

2 Material und Methoden

2.1 Probenentnahme

Bei der Probenentnahme 1995/96 wurden die in der Pilotstudie 1990/91 gemachten Erfahrungen über Fehlermöglichkeiten bei der Beprobung und der Anlage des Meßnetzes berücksichtigt. Die Auswahl der Moosarten und die Planung des Entnahmezeitrahmens sowie die Meßnetzdichte wurden erneut diskutiert und festgelegt. *Pleurozium schreberi* wurde wieder als Hauptart beprobt. Als Ersatzarten dienten *Scleropodium purum*, *Hypnum cupressiforme* und *Hylocomium splendens*.

Insgesamt wurden an 1026 Standorten Moosproben entnommen, wobei an 53 Standorten nur andere Moosarten auftraten, die nicht den o.g. Moosarten entsprachen. Diese Fehlarten verblieben im Datensatz, um das flächendeckende Raster zu erhalten.

Von den 592 Standorten im Moos-Monitoring 1990/91 wurden im Moos-Monitoring 1995/96 565 Standorte erneut beprobt, was einer Wiederholungsrate von 95% für die alten Standorte entsprach. Damit ergänzten 1995/96 zusätzlich 461 Standorte die Situation in Deutschland.

Auf die Fläche von Deutschland bezogen ergab sich eine Dichte von 2,9 Standorten/1000 km² in 1995/96. An 97 Standorten wurden Parallelbeprobungen von mehreren Moosarten und an 42 Standorten Probenentnahmen zur Bestimmung der Standortvariabilität einzelner Moosarten durchgeführt. Die Probenentnahme erfolgte in allen Ländern von September bis Dezember 1995.

2.2 Probenaufbereitung, Analytik, Qualitätskontrolle

Die zugesandten Moosproben wurden von anhaftendem Material sorgfältig gesäubert und keiner weiteren Waschprozedur unterzogen. Der grün-grünbraune Anteil, der einen Zeitraum von 2-3 Jahren repräsentiert, diente als Analysematerial. Die bei 40 °C getrockneten Proben wurden mit einer Schwingmühle in Achatbechern gemahlen. Das homogenisierte Probenmaterial wurde mit einer Mikrowelle in geschlossenen Teflongefäßen aufgeschlossen. Die instrumentelle Messung erfolgte mit ICP-MS auf die Standardelemente Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Nickel, Blei, Antimon, Titan, Vanadium und Zink. Mit dieser Meßtechnik stehen in diesem Projekt Daten für weitere 34 Elemente zur Verfügung.

Untersuchungen zur Richtigkeit und Reproduzierbarkeit wurden mit Referenzmaterialien, Standards und Moosproben aus europäischen Ländern durchgeführt, wobei grundsätzlich gute Ergebnisse ermittelt wurden.

Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der Daten aus dem Moos-Monitoring 1990/91 und 1995/96 mit unterschiedlichen Aufschluß- und Meßtechniken, entsprechend dem technischen Fortschritt, wurden homogenisierte Rückstellproben aus 1990/91 in Hannover nochmals mit Mikrowellentechnik aufgeschlossen und analysiert. Die Ergebnisse desselben Probenmaterials mit Analysen aus 1990/91 und 1995/96 wurden über Regressionsanalysen verglichen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit zeigt die flächenhaften Verteilungen von 12 Metallen in Deutschland in 1995/96 mit Hilfe von Moosen sowie den zeitlichen Vergleich mit dem Vorläuferprojekt aus 1990/91.

Generell werden 1995/96 vereinzelte lokal auftretende erhöhte Werte und in vielen Fällen die Einflußbereiche bekannter Emissionsquellen von Schwermetallen aufgezeigt. So treten mit dem Moos-Monitoring 1995/96 die hoch industrialisierten und urbanen Standorte in Deutschland wie das Ruhrgebiet, Teile des Saarlandes und Baden-Württembergs sowie Gebiete in Ostdeutschland hervor. Niedrigere Werte bei vielen Elementen zeigen weiträumige Teile Niedersachsens und Bayerns.

Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der Daten aus 1990/91 mit denen aus 1995/96 wurden 65 Rückstellproben aus 1990/91 mit den in 1995/96 verwendeten Aufschluß- und Analyseverfahren erneut analysiert. Die ermittelten Regressionsgleichungen wurden benutzt, um die Analysenwerte von 1990/91 umzurechnen, als ob die Proben von 1990/91 auch alle in 1995/96 analysiert worden wären. Hierbei wurden elementspezifische und konzentrationsabhängige Abweichungen zwischen den alten und neuen Meßwerten ermittelt.

Nur bei Titan ergeben sich erhebliche konzentrationsabhängige Umrechnungsfaktoren infolge des intensiveren Mikrowellenaufschlusses. Die Veränderungen der Medianwerte sind unerheblich für Kupfer und Nickel. Blei zeigt keine Änderung. Für Zink und Cadmium ergeben sich nach der Umrechnung etwas niedrigere Werte (-15 % für Zink, -7 % für Cadmium) beim Median, höhere Medianwerte finden wir für Arsen, Chrom, Vanadium und Eisen. Die korrigierten Werte für die Daten aus 1990/91 werden für die Kartendarstellungen und Auswertungen verwendet.

Im Gegensatz zum Moos-Monitoring 1990/91 werden die entnommenen Fehlarten im Moos-Monitoring 1995/96 in die Auswertungen einbezogen. Die Auswertung der Moosdaten mit und ohne Fehlarten aus 1995/96 zeigt, daß im Mittel

(Median und Mittelwert) die Werte nur unwesentlich voneinander abweichen. Geringfügige Abweichungen werden bei den Maximalwerten festgestellt.

Der Vergleich verschiedener Moosarten ergab einerseits element- und artspezifische Unterschiede mit zum Teil hohen Streuungen am selben Standort. Andererseits konnten für einige Elemente gute Übereinstimmungen in den Elementgehalten festgestellt werden, so daß entweder keine Korrekturen nötig oder nur geringe und eindeutige Korrekturfaktoren anzuwenden sind.

Mit Hilfe von Beurteilungsverfahren wurden Bewertungen hinsichtlich einer Immissions- bzw. Güteklassifikation zur Situation der Luftqualität durchgeführt.

Der Vergleich der beiden Monitoring-Programme in 1990/91 und 1995/96 zeigt in den meisten Fällen (Ausnahmen: Cadmium, Kupfer, Zink) Abnahmen in den Elementgehalten. Insbesondere in den neuen Ländern werden für die Elemente Chrom, Eisen, Titan und Vanadium auffällige Rückgänge ermittelt. Zum Teil können durch die erheblichen Reduktionen von Staubemissionen (→ partikelgebundene Schwermetalle) in den neuen Ländern auch der parallele Rückgang in den Schwermetallgehalten in den Moosen erklärt werden. So zeigt der Vergleich des Schwebstaub-Depositionsmusters von Deutschland aus 1990 und 1995 mit den Elementkarten aus denselben Jahren ähnliche Ausbreitungen. In erster Linie ist diese Entwicklung vermutlich auf die Schließungen und Sanierungen von Großfeuerungsanlagen, den Einsatz verbesserter emissionsmindernder Technologien sowie auf die Umstellungen von Braunkohle auf andere Energieträger wie Erdgas in der privaten und industriellen Energieversorgung zurückzuführen. Für die typischen Erdölelemente Vanadium und Nickel zeigen sich die Tendenzen auch in den alten Ländern und

deuten hier ebenfalls auf Umstellungen im Energiesektor hin. Darüber hinaus kann vor allem in den neuen Ländern der Rückgang von Kraftfahrzeugen mit Zweitaktmotoren (Benzin/Ölgemische) für die Abnahme der Vanadium- und Nickelgehalte in den Moosen mit verantwortlich sein.

Der starke Rückgang der Bleigehalte in 1995/96 gegenüber 1990/91 in den alten und neuen Ländern ergibt sich offenbar aus der steigenden Verwendung von bleifreiem Benzin. Demgegenüber sind möglicherweise die höheren Zink- und Kupfergehalte in 1995/96 mit dem gleichzeitig zunehmenden Verkehrsaufkommen und damit ver-

bundenen vermehrten Reifen- und Brems Scheibenabrieb zu erklären.

An einigen Moos-Standorten in hoch industrialisierten Bereichen wie beispielsweise im Ruhrgebiet oder im Saarland werden insbesondere für Cadmium, Kupfer, Chrom und Zink keine deutlichen Rückgänge festgestellt. In Teilgebieten werden Zunahmen ermittelt.

Zusammengefaßt zeigen die Mediane der untersuchten Elemente in den Moosen als Maß für die zeitliche Veränderung der Immissionssituation in Deutschland die folgenden Abweichungen (Zu- oder Abnahmen) zwischen 1990/91 und 1995/96:

Mediane in Moosen	Arsen	Cadmium	Chrom	Kupfer	Eisen	Nickel	Blei	Titan	Vanadium	Zink
1990/91 korrigiert	0.34	0.29	2.21	8.8	619	2.3	13	28.3	3.1	42.8
1995/96	0.25	0.29	1.41	9.4	447	1.6	7.7	21.8	1.7	53.7
rel. Abw.(%)	-27	0	-37	+7	-28	-32	-41	-23	-45	+25

Der Vergleich der Mediane von 1990/91 und 1995/96 in Moosen mit Emissionsdaten von Schwermetallen in Deutschland aus den Jahren 1990 und 1995 zeigt gleiche Tendenzen mit erheblichen Rückgängen für die Elemente Arsen, Chrom, Nickel und Blei. Für Cadmium, Kupfer und Zink werden im Vergleich zu den Emissionsdaten keine Rückgänge in den Moosen festgestellt. Für Eisen, Titan und Vanadium liegen keine Daten zur Emissionssituation vor.

Die Ergebnisse dieses Projekts liefern eine Datengrundlage für weitere Untersuchungen zum

Immissionsschutz in den Ländern. Das Moos-Monitoring zeigt regionale Unterschiede in der Immissionssituation in Deutschland und ermöglicht, Langzeit-Effekte und deren Entwicklung mit geringem finanziellen Aufwand zu erkennen.

Zusätzlich können Bodenkundler diese Ergebnisse nutzen, um natürliche, geogene Elementgehalte und anthropogene, technische Elementüberlagerungen und - einträge in den verschiedenen Gebieten in Deutschland auseinander zu halten.

Summary

Moss Monitoring 1995/96: Investigations of heavy - metal deposition in Germany in space and time

The full title of the UBA-Project
R+D 108 02087 / 01 is:

"Determination of heavy metal concentrations in moss, standardization of the procedure and integration of the sampling grids of former east and west Germany within the European Moss Monitoring Programme 1995".

1 Introduction

In Germany and other central European countries, monitoring of moss as an indicator of atmospheric deposition of heavy metal was carried out within a European Programme for the first time in 1990/91. The Scandinavian countries initiated a joint monitoring programme using moss as early as 1985.

The atmospheric input of heavy metals in Germany was investigated throughout the country in a pilot study in 1990/91. Local and regional inputs of metals from atmospheric deposition were documented and in many cases the zones affected by existing emission sources were delineated with the help of moss analysis.

Moss monitoring was repeated in 1995/96 in all European countries with the aim of monitoring the decrease of heavy metal input that was expected to occur as a result of improvements in stack-gas technology, as well as to optimize the sampling grid. The Federal Environmental Agency (UBA) commissioned the Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) in Hannover to conduct the monitoring within a

research and development programme. Negotiations between the federal and state authorities and the BGR were carried out via a "Working Group on Bioindications and Impact Monitoring".

The 1995/96 moss monitoring programme, as a continuation of that conducted in 1990/91, provides an opportunity of identifying changes in the heavy-metal input situation in Germany with time, in particular in the former GDR.

This monitoring programme had the following objectives (Part 1 of the Report):

- To standardize moss sampling and sampling density in former east and west Germany.
- To quantify the local and regional atmospheric heavy-metal input in Germany and compare the results with those of the first project.
- To compare the concentrations of metals in different moss species.
- To improve quality control.
- To use the data to update a moss database in the UBA.

Additional objectives will be discussed in Part 2 of the report:

- To document the variability within individual sampling sites.
- To correlate moss analyses with soil (humus layer) analyses.
- To evaluate atmospheric deposition rates of metals based on metal analyses of mosses.
- To quantify atmospheric metal contamination in Germany and in other European countries.

2 Material and methods

2.1 Sampling

Experience gained during the 1990/91 pilot study was used to optimize the sampling technique and to decide on a suitable sampling grid for the 1995/96 sampling period. The types of mosses to be sampled were discussed, as well as the season in which sampling was done and the sampling density, i.e. samples per km². The main species of moss sampled was *Pleurozium schreberi*. In addition *Scleropodium purum*, *Hypnum cupressiforme* and *Hylocomium splendens* were chosen as reserves.

Moss samples were taken at a total of 1026 sites. At 53 sites, other species of mosses had to be taken that were different to those mentioned above. These samples have been kept to ensure total coverage of the area with the same sampling density.

In the 1995/96 monitoring campaign, 565 localities out of the 592 sampled in 1990/91 were resampled, i.e. 95 % of the original sites were resampled. Samples were also taken at 461 new sites in order to increase the data set for Germany.

In Germany a density of 2.9 sampling sites per 1000 km² was achieved. Samples of several different species of moss were collected at 97 sites and several individual samples of mosses were collected at 42 sites to determine the variability between samples taken at a single site. In all countries the sampling period was from September to December 1995.

2.2 Sample preparation, analyses and quality control

The samples sent to Hannover were cleaned of material adhering to the moss but not submitted to any further washing. The green to brownish-

green parts, representing a growth period of two to three years, were used for analysis. The samples were dried at 40°C and ground in an agate rotary mill. The homogenised samples were then digested in acid in a microwave oven using sealed Teflon vessels. The ICP-MS technique was used for determining the standard elements arsenic, cadmium, chromium, copper, iron, mercury, nickel, lead, antimony, titanium, vanadium and zinc. This technique provided an additional 34 elements for this project. The accuracy and reproducibility of the analyses was determined using reference materials, standards and mosses from other European countries; the method produced reasonable results.

To compare the analyses of the 1990/91 moss-monitoring programme with those of 1995/96 (when technological improvements meant that different digestion and analytical techniques were used), old samples from 1990/91 were prepared and reanalyzed in Hannover using the microwave technique and ICP-MS. The results for the same samples analyzed in 1990/91 and 1995/96 were compared by regression analysis.

3 Results and discussion

This paper shows the areal distribution in Germany of twelve metals analyzed in mosses in 1995/96 and compares them with the results of the 1990/91 pilot study.

The results from 1995/96 display local elevated values and many cases of areas affected by known sources of heavy-metal emissions. The industrialized and urban regions of Germany are shown up clearly by the 1995/96 moss-monitoring results: the Ruhr area, parts of Saarland and Baden-Württemberg, as well as areas in eastern Germany. Relatively low values for many elements were found in large areas of Lower Saxony and Bavaria.

As was mentioned above, 65 samples collected in 1990/91 were analyzed using 1995/96 techniques for digestion and analysis. The equations obtained by regression analysis were used to recalculate all the 1990/91 results as if they had been analyzed in 1995/96. Differences between the original and recalculated 1990/91 data sets are not only element specific but also depend on the concentration. Considerable differences can only be found for titanium; these depend on concentration and are due to more thorough digestion in the microwave oven used in this study. In the cases of copper and nickel, the differences between the median values are insignificant, and lead shows no differences. In the case of zinc and cadmium, the recalculated median concentrations are lower than the original analyses by 15 % and 7 %, respectively, and higher in the case of arsenic, chromium, vanadium and iron. The corrected values were used in evaluating the results and in compiling maps showing element distribution.

In contrast to the 1990/91 project, the 1995/96 moss-monitoring programme did incorporate some other moss species in the evaluation where necessary. Comparison of the 1995/96 data sets with and without these additional species yields only negligible differences in the median and mean values. The maximum values of the two data sets show small deviations, however.

Comparison of different species of moss showed up differences between the elements, and from species to species, as well as considerable range of values for a single site. On the other hand some elements displayed good agreement between one species of moss and another. Thus either no correction is necessary or only small and reliable correction factor(s).

Evaluation of the results was carried out using an assessment procedure to obtain a quality or pollution classification of the atmosphere.

Comparing the results of the 1990/91 and 1995/96 moss-monitoring programmes, most elements (except cadmium, copper and zinc) show a decrease in concentration over the relevant period. Especially in the former GDR, chromium, iron, titanium and vanadium decrease significantly. The lower concentrations of heavy metals in mosses in the former GDR can probably be explained by a large decrease in emissions of heavy-metal-bearing dust during this period. Maps showing the variation in deposition rate of suspended dust within Germany for the years 1990 and 1995 are comparable with the maps of the elements in mosses for the same years. This is, firstly, a reflection of the closure of and/or technological improvements in large power plants and, secondly, due to the fact that lignite has given way to other fuels such as natural gas for both private and industrial purposes. Vanadium and nickel, typical constituents of crude oil, also show a decrease in the western part and thus document changes in type of fuel consumed. In the former GDR, the marked fall in the number of vehicles using a gasoline/oil mixture can explain the fall in the concentrations of vanadium and nickel.

The significant decrease in lead concentration in 1995/96 in comparison with 1990/91 in former east and west Germany probably results from the increasing use of lead-free petrol. In contrast, higher zinc and copper concentrations are probably associated with the increased volume of traffic involving increased consumption of materials for tyres and brakes.

At some moss sampling sites in highly industrial areas, e.g. Ruhrgebiet and Saarland, cadmium, copper, chromium and zinc do not show any significant decrease. Some areas even show an increase in the concentrations of these elements.

The median concentrations of the elements in mosses obtained in this study provide a measure of the changes in deposition rates of metals for the period between 1990/91 and 1995/96.

The rates of increase or decrease in the median element concentrations in mosses are shown below in **Fehler! Textmarke nicht definiert.g/g**:

	arsenic	cadmium	chromium	copper	iron	nickel	lead	titanium	vanadium	zinc
1990/91 corrected	0.34	0.29	2.21	8.8	619	2.3	13	28.3	3.1	42.8
1995/96	0.25	0.29	1.41	9.4	447	1.6	7.7	21.8	1.7	53.7
deviation (%)	-27	0	-37	+7	-28	-32	-41	-23	-45	+25

Comparison of the median values for 1990/91 and 1995/96 in mosses to rate of emission of heavy metals in Germany for 1990 and 1995 yield similar trends with a significant decrease in the case of elements such as arsenic, chromium, nickel, and lead. Cadmium, copper and zinc show a decrease in rate of emission but no decrease in the concentration in mosses. No emission data is available for iron, titanium and vanadium.

The results of this project provide a basis for further investigations within the individual German federal states. Moss monitoring demonstrates regional differences in pollution levels in Germany and enables long-term changes to be recognized at low cost. Additionally, soil scientists may use these results to discriminate between natural, geogenic concentrations of elements and industrial and other anthropogenic input in different areas in Germany.