Mabury SA 2017. Simultaneous analysis of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances including ultrashort-chain C2 and C3 compounds in rain and river water samples by ultra performance convergence chromatography. Journal of Chromatography A 1522:78-85.

Zechmeister HG, Grodzinska K, Szarek-Lukaszewska GH 2003. Bryophytes. In: Markert B et al. (Hrsg), Bioindicators and Biomonitors. Elsevier, Amsterdam, S. 329–375.Zechmeister H, Kropik M, Moser D, Denner M, Hohenwallner D, Hanus-Illnar A, Scharf S, Riss A, Mirtl M 2016. Moosmonitoring in Österreich, Aufsammlung 2015. Umweltbundesamt Österreich, http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0595.pdf. REP-0595. Aufgerufen am [17.12.2018].

Zhu C, Li Y, Wang P, Chen Z, Ren D, Ssebugere P, Zhang Q, Jiang G 2015a. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from Ny-Ãlesund and London Island, Svalbard, the Arctic. Chemosphere 126:40-46.

Zhu N, Schramm KW, Wang T, Henkelmann B, Fu J, Gao Y, Wang Y, Jiang G 2015b. Lichen, moss and soil in resolving the occurrence of semi-volatile organic compounds on the southeastern Tibetan Plateau, China. Science of the Total Environment 518-519:328-336.

Ziegler A, König IR 2014. Mining data with random forests: current options for real-world applications. Wiley Interdisciplinary Reviews: Data Mining and Knowledge Discovery 4: 55-63.

Zöttl HW 1985. Heavy metal levels and cycling in forest ecosystems. Experientia 41 (9):1104-1113.

Anhangsverzeichnis

ANHANG A1 zu Abschnitt 2: Planungsphase, Probenentnahmedesign, Probendichte

ANHANG A2 zu Abschnitt 3.1: Vorbereitung der Moosprobenentnahme

ANHANG A3 zu Abschnitt 3.2 und 4: Moosprobenentnahme und chemische Moos-Analytik

ANHANG A4 zu Abschnitt 5: Statistische Datenanalysen (Karten)

ANHANG A5 zu Abschnitt 5: Statistische Datenanalysen (Tabellen)

ANHANG A6 zu Abschnitt 5: Statistische Datenanalysen (Diagramme)

ANHANG A7 zu Abschnitt 6: Integrative Analysen mit Daten aus dem bayerischen Moos-Monitoring

ANHANG A8 zu Abschnitt 7: Spezielle Analysen zum Kronentraufeffekt an Moosentnahmeflächen

ANHANG A9 zu Abschnitt 8: Multivariat-statistische Evaluierung der Stoffgehalte in den Moosen

ANHANG A10 zu Abschnitt 9: Integrative Analyse der Daten des Moos-Monitorings mit Modellierungen der atmosphärischen Schwermetall- und Stickstoffdeposition