

RESEARCH

Open Access

Akkumulation von Metallen und Stickstoff in Moosen in Nordrhein-Westfalen 1990 – 2005 (Accumulation of metals and nitrogen in mosses in North Rhine-Westfalia 1990–2005)

Winfried Schröder^{1*}, Roland Pesch^{1*}, Marcel Holy^{1*}, Lutz Genßler², Harry Harmens³ and Ilia Ilyin⁴

Zusammenfassung

Hintergrund: Umweltbeobachtung ist zentraler Bestandteil internationaler Nachhaltigkeitsstrategien. Die langfristige Beobachtung der Anreicherung von Metallen in terrestrischen Ökosystemen erfolgte Zwischen 1990 und 2005 alle fünf Jahre europaweit in den europäischen Heavy Metals in Mosses Surveys. Seit 2005 wird auch die Stickstoffanreicherung bestimmt. Deutschland nahm an den Moosmonitoring-Kampagnen 1990 – 2005 teil. Der vorliegende Artikel ist Teil einer Serie, die Trends im Bundesgebiet und einzelnen Bundesländern beleuchtet. Gegenstand dieser Untersuchung ist die Kartierung der zeitlichen Entwicklung der Metallanreicherung in Nordrhein-Westfalen seit 1990, die Stickstoffanreicherung 2005, die räumliche Varianz der Metall-Bioakkumulation in Abhängigkeit von Eigenschaften der Moosbeprobungsstellen und ihrer Umgebung sowie erstmals auch die Verknüpfung der Stoffgehalte in den Moosen mit denen der flächendeckend modellierten Gesamtdosition von Cadmium (Cd).

Methoden: In Nordrhein-Westfalen wurde die Bioakkumulation am häufigsten in *Scleropodium purum* bestimmt, gefolgt von *Pleurozium schreberi* und *Hypnum cupressiforme*. Die in diesen Moosen chemisch bestimmten Stoffe wurden mit den topografischen und ökologischen Beschreibungen der bis zu 88 Beprobungsorte und mit quantitativen Angaben über die Landnutzung in ihrer Umgebung in dem WebGIS MossMet zusammengeführt und ausgewertet: Aus den standort- und metallspezifischen Messdaten sowie den daraus geostatistisch berechneten Flächendaten über die Metallakkumulation wurde ein zusammenfassender Multi-Metall-Index (MMI₁₉₉₀₋₂₀₀₅) für Arsen (As), Cd, Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Blei (Pb), Titan (Ti), Vanadium (V) und Zink (Zn) berechnet und kartiert. Die Zusammenhänge zwischen den Schwermetall-Akkumulationen, Standortcharakteristika und Landnutzung wurden korrelations- und kontingenzzanalytisch sowie am Beispiel von Cu multivariat-statistisch mit Classification and Regression Trees (Cart) quantifiziert. Die Cd-Gehalte in den Moosen wurden mit denen der im European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) europaweit flächendeckend modellierten Gesamtdositionsdaten für Cd verknüpft und korrelationsstatistisch ausgewertet.

Ergebnisse und Diskussion: Während von 1990 bis 2005 bis auf Zn alle Metallgehalte in den Moosen sanken, stiegen von 2000 bis 2005 die Konzentrationen von As, Cr, Cu, Ni, Sb und Zn an, bei Cr und Zn statistisch signifikant. Eine Zunahme des MMI₁₉₉₀₋₂₀₀₅ von 2000 nach 2005 erwies sich als statistisch nicht signifikant. Die Stickstoffgehalte (N) betragen zwischen 1.08 und 2,29%. Sie sind positiv mit dem Agrarflächenanteil im Umkreis der

(Continued on next page)

* Correspondence: wschroeder@iuw.uni-vechta.de; rpesch@iuw.uni-vechta.de; mholy@iuw.uni-vechta.de

¹Lehrstuhl für Landschaftsökologie, Universität Vechta, Postfach 1553, 49364, Vechta, Germany

Full list of author information is available at the end of the article

(Continued from previous page)

Beprobungsstellen und der Bestandeshöhe sowie negativ mit Waldflächenanteil, Entfernung zu Bäumen, Höhe über NN und Niederschlag korreliert ($0.32 \leq r_{\text{Spearman}} \leq 0.49$, $p < 0.01$). Die Korrelationen zwischen Metallgehalten in den Moosen und der Landnutzung im Umkreis der Beprobungsorte rangieren zwischen $r_s = 0.21$ und $r_s = 0.54$ ($0.01 < p < 0.05$). Moosart und –bewuchsform sind mit den Stoffkonzentrationen ähnlich stark assoziiert (Cramér's V-Werte zwischen 0.27 und 0.56). Von den Standortmerkmalen weisen vor allem die Variablen Waldflächenanteil (insbesondere bei Cd, Cu, Pb, Zn, N), Flächenanteil urbaner Landnutzung (bei As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti, Zn), Niederschlagssumme im Akkumulationszeitraum (bei Cd, Ni, Pb, V, N), orografische Höhe (bei As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti, Zn, N) und Entfernung der Moos-Entnahmestelle von Straßen (bei Cr, Fe, Ni, Ti), Baumkronen oder Sträuchern (bei As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn) für die meisten Elemente signifikante Korrelationen zur Metallanreicherung auf. In der multivariat-statistischen Analyse mit CART werden der urbane Flächenanteil im Umkreis von 5 km um die Moossammelstelle sowie die dortige Geländehöhe und die Entfernung der Moossammelstelle von der Baumkrone als wichtigste Einflussgrößen für die Cu-Gehalte in den Moosen 2005 ermittelt. Die Cd-Gesamtdeposition (EMEP) und die Cd-Konzentrationen in Moosen Nordrhein-Westfalens sind positiv korreliert ($0.57 \leq r_s \leq 0.71$, $p < 0.01$). Anders als etwa in Baden-Württemberg stiegen die Metallanreicherungen in Moosen Nordrhein-Westfalens von 2000 bis 2005 an, Cr und Zn statistisch signifikant. Für Cd konnte in einer landesweit flächendeckenden GIS-gestützten Korrelationsanalyse gezeigt werden, dass die in den Moosen gemessenen Anreicherungen mit der modellierten Gesamtdeposition (EMEP) positiv verknüpft sind. Damit wurden punktuelle Korrelationen zwischen Depositions- und Mooskonzentrationen räumlich validiert. Im Vergleich zu zeitlich höher aufgelösten Depositionsmessungen erfasst das Moos-Monitoring europaweit mit mindestens einer Moosbeprobungsstelle pro 1000 km² ein breites Stoffspektrum, das auch selten gemessene Stoffe mit humantoxikologischer Bedeutung (z. B. As, Al, Hg, Sb, V) umfasst. Damit bildet das Moos-Monitoring ein wichtiges Bindeglied zwischen der technischen Erfassung von Stoffeinträgen durch Deposition und der Anreicherung dieser Stoffe in biologischem Material. Die Untersuchung zeigt, dass die Stoffanreicherung in biologischem Material nicht nur von den Depositionen, sondern auch von topographischen und ökologischen Merkmalen der Messstellen und der Landnutzung ihrer Umgebung abhängt.

Schlussfolgerungen: Das Moos-Monitoring liefert wesentliche Beiträge zum Schwermetall- und zum Multi-Komponenten-Protokoll der CLRTAP. Es weist flächendeckend nach, wie sich Luftreinhaltepolitik auf die Anreicherung von atmosphärischen Stoffeinträgen in Schutzgütern wie der Vegetation auswirkt. Von besonderer umweltpolitischer Bedeutung ist, dass in keinem anderen Messprogramm räumlich so verdichtet Daten über ein breites, ökotoxikologisch und humanmedizinisch bedeutsames Stoffspektrum erhoben werden. Die räumliche Auflösung von Umweltinformationen ist ein wesentliches Kriterium für ihre Nutzbarkeit im Vollzug umweltpolitischer Maßnahmen auf Bundes- und Länderebene. Das Moos-Monitoring sollte im bisherigen Umfang langfristig fortgesetzt werden. Es liefert als einziges Messnetz in Europa räumlich hinreichend differenzierte, flächendeckende Informationen über die Metall- und Stickstoffexposition naturnaher und agrarisch genutzter Ökosysteme, die auch für einzelne Staaten und deren administrative Untergliederungen räumlich aussagekräftig sind. Die in anderen Untersuchungen jüngst belegten europaweiten Korrelationen zwischen Stoffanreicherungen in Moosen und EMEP-Depositionsdaten wurden in anderen Arbeiten dazu genutzt, die Kartierung der Metall- und Stickstoffdepositionen räumlich höher aufzulösen.

Schlagwörter: Bioakkumulation, CART, EMEP-Cd-Deposition, Geostatistik, ICP Vegetation, Schwermetalle, Stickstoff

Abstract

Every five years since 1990, the European moss surveys provide data on concentrations of heavy metals and since 2005 on nitrogen (N) in mosses. Germany participated in the monitoring campaigns 1990 – 2005. As part of a series reporting the trends for Germany and single federal states, this article is on North Rhine-Westphalia showing that the metal concentrations decreased from 1990 to 2000 for all elements but Zn. From 2000 to 2005 an increase can be stated for As, Cr, Cu, Ni, Sb, Zn and the Multi Metal Index $MMI_{1990-2005}$. The N concentration reaches from 1.08 to 2.29% in dry mass showing significant correlations to the agriculture density (+), the height of the surrounding trees (+), the forests density (–), the distance to trees (–), altitude (–) and the precipitation sum for the

(Continued on next page)

(Continued from previous page)

accumulation period (–). The according correlation coefficients (Spearman) reach from r_s 0.32 to 0.49 ($p < 0.01$). The correlation of the metal loads in the mosses and land use characteristics in the vicinity of the sampling sites lie between $r_s = 0.21$ and $r_s = 0.54$ ($0.01 < p < 0.05$). The type of moss species and the moss growth patterns are associated to a similar degree (Cramér's V-values between 0.27 and 0.56). Of all investigated site specific information on forest density (Cd, Cu, Pb, Zn, N), urban density precipitation (Cd, Ni, Pb, V, N), altitude (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti, Zn, N) and the distance of the sampling site to roads (Cr, Fe, Ni, Ti), trees or bushes (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn) are those showing significant correlations to the elements enumerated in brackets before. The urban land use density in a radius of 5 km around the sampling site as well as altitude and the distance of the sampling site to nearby trees are the statistically most significant factors for the Cu concentrations in mosses sampled in 2005. The total deposition of Cd (EMEP) and Cd concentrations in mosses are correlated significantly ($0.57 \leq r_s \geq 0.71$, $p < 0.01$).

Keywords: Bioaccumulation, CART, EMEP-deposition, Geostatistics, Heavy metals, ICP Vegetation, Nitrogen

Hintergrund und Ziel

Umweltmonitoring ist Kernbestandteil der Agenda 21 sowie der Nachhaltigkeitsstrategien des UNESCO-Programms Man and the Biosphere (MaB) und der UNECE (<http://www.unece.org/env/welcome.html>). Die Langfristspektive des Nachhaltigkeitsleitbildes bedeutet im Zusammenhang mit der Umweltbeobachtung, dass diese auf langjährigen Messnetzen fußen muss. Das Moos-Monitoring ist ein solches Langfristmessprogramm, in dem die Anreicherung von Metallen und Stickstoff in biologischem Material europaweit bestimmt wird. Es wird von der UNECE im International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation) auf Grundlage des Genfer Luftreinhalteabkommens (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, CLRTAP) im Fünfjahresturnus an mindestens 1.5 Standorten pro 1000 km² europaweit durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Berichten der Working Group on Effects (WGE) der CLRTAP und des Programmzentrums des ICP Vegetation veröffentlicht [1].

Moos werden jedoch nicht nur im kontinentalen Maßstab für das Monitoring der Bioakkumulation atmosphärischer Depositionen eingesetzt, sondern auch lokal - auf einzelne Emittenten bezogen - sowie regional [2-16]. Deutschland beteiligte sich 1990, 1995, 2000 und 2005 an den Heavy Metals in Mosses Surveys, 2010 hingegen nicht. Dabei wirkten Bund und Länder zusammen: Im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA) erfolgte die chemische Analyse der Moosproben und die Datenauswertung, die Bundesländer übernahmen die Moosprobenentnahme. Der Arbeitskreis Bioindikation / Wirkungsermittlung der Landesämter und -anstalten für Umweltschutz (AKB) und ein Vertreter des UBA begleiteten das Moos-Monitoring als wissenschaftlicher Beirat. Die Daten des Moos-Monitorings sollten nicht nur für das gesamte Untersuchungsgebiet, sondern auch als Fallstudien für ausgewählte Bundesländer analysiert werden. Dieser Artikel behandelt eine der Fallstudien, nämlich die Kartierung der Metallanreicherung in Nordrhein-Westfalen seit 1990

und der für die Eutrophierung terrestrischer Ökosysteme wichtigen Stickstoffanreicherung 2005, die Korrelation von Cd-Konzentrationen in den Moosen und in der modellierten Cd-Gesamtdeposition (EMEP) [17,18] sowie die räumliche Varianz der Cu-Bioakkumulation in Abhängigkeit von Eigenschaften der Probeentnahmestellen und ihrer Umgebung. Nordrhein-Westfalen zeichnete sich in allen vier Kampagnen durch überdurchschnittlich hohe Cd- und Cu-Konzentrationen in den Moosen aus.

Methoden

Datenerhebung

Das Moos-Monitoring wurde in Deutschland 1990, 1995, 2000 und 2005 nach der europaweit verwendeten Richtlinie [19] durchgeführt. In Nordrhein-Westfalen wurden Moosproben an 55 (1990), 84 (1995), 88 (2000) bzw. 81 Standorten eingesammelt und die Massenkonzentrationen der Elemente Aluminium (Al), Barium (Ba), Calcium (Ca), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Kalium (K), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na), Strontium (Sr), Titan (Ti) und Zink (Zn) mit ICP-OES nach DIN EN ISO 11885 (E 22) und VDLUFA Methodenbuch 2.2.2.6 gemessen. Die Massenkonzentrationen der Elemente Arsen (As), Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Blei (Pb), Antimon (Sb) und Vanadium (V) wurden mit ICP-MS nach DIN 38406-29 (E 29) und VDLUFA Methodenbuch 2.2.2.5 bestimmt, die Gehalte von Quecksilber (Hg) in den Moosen mit einem Quecksilberanalysator (Thermostatisierte Zweiwegzelle) nach DIN EN 1483 und VDLUFA Methodenbuch VII. Die Massenkonzentration vom Gesamt-N (Gesamtstickstoff) wurde mit einem C/N-Analyser (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) nach VDLUFA Methodenbuch II 3.5.2.7 durch die Verbrennung von 0,2 g Moosprobenmaterial im Sauerstoffstrom ermittelt.

Die Qualität der Messungen wurde zunächst in den einzelnen Teilnehmerstaaten kontrolliert und umfasste die Messung der Referenzmaterialien M2 (hohe Metallkonzentrationen) und M3 (Hintergrundwerte) [20] in

jeder Messserie sowie den Austausch und die Messung von Moosproben, die auf beiden Seiten der Grenzen Deutschlands zu benachbarten Staaten gesammelt wurden. Anschließend wurden alle qualitätskontrollierten Daten der Teilnehmerstaaten vom Programmzentrum des ICP Vegetation erneut daraufhin überprüft, ob sie den Anforderungen nach [20] entsprechen. In den deutschen Moos-Monitoring-Kampagnen wurden zur Sicherung und Kontrolle der analytischen Qualität alle einschlägigen Maßnahmen [21] ergriffen und ausführlich dargestellt [22]. Dies schließt auch die Analyse von Rückstellproben mit ein, um so die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von zwei aufeinander folgenden Kampagnen zu überprüfen. Bevor die qualitätskontrollierten Daten von den Teilnehmerstaaten an das Programmzentrum zur Plausibilitätsprüfung aller europaweit gemessenen Daten geschickt wurden, erfolgte eine Plausibilitätsprüfung in jedem Teilnehmerstaat und ggf. der Ausschluss einzelner Datensätze von der Auswertung. Von der Auswertung der in Nordrhein-Westfalen erhobenen Daten wurden so insgesamt 12 Messwerte ausgeschlossen [23].

Datenauswertung

Die Kartierung der räumlichen Muster der Bioakkumulation einzelner Metalle oder des Metalle übergreifenden Multi-Metall-Index (MMI, s.u.) erfolgte für den bundesweiten Datensatz geostatistisch sowie perzentilstatistisch [23,24]. In einem ersten Schritt wurde dabei die räumliche Autokorrelation der Messwerte untersucht und modelliert [25-27]. Die darauf basierende Extrapolation der Messwerte erfolgte mit Kriging-Verfahren, die Qualität der dazu berechneten Flächenschätzungen wurde per Kreuzvalidierung bestimmt. Der Multi-Metall-Index (MMI) wurde für die standortspezifischen Messwerte und für die aus ihnen berechneten flächenhaften in einer Auflösung von $3 \times 3 \text{ km}^2$ vorliegenden Schätzwerte berechnet, indem jeweils pro Element 10 Perzentilklassen gebildet und jedem Perzentil dann ein Indexwert zwischen 1 (niedrige Akkumulation) und 10 (hohe Anreicherung) zugewiesen wurde. Der MMI wurde dabei für das gesamte Bundesgebiet berechnet und nachträglich für Nordrhein-Westfalen im GIS ausgestanzt. Der $\text{MMI}_{1990-2005}$ eines jeden Moossammelortes oder einer jeden Rasterzelle entspricht dem Durchschnitt der dort ermittelten elementspezifischen Indexwerte der Konzentrationen von As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Ti und Zn, die durchgängig 1990, 1995, 2000 und 2005 in Nordrhein-Westfalen gemessen wurden.

Alle Ergebnisse und weiterführende Informationen der Moos-Monitoring-Kampagnen wurden im WebGIS *Moss-Met* dokumentiert und sind Bund, Ländern sowie dem ICP Vegetation zugänglich [28,29]. Die elementspezifischen Messdaten der Monitoring-Kampagnen 1990, 1995, 2000 und 2005 sowie die daraus berechneten MMI konnten

daher im Hinblick auf folgende Informationen korrelationsstatistisch untersucht werden: 1. standortspezifische Informationen (s.u.) im Sinne der Verfahrensrichtlinie [19], ökologische und topografische Standorteigenschaften, Ablauf und meteorologische Randbedingungen der Moosprobenentnahme, 2. flächenhafte Informationen über das Klima, die Höhenlage über NN, Flächenanteile forstlicher, agrarischer und urbaner Landnutzung nach CORINE Land Cover [30], Entfernung zu großen Industriebetrieben sowie Depositionen in der Umgebung der Moos-Monitoring-Standorte. Hierbei handelt es sich um Daten über atmosphärische Depositionen aus dem EMEP-Luftmessnetz des Umweltbundesamtes (wet only), aus dem ICP Forest-Messnetz (Freiland- und Bestandesdeposition) sowie Flächenschätzungen der modellierten Nass-, Trocken- und Gesamtd deposition (EMEP).

Stärke und Richtung der statistischen Zusammenhänge zwischen a) jeweils zwei Metallgehalten in den Moosen, b) zwischen Metallkonzentrationen in Moosen und Depositionen (bulk und wet only Freiland, bulk Kronentraufe) und c) zwischen Metallgehalten und modellierter Nass-, Trocken- und Gesamtd deposition (EMEP) wurden durch Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman r_s quantifiziert. Die Korrelation der Daten aus dem EMEP und dem Moosmonitoring erfolgte anhand des Medians der Metallgehalte in Moosen und Depositionen innerhalb der jeweiligen $50 \times 50 \text{ km}^2$ großen EMEP-Gridzellen. Zusätzlich wurden multivariat-statistische Korrelationsmuster mit Classification and Regression Trees (CART) [31] berechnet. Dabei bildeten die Cu-Gehalte der Moose 2005 die Zielvariable. Als Prädiktoren dienten die standortbeschreibenden Metainformationen sowie flächenhaft vorliegende Daten zur Umgebungsbeschreibung.

Zur Charakterisierung der Immissions- bzw. Depositionssituation im Umfeld der Probenentnahmestandorte wurde auf ein $100 \times 100 \text{ m}^2$ Grid der Corine Landcover 2000 sowie auf einen frei verwendbaren Verkehrsnetzlayer der Firma ESRI zurückgegriffen. Der Straßenlayer wurde in einem ersten Schritt um die in der Probenentnahmerichtlinie deklarierten Mindestabstände zu Autobahnen und Landstraßen (= 300 m) gepuffert, das Ergebnis auf $100 \times 100 \text{ m}^2$ gerastert und anschließend mit dem Corine Landcover Grid verschnitten. Anschließend wurde in 300 m, 1 km und 5 km Radien um jede Rasterzelle der prozentuale Flächenanteil gewählter Landnutzungsarten berechnet und auf die entsprechende Rasterzelle projiziert. Dies erfolgte sowohl für urbane Flächennutzungen als auch für agrarisch genutzte Flächen. Zusätzlich wurden entsprechende Kennziffern für verkehrsbeeinflusste Flächen für Radien von 1 km und 5 km sowie für Waldnutzungen für einen Radius von 5 km berechnet [23].

Um die Stickstoffgehalte in den Moosen um den Traueffekt zu bereinigen, erfolgte eine Umrechnung der

Stickstoffakkumulationen mit den Schwefelgehalten in den Moosen. Die S-Konzentrationen in Moosen variieren bei gegenwärtig niedrigen SO₂-Immissionen großräumig nur gering [8]. Unterschiede der S-Gehalte sind somit in großen Teilen Deutschlands vorrangig auf abweichende Depositionsbedingungen am Probenentnahmeort zurückzuführen. Aufgrund der hohen Korrelation sedimentierender S- und N-Einträge im Niederschlag [32] sowie solcher in den untersuchten Moospflanzen (2005: $r = 0.83$; $p < 0,0001$) kann der S-Gehalt als Indikator für den Traufeinfluss der Begleitvegetation (vornehmlich Bäume und Sträucher) und zur Standardisierung der N-Gehalte herangezogen werden.

Die Umrechnung basiert auf der folgenden empirischen Formel: $N_{\text{korr}} = [1000/S - \text{Konzentration}] * N_{\text{gem}}$. Hierbei entspricht 1000 µg / g S der zu erwartenden S-Bioakkumulation unter Freilandbedingungen außerhalb des Kronentrauf-Bereiches.

Ergebnisse und diskussion

1990 war *Pleurozium schreberi* die am häufigsten gesammelte Moosart in Nordrhein-Westfalen, gefolgt von *Scleropodium purum* und *Hypnum cupressiforme* (Abbildung 1, Tabelle 1). Seit 1995 ist *Scleropodium* die Hauptmoosart mit steigenden Anteilen, die Anteile von *Pleurozium* sanken kontinuierlich.

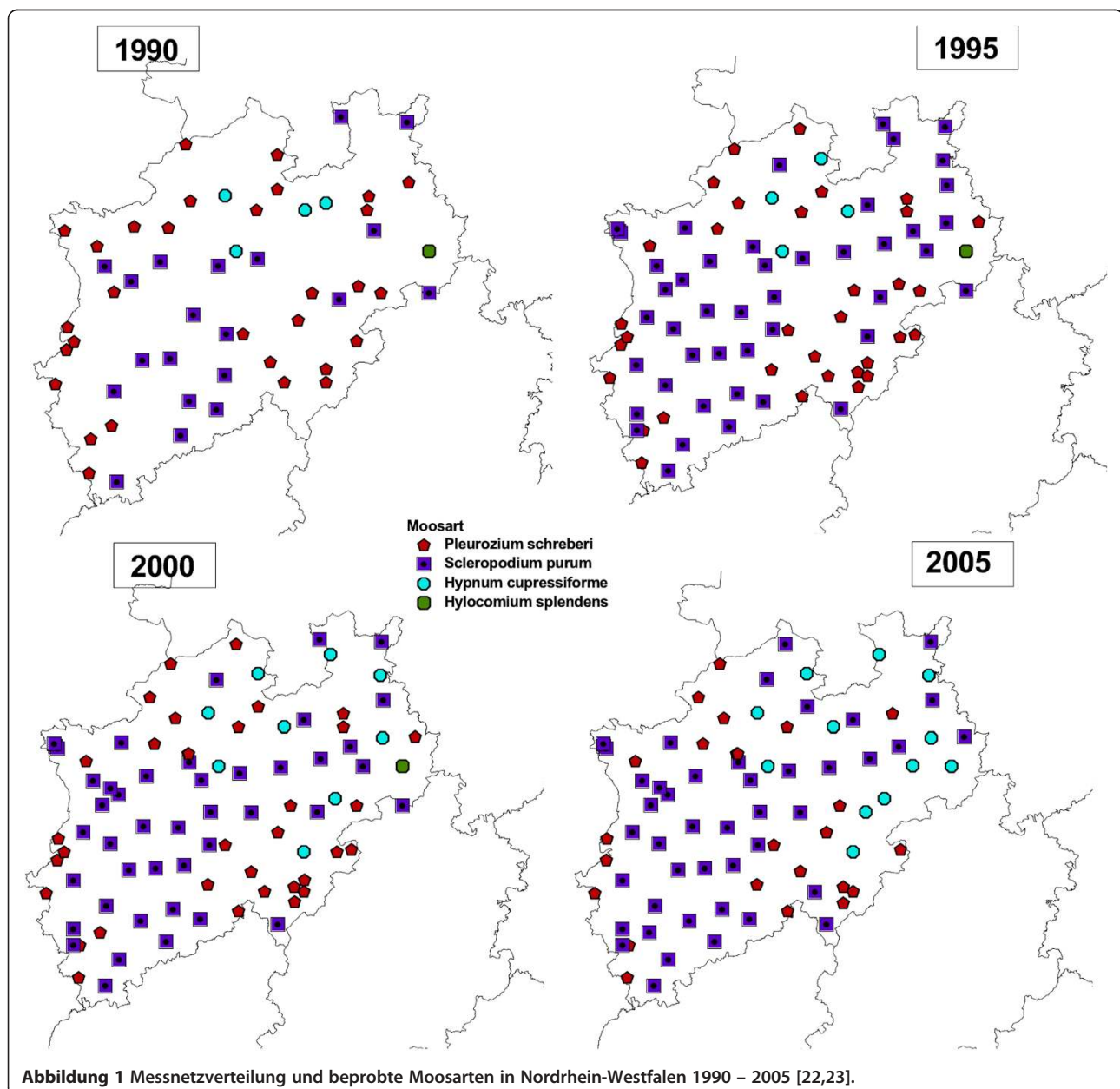


Tabelle 1 Beprobte moosarten in Nordrhein-Westfalen 1990 bis 2005

| | <i>Hypnum cupressiforme</i> | | <i>Hylocomium splendens</i> | | <i>Pleurozium schreberi</i> | | <i>Scleropodium purum</i> | |
|-------------|-----------------------------|------|-----------------------------|-----|-----------------------------|------|---------------------------|------|
| | n | % | n | % | n | % | n | % |
| 1990 | 4 | 7.3 | 1 | 1.8 | 30 | 54.5 | 20 | 36.4 |
| 1995 | 4 | 4.8 | 1 | 1.2 | 33 | 39.3 | 46 | 54.8 |
| 2000 | 9 | 10.2 | 1 | 1.1 | 34 | 38.6 | 44 | 50.0 |
| 2005 | 12 | 14.8 | 0 | 0.0 | 24 | 29.6 | 45 | 55.6 |

Anhand des 20., 50. und 90. Perzentils sowie des MMI lässt sich eine meist signifikante Abnahme der Metallanreicherung in Moosen zwischen 1990 und 2000 nachweisen (Tabelle 2). Auffällig ist, dass die Abnahmen der Mediane bei Cr und Zn nicht signifikant sind und sich von 2000 nach 2005 in eine signifikante Zunahme verkehren (Tabelle 3). Einen – wenn auch nicht signifikanten - Anstieg weisen As, Cu, Ni, Sb und der MMI auf, während die Gehalte an Cd, Fe, Hg, Ti und V sinken, allerdings nicht signifikant. Eine weiterhin signifikante Reduzierung ist für Pb gemessen worden.

Die räumliche Differenzierung der in den Tabellen 2 und 3 quantitativ beschriebenen Entwicklung der

Stoffanreicherung wird am Beispiel des $MMI_{1990-2005}$ in Abbildung 2 kartografisch veranschaulicht. Die Abweichungen zwischen den auf Schätzungen basierenden $MMI_{1990-2005}$ (8.0, 7.0, 3.2, 4.1) (Abbildung 2) von den MMI, die auf den exakten Messwerten beruhen (7.8, 6.7, 4.0, 4.2) (Tabelle 2), ist auf Abweichungen der interpolierten von den gemessenen Werten zurückzuführen. Beide $MMI_{1990-2005}$ liegen im Vergleich zum Bundesgebiet in allen vier Kampagnen höher: Aus den rasterbasierten $MMI_{1990-2005}$ lassen sich bundesweite Mediane von 7.9 (1990), 6.6 (1995), 3.1 (2000) sowie 3.9 (2005) berechnen, aus den messdatenbasierten $MMI_{1990-2005}$ ergeben sich Mediane von 7.7 (1990), 6.5 (1995), 3.9 (2000) sowie 3.4 (2005) [23]. Das räumliche Muster der

Tabelle 2 Deskriptiv-statistische Maßzahlen der Elementgehalte in nordrhein-westfälischen Moosen 1990 – 2005 (Perzentilangaben für die Elemente in µg / g)

| | As | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Ni | Pb | Sb | Ti | V | Zn | MMI |
|-------------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|------|
| 1990 | | | | | | | | | | | | | |
| Anzahl | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | | 55 | 55 | | 55 | 55 | 55 | 55 |
| 20. Perz | 0.290 | 0.364 | 2.24 | 8.77 | 561 | | 2.27 | 13.67 | | 22.5 | 2.91 | 51.7 | 6.52 |
| 50. Perz | 0.358 | 0.476 | 3.11 | 10.38 | 735 | | 2.87 | 17.40 | | 26.2 | 3.97 | 66.2 | 7.8 |
| 90. Perz | 0.607 | 0.672 | 4.82 | 16.02 | 1144 | | 4.76 | 25.90 | | 41.2 | 5.40 | 105.7 | 9.24 |
| 1995 | | | | | | | | | | | | | |
| Anzahl | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 | 84 |
| 20. Perz | 0.100 | 0.378 | 1.61 | 10.70 | 351 | 0.048 | 1.50 | 7.37 | 0.183 | 13.8 | 1.50 | 66.0 | 4.7 |
| 50. Perz | 0.165 | 0.501 | 2.51 | 12.98 | 502 | 0.062 | 2.10 | 11.80 | 0.244 | 17.8 | 2.13 | 80.6 | 6.7 |
| 90. Perz | 0.404 | 0.761 | 6.80 | 19.70 | 937 | 0.107 | 3.60 | 21.80 | 0.418 | 30.9 | 3.43 | 125.0 | 9.2 |
| 2000 | | | | | | | | | | | | | |
| Anzahl | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 87 | 87 | 87 | 88 |
| 20. Perz | 0.119 | 0.268 | 1.01 | 7.21 | 306 | 0.039 | 1.16 | 5.24 | 0.160 | 5.3 | 1.01 | 48.4 | 2.5 |
| 50. Perz | 0.160 | 0.353 | 1.32 | 9.20 | 401 | 0.047 | 1.54 | 7.04 | 0.235 | 7.1 | 1.46 | 62.5 | 4 |
| 90. Perz | 0.250 | 0.491 | 1.91 | 13.21 | 575 | 0.074 | 2.53 | 11.08 | 0.391 | 10.8 | 2.05 | 96.8 | 5.95 |
| 2005 | | | | | | | | | | | | | |
| Anzahl | 80 | 79 | 80 | 80 | 81 | 81 | 81 | 80 | 80 | 81 | 81 | 79 | 81 |
| 20. Perz | 0.120 | 0.260 | 1.51 | 7.51 | 274 | 0.035 | 1.11 | 4.23 | 0.162 | 4.1 | 0.98 | 51.9 | 3 |
| 50. Perz | 0.180 | 0.315 | 2.44 | 9.65 | 379 | 0.043 | 1.72 | 6.16 | 0.243 | 6.5 | 1.45 | 73.3 | 4.2 |
| 90. Perz | 0.338 | 0.585 | 5.36 | 16.21 | 725 | 0.058 | 2.68 | 11.39 | 0.399 | 12.2 | 2.26 | 123.0 | 7.18 |

Tabelle 3 Inferenz-statistische analyse der Entwicklung der Stoffakkumulationen in nordrhein-westfälischen Moosen 1990 – 2005 (bezogen auf die mediandifferenzen, verwendet wurde der signifikanztest nach Mann und Whitney – ungepaarte Stichproben)

| | As | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Ni | Pb | Sb | Ti | V | Zn | MMI |
|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|-----|
| 1990 - 1995 | A | Z | A | Z | A | | A | A | | A | A | Z | A |
| 1990 - 2000 | A | A | A | A | A | | A | A | | A | A | A | A |
| 1990 - 2005 | A | A | A | A | A | | A | A | | A | A | Z | A |
| 1995 - 2000 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 1995 - 2005 | Z | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 2000 - 2005 | Z | A | Z | Z | A | A | Z | A | Z | A | A | Z | Z |

Fett: Signifikante Änderung (A = Abnahme; Z = Zunahme; $p < 0.01$)
FettKursiv: Signifikante Änderung (A = Abnahme; Z = Zunahme; $0,01 < p > 0,05$)
 Normal: Keine signifikante Zu- oder Abnahme

Stickstoffanreicherung wird anhand der Original-Messdaten sowie den mit der Schwefelformel (Abschnitt 2.2) umgerechneten Werten dargestellt (Abbildung 3). Nordrhein-Westfalen zeigt den höchsten Median (1.8%) aller Bundesländer [23].

In Ergänzung zu den bei der Moosproben-Entnahme erhobenen Informationen über Eigenschaften der Sammelorte wurden auch flächenhafte Daten berücksichtigt, welche die Landnutzung und insofern potenzielle Flächenquellen für Metalle und Stickstoff in ihrer

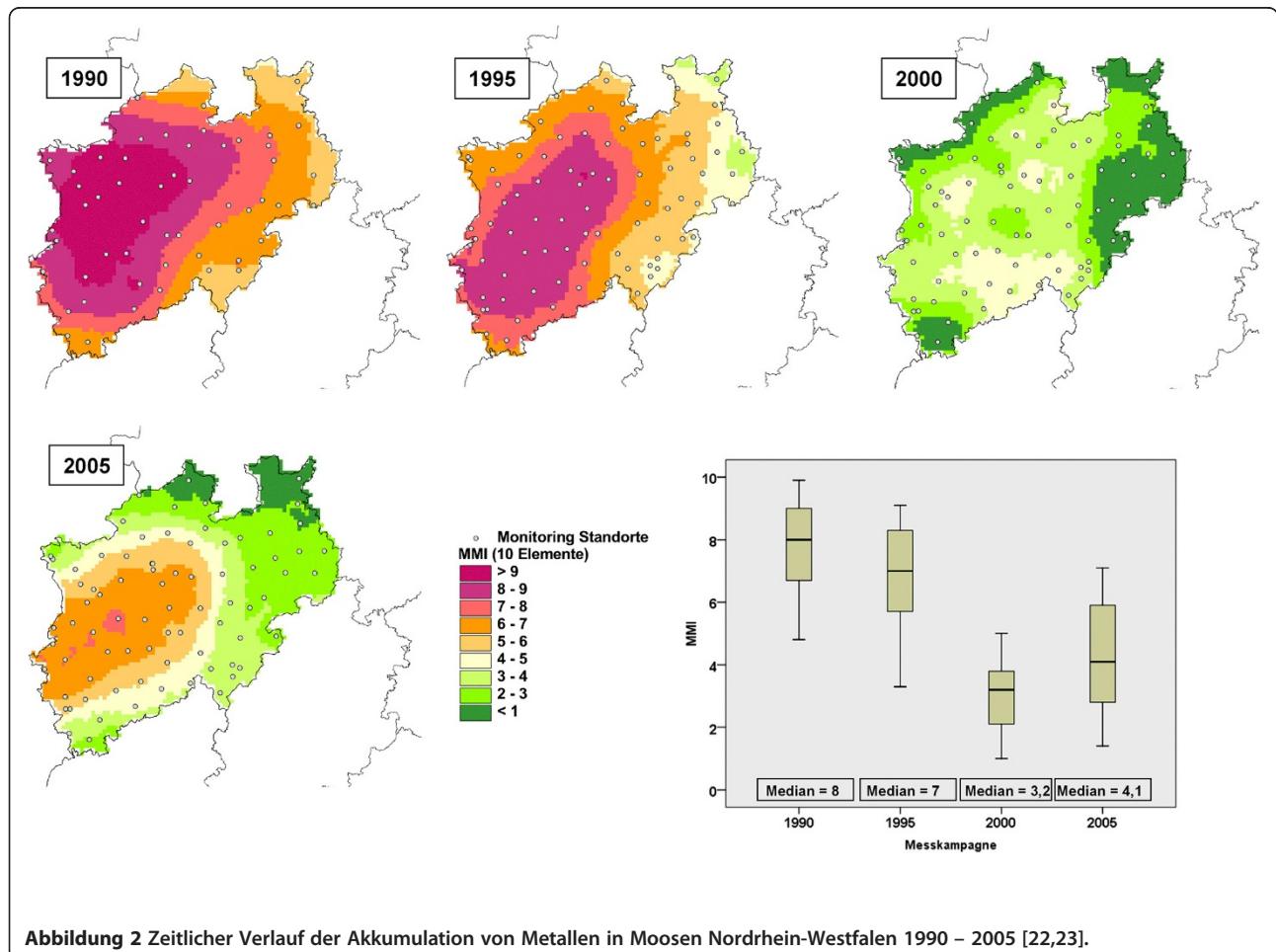
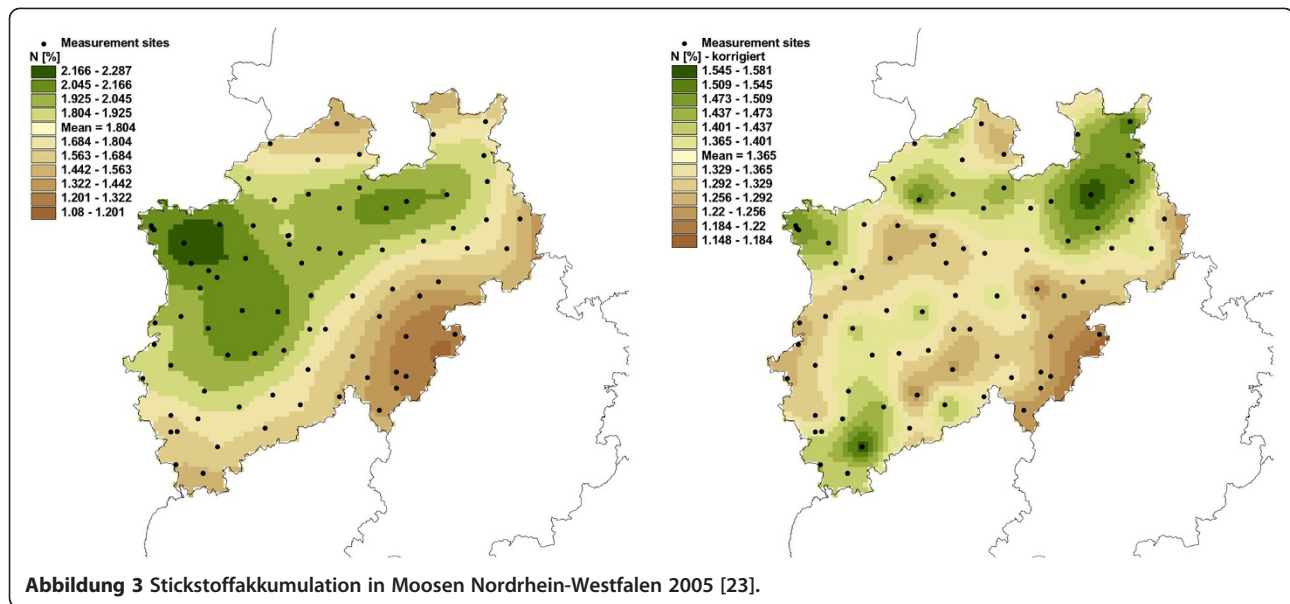


Abbildung 2 Zeitlicher Verlauf der Akkumulation von Metallen in Moosen Nordrhein-Westfalen 1990 – 2005 [22,23].



Umgebung kennzeichnen [23]. Die Ergebnisse der bivariaten Zusammenhangsanalysen werden für metrische Daten in den Tabellen 4 und 5 in Form des Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (r_s) präsentiert. Die Stickstoffgehalte sind positiv mit dem Agrarflächenanteil im Umkreis der Beprobungsstellen und der Bestandeshöhe sowie negativ mit der Entfernung zu Bäumen und zur Höhe über NN korreliert ($0.32 \leq r_s \leq 0.49$, $p < 0.01$).

Da besonders die Agrarproduktion zu erhöhten N-Konzentrationen in der Atmosphäre beiträgt und ferner die Bestandeshöhe und die Entfernung zu Bäumen den Filtereffekt der umgebenden Vegetation widerspiegeln, sind diese Ergebnisse plausibel. Gleiches gilt für die orografische Höhe, die positiv korreliert mit dem Niederschlag, was zu verstärktem Wachstum der Moose und somit zu Verdünnungseffekten führen kann. Die Zusammenhänge zwischen Metallgehalten in den Moosen und der Landnutzung im Umkreis der Beprobungsorte werden durch Werte zwischen $r_s = 0.21$ und $r_s = 0.54$ ($0.01 < p < 0.05$) charakterisiert. Moosart und -bewuchs sind mit den Stoffkonzentrationen ähnlich stark assoziiert (Cramér's V-Werte zwischen 0.27 und 0.56; Tabelle 6).

Von den die Moossammelstellen charakterisierenden Merkmalen weisen vor allem der Flächenanteil urbaner Landnutzung (bei As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti, Zn), die Niederschlagssumme (bei Cd, Ni, Pb, V, N), die orografische Höhe (alle außer bei Hg, Pb, Sb, V) sowie die Entfernung der Moos-Entnahmestelle von Straßen (bei Cr, Fe, Ni, Ti), Baumkronen oder Sträuchern (bei As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn) für die meisten Elemente signifikante Korrelationen zur Metalleanreicherung in den Moosen auf. Entsprechend den N-Konzentrationen in den Moosen

spiegeln sich hier somit v.a. die umgebende Landnutzung wie auch der Filtereffekt der Bäume in den Metallkonzentrationen wider. Bis auf Ni, Pb und V weisen die Korrelationskoeffizienten der Metallelemente mit den Niederschlagssummen negative Werte auf, was auf die tendenzielle Auswaschung dieser Elemente aus den Moosen hindeutet.

Multivariat-statistische Zusammenhänge zwischen der Cu-Bioakkumulation im Jahr 2005 mit lokalen und regionalen Raummerkmalen werden in Abbildung 5 gezeigt. Knoten 0 beschreibt die Verteilung der Cu-Messwerte an 80 Standorten, die im Jahr 2005 in Nordrhein-Westfalen beprobt wurden. Der Mittelwert der Untersuchungsstichprobe beträgt $9.85 \mu\text{g Cu} / \text{g}$ Trockensubstanz Moos. Der urbane Flächenanteil im Umkreis von 10 km um die Moossammelorte ist von den in Tabelle 4 gelisteten Faktoren derjenige, der mit den Cu-Konzentrationen in den Moosen am engsten verknüpft ist: Beträgt der Anteil urbaner Flächennutzung in der Umgebung der Moossammelstellen mehr als 33.6%, beträgt die Cu-Konzentration in den gesammelten Moosproben im Mittel $13.60 \mu\text{g} / \text{g}$. Unterhalb von 33.6% urbaner Flächennutzung beträgt die mittlere Cu-Konzentration $9.08 \mu\text{g} / \text{g}$. Diese Aufteilung des Gesamtdatensatzes in zwei Untergruppen zeigt sich durchaus plausibel, da höhere Cu-Konzentrationen in den Moosen tendenziell dort zu finden sind, wo der urbane Flächenanteil im Umfeld der Moossammelstellen hoch ist. Eine Differenzierung dieses Wertes ergibt sich unter dem Einfluss der Höhenlage über NN: Die Cu-Gehalte belaufen sich auf $9.81 \mu\text{g} / \text{g}$ in Höhenlagen unterhalb 333.5 m, hingegen $7.21 \mu\text{g} / \text{g}$ an Standorten oberhalb 333,5 m.

Tabelle 4 Korrelationsanalytische Untersuchung von Einflussfaktoren auf die As-, Cd-, Cr-, Cu-, Fe- und Hg-Konzentration in nordrhein-westfälischen Moosen 1990 – 2005. Gezeigt sind signifikante Korrelationskoeffizienten nach Spearman

| | As | | | | Cd | | | | Cr | | | | Cu | | | | Fe | | | | Hg | | | |
|---|-------|-------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|----|----|------|----|-------|
| | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 |
| Waldflächenanteil im 5 km Radius [%] | X | -0.27 | | | X | | -0.29 | | X | | | | X | | -0.31 | -0.32 | X | | -0.23 | | X | | | |
| Verkehrseinfluss im 300 m Radius [%] | X | | -0.24 | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | |
| Verkehrseinfluss im 1 km Radius [%] | X | | -0.25 | | X | 0.22 | | | X | | | | X | | | 0.25 | X | | | | X | | | |
| Verkehrseinfluss im 5 km Radius [%] | X | | | | X | 0.28 | | 0.24 | X | | | | X | | | 0.35 | X | | | | X | | | |
| Urbaner Flächenanteil im 300 m Radius [%] | X | | | | X | 0.37 | | | X | 0.25 | | 0.29 | X | 0.29 | | | X | | 0.32 | | X | 0.36 | | |
| Urbaner Flächenanteil im 1 km Radius [%] | X | 0.24 | | | X | 0.33 | | | X | | | 0.34 | X | | 0.23 | | X | | 0.26 | | X | | | |
| Urbaner Flächenanteil im 5 km Radius [%] | X | 0.32 | | | X | 0.47 | 0.28 | 0.32 | X | 0.37 | | 0.33 | X | 0.29 | 0.33 | 0.44 | X | | 0.39 | | X | 0.26 | | |
| Agrar Flächenanteil im 300 m Radius [%] | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | |
| Agrar Flächenanteil im 1 km Radius [%] | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | 0.22 | | X | | | |
| Agrar Flächenanteil im 5 km Radius [%] | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | |
| Niederschlagssumme 2004 - 2006 [mm] | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | |
| Niederschlagssumme 2003 - 2006 [mm] | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | |
| Distanz zur Nord- / Ostsee | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Höhe über NN [m] | -0.34 | -0.25 | | | -0.42 | -0.22 | -0.30 | | -0.44 | -0.23 | | -0.23 | -0.41 | | -0.32 | -0.31 | -0.42 | | -0.28 | | | | | |
| Neigung | -0.40 | | | | -0.44 | | -0.25 | -0.37 | -0.47 | | | | -0.41 | | -0.26 | | -0.54 | | | | | | | |
| Bestandeshöhe | | | | | | | | | | | | | | | 0.22 | | | | | | | | | |
| Entfernung z. Baumkrone [m] | X | | | | X | | | | X | | | | X | | -0.25 | -0.42 | X | | | | X | | | -0.35 |
| Entfernung z. Strauch [m] | X | | -0.26 | | X | | | -0.23 | X | 0.30 | | -0.39 | X | | | -0.31 | X | 0.29 | | | X | | | |

Tabelle 4 Korrelationsanalytische Untersuchung von Einflussfaktoren auf die As-, Cd-, Cr-, Cu-, Fe- und Hg-Konzentration in nordrhein-westfälischen Moosen 1990 – 2005. Gezeigt sind signifikante Korrelationskoeffizienten nach Spearman (Continued)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|--------------------|--|---|---|---|-------|---|---|---|---|---|-------|---|---|
| Entfernung z. Wohnsiedlung [m] | X | X | | X | X | | X | X | -0.26 | X | X | | X | X | | X | X |
| Entfernung z. vegetationsfreien Fläche [m] | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | -0.36 | X | X |
| Entfernung z. Landstraße [m] | X | | | X | | | X | | -0.37 | X | | | X | | -0.30 | X | |
| Entfernung z. Autobahn [m] | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | | X | X |
| Entfernung z. Industrie [m] | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | | X | X |
| Entfernung z. landwirtsch. Nutzfläche [m] | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| | | | | Fett: | Korrelation hoch signifikant ($p < 0,01$) | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Fettkursiv: | Korrelation hoch signifikant ($0,01 < p < 0,05$) | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | Keine signifikante Korrelation ($p > 0,05$) | | | | | | | | | | | | |
| | | | | X | Keine Vergleichsdatensätze vorhanden | | | | | | | | | | | | |

Tabelle 5 Korrelationsanalytische Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Ni-, Pb-, Sb-, Ti-, V- und Zn- und N-Konzentration in nordrhein-westfälischen Moosen 1990 – 2005

| | Ni | | | | Pb | | | | Sb | | | | Ti | | | | V | | | | Zn | | | | N | |
|---|----|-------|-------|-------|-------|------|----|------|----|-------|----|----|-------|-------|------|----|----|-------|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|---|
| | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 | 90 | 95 | 00 | 05 | 05 | |
| Waldflächenanteil im 5 km Radius [%] | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | -0.24 | -0.37 | -0.33 | -0.47 | |
| Verkehrseinfluss im 300 m Radius [%] | X | | | | X | | | | X | -0.22 | | | X | | | | X | -0.24 | | | X | | | | 0.24 | |
| Verkehrseinfluss im 1 km Radius [%] | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | -0.25 | | | X | | | | 0.30 | |
| Verkehrseinfluss im 5 km Radius [%] | X | | | | X | | | | X | | | | X | 0.24 | | | X | | | | X | | | | | |
| Urbaner Flächenanteil im 300 m Radius [%] | X | 0.29 | | | X | 0.28 | | | X | 0.29 | | | X | 0.27 | | | X | | | | X | 0.32 | | | 0.25 | |
| Urbaner Flächenanteil im 1 km Radius [%] | X | | | | X | | | | X | | | | X | 0.25 | | | X | | | | X | 0.25 | 0.22 | | 0.25 | |
| Urbaner Flächenanteil im 5 km Radius [%] | X | 0.30 | | | X | | | | X | 0.27 | | | X | 0.37 | 0.26 | X | | | | | X | 0.36 | 0.26 | | 0.37 | |
| Agrar Flächenanteil im 300 m Radius [%] | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | | |
| Agrar Flächenanteil im 1 km Radius [%] | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | | |
| Agrar Flächenanteil im 5 km Radius [%] | X | -0.31 | -0.34 | -0.24 | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | 0.39 | |
| Niederschlagssumme 2004 - 2006 [mm] | X | X | X | 0.28 | X | X | X | 0.23 | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | | -0.32 | |
| Niederschlagssumme 2003 - 2006 [mm] | X | X | X | 0.27 | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | 0.22 | X | X | X | | -0.32 | |
| Distanzzur Nord- / Ostsee | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Höheüber NN [m] | | | 0.24 | 0.23 | | | | | X | | | | -0.30 | -0.25 | | | | | | | -0.40 | | -0.27 | -0.27 | -0.39 | |
| Neigung | | -0.33 | 0.25 | | -0.31 | | | | X | | | | -0.38 | | | | | | | | -0.51 | | -0.33 | -0.38 | | |
| Bestandeshöhe | | | | | | | | | X | | | | | | | | | | | | | | | | 0.36 | |
| Entfernung z. Baumkrone [m] | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | -0.49 | |
| Entfernung z. Strauch [m] | X | 0.29 | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | X | | | | -0.39 | |

Tabelle 5 Korrelationsanalytische Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Ni-, Pb-, Sb-, Ti-, V- und Zn- und N-Konzentration in nordrhein-westfälischen Moosen 1990 – 2005 (Continued)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|--------------------|--|---|---|---|---|--------------|---|---|--------------|---|---|--------------|
| Entfernung z. Wohnsiedlung [m] | X | X | -0.37 | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | -0.26 |
| Entfernung z. vegetationsfreien Fläche [m] | X | X | -0.40 | X | X | | X | X | -0.32 | X | X | | X | X | -0.35 |
| Entfernung z. Landstraße [m] | X | | -0.23 | X | | | X | | | X | | -0.27 | X | | X |
| Entfernung z. Autobahn [m] | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | |
| Entfernung z. Industrie [m] | X | X | -0.45 | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | |
| Entfernung z. landwirtsch. Nutzfläche [m] | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| | | | Fett: | Korrelation hoch signifikant (p <0,01) | | | | | | | | | | | |
| | | | Fettkursiv: | Korrelation hoch signifikant (0,01 <p <0,05) | | | | | | | | | | | |
| | | | | Keine signifikante Korrelation (p > 0,05) | | | | | | | | | | | |
| | | | X | Keine Vergleichsdatensätze vorhanden | | | | | | | | | | | |

Tabelle 6 Kontingenzzanalytische Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Stoffakkumulation in nordrhein-westfälischen Moosen 1990 – 2005. Gezeigt sind die signifikanten Cramérs-V Koeffizienten

| | As | | | Cd | | | Cr | | | Cu | | | Fe | | | Hg | | | | | | | | |
|----------------------|------|----|----|----|----|----|------|----|----|------|----|----|------|----|----|------|----|----|------|----|----|------|--|--|
| | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | | | | | | |
| Moosart | 0.39 | | | | | | 0.30 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Bewuchsform | | | | | | | | | | | | | 0.29 | | | | | | | | | | | |
| Vorkommenshäufigkeit | 0.27 | | | | | | 0.36 | | | | | | 0.30 | | | 0.28 | | | | | | | | |
| | Ni | | | Pb | | | Sb | | | Ti | | | V | | | Zn | | | N | | | | | |
| | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | 95 | 00 | 05 | | | |
| Moosart | | | | | | | 0.45 | | | 0.56 | | | | | | | | | 0.38 | | | 0.38 | | |
| Bewuchsform | 0.29 | | | | | | 0.31 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Vorkommenshäufigkeit | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.29 | | | | | |

Fett: Korrelation hoch signifikant ($p < 0,01$)
Fettkursiv: Korrelation hoch signifikant ($0,01 < p < 0,05$)
 Keine signifikante Korrelation ($p > 0,05$)

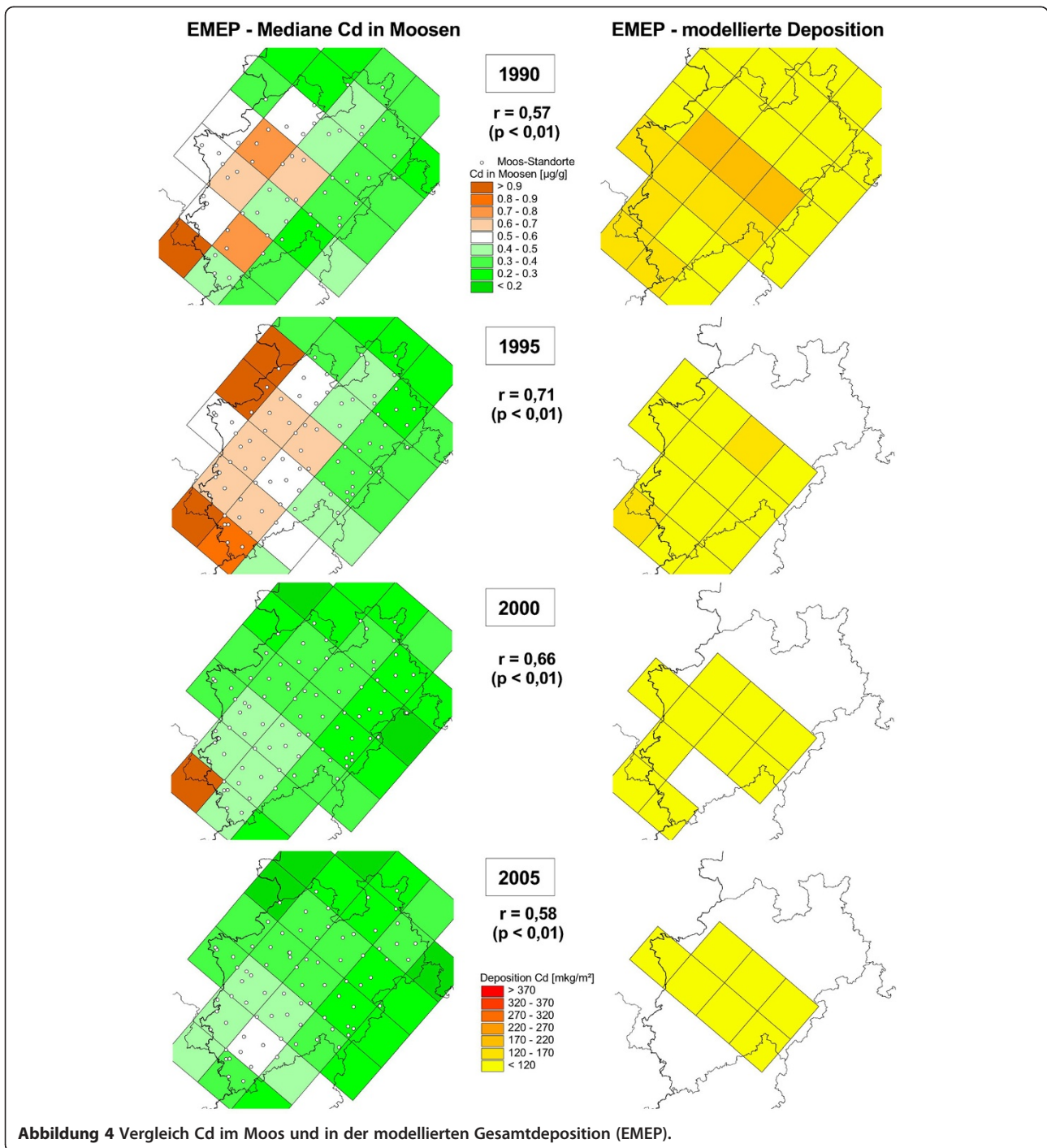
Eine Erklärung hierfür lässt sich aus den Daten nicht ableiten. Zu denken ist an die Häufigkeit von Nebelerignissen unterhalb und oberhalb dieser Höhengrenze. Nebel hat eine hohe spezifische Oberfläche mit potenziell hohen Stoffgehalten und niedrigen pH-Werten. An Moosbeprobungsstellen, in deren Umgebung der Anteil urbaner Flächennutzungen 33.6% überschreitet, steigen die Cu-Gehalte in Moosen auf 16.2 µg / g, wenn die Probe in weniger als 1.5 m Entfernung zum nächsten Baum genommen wurde. Moose, die in der unmittelbaren Nähe von Bäumen genommen werden, zeigen somit höhere Cu-Werte, was mit dem Filtereffekt der Bäume erklärt werden kann.

In die bivariate Analyse statistischer Zusammenhänge zwischen der Metallanreicherung in Moosen und Eigenschaften der Moossammelorte und ihrer Umgebung wurden EMEP-Daten der Cd-Gesamtdeposition mit einer räumlichen Auflösung von 50 km mal 50 km einbezogen (Abbildung 4). Abbildung 5 zeigt im linken Teil die räumliche Differenzierung der Cd-Anreicherungen in den Moosen, wobei die Mediane der Cd-Werte für jedes EMEP-Raster anhand der Einzelmesswerte der in ihm gelegenen Beprobungspunkte berechnet wurden. Im rechten Abbildungsteil ist in derselben räumlichen Auflösung die Cd-Gesamtdeposition dargestellt. Beiden räumlichen Verteilungen sind positive korreliert mit $0.57 \leq r \leq 0.71$ bei $p < 0.01$.

Abweichend von den Verhältnissen im Bundesgebiet wurde in Nordrhein-Westfalen die Bioakkumulation von Metallen und Stickstoff am häufigsten in *Scleropodium purum* bestimmt, gefolgt von *Pleurozium schreberi* und *Hypnum cupressiforme*. Eine Umrechnung der Metallkonzentrationen auf jeweils eine Moosart würde nach [33] und [1] Unschärfen erzeugen. Das statistische

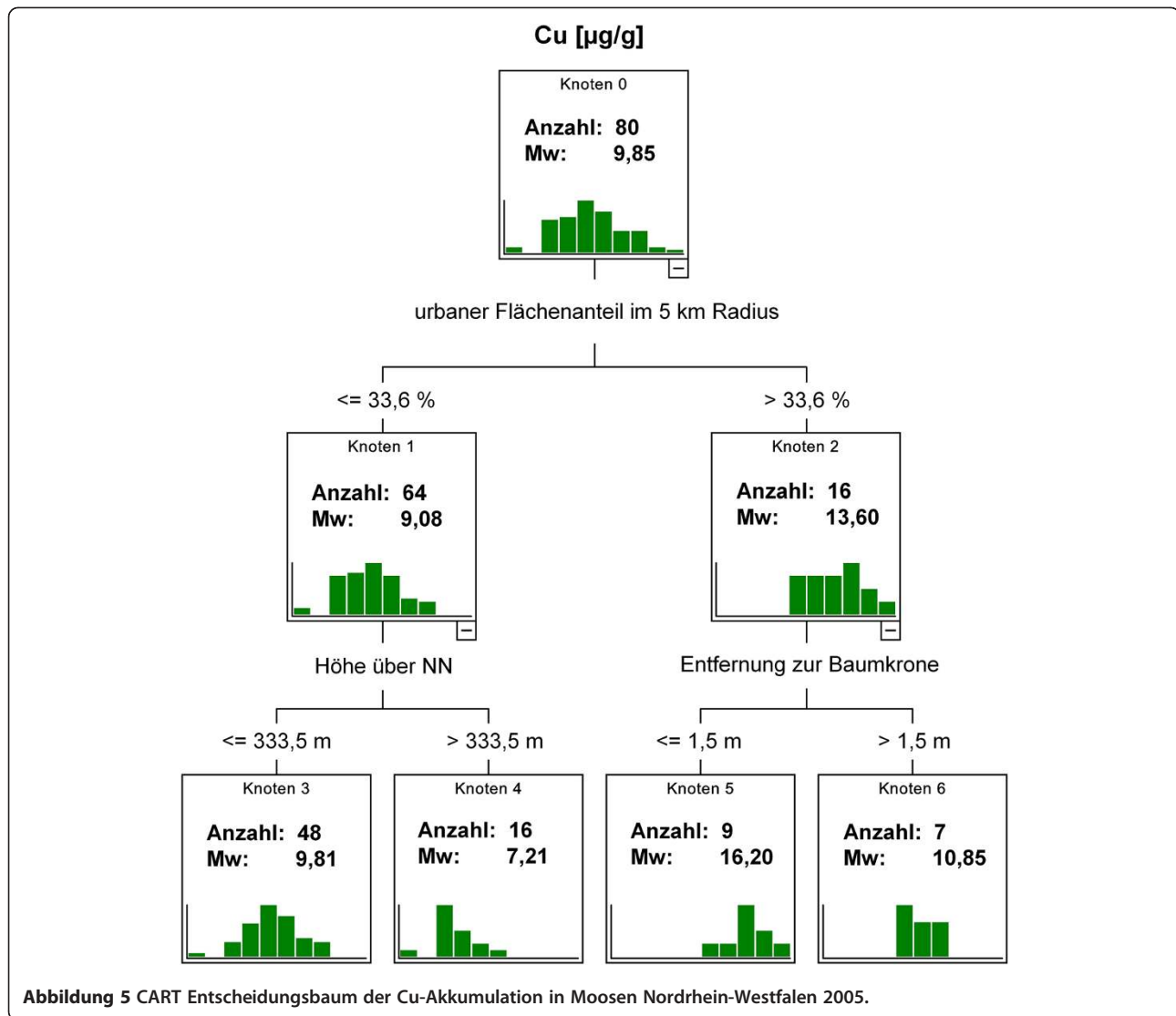
Design des Moos-Monitorings ermöglicht es nicht, die mit den verschiedenen Moosarten statistisch assoziierten Metallgehalte so zu interpretieren, dass die Unterschiede alleine durch eine unterschiedliche Sammeleffizienz der Moose bedingt sind. Eine solche Interpretation wäre nur dann zulässig, wenn die miteinander verglichenen Metallgehalte von Moosarten stammen, die an jeweils einem Standort gesammelt wurden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Für überregionale Vergleiche in Deutschland und Europa erscheint eine Umrechnung auch deshalb nicht sinnvoll, weil dann eine Nivellierung räumlich differenzierter Hintergrundwerte erfolgen würde. Die Randbedingungen dieser räumlichen Differenzierung zu identifizieren, sollte vielmehr das Ziel des Umweltmonitorings sein. Im Moos-Monitoring gelingt dies flächendeckend, weil in Deutschland und zukünftig auch in anderen europäischen Staaten neben den Messdaten auch wichtige Charakteristika der Moosbeprobungsstelle und ihrer Umgebung aufgenommen und in die multivariatstatistischen Auswertungen einbezogen werden.

Die Ergebnisse der multivariatstatistischen Analyse mit CART bestätigen die Ergebnisse der bivariatstatistischen Berechnungen und ergänzen diese um die Identifikation von Kombinationen zwischen Standort- und Umgebungsfaktoren. Die bivariatstatistischen Korrelationsanalysen zeigen am Beispiel Cd, dass sich mit dem Moos-Monitoring flächendeckend und räumlich differenziert für Nordrhein-Westfalen der Nachweis führen lässt, dass abnehmende Cd-Depositionen mit sinkenden Cd-Konzentrationen in Moosen verknüpft sind. Diese auf modellierten Depositionsdaten (EMEP) beruhende Aussage kann bezogen auf das gesamte Bundesgebiet mit Daten aus deutschen Depositionsmessnetzen sowie deutschlandweiten Modellierungen von [34]



unterfüttert werden: Bulk-Depositionsdaten stehen im Bundesgebiet für Freiland und Bestand im Falle von Cd von $n = 18$ Standorten zur Verfügung. Wet only-Depositionsdaten (Freiland) stehen für Cd von sechs Standorten des UBA Luftmessnetzes und des ICP Integrated Monitoring zur Verfügung [22]. Die Rangkorrelationen zwischen den Metallkonzentrationen in Moosen einerseits

und diesen Depositionsmessdaten sowie der von [34] modellierten Nass-, Trocken- und Gesamtdeposition andererseits variieren nach Stoffen und Depositionsmechanismus: Die statistischen Beziehungen zwischen den Konzentrationen in Bestandesdepositionen (bulk) und Moosen sind bei Cd gering, im Falle der Freilanddeposition (bulk) mittel und bei der wet only-Deposition sehr hoch [22]. Die



Korrelationen von Cd in Moosen und den von [34] modellierten Nass-, Trocken- und Gesamt-Depositionen sind niedrig bis mittel und variieren zeitlich, stoffspezifisch und nach modelliertem Depositionsprozess [22]. Auf europäischer Ebene lassen sich dies Befunde ebenfalls bestätigen: Cd-Konzentrationen der modellierten Gesamtdosition (EMEP) und in Moosen sind mit $r_s = 0.65$ korreliert [35].

Der Zeittrend der Metallbioakkumulation in Nordrhein-Westfalen unterscheidet sich von dem im Bundesgebiet und beispielsweise demjenigen in Baden-Württemberg: Von 2000 bis 2005 stiegen die die Konzentrationen fast aller Metalle in Nordrhein-Westfalen an, wobei die Zunahme bei Cr und Zn statistisch signifikant war. Die Stickstoffgehalte der Moose sind sowohl im innerdeutschen als auch im internationalen Vergleich hoch. Sie sind wie

andernorts in Deutschland und Europa positiv mit dem Agrarflächenanteil im Umkreis der Beprobungsstellen verknüpft. Deutlicher als im Bundesdurchschnitt und einigen Bundesländern sind neben Moosart und -bewuchs, Waldflächenanteil, Flächendichte agrarischer Landnutzung, Niederschlagssumme, orografische Höhe, Bestandeshöhe und Entfernung der Moos-Entnahmestelle von Baumkronen oder Sträuchern auch der Flächenanteil urbaner Landnutzung sowie die Entfernung der Moossammelstellen zu Industrieanlagen mit den Stoffgehalten in den Moosen statistisch verknüpft.

Schlussfolgerungen

Die Agenda 21 verfolgt ebenso wie Nachhaltigkeitsstrategien von UNESCO MaB oder UNECE räumlich differenzierte Ansätze. Hierzu gehören auch die Instrumente, mit

denen Zustand und Entwicklung der Umweltqualität erfasst werden: Umweltmonitoring soll für verschiedene Ebenen naturräumlicher und administrativer Raumlagerungen räumlich differenzierte und zuverlässige Daten aus langfristig betriebenen Messnetzen liefern. Das Moos-Monitoring ist ein Langfrist-Messnetz des UNECE ICP Vegetation. Anders als Depositionsmessnetze liefert das Moos-Monitoring räumlich hoch aufgelöste Daten, die für die räumliche Modellierung der Depositionen und die räumlich differenzierte Erfassung und Bewertung von Stoffanreicherungen in der Umwelt unentbehrlich sind. Im Gegensatz zu Depositionsmessungen gibt das Moos-Monitoring Auskunft darüber, welche Stoffe und in welcher Menge an ausgewählten Rezeptoren der belebten Umwelt (Moos) ankommen. Erkenntnisse über solche Stoffanreicherungen sind für die Bewertung von Stoffeinträgen z.B. in Schutzgebieten aussagekräftiger als solche über atmosphärische Depositionen. Das Moos-Monitoring liefert also nicht nur die Bestimmung der Umweltkonzentration von Stoffen, sondern immissionschutzrechtlich relevante Beiträge zur Wirkungsermittlung, da die Anreicherung von Stoffen in Organismen die Vorstufe einer potenziellen physiologischen Wirkung bildet. Deshalb ist das Moos-Monitoring insbesondere für Vorsorgemaßnahmen wichtig.

Das Moos-Monitoring sollte als Langfrist-Monitoring fortgeführt und zur Erfassung und Bewertung des Eintrags und der Anreicherung von Stoffen in Schutzgebieten genutzt werden. Um es noch stärker in Bezug zu den Inhalten von Nachhaltigkeitsstrategien zu setzen, sollte es enger mit dem Human-Biomonitoring (HBM) verknüpft werden und Beiträge zu dem Programm Transport Health and Environment Pan European Programme (THE PEP) von UNECE und WHO-Europe liefern (<http://www.thepep.org/en/welcome.htm>). Im HBM fehlt insbesondere die räumlich differenzierte Erfassung der Beziehungen zwischen der inneren Exposition von Probanden durch Human-Biomonitoring einerseits sowie der äußeren Exposition innerhalb und außerhalb von Gebäuden sowie in anthropogen wenig beeinflussten Naturräumen durch Umweltmonitoring andererseits [36,37].

Interessenskonflikte

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte bestehen.

Beiträge der Autoren

Winfried Schröder leitete die Auswertungsstudie und schrieb den Text. Roland Pesch und Marcel Holy führten die statistische Datenauswertung und die GIS-Arbeiten durch. Lutz Genßler war verantwortlich für die empirischen Feldarbeiten und die Interpretation der Daten. Ferner ist Herr Genßler Mitglied im Arbeitskreis Bioindikation / Wirkungsermittlung, der die Durchführung der nationalen Moos-Monitoring-Kampagnen 1990 bis 2005 wissenschaftlich begleitete. Als Koordinator der europäischen Moos-Monitoring-Kampagnen leistete Harry Harmens fachlichen Input aus Sicht des ICP Vegetation. Iliya Ilyin stellte die Ergebnisse der

Depositionsmodellierungen aus den EMEP-Programm für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung.

Author details

¹Lehrstuhl für Landschaftsökologie, Universität Vechta, Postfach 1553, 49364, Vechta, Germany. ²Obmann Arbeitskreis Bioindikation / Wirkungsermittlung der Landesanstalten und -ämter, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Leibnizstr. 10, Recklinghausen 45659, Germany. ³Chair of the International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops - ICP Vegetation, Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales, Deiniol Road, Bangor, Gwynedd LL57 2UW, UK. ⁴Meteorological Synthesizing Centre East of EMEP, Krasina pereulok, 16/1, Moscow 123056, Russia.

Received: 10 June 2011 Accepted: 23 December 2011

Published: 15 March 2012

References

1. Harmens H, Norris D and the participants of the moss survey: *Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990–2005)*. Programme Coordination Centre for the ICP Vegetation, Centre for Ecology and Hydrology. Bangor, UK: Environment Centre Wales; 2008.
2. Bealey W, Cape JN, Leith ID, Long S, Kinnerley RP: *Air quality outcomes in pollution regulation: strengths, limitations and potential*. Science Report SC030175/SR1, CEH Project Number: C02600. Bristol: Environment Agency; 2008:1–47.
3. Bealey WJ, Long S, Spurgeon DJ, Leith I, Cape JN: *Review and implementation study of biomonitoring for assessment of air quality outcomes*. Science Report - SC030175/SR2. Bristol: Environment Agency; 2008:1–170.
4. Forster E-M, Matthies M, Brüggemann R: **Optimierung eines Bioindikator-Meßnetzes mit geostatistischen Methoden und einem geographischen Informationssystem**. *Umweltwiss Schadst Forsch* 1993, **5**:286–294.
5. Genßler L, Rademacher J, Rammert U: **Arbeitskreis der Landesanstalten und -ämter Konzeption der künftigen Aufgabenbereiche**. *Umweltwiss Schadst Forsch* 2001, **13**:1–4.
6. Herpin U, Siewers U, Markert B, Rosolen V, Breulmann G, Bernoux M: **Second German heavy-metal survey by means of mosses, and comparison of the first and second approach in Germany and other European countries**. *Env Sc Pollut Res* 2004, **11**:57–66.
7. Kostka-Rick R, Leffler US, Markert B, Herpin U, Lusche M, Lehrke J: **Biomonitoring zur wirkungsbezogenen Ermittlung der Schadstoffbelastung in terrestrischen Ökosystemen Konzeption, Durchführung und Beurteilungsmaßstäbe im Rahmen von Genehmigungsverfahren**. *Umweltwiss Schadst Forsch* 2001, **12**:5–12.
8. Mohr K: **Passives Monitoring von Stickstoffeinträgen in Kiefernforsten mit dem Rotstengelmoos (*Pleurozium schreberi* (Brid) Mitt)**. *Umweltwiss Schadst Forsch* 1999, **11**:267–274.
9. Mohr K: **Biomonitoring von Stickstoffimmissionen. Möglichkeiten und Grenzen von Bioindikationsverfahren**. *Umweltwiss Schadst Forsch* 2007, **19**:255–264.
10. Rühling A, Tyler G: **An ecological approach to the lead problem**. *Botaniska Notiser* 1968, **121**:321–343.
11. Rühling A, Tyler G: **Ecology of heavy metals – a regional and historical study**. *Botaniska Notiser* 1969, **121**:248–259.
12. Rühling A, Tyler G: **Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br. Et Sch. *Oikos* 1970, **21**:248–342.**
13. Schröder W, Englert C, Pesch R, Zechmeister HG, Thöni L, Suchara I, Maňková B, Jeran Z, Harmens H, Grodzinska K, Alber R: **Metallakkumulation in Moosen: Standörtliche und regionale Randbedingungen des Biomonitoring von Luftverunreinigungen**. *Umweltwiss Schadst Forsch* 2008, **20**:120–132.
14. Tyler G: **Bryophytes and heavy metals: a literature review**. *Bot J Linnean Soc* 1990, **104**:231–253.
15. Wappelhorst O, Korhammer S, Leffler US, Markert B: **Ein Moosbiomonitoring zur Ermittlung atmosphärischer Elementeinträge in die Euroregion Neiß (D, PL, CZ)**. *Umweltwiss Schadst Forsch* 2000, **12**:191–200.
16. Zechmeister HG, Dullinger S, Hohenwallner D, Riss A, Hanus-Ilmar A, Scharf S: **Pilot study on road traffic emissions (PAHs, heavy metals) measured by using mosses in a tunnel experiment in Vienna, Austria**. *Env Sc Pollut Res* 2006, **13**:398–405.

17. Ilyin I: **Modelled EMEP heavy metal deposition vs moss measurements: Evaluation of spatial patterns and log-term temporal trends.** In *Proceedings of the 22nd Task Force Meeting of the ICP Vegetation*, 2 – 5 February 2009; Braunschweig. Edited by Harmens H, Mills G, Menichino N, Bender J, Weigel H. Bangor, UK: ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology; 2009:27.
18. Ilyin I, Travnikov O, Aas W: *Heavy metals: transboundary pollution of the environment. EMEP/MSC-E Status Report 2/2006.* Moscow, Russian Federation: Meteorological Synthesizing Centre - East; 2006. <http://www.msceast.org>.
19. Harmens H: *Monitoring of atmospheric deposition in Europe using bryophytes. Monitoring manual 2005/2006 survey.* Bangor, UK: ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology; 2005.
20. Steinnes E, Rühling Å, Lippo H, Mäkinen A: **Reference materials for large-scale metal deposition surveys.** *Accredit Qual Assur* 1997, **2**:243–249.
21. Funk W, Dammann V, Donnevert G: *Quality assurance in analytical chemistry. Applications in environmental, food and materials analysis, biotechnology and medical engineering.* 2nd edition. Weinheim: Wiley-VCH; 2006.
22. Schröder W, Pesch R, Matter Y, Göritz A, Genßler L, Dieffenbach-Fries H: **Trend der Schwermetall-Bioakkumulation 1990 bis 2005: Qualitätssicherung bei Probenahme, Analytik, geostatistischer Auswertung.** *Umweltwiss Schadst Forsch* 2009, **21**:549–574.
23. Pesch R, Schröder W, Genßler L, Göritz A, Holy M, Kleppin L, Matter Y: *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 Tab, 2 Abb. (Textteil); 51 S. + 41 Karten, 34 Tabellen, 46 Diagramme (Anhangsteil); 2007.
24. Pesch R: *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: Lehrstuhl für Landschaftsökologie; 2003.
25. Matheron G: *Les variables régionalisées et leur estimation.* Paris: Masson; 1965.
26. Webster R, Oliver MA: *Geostatistics for environmental scientists.* Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley; 2001.
27. Johnston K, Ver Hoef JM, Krivoruchko K, Lucas N: *Using ArcGIS Geostatistical Analyst.* Redlands; 2001.
28. Kleppin L, Schröder W, Pesch R, Schmidt G: **Entwicklung und Erprobung einer Metadaten- und WebGIS-Applikation für das Expositionsmonitoring mit Moosen in Deutschland Ein Beitrag zum LTER-Netzwerk.** *Umweltwiss Schadst Forsch* 2008, **20**:38–48.
29. Pesch R, Schmidt G, Schröder W, Aden C, Kleppin L, Holy M: **Development, implementation and application of the Web-GIS MossMet.** In *The geospatial web. How geo-browsers, social software and the Web 2.0 are shaping the network society.* Edited by Tochtermann K, Scharl A. London: Springer; 2007:191–200.
30. Keil M, Kiefl R, Strunz G: *CORINE Land Cover 2000 - Germany. Final Report.* German Aerospace Center. Oberpfaffenhofen: German Remote Sensing Data Center; 2005.
31. Breimann L, Friedmann J A, Olshen R A, Stone C J: *Classification and regression trees.* Belmont, CA: Wadsworth; 1984.
32. Dämmgen U: *Bestimmung von Ammoniak-Einträgen aus der Luft und deren Wirkungen auf Waldökosysteme.* Braunschweig: ANSWER-Projekt, Landbauforschung Völkensrode. Sonderheft 279; 2005:1–113.
33. Siewers U, Herpin U, Straßburger S: *Schwermetalleinträge in Deutschland Moos-Monitoring 1995. Teil 2. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Heft SD 3.* Stuttgart: Bornträger; 2000.
34. Gauger T, Anshelm F, Schuster H, Erisman JW, Vermeulen AT, Draaijers GPJ, Bleeker A, Nagel HD: *Mapping of ecosystem specific long-term trends in deposition loads and concentrations of air pollutants in Germany and their comparison with Critical Loads and Levels: Part 1: Deposition Loads 1990–1999.* Berlin: Final Report 29942210 on behalf of Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt); 2002.
35. Holy M, Schröder W, Pesch R, Harmens H, Ilyin I, Steinnes E, Alber R, Aleksiyaynak Y, Blum O, Coskun M, Dam M, de Temmermann L, Frolova M, Frontasyeva M, Gonzalez Miqueo L, Grodzińska K, Jeran Z, Korzekwa S, Krmar M, Kubin E, Kvietkus K, Leblond S, Liiv S, Magnússon S, Maňkóvá B, Miodrag K, Piispanen J, Rühling A, Santamaria J, Spiric Z, Suchara I, Thöni L, Urumov V, Yurukova L, Zechmeister: **First thorough identification of factors associated with Cd, Hg and Pb concentrations in mosses sampled in the European Surveys 1990, 1995, 2000, and 2005.** *J Atmosph Chem* 2010, **63**:109–124.
36. Pesch R, Schmidt G, Schröder W, Conrad A, Kolossa-Gehring M, Feigenspan S, Utermann J: **Das Potenzial raumbezogener Daten im Human-Biomonitoring am Beispiel des Kinder-Umwelt-Surveys.** In *Angewandte Geoinformatik 2009.* Edited by Strobl J, Blaschke T, Griesebner G. Heidelberg: Wichmann; 2009:248–257.
37. Zechmeister HG, Köllensperger G, Hann S, Hanus-Ilmar A, Scharf S, Schneider J, Neuberger M, Moshhammer H, Hohenwallner D, Schierl R, Schröder W, Schmidt G, Pirintsos SA, Loppi S, Gaggi C, Nante N, Namiesnik J, Zygmunt B, Jeran Z, Perharic L, Künzli N, Frontasyeva M, Lyapunov S, Ilchenko I, Harmens H: *INDOMO. New tool for monitoring indoor pollutants with health relevance across Europe.* Wien; 2007.

doi:10.1186/2190-4715-24-12

Cite this article as: Schröder et al.: Akkumulation von Metallen und Stickstoff in Moosen in Nordrhein-Westfalen 1990 – 2005 (Accumulation of metals and nitrogen in mosses in North Rhine-Westfalia 1990–2005). *Environmental Sciences Europe* 2012 **24**:12.

Submit your manuscript to a SpringerOpen® journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Immediate publication on acceptance
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► springeropen.com