

TEXTE

02/2025

Abschlussbericht

Pilotstudien zur Eignung der Bioindikation mit Moosen zur Erfassung der atmosphärischen Deposition persistenter organischer Schadstoffe sowie Mikroplastik

von:

Prof. Dr. rer. nat. Winfried Schröder (Projektleitung)
PlanWerk, Büro für ökologische Fachplanungen, Nidda

Dr. rer. nat. Annekatrin Dreyer
ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co, Hamburg

PD Dr.-Ing. Stefan Nickel, Dipl. Biol. Barbara Völksen
Planwerk, Büro für ökologische Fachplanungen, Nidda

Mike Wenzel, M.Sc., Dr. rer. nat. Carmen Wolf,
Dr. rer. nat. Christine Kube, Dr. rer. nat. Jochen Türk
Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V., Duisburg

TEXTE 02/2025

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

Forschungskennzahl 3720 63 201 0
FB001287

Abschlussbericht

Pilotstudien zur Eignung der Bioindikation mit Moosen zur Erfassung der atmosphärischen Deposition persistenter organischer Schadstoffe sowie Mikroplastik

von

Prof. Dr. rer. nat. Winfried Schröder (Projektleitung)
PlanWerk, Büro für ökologische Fachplanungen, Nidda

Dr. rer. nat. Annekatriin Dreyer
ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co, Hamburg

PD Dr.-Ing. Stefan Nickel, Dipl. Biol. Barbara Völksen
Planwerk, Büro für ökologische Fachplanungen, Nidda

Mike Wenzel, M.Sc., Dr. rer. nat. Carmen Wolf,
Dr. rer. nat. Christine Kube, Dr. rer. nat. Jochen Türk
Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V.,
Duisburg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co
Großmoorkehre 4
21079 Hamburg

Abschlussdatum:

Mai 2023

Redaktion:

Fachgebiet II 4.3
Alexander Moravek, Gundrun Schütze

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Januar 2025

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Pilotstudien zur Eignung der Bioindikation mit Moosen zur Erfassung der atmosphärischen Deposition persistenter organischer Schadstoffe sowie Mikroplastik

Nach 1990, 1995, 2000, 2005 und 2015 beteiligte sich Deutschland am internationalen Moosmonitoring 2020 (MM2020). Der deutsche Beitrag zum MM2020 wurde vom Umweltbundesamt finanziell gefördert und umfasst zum zweiten Mal nach 2015 die Bestimmung von persistenten organischen Schadstoffen (POP) und erstmals die Messung von Mikroplastik (MP) in Moosen. Das dabei zu Grunde gelegte Messnetz wurde von zuletzt 400 Standorten (MM2015) auf 25 (MM2020) reduziert. Hierfür wurde eine transparente Prozedur entwickelt, die auf statistischen Verfahren und Entscheidungsmodellierung beruht. Die Messung von Metallen und Stickstoff erfolgte in Eigenleistung.

Moos ist als Biomonitor zum Nachweis einer atmosphärischen Deposition von persistenten organischen Schadstoffen in der Regel geeignet. Aktuelle Analysen bestätigen das prinzipielle Konzentrationsniveau aus dem MM2015. Erste zeitliche Verläufe zeichnen sich ab, können aber aufgrund der punktuellen Ausrichtung und der geringen Anzahl an Vergleichsstandorten aus dem MM2015 nicht verallgemeinert werden. Eine erste Beschreibung der räumlichen Konzentrationsgradienten konnte im MM2020 durchgeführt werden, ebenso wie eine erste Abschätzung von Belastungen verschiedener Nutzungsstrukturen.

Im Rahmen des Vorhabens wurden Methoden zur Untersuchung von Moos mit TED-GC-MS und Raman-Spektroskopie auf Mikroplastik entwickelt. In allen 25 untersuchten Moosproben konnte mit der TED-GC-MS Mikroplastik im Bereich von 280 bis 2.400 µg/g Moos (Trockenmasse) nachgewiesen werden. Der Anteil von Polyethylen (PE) an der Gesamtpolymerbelastung lag bei 82%. Mit Raman-Spektroskopie wurde in drei Proben der Partikelgrößenbereich von 10 bis ca. 200 µm auf Mikroplastikpartikel geprüft. Probenabhängig konnten 24 bis 295 Partikel pro g Moos verschiedenen Polymeren zugeordnet werden. Auch dabei dominierte PE mit knapp 50%.

Moos ist als Biomonitor zum Nachweis einer atmosphärischen Deposition von Mikroplastik geeignet. Die TED-GC-MS und die Raman-Spektroskopie ergänzen sich als Analyseverfahren hervorragend.

Die Messung von Metallen und Stickstoff belegt – gegen den Trend der veröffentlichten Emissionsdaten - signifikante Anstiege der Metallbioakkumulation und erhebliche Elementanreicherungen in Wäldern gegenüber ihrem Umland. Die entsprechenden Anreicherungsfaktoren sollten bei der Depositionsmodellierung berücksichtigt werden.

Die Bestimmung von Metallen (M, seit 1990) und Stickstoff (N, seit 2005) war im MM2020 nicht vorgesehen. Auf Grundlage der Emissionsregisterdaten wurde vermutet, dass sich der Trend abnehmender Metallemissionen auf die Bioakkumulation überträgt und dass Entsprechendes auch für Stickstoff gilt. Dennoch gibt es gute Gründe, Metall- und Stickstoffanreicherungen weiterhin zu erfassen. Denn trotz der Veröffentlichung sinkender Emissionen konnte nachgewiesen werden, dass die Anreicherung von Metallen in Moosen statistisch signifikant zunehmen kann, wie zum Beispiel Cr, Sb und Zn zwischen den Jahren 2000 und 2005, oder dass es zu einem Stillstand kommt (Al, As, Cd, Cu, Hg, Ni, V 2000-2005). Deshalb wurde das Monitoring der Metall- und Stickstoffanreicherungen in Moosen in Eigenleistung erbracht.

Die Messung von Metallen und Stickstoff zeigte statistisch signifikante Erhöhungen der Anreicherung aller erfassten Metalle in Moosen und eine statistisch nicht signifikante Erhöhung der Stickstoffakkumulation zwischen 2015 und 2020. Diese Befunde belegen, dass die Emissionsregisterdaten einer Kontrolle durch Expositionsmonitoring in Form von Moos Surveys sowie Messung und Modellierung atmosphärischer Deposition bedürfen. Die ebenfalls in Eigenleistung durchgeführten Untersuchungen des Kronentrauffeffekts legen nahe, bei der Depositionsmodellierung und -kartierung zukünftig die erhebliche, statistisch signifikante Erhöhung der Bioakkumulation von Elementen infolge der Filterung durch Baumkronen, die je nach Element und Monitoring-Kampagne bis zu 150% betragen kann, zu berücksichtigen.

Abstract: Pilot studies on the suitability of bioindication with mosses for recording the atmospheric deposition of persistent organic pollutants and microplastics

After 1990, 1995, 2000, 2005 and 2015, Germany participated in the International Moss Monitoring 2020 (MM2020). The German contribution to MM2020 was financially supported by the Federal Environment Agency and included the determination of persistent organic pollutants (POPs) for the second time after 2015 and, for the first time, the measurement of microplastics (MP) in mosses. The measurement network used as a basis was reduced from 400 sites (MM2015) to 25 (MM2020). A transparent procedure based on statistical methods and decision modelling was developed for this purpose. Metals and nitrogen were measured without financial support.

Moss is generally suited as a biomonitor for detecting atmospheric depositions of persistent organic pollutants. MM2020 analyses principally confirm concentration levels from the MM2015. The first temporal concentration variations were described; however, these cannot be generalized due to the low number of MM2015 sampling sites. Furthermore, the spatial distribution could be described in the MM2020, as well as a first estimation concerning different land uses.

Within the framework of the project, methods were developed to examine moss for microplastics using TED-GC-MS and Raman spectroscopy. In all 25 moss samples examined, microplastics in the range of 280 to 2,400 µg/g moss (dry matter) could be detected by TED-GC-MS. Polyethylene (PE) accounted for 82% of the total polymer load. By means of Raman spectroscopy, a particle size range from 10 to approx. 200 µm was tested for microplastic analysis of three samples. Depending on the sample, 24 to 295 particles per g of moss could be assigned to different polymers. Here, too, PE dominated with almost 50%.

Moss is suitable as a biomonitor for detecting atmospheric deposition of microplastics. TED-GC-MS and Raman spectroscopy complement each other perfectly as analytical methods.

The measurement of metals and nitrogen shows - against the trend of published emission data - significant increases in metal bioaccumulation and considerable element enrichment in forests compared to their surrounding areas. The corresponding enrichment factors should be taken into account in deposition modelling.

The determination of metals (M, since 1990) and nitrogen (N, since 2005) was not funded in MM2020, since based on the emission register data, it was assumed that the trend of decreasing metal emissions is transferred to bioaccumulation and that the same applies to nitrogen. Nevertheless, there are good reasons to continue recording metal and nitrogen accumulation. Despite of reported decreasing emissions, it has been shown that the enrichment of metals in mosses can increase in a statistically significant way, such as Cr, Sb and Zn between the years 2000 and 2005, or that it comes to a standstill (Al, As, Cd, Cu, Hg, Ni, V 2000-2005). Therefore, the monitoring of metal and nitrogen enrichment in mosses was done with own financial resources.

The measurement of metals and nitrogen showed statistically significant increases in the accumulation of all recorded metals in mosses and a statistically non-significant increase in nitrogen accumulation between 2015 and 2020. These findings demonstrate that the emission register data require control by exposure monitoring in the form of moss surveys as well as measurement and modelling of atmospheric deposition. The investigations of the canopy effect, also carried out in-house, suggest that the considerable, statistically significant increase in bioaccumulation of elements as a result of filtering through tree canopies, which can be up to 150% depending on the element and monitoring campaign, should be taken into account in deposition modelling and mapping in future.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	11
Abkürzungsverzeichnis	13
Zusammenfassung	16
Summary	23
1 Planungsphase, Probenentnahmedesign und Probendichte	29
1.1 Messnetzkonfiguration und Probenentnahmedesign	29
1.2 Ergebnisse und Diskussion	32
2 Moosprobenentnahme	39
2.1 Vorbereitung	39
2.2 Durchführung	40
2.3 Diskussion und Ausblick	46
3 Untersuchungen der Moosproben auf Gehalte von persistenten organischen Schadstoffen und weiteren organischen Kontaminanten	49
3.1 Probenahme	49
3.2 Probenpräparation	49
3.3 Analytik	49
3.4 Qualitätssicherung	51
3.5 Ergebnisse und Diskussion	52
3.5.1 Polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	53
3.5.2 Polychlorierte Dibenzodioxine und –furane (PCDD/F), dioxinähnliche PCB (dl-PCB) und nicht dioxinähnliche PCB (ndl-PCB)	54
3.5.3 Hexabromcyclododekan (HBCD)	55
3.5.4 Polybromierte Diphenylether (PBDE)	56
3.5.5 Weitere halogenierte Flammschutzmittel (HFR)	57
3.5.6 Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)	60
3.5.7 Pestizide	60
3.5.8 Zusammenfassung	61
4 Untersuchung der Moosproben auf Mikroplastik	62
4.1 Stand des Wissens und Mikroplastikanalytik	62
4.2 Methodenentwicklung	63
4.2.1 Probenaufarbeitung	64
4.2.1.1 Probenpräparation	64
4.2.1.2 Oxidativer Aufschluss	65

4.2.1.3	Exfoliation und Flotation	66
4.2.2	Analytische Methoden.....	68
4.2.2.1	TED-GC-MS.....	68
4.2.2.2	RISE-Technik.....	71
4.2.2.3	Raman-Untersuchungen.....	74
4.2.3	Qualitätssicherung	76
4.3	Ergebnisse und Diskussion	77
4.3.1	Mikroplastik-Ergebnisse mit TED-GC-MS.....	77
4.3.2	Raman-Untersuchungen	80
4.3.3	Zusammenfassung	83
5	Vergleich der Moos-Monitoringdaten mit Modellierungen der atmosphärischen Deposition persistenter organischer Schadstoffe	87
5.1	Hintergrund und Ziel	87
5.2	Material und Methoden.....	87
5.3	Ergebnisse	89
5.4	Diskussion und Schlussfolgerungen	90
6	Räumlich-zeitliche Trends der Schwermetall- und Stickstoffkonzentrationen in Moosen 1990 bis 2020	92
6.1	Hintergrund und Ziel	92
6.2	Material und Methodik.....	94
6.3	Ergebnisse und Diskussion	100
6.3.1	Räumlich-zeitliche Trends der Schwermetallkonzentrationen in Moosen.....	101
6.3.2	Räumlich-zeitliche Trends der Stickstoffkonzentrationen in Moosen.....	110
7	Räumliche Verallgemeinerung der Konzentrationen persistenter organischer Schadstoffe in Moosen.....	113
8	Untersuchungen zum Kronentraufeffekt an Moosentnahmestandorten im niedersächsischen Ergänzungsnetz zum MM2020.....	117
8.1	Hintergrund und Ziel	117
8.2	Moosprobenentnahme und chemische Moos-Analytik	117
8.3	Statistische Datenauswertung	121
8.3.1	Material und Methodik.....	121
8.3.2	Ergebnisse	124
8.3.3	Diskussion und Schlussfolgerungen.....	126
9	Quellenverzeichnis	131

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Raumbezogenes Entscheidungsmodell zur Berücksichtigung (inter)nationaler Anforderungen an das Moos-Messnetz 2020/21	29
Abbildung 2:	Räumliche Verteilung der gewählten Probenentnahmestandorte 2020/21	36
Abbildung 3:	Probenentnahmefläche am Standort SN240 vor und nach der Moossammlung	48
Abbildung 4:	Übersicht über die Ergebnisse der Analytik von (persistenten) organischen Kontaminanten in Moosproben des Moosmonitorings 2020	53
Abbildung 5:	Probenvorbereitungsmethode zur Bestimmung von Mikroplastik in Moos mit RISE und der Konfokalen Raman-Spektroskopie	67
Abbildung 6:	Foto des Raman/REM-Mikroskop des IUTA (Witec RISE, Tescan CLARA).	71
Abbildung 7:	REM-Aufnahmen der Kernporenfilter beider Probenaufbereitungsmethoden im direkten Vergleich – links Exfoliation/Flotation und rechts Fenton (Tescan CLARA).	72
Abbildung 8:	REM-Aufnahmen der Kernporenfilter beider Probenaufbereitungsmethoden im direkten Vergleich – links Exfoliation/Flotation und rechts Fenton (Tescan CLARA).	72
Abbildung 9:	Overlay RAMAN/REM-Aufnahme und RAMAN-Spektrum eines nur mit MP belegten Kernporenfilters (Witec RISE, Tescan CLARA).	73
Abbildung 10:	Dunkelfeldmikroskopische Aufnahme des Filters der Moosprobe SN240.....	74
Abbildung 11:	Dunkelfeldmikroskopische Aufnahme des Filters der Moosprobe SN240.....	75
Abbildung 12:	Größenabhängige Partikelanzahlverteilung.	75
Abbildung 13:	Spektren der Polymere Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) Polyethylenterephthalat (PET) und Polystyrol (PS) welche nach der Analyse mit Raman-Spektroskopie durch einen Datenbankabgleich auf einem Filter identifiziert werden konnten.	76
Abbildung 14:	Foto der homogenisierten Probe RP03 (links) im Vergleich zu einer homogenisierten Bodenprobe	77
Abbildung 15:	Polymerkonzentrationen an verschiedenen Standorten	78
Abbildung 16:	Polymerkonzentration im Moos aufgeteilt nach den einzelnen Landnutzungsformen, Wald (BB119_2 - RP03), Landwirtschaft (BY228 - NW55), Küste (SH51, MV114) und Stadt (NW39, SN240).	79

Abbildung 17:	Mittelwerte der Polymerkonzentration im Moos (Daten aus Abbildung 16) aufgeteilt nach den einzelnen Landnutzungsformen.....	80
Abbildung 18:	Partikelanzahl der identifizierten Polymere in Bezug auf die Proben HE64, SL9 und SN240 (n = 3). Die Anzahl der Partikel wurde in Bezug auf die Gesamtfläche des Filters und damit auf 1 g Moos berechnet.....	81
Abbildung 19:	Größenordnung und Anzahl der als Polymer identifizierten Polymere in Bezug auf die Proben HE64, SL9 und SN240 (n = 3). Die Anzahl der Partikel wurde in Bezug auf die Gesamtfläche des Filters und damit für 1 g Moos berechnet.	82
Abbildung 20:	Standorte der deutschen Moos-Monitoring-Kampagnen 1990 bis 2020	93
Abbildung 21:	Standorte mit Analysen zu Schwermetall und Stickstoff im Moos-Monitoring 2020	94
Abbildung 22:	Kenngößen der Variogramm-Analyse	97
Abbildung 23:	Zeitliche Trends der Schwermetallgehalte in den Moosproben der Monitoringkampagnen 1990 bis 2020	102
Abbildung 24:	Räumliche Verteilung der Freiflächen-/Traufstandorte im niedersächsischen Ergänzungsnetz zum MM2020.....	118
Abbildung 25:	Offenlandbereich (links), Traufbereich (mittig) und Deckungsgrad der Baumschicht (rechts) am Standort NI116	119
Abbildung 26:	Regressionsmodelle für die Beziehungen zwischen dem Verhältnis der Konzentrationen von Al, Cu, Hg, Ni, Sb und N in den Moosen und dem Verhältnis der Blattflächenindizes an benachbarten Trauf- und Freiflächenstandorten.....	126

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Kriterien und Gewichtungen der Auswahl geeigneter Probenentnahmestandorte.....	31
Tabelle 2:	Auswahl der Probenentnahmestandorte 2020/21	33
Tabelle 3:	Perzentil- und U-Test-Statistiken für die Gesamtstichprobe 2015 und die Teilstichprobe 2020 (n=8).....	37
Tabelle 4:	Perzentil- und U-Test-Statistiken für die Gesamtstichprobe 2015 und die Teilstichprobe 2020 (n=20).....	37
Tabelle 5:	Perzentil- und U-Test-Statistiken für die Gesamtstichprobe 2015 und die Teilstichprobe 2020 (n=25).....	38
Tabelle 6:	Übersicht der Probenentnahmeflächen 2020/21	41
Tabelle 7:	Nicht oder nur bedingt geeignete Probenentnahmeflächen ...	47
Tabelle 8:	Partikelgröße und Dichte der verwendeten Polymerarten Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)...	64

Tabelle 9:	Ermittelte Wiederfindungsraten (n = 3) der Polymere PS, PE, PP, PET, SBR nach der Probenvorbereitung mit Fenton-Aufschluss und anschließender Analyse mit TED-GC-MS.....	66
Tabelle 10:	Verwendete TGA Parameter bei der Analyse mit TED-GC-MS.	68
Tabelle 11:	Verwendete GC-MS Parameter bei der Analyse mit TED-GC-MS.	69
Tabelle 12:	Untersuchte Pyrolyseprodukte mit dazugehörigen Fragmentionen	70
Tabelle 13:	Polymergehalte in den Moosproben.....	84
Tabelle 14:	Polymergehalte sortiert nach der Landnutzungsform	84
Tabelle 15:	Übersicht der verwendeten Datengrundlagen und Methoden	88
Tabelle 16:	Korrelationsmatrix (Spearman, Pearson) für modellierte atmosphärische Jahresgesamtdositionen von PCDD/F (EMEP) und gemessene Konzentrationen in Moosen (MM 2020).....	90
Tabelle 17:	Medianwerte der Schwermetallkonzentrationen in Moosen 1990 bis 2020	104
Tabelle 18:	Veränderungen der Medianwerte der Metallkonzentrationen zur Vorgängerkampagne und zur Vor-Vorgängerkampagne [in %]	105
Tabelle 19:	Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ), berechnet auf Basis von Daten des MM2015 und tatsächliche Stichprobengrößen (n) im MM2020 für sechs Metalle und Stickstoff	109
Tabelle 20:	Veränderungen der Medianwerte der Schwermetallgehalte im Moos im Vergleich zu Trends der berichteten Schwermetallemissionen in Deutschland (NaSE 2022)	110
Tabelle 21:	Probenentnahmeflächen im niedersächsischen Ergänzungsnetz zum MM2020	120
Tabelle 22:	Vergleich der ermittelten Medianwertverhältnisse zwischen Offenland- und Traufstandorten im niedersächsischen Ergänzungsnetz zum MM2020 mit Literaturwerten aus Meyer (2016) und Schröder et al. (2019)	127
Tabelle 23:	Vergleich der ermittelten Korrelationskoeffizienten (Pearson, Spearman) zwischen den Quotienten der Elementgehalte in den Moosen und den Quotienten der Blattflächenindizes mit den Ergebnissen von Schröder et al. (2019).....	129

Abkürzungsverzeichnis

ACE	Acenaphthen
ACY	Acenaphthylen
Al	Aluminium
ANT	Anthracen
anti-DP	anti-Dechloran Plus
As	Arsen
BaA	Benz(a)anthracen
BaP	Benzo(a)pyren
BATE	2-Bromallyl-2,4,6-tribromophenylether
BbF	Benzo(b/j)fluoranthren
BEHTBP	Bis(2-Ethyl-1-Hexyl)tetrabromphthalat
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BkF	Benzo(k)fluoranthren
BPE	Benzo(ghi)perylene
BTBPE	1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethan
BZE	Bodenzustandserhebung
Cd	Cadmium
CHR	Chrysen
Cl10-AntiDP	Cl10-anti-Dechloran Plus
Cl11-AntiDP	Cl11-anti-Dechloran Plus
CLC	CORINE Land Cover
CLRTAP	Convention on long-range transboundary air pollution
Cr	Chrom
CTM	Chemisches Transportmodell
Cu	Kupfer
CV	Relativer Variationskoeffizient
CVAAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie
DBA	Dibenz(a,h)anthracen
DBDPE	Decabromodiphenylethan
Dec 602	Dechloran 602
Dec 603	Dechloran 603
Dec 604	Dechloran 604
DPMA	1,5-Dechloran Plus Mono Adduct
DPTE	2,3-Dibromopropyl-2,4,6-tribromophenylether
dw	Dry Weight (= Trockensubstanz, Trockenmasse)
EHTBB	2-Ethylhexyl-2,3,4,5-Tetrabromobenzoat
ELCE	Ecological Land Classes of Europe

EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EMS	European Moss Survey
Fe	Eisen
FLA	Fluoranthen
FLU	Fluoren
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GIS	Geografisches Informationssystem
HBBz	Hexabrombenzol
Hg	Quecksilber
HM	Schwermetall (heavy metal)
Hypcup	Hypnum cupressiforme
ICP	International Co-operative Programme
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
INP	Indeno(1,2,3-cd)pyren
LAI	Leaf Area Index (Blattflächenindex)
LE	LOTOS-EUROS
Ma%	Masse%
ME	Mean Error (Mittlerer Fehler)
MM	Deutsches Moos-Monitoring
MNR	Multidimensionaler Nachbarschaftsrepräsentanzindex
MP	Mikroplastik
MPE	Median of Percental Errors (Median der prozentualen Fehler)
MPEc	Korrigierter Median der prozentualen Fehler
MPI	Multi-POP-Index
MPZ	Mindestprobenzahl
MSC-E	Meteorological Synthesizing Centre - East
MSE	Mean Standardized Error (Mittlerer Standardisierter Fehler)
MW	Arithmetisches Mittel
n	Stichprobengröße
N	Stickstoff
NAP	Naphthalin
Ni	Nickel
p	Irrtumswahrscheinlichkeit
P20	20. Perzentil
P50	50. Perzentil
PA	Polyamid
Pb	Blei
PBEB	Pentabromoethylbenzol

PBT	Pentabromotoluene
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PHE	Phenanthren
Plesch	Pleurozium schreberi
PMMA	Polymethylmethacrylat
POP	Persistent Organic Pollutants
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
Psepur	Pseudoscleropodium purum
PYR	Pyren
Pyr-GC-MS	Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
RI	Eindimensionaler Repräsentanzindex
RI_{CLC}	RI für CLC (im Radius 10 km um die Moos-Standorte)
RI_{ELCE40}	RI für ELCE (im Radius 100 km um die Moos-Standorte)
RI_{EMEP}	RI für MPI (im Radius 100 km um die Moos-Standorte)
RISE	Raman Imaging- und Rasterelektronen-Mikroskopie
RMSSE	Root Mean Square Standardised Error (Wurzel der mittleren standardisierten Fehlerquadratsumme)
r_p	Korrelationskoeffizient (Pearson)
r_s	Korrelationskoeffizient (Spearman)
SAAD	Sample Size for Arbitrary Distributions
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
Sk	Skewness (Schiefe)
syn-DP	syn-Dechloran Plus
TBA	2,4,6-Tribromoanisol
TBPAE	2,4,6-Tribromphenylallylether
TED-GC-MS	Thermo-Extraktion-Desorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TM	Trockenmasse (Trockensubstanz)
TOQ	Toxizitätsäquivalent der WHO
UPB	Umweltprobenbank
Vr	Relativer Variationskoeffizient [%]

Zusammenfassung

Nach 1990, 1995, 2000, 2005 und 2015 beteiligte sich Deutschland am internationalen Moosmonitoring 2020 (MM2020). Der deutsche Beitrag zum MM2020 wurde vom Umweltbundesamt finanziell gefördert und umfasste zum zweiten Mal nach 2015 die Bestimmung von persistenten organischen Schadstoffen (POP) und erstmals die Messung von Mikroplastik (MP) in Moosen. Das dabei zu Grunde gelegte Messnetz wurde von zuletzt 400 Standorten (MM2015) auf 25 (MM2020) reduziert. Hierfür wurde eine transparente Prozedur entwickelt, die auf statistischen Verfahren und Entscheidungsmodellierung beruht. Die Messung von Metallen und Stickstoff erfolgte in Eigenleistung.

Die chemische Analyse dieser Pilotstudie zu POPs und Mikroplastik im Rahmen des MONITORING OF ATMOSPHERIC DEPOSITION OF HEAVY METALS, NITROGEN AND POPs IN EUROPE USING BRYOPHYTES 2020 des International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation 2020) basierte auf Moosproben, die an 25 Standorten in Deutschland gesammelt wurden: Für das MM2020-Messnetz sollten sieben Standorte einbezogen werden, an denen im MM2015 (Schröder et al. 2019) Konzentrationen von POPs untersucht wurden. Darüber hinaus sollten zwölf weitere Standorte aus dem Pool der insgesamt 400 Standorte des MM2015 ausgewählt werden. Weitere fünf Standorte des deutschen Moosmessnetzes 2015 sollten hinzukommen, an denen im Jahr 2020 testweise Moosproben für die Methodenentwicklung zur Probenaufbereitung und für Voruntersuchungen gesammelt werden. Die Auswahl der fünf Teststandorte erfolgte nach den gleichen Kriterien wie bei den 20 Zielstandorten des Monitorings 2020, um die Analysedaten der Testphase für spätere Auswertungen nutzbar zu machen.

Für die Standortwahl anhand einer Vielzahl fachlicher Kriterien wurde ein diese berücksichtigender Entscheidungsalgorithmus entwickelt und angewendet. Für ausgewählte Perzentile wurden die entsprechenden Messwerte der gewählten Teilstichproben ($n = 8$ Standorte für die POP- und MP-Analytik im MM2020 mit Werten zu POP aus dem MM2015, $n = 20 = \text{o.g. } 8 \text{ plus } 12 \text{ neue Standorte für die POP- und MP-Analytik } 2020, n = 25 = \text{o.g. } 20 \text{ plus } 5 \text{ Standorte mit testweiser Probenentnahme für die Methodenentwicklung zur MP-Analytik}$) mit derjenigen der Vollstichprobe ($n = 400$ Standorte des MM2015) verglichen und inferenzstatistisch geprüft, ob die Ausdünnung des Stichprobennetzes des MM2015 ($n = 400$) auf 8, 20 bzw. 25 Standorte zu signifikanten Veränderungen seiner Informationsqualität führt. Im Anschluss an die auf Basis der Vorinformationen durchgeführte, auf Entscheidungsmodellierung und Statistik basierte Messnetzplanung folgte eine expertenbasierte Modifikation des Messnetzes sowohl vor als auch während der Probenentnahme jeweils in Abstimmung mit dem UBA.

Moos ist als Biomonitor zur Bestimmung von anthropogenen, atmosphärischen Umweltverschmutzungen wie Schwermetalle, Stickstoff oder persistenten organischen Schadstoffen (POP) etabliert. Regelmäßig durchgeführtes Monitoring von Moosen zeigt lokale und zeitabhängige Trends von Umweltbelastungen. Bisher ist allerdings noch unklar, ob Moose ebenfalls als Monitoringsystem für atmosphärisch deponiertes Mikroplastik genutzt werden können. Eine Pilotstudie im Rahmen des *Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and POPs in Europe using Bryophytes* des International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation 2020), sollte die Eignung von Moos als Biomonitor auch für die Detektion von atmosphärischen Mikroplastik belegen.

Persistente Organische Schadstoffe und weitere organische Kontaminanten

Analysenumfang: An insgesamt 21 Standorten wurden verschiedene Gruppen von persistenten organischen Schadstoffen und weitere organische Kontaminanten untersucht. Darunter waren auch sieben Standorte, die schon im Moosmonitoring 2015 beprobt wurden. Das Analytenspektrum orientierte sich an der Pilotphase des Moosmonitorings 2015 und umfasste polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F), polychlorierte Biphenyle (PCB), bromierte und chlorierte Flammschutzmittel (polybromierte Biphenyle (PBB), polybromierte Diphenylether (PBDE), diverse weitere halogenierte Flammschutzmittel (HFR) und perfluorierte Alkylverbindungen (PFAS). Die Methoden zur Probenvorbereitung und chemischen Analyse entsprachen weitgehend denen des Moosmonitorings 2015. Pestizide wurden in wenigen ausgewählten Proben erstmalig im Moosmonitoring 2020 untersucht.

Ergebnisse: Die höchsten Konzentrationen wurden für die Stoffgruppe der PAK gefunden. Die Konzentrationen für die Summe der 8 schwerflüchtigen PAK lagen zwischen 11,6 ng/g Trockensubstanz (TS) (BY 227, Wimbach - Berchtesgadener Land) und 304,4 ng/g TS (SN 240, Leipzig) mit einem Mittelwert von 70,2 ng/g TS und einem Median von 47,6 ng/g TS.

Unter den halogenierten POP stechen die Flammschutzmittel deutlich heraus, insbesondere die Einzelverbindungen Decabromodiphenylethane (DBDPE), BDE 209 sowie 2,3-Dibromopropyl-2,4,6-tribromophenylether (DPTE), Hexabromcyclododekan (HBCD) und Dechloran Plus (DP). Die Konzentrationen von DBDPE lagen zwischen < Bestimmungsgrenze und 7650 pg/g TS (NW 27, Engelskirchen - Oberbergischer Kreis) mit einem Mittelwert von 2085 pg/g TS und einem Median von 1635 pg/g TS. Die Konzentrationen von DPTE lagen zwischen < Bestimmungsgrenze und 374 pg/g TS (TH 68, Suhl) mit einem Mittelwert von 163 pg/g TS und einem Median von 209 pg/g TS. Die Konzentrationen von HBCD lagen zwischen 23,4 pg/g TS (Ni 124_139, Liebenau-Pennigssehl - Nienburg Weser) und 1215 pg/g TS (RP 27, Mainz - Mainz-Bingen) mit einem Mittelwert von 254 pg/g TS und einem Median von 173 pg/g TS. Die Konzentrationen von DP lagen zwischen 20,7 pg/g TS (BB119, Gransee - Oberhavel) und 635 pg/g TS (NW 39, Lengerich - Steinfurt) mit einem Mittelwert von 179 pg/g TS und einem Median von 134 pg/g TS. Dioxinähnliche PCB und PFAS wurden selten oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden. PBB und DIN-PCB lagen immer unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Von den an fünf Standorten im Pestizid-Screening untersuchten ca. 650 Einzelverbindungen wurde lediglich Aldrin in der Probe ST 204 (Ilseburg – Harz; 11 ng/g) oberhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen gefunden. Azoxystrobin, Boscalid, Carbendazim, Tebuconazol, Terbutylazin und Terbutylazin-desethyl konnten zum Teil nachgewiesen werden, die Konzentrationen waren jedoch nicht quantifizierbar. Die Target-basierte Untersuchung von 27 klassischen Organochlorpestiziden in drei Moosproben lieferte ebenfalls nur vereinzelte Befunde.

Die Ergebnisse des Moosmonitorings 2020 bestätigen in ihrer Größenordnung überwiegend die Ergebnisse des Moosmonitoring 2015. Dabei lassen sich erstmalig substanzspezifisch zeitliche Tendenzen erkennen. Diese können aber aufgrund der punktuellen Ausrichtung der Probenahmeorte und der geringen Anzahl der Vergleichsstandorte aus dem Moosmonitoring 2015 nicht verallgemeinert werden. Für Komponenten, die in beiden Surveys häufig gefunden wurden, sind die Konzentrationen meist vom Moosmonitoring 2015 zum Moosmonitoring 2020 gesunken. Ausnahmen bilden hier vor allem die Flammschutzmittel PBT (an fast allen Standorten steigende Werte), HBBz und DPTE (an 3 bzw. 2 von 7 Standorten steigende Werte) und DBDPE als potentieller DecaBDE-Ersatzstoff (an 3 von 7 Standorten steigende Werte). DP, ebenfalls als DecaBDE-Ersatzstoff charakterisiert, zeigt im Gegensatz zum DBDPE an allen

Standorten deutlich sinkende Werte. Eine durchaus erwartbare Erhöhung der DP-Konzentrationen aufgrund der Substituierung von DecaBDE zeichnet sich nicht ab.

Die im Vergleich zum Moosmonitoring 2015 gestiegene Anzahl der beprobten Standorte lässt auch eine erste standortbezogene Einschätzung zu. Hierbei zeigen die als urban klassifizierten Standorte für die meisten Schadstoffe/Schadstoffgruppen im Mittel die höchsten Konzentrationen. In Meeresnähe gelegene Standorte haben im Mittel oft aber nicht ausschließlich die geringsten Werte.

Auch eine erste Beschreibung der räumlichen Verbreitung der organischen Kontaminanten in Moosproben wurde im Moosmonitoring 2020 möglich. Die räumliche Verteilung der Substanzen weist vielfach, aber nicht ausschließlich, einen Konzentrationsgradienten mit erhöhten Werten in dicht besiedelten und industrialisierten westlich gelegenen Gebieten von Deutschland hin zu geringeren Konzentrationen in östlichen Gebieten auf. Dabei ist oftmals ein Dreieck (Eckpunkte NW 39, SL 9, SN 240) mit vergleichsweise höheren Werten in Mitteldeutschland erkennbar.

Fazit: Persistente organische Schadstoffe konnten in allen Moosproben gefunden werden, wenn auch in unterschiedlichem Maße. Insgesamt bestätigten sich die Größenordnungen der im Moosmonitoring 2015 berichteten Werte. An sieben Standorten konnten erstmalig zeitliche Konzentrationsunterschiede beschrieben werden. Die Erweiterung der Standorte ermöglichte zudem erstmals eine Beschreibung der räumlichen Verbreitung der Substanzen, wenn auch diese aufgrund der im Vergleich zu vorherigen Moosmonitoringprogrammen für Schwermetalle und Stickstoff deutlich geringeren Anzahl an Standorten und der noch unvollständigen Kenntnisse zum differenzierten Verhalten der Verbindungen in Moos (z.B. Einfluss von Moosart, Traueffekten, standortspezifischen Parametern) noch immer einen eher punktuellen Charakter hat.

Mikroplastik

Im Rahmen des Vorhabens wurden 25 Moosproben auf Mikroplastik untersucht, welche in Deutschland verteilt entnommen wurden. Die Analyse auf Mikroplastik erfolgte zum einen mit der Thermoextraktions-Desorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC-MS) zum anderen wurden ausgewählte Proben mikroskopisch-spektroskopisch mit der Raman-Spektroskopie (μ Raman) untersucht. Die Analyse mit der TED-GC-MS liefert Informationen zur Masse und zur Identität des Mikroplastiks. Die Untersuchungen mit der Raman-Spektroskopie lieferten neben der Identität der Partikel auch Informationen über die Partikelmorphologie (Größe und Form) und Partikelanzahl.

Probenvorbereitung. Bei der Detektion von Mikroplastik lag die größte Herausforderung in der Reduktion der organischen Moosmatrix, die die Analytik stark beeinflusste. Die Entwicklung einer Probenvorbereitungsmethode war daher ein wesentlicher Bestandteil des Projektes. Für die Analyse mit der TED-GC-MS wurde ein oxidativer Aufschluss mit Fenton-Reagenz durchgeführt. Dieser Aufschluss eignet sich gut für die Reduzierung organischer Matrix. Dieses Verfahren wurde bereits in den vorangegangenen Projekten „iMulch“ für Böden und „Sub μ Track“ für Oberflächengewässer am IUTA etabliert (Al-Azzawi & Funck et al. 2022). Für die Moosproben war allerdings eine Weiterentwicklung des Aufschlusses notwendig. Um eine automatisierte Mikroplastikidentifikation mit der RAMAN Spektroskopie durchführen zu können, war die Partikelfracht nach dem Fenton-Aufschluss immer noch viel zu hoch. Aus diesem Grund wurde eine andere Vorgehensweise, die Exfoliation und Flotation, für die Untersuchungen mit der RAMAN Spektroskopie entwickelt. Mit Glasperlen ($d = 0,5 \text{ mm}$) wurde das Mikroplastik von der Oberfläche des Moores abgerieben. Anschließend wurde die Probe über ein 1 mm Sieb gesiebt, um das Moos abzutrennen. Die Glasperlen mit dem abgeriebenen Mikroplastik sind anschließend in eine mit Wasser gefüllte Flotationsapparatur (μ SEP)

überführt worden. Durch feine Luftblasen erfolgte die Abtrennung des Mikroplastik von den Glasperlen. Die Mikroplastik wurde auf einen Filter filtriert und danach analysiert. Der große Vorteil dieser Methode ist der komplette Verzicht von Chemikalien für die Matrixabtrennung. Ein wichtiger Aspekt in Bezug auf eine „grüne“, nachhaltige analytische Chemie.

TED-GC-MS – Quantifizierung von Polymeren auf Moos. Die 25 Moosproben wurden mit der neu entwickelten Probenvorbereitungsmethode aufbereitet und mit der TED-GC-MS analysiert. In allen Proben ist Mikroplastik nachgewiesen worden. Das Polymer Polyethylen (PE) konnte mit der höchsten Konzentration detektiert werden, gefolgt von Polyethylenterephthalat (PET). Beide Polymere wurden in allen Proben identifiziert. In einigen Proben konnten Polypropylen (PP), Styrol-Butadien Kautschuk (SBR) und Polystyrol (PS) festgestellt werden. Auffällig waren die in Relation zu den anderen Polymeren hohen Konzentrationen des PE. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Überschätzung der Konzentration handelte, welche durch die selbst nach dem Aufschluss noch vorhandene organische Matrix (Fette oder Wachse der Moosrückstände) verursacht wurde. Diese können ähnliche und teilweise sogar die gleichen Pyrolyseprodukte wie PE bilden. Die im Massenspektrometer ausgewählten Fragmentationen und Retentionszeiten konnten somit nicht von PE zu unterschieden werden.

Die Mittelwerte der Polymergehalte deuteten darauf hin, dass die Landnutzungsform einen Effekt haben könnte. So waren die Werte am Meer, insbesondere PE, deutlich gegenüber den anderen Standorten erhöht. Eine statistisch abgesicherte Interpretation der Daten ist allerdings aufgrund des geringen Probenumfangs in Bezug auf die verschiedenen Landnutzungsformen Landwirtschaft, Wald, Stadt und Meer nicht zulässig. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Raman-Spektroskopie. Für die Analyse mit Raman-Spektroskopie wurden drei Moosproben in Abhängigkeit der die Probe umgebenden Landnutzungsform (Wald, Landwirtschaft und Stadt) ausgewählt und untersucht. Da, wie in Voruntersuchungen belegt, die Kernporenfilter, die aus den Suspensionen der Exfoliation/Flotation gewonnen wurden, homogen mit Partikeln belegt sind, wurden ca. 5 bis 10% der belegten Filter mit Raman-Spektroskopie untersucht. Dabei sind ca. 3.000 bis 3.500 Partikel ab einem Durchmesser von 10 µm (bis 200 µm) betrachtet und bzgl. Morphologie und Identität untersucht worden.

In allen untersuchten Moosproben wurde Mikroplastik detektiert, wobei auch hier der PE-Anteil mit knapp 50% der Polymerpartikel dominierte. Neben PE konnte PP, PET, Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyamid (PA) nachgewiesen werden. PET wurde nicht, wie bei der TED-GC-MS in jeder Probe nachgewiesen. Die Anzahl der nachgewiesenen Partikel schwankte zwischen 24 und 295 MP-Partikel/g Moos und lag damit in einer Größenordnung, wie sie aus der Literatur bekannt ist.

Zudem zeigte die Dreifachbestimmung der einzelnen Proben Unterschiede in Bezug auf die identifizierten Polymerarten und auf die Anzahl der Polymerpartikel, was auf eine inhomogene Verteilung der Polymere auf den Moosen hindeutete.

Im Gegensatz zu anderen Studien waren in den untersuchten Proben vornehmlich sphärische Partikel und weniger Fasern vorhanden. Dies könnte aber auch durch den eingeschränkten Größenbereich der untersuchten Mikroplastikpartikel zwischen 10 µm und 200 µm verursacht worden sein oder auch auf andere Quellen hindeuten. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Im Rahmen dieses Projektes ist es gelungen, auf allen Moosproben sowohl mit der TED-GC-MS als auch der Raman-Spektroskopie Mikroplastik zu identifizieren. Die komplementären Aussagen, die durch die beiden Methoden (TED-GC-MS und Raman-Spektroskopie) getroffen werden können, ergänzen sich optimal. Moos ist damit auch für Mikroplastik ein geeigneter Biomarker.

Für das Moosmonitoring 2025 sollten mehr Proben insbesondere zur Charakterisierung der Einflüsse der Landnutzung untersucht werden.

Die parallele Untersuchung von Proben mit TED-GC-MS und Raman-Spektroskopie lieferte einen erheblichen Informationsgewinn und sollte wieder in Erwägung gezogen werden.

Forschungsbedarf. Nicht alle Fragen konnten im Rahmen des Vorhabens abschließend geklärt werden. Die Probenvorbereitungsmethode für die TED-GC-MS muss noch weiter optimiert werden. Ziel wird es sein, noch mehr organische Substanz abzutrennen, um Artefakte bei der Analyse ausschließen zu können. Denkbar wäre, die Probe nach dem inzwischen schon zweifachen Fenton-Aufschluss durch einen weiteren enzymatischen oder einen zusätzlichen Fenton Aufschluss aufzuschließen, um Fette oder Wachse, welche ähnliche Fragmentationen wie PE im MS bilden, abzubauen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Exfoliation auch als Probenvorbereitung für die TED-GC-MS einzusetzen. Allerdings muss nach momentanem Entwicklungsstand auf die Homogenisierung des Moores verzichtet werden. Eine vollständige Überarbeitung der Methode wäre dann angezeigt. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

Um die Auswertung der Filter mit der Raman-Spektroskopie zu vereinfachen, wäre eine automatisierte Bilderkennung und Auswertung der Proben hilfreich. Dann wäre ggf. auch eine Auswertung eines gesamten Filters vorstellbar.

Metalle und Stickstoff

Die Untersuchung der Metall- und Stickstoffakkumulation in Moosen wurde aus eigenen Mitteln finanziert und umfasste die folgenden Ziele:

1. Analyse der Akkumulationstrends 1990-2020 und Vergleich mit Emissionsdaten,
2. Geostatistische Analyse und Abschätzung der räumlichen Strukturen der Bioakkumulation und
3. Quantifizierung der Auswirkungen von Baumkronentropfen auf die Bioakkumulation

Für die statistischen Analysen der zeitlichen Trends 1990-2020 standen Messdaten zu 12 Schwermetallen (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) und N von insgesamt 26 Standorten zur Verfügung: 19 Standorte aus dem bundesweiten Messnetz 2020, an denen bereits seit 1990 Moose beprobt wurden und 7 Standorte aus dem niedersächsischen Ergänzungsnetz. Wie von ICP Vegetation (2020) empfohlen, wurde die Mindestprobenzahl nach Wosniok et al. (2019 a, 2019 b, 2020) berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass nur für Stickstoff die mit den Daten von 400 Moos-Sammelstellen in MM2015 berechnete Mindestprobenzahl ausreicht, um ein arithmetisches Mittel mit einer Toleranz von 20% zu schätzen. Anstelle der 26 beprobten Standorte müssten z. B. für Cd 117 Standorte beprobt werden. Daher wurde die Analyse der zeitlichen Entwicklung der in Moosen akkumulierten Metalle zwischen 1990 und 2020 auf der Grundlage von Medianwerten durchgeführt. Dies zeigt einen deutlichen Rückgang zwischen 1990 und 2020, aber einen deutlichen Anstieg aller Metalle zwischen 2015 und 2020 um bis zu 165 % (Ni). Zwischen 2000 und 2005 wurden bereits signifikante Anstiege für Cr, Sb und Zn festgestellt, und ein Stillstand für Al, As, Cd, Cu, Hg, Ni, V. Setzt man die Anstiege der Metallkonzentrationen zwischen 2015 und 2020 und die Rückgänge zwischen 1990 und 2020 in Beziehung zu den Emissionsdaten, so zeigt sich, dass die Rückgänge zwischen 1990 und 2020 mit den Daten des Emissionsregisters übereinstimmen, während die Anstiege zwischen 2015 und 2020 den Angaben im Emissionsregister widersprechen. Diese Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit, Emissionsdaten mit Expositionsdaten aus der Depositions- und/oder Bioakkumulationsüberwachung zu kontrollieren.

Die N-Akkumulation in Deutschland ist zwischen 2005 und 2020 in etwa auf dem gleichen Niveau geblieben. Die Veränderungen 2005 - 2015 (-2 %) und 2015 - 2020 (+8 %) sowie der langfristige Trend (2005-2020) erweisen sich als nicht signifikant und stimmen nur teilweise mit den Emissionsdaten überein.

Die räumlichen Muster der Stickstoffakkumulation auf der Grundlage von 19 der 26 im Rahmen von MM2020 beprobten Standorte wurden nach einer gründlichen geostatistischen Analyse kartiert. Die daraus abgeleiteten Karten zeigen die Muster gemäß der internen Klassifizierung und den erhebungsspezifischen und integrativen Perzentilstatistiken für die Jahre 2005, 2015 und 2020 und werden mit den entsprechenden Karten auf der Grundlage von MM2005 (726 Moosprobenahmestellen) und MM2015 (400 Moosprobenahmestellen) verglichen. Insgesamt besteht eine größere Übereinstimmung zwischen den räumlichen Verteilungen der Kampagnen 2020 und 2015 ($r_p = 0,53$) als zwischen denen der Kampagnen 2015 und 2005 ($r_p = 0,35$). Die räumlichen Muster der Stickstoffakkumulation, die in den Moosen in den Jahren 2015 und 2020 gemessen wurden, zeigen das erwartete Muster der Stickstoffdeposition in Deutschland deutlicher als dies 2005 der Fall war. Die statistische Verlässlichkeit der Karte für die Mooserhebung 2020 ist aufgrund der geringen Anzahl der Probenahmestellen geringer als in den Jahren 2005 und 2015. Die Voraussetzung für eine räumliche Interpolation zwischen den Moosprobenstandorten, die räumliche Autokorrelation, war jedoch erfüllt. Daher kann die Kartierung durch Kriging-Interpolation als leicht verzerrt angesehen werden.

Zusätzlich zu den Messdaten der Elementkonzentrationen wurden an jeder Moosbeprobungsstelle umfangreiche Informationen über ökologischen Merkmalen ("Deskriptoren") der Moosentnahmestellen und ihrer Umgebung gesammelt, die die gemessenen Elementkonzentrationen, die mit Moos oder technischen/künstlichen Probennehmern gesammelt und akkumuliert werden, potenziell beeinflussen oder erklären können. Dementsprechend sammelten wir Daten zu 94 Deskriptoren, von denen 14 mit der Vegetationsstruktur zusammenhingen. Diese Daten zu den Deskriptoren wurden zusammen mit denen zu den Elementgehalten statistisch mit Korrelations- und Regressionsanalysen ausgewertet. Wir untersuchten den Einfluss der Vegetationsstruktur auf die Elementgehalte an acht Standorten im Nordwesten Deutschlands. An jedem der Standorte wurden Moosproben aus 25 Teilflächen entnommen, die die Standortkategorien "unter Baumkronen" und angrenzendes "Offenland" repräsentieren. Die Elementkonzentrationen von Moosen, die unter Baumkronen gesammelt wurden, übersteigen die von Moosproben aus der offenen Landschaft um bis zu 150 % (MM2015), 69 % (MM2020) und 95 % (Regionale Moosuntersuchungen in Niedersachsen 2012 & 2013). Unter den 14 hier nicht vollständig aufgeführten Vegetationsstrukturmaßen zeigt der Blattflächenindex eine stark ausgeprägte Korrelation mit den Elementgehalten. Mit Hilfe von Regressionsmodellen kann für jeden Moosammlungsort unter Baumkronen ein Elementgehalt im Moos für einen benachbarten Offenlandstandort geschätzt werden und umgekehrt, und für einen beliebigen Standort kann der Elementgehalt im Moos anhand eines geschätzten oder gemessenen Blattflächenindexes geschätzt werden.

Aus den Untersuchungen zur Metall- und Stickstoffanreicherung in Moosen im Moss Survey 2020 konnte geschlossen werden: Der Vergleich der Daten aus der ersten Monitoring-Kampagne mit denen der Erhebung 2020 zeigte einen deutlichen Rückgang der Metall-Bioakkumulation. Im Gegensatz zu den Emissionsdaten wurde jedoch eine Zunahme der Akkumulation einiger Metalle zwischen 2000 und 2005 und aller Metalle von 2015 bis 2020 beobachtet. Die Trends der deutschlandweiten Stickstoffmediane über die letzten drei Kampagnen (2005, 2015 und 2020) zeigen, dass die Stickstoffmediane zwischen 2005 und 2015 um -2 % abgenommen und zwischen 2015 und 2020 um +8 % zugenommen haben. Diese Unterschiede sind nicht signifikant und stimmen nicht mit den Emissionstrends überein. Inferenzstatistiken bestätigten

eine signifikant höhere Anreicherung von Metallen und Stickstoff in Moosen, die unter Baumkronen gesammelt wurden, im Vergleich zu angrenzenden offenen Flächen. Die gemessenen Konzentrationen von Metallen und Stickstoff waren unter Baumkronen signifikant höher als außerhalb von Baumkronen, und zwar um bis zu 150 %.

Der Akkumulationsfaktor, der auf die Filterung der Luft durch Baumkronen zurückzuführen ist, sollte in die Modellierung und Kartierung der atmosphärischen Deposition durch EMEP MSC Ost und West einbezogen werden. Die EMEP-Modellierung sollte mit der LOTOS-EUROS-Modellierung auf der Grundlage der gleichen meteorologischen und Emissionsdaten mit der gleichen zeitlichen und räumlichen Auflösung verglichen werden.

Summary

The chemical analysis of this pilot study on POPs and microplastics within the framework of the MONITORING OF ATMOSPHERIC DEPOSITION OF HEAVY METALS, NITROGEN AND POPs IN EUROPE USING BRYOPHYTES 2020 of the International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation 2020) was based on moss samples collected at 25 sites in Germany: For the MM2020 monitoring network, the eight sites at which concentrations of POPs were investigated in MM2015 (Schröder et al. 2019) were to be included. In addition, twelve further sites should be selected from the pool of the total of 400 sites of the MM2015.

Further five sites of the German moss monitoring network 2015 should be added, at which moss samples will be collected on a test basis in 2020 for method development for sample preparation and for preliminary investigations. The selection of the five test sites was based on the same criteria as for the 20 target sites of the 2020 monitoring in order to make the analysis data of the test phase usable for later evaluations.

A decision algorithm that takes these into account was developed and applied for site selection on the basis of a large number of technical criteria. For selected percentiles, the corresponding measured values of the selected subsamples ($n = 8$ sites for POP and MP analytics in MM2020 with values on POP from MM2015, $n = 20 =$ above-mentioned 8 plus 12 new sites for POP and MP analytics 2020, $n = 25 =$ above-mentioned 20 plus 5 sites with test sampling for method development for MP analytics) were compared with those of the full sample ($n = 400$ sites of the MM2015) and inferentially tested whether the thinning of the MM2015 sampling network ($n = 400$) to 8, 20 and 25 sites, respectively, leads to significant changes in its information quality. Following the planning of the monitoring network based on decision modelling and statistics, which was carried out on the basis of the preliminary information, an expert-based modification of the monitoring network followed both before and during sampling, in each case in consultation with the UBA.

Moss is established as a bio-monitor for the determination of anthropogenic, atmospheric environmental pollutants such as heavy metals, nitrogen or persistent organic pollutants (POPs). Regular monitoring studies of mosses show local and time-dependent trends of environmental pollution. However, it is still unclear whether mosses can also be used as a monitoring system for atmospherically deposited microplastics. A pilot study within the framework of the Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and POPs in Europe using Bryophytes of the International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation 2020), should prove the suitability of moss as a bio-monitor also for the detection of atmospheric microplastics.

Persistent Organic Pollutants and further organic contaminants

Scope: Various groups of persistent organic pollutants and other organic contaminants were analysed at 21 sites in Germany. These included seven sites that had already been sampled in the 2015 moss monitoring. The analytical spectra were based on that of the pilot phase of the moss monitoring in 2015 and included polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), polychlorinated dibenzodioxins and -furans (PCDD/F), polychlorinated biphenyls (PCB), brominated and chlorinated flame retardants (polybrominated biphenyls (PBB), polybrominated diphenyl ethers (PBDE), various other alternative or emerging halogenated flame retardants (HFR) as well as perfluorinated alkyl substances (PFAS). The methods for sample preparation and chemical analysis generally corresponded to those of the moss monitoring 2015. Pesticides were investigated for the first time in a few selected samples in the moss monitoring 2020.

Results: The highest concentrations were observed for PAH. Concentrations for the sum of eight high molecular weight PAH were between 11.6 ng/g dry weight (dw) (BY 227, Wimbach - Berchtesgadener Land) and 304.4 ng/g dw (SN 240, Leipzig) with an average of 70.2 ng/g dw and a median of 47.6 ng/g dw.

Among the halogenated POPs, flame retardants clearly stand out, in particular decabromodiphenylethane (DBDPE), BDE 209 and 2,3-dibromopropyl-2,4,6-tribromophenyl ether (DPTE), hexabromocyclododecane (HBCD) and dechloran plus (DP). Concentrations of DBDPE were between < limit of quantification (LOQ) and 7650 pg/g dw (NW 27, Engelskirchen - Oberbergischer Kreis) with a mean of 2085 pg/g dw and a median of 1635 pg/g dw. Concentrations of DPTE were between < LOQ and 374 pg/g dw (TH 68, Suhl) with a mean of 163 pg/g dw and a median of 209 pg/g dw. Concentrations of HBCD were between 23.4 pg/g dw (Ni 124_139, Liebenau-Pennigssehl - Nienburg Weser) and 1215 pg/g dw (RP 27, Mainz - Mainz-Bingen) with an average of 254 pg/g dw and a median of 173 pg/g dw. Concentrations of DP were between 20.7 pg/g dw (BB119, Gransee - Oberhavel) and 635 pg/g dw (NW 39, Lengerich - Steinfurt) with a mean of 179 pg/g dw and a median of 134 pg/g dw. Dioxin-like PCBs and PFAS were rarely found above the LOQ. PBB and DIN-PCB were always below the LOQ.

Of the approximately 650 individual compounds examined in the pesticide screening of five selected moss samples, only aldrin was observed above the LOQ in sample ST 204 (Ilsenburg - Harz; 11 ng/g). Azoxystrobin, boscalid, carbendazim, tebuconazole, terbuthylazine and terbuthylazine desethyl could be detected in some cases, but concentrations could not be quantified. The target-based investigation of 27 legacy organochlorine pesticides in three selected moss samples also provided only isolated findings.

Findings of the 2020 moss monitoring largely confirm the results of the 2015 moss monitoring. For the first time, substance-specific temporal concentrations variations could be identified. For components that were frequently found in both surveys, the concentrations mostly decreased from the 2015 moss monitoring to the 2020 moss monitoring. Exceptions were the flame retardants PBT (values increasing at almost all locations), HBBz and DPTE (values increasing at 3 or 2 out of 7 locations) and DBDPE as a potential DecaBDE substitute (values increasing at 3 out of 7 locations). DP, also characterized as a DecaBDE substitute, was observed at significantly lower values at all locations.

The increased number of sampling sites in the 2020 moss monitoring compared to the moss monitoring in 2015 also allowed for an initial location-related assessment. The locations classified as urban showed the highest average concentrations for most pollutants/pollutant classes. Locations close to the sea often had the lowest average values.

In the moss monitoring 2020, a first description of the spatial distribution of organic contaminants in moss samples from Germany was possible. The spatial distribution of the substances often, but not exclusively, showed a concentration gradient with elevated values in densely populated and industrialized areas of Western Germany to lower concentrations in eastern areas. A triangle (NW 39, SL 9, SN 240) with comparatively higher values in Central Germany was often recognizable.

Conclusion: Persistent organic pollutants were observed in all moss samples, albeit to varying degrees. Overall, the 2020 investigations confirmed magnitudes reported in the 2015 moss monitoring. At seven locations, temporal concentration variations in moss could be described for the first time in Germany. Furthermore, the increased number of sampling sites for the first time enabled the description of the spatial distribution of the substances in Germany at a larger scale. However, due to the low number of sites compared to previous moss monitoring programs for heavy metals and nitrogen and due to present incomplete knowledge of the behavior of the

compounds in moss (influence of moss type, eaves effects, site-specific parameters) these investigations still have a rather site-specific character.

Microplastics

A total of 25 moss samples, distributed throughout Germany, were analysed for microplastics as part of the project. The analysis was carried out by thermoextraction-desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TED-GC-MS) and a microscopic-spectroscopic method, Raman spectroscopy (μ Raman). The analysis by TED-GC-MS provided information on the identity and mass of microplastics. In addition, Raman spectroscopy provided information on the particle morphology (size and shape) as well as the identity of the particles.

Sample preparation. The biggest challenge in analysis of moss was the reduction of the organic matrix, which dominates and is therefore disturbing. Therefore, the development of suitable sample preparation methods was an essential part of the project. With regard to analysis by TED-GC-MS, oxidative digestion using Fenton reagent was used. This is particularly well suited for the reduction of organic matrix and was already established in the previous projects "iMulch" and "Sub μ Track" for the determination of microplastics in soils and surface waters at IUTA Al-Azzawi & Funck et al. 2022). For the matrix moss, a further development, adaptation and optimisation of the digestion was necessary. However, this type of sample preparation was unsuitable for analysis by Raman spectroscopy. The particle load after digestion was much too high to allow automated detection of the microplastic particles on the Raman microscope. Therefore, an alternative sample preparation method was developed for the Raman spectroscopic investigations. The basis of this method is exfoliation and flotation. Using a friction bead (glass beads, $d = 0.5$ mm), the microplastic was rubbed off the surface of the moss and the sample was then sieved through a 1 mm sieve to separate the moss. The glass beads and the extracted (rubbed off) microplastic were then placed in a flotation apparatus (μ SEP). Fine air bubbles were used to separate the microplastic from the glass beads in an aqueous medium and then analysed. No chemicals are used in this type of sample preparation, which is an important aspect in terms of green analytical chemistry.

TED-GC-MS - Quantification of polymers on moss. After the development of the sample preparation, the 25 moss samples were analysed. In all samples, microplastics could be detected by means of TED-GC-MS. The highest concentration was found for the polymer polyethylene (PE), followed by the polymer polyethylene terephthalate (PET), which were identified in all samples. Polypropylene (PP), styrene-butadiene rubber (SBR) and polystyrene (PS) were also detected in some samples. The high concentrations of polyethylene (PE) in relation to the other polymers in each sample are very striking. It cannot be ruled out that the organic matrix (moss residues) remaining in the sample after the Fenton digestions contain fats or waxes that form similar and, in some cases, even the same pyrolysis products as PE and thus cannot be distinguished from PE on the basis of the retention time and selected fragment ions in the mass spectrometer.

The results also showed that the mean values of the polymer contents could depend on the land use type. The values at the sea, especially PE, are clearly elevated compared to the other data. A statistically sound interpretation of the data is not permissible due to the small sample size in relation to the land use types urban, forest, agriculture and marine. However, there is still a need for further research here.

Raman spectroscopy. Three selected moss samples depending on the land use type surrounding the sample (forest, agriculture and urban) were investigated with Raman spectroscopy. Since, as proven in preliminary investigations, the core pore filters obtained from the suspensions of the exfoliation/flotation are homogeneously covered with particles, approx. 5

to 10% of the covered filters were examined by Raman spectroscopy. Approximately 3,000 to 3,500 particles from a diameter of 10 µm (up to 200 µm) were observed and examined with regard to morphology and identity.

Polymers were detected in the moss samples examined, whereby the PE proportion dominated here as well with just under 50% of the polymer particles. In addition to PE, PP, PET, polydimethylsiloxane (PDMS), polyvinyl chloride (PVC), polycarbonate (PC), polytetrafluoroethylene (PTFE) and polyamide (PA) were detected. PET was not detected in every sample, as was the case with TED-GC-MS. The number of particles detected varied between 24 and 295 MP particles/g moss and was thus in the order of magnitude known from the literature.

In addition, the triple determination of the individual samples showed differences with regard to the identified polymer species and to the number of polymer particles, indicating an inhomogeneous distribution of the polymers on the mosses.

In contrast to other studies, mainly spherical particles were present in the samples examined. However, this could also have been caused by the restricted size range of polymer particles between 10 µm and 200 µm or could also indicate other sources. Further research is needed here.

Within the framework of this project, it was possible to identify microplastics on all moss samples using both TED-GC-MS and Raman spectroscopy. The complementary statements that can be made by the two methods (TED-GC-MS and Raman spectroscopy) complement each other optimally. Moss is thus also a suitable biomarker for microplastics.

For the Moss Monitoring 2025, more samples should be examined, especially to characterise the influences of land use. The parallel investigation of samples by TED-GC-MS and Raman spectroscopy provides a considerable gain in information and should be considered again.

Research needs. Not all questions could be conclusively clarified within the framework of the project. The sample preparation method for TED-GC-MS needs to be further optimised. The aim should be to separate even more organic matter in order to be able to exclude artefacts in the analysis. It would be conceivable to further digest the sample after the now already double Fenton digestion by a further enzymatic or an additional Fenton digestion in order to break down fats or waxes, which form similar fragment ions as PE in the MS. Another possibility is to use exfoliation also as sample preparation for TED-GC-MS. However, according to the current state of development, homogenisation of the moss must be omitted. A complete revision of the method would then be indicated. There is still a need for further research here.

To simplify the evaluation of the filters with Raman spectroscopy, automated image recognition and evaluation of the samples would be helpful. Then, if necessary, an evaluation of an entire filter would also be conceivable.

Metals and Nitrogen

The investigation of metal and nitrogen accumulation in mosses were financed by own resources and comprised the following objectives:

1. Analysis of accumulation trends 1990-2020 and comparison with emission data,
2. Geostatistical analysis and estimation of spatial structures of bioaccumulation and
3. Quantification of canopy drip effects on bioaccumulation

For statistical analyses of time trends 1990-2020, measurement data on 12 heavy metals (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) and N were available from a total of 26 sites: 19 sites from the

nationwide monitoring network 2020, where mosses were sampled already since 1990 and 7 sites from the Lower Saxony supplementary network. As recommended by ICP Vegetation (2020), the minimum sampling number was calculated according to Wosniok et al. (2019 a, 2019 b, 2020). The results show that only for nitrogen the minimum sample number calculated with the data of 400 moss collection sites in MM2015 is sufficient to estimate an arithmetic mean with a tolerance of 20%. Instead of the 26 sites sampled, 117 sites would have to be sampled for Cd, for example. Therefore, the analysis of the temporal trend of metals accumulated in mosses between 1990 and 2020 was based on median values. This shows significant decreases between 1990 and 2020 but significant increases of all metals between 2015 and 2020 by up to 165% (Ni). Intermediate significant increases for Cr, Sb and Zn were already detected between 2000 and 2005, and a standstill for Al, As, Cd, Cu, Hg, Ni, V. When relating the increases in metal concentrations between 2015 and 2020 and the decreases between 1990 and 2020 to the emission data, we see that the decreases between 1990 and 2020 are consistent with the emission register data, while the increases between 2015 and 2020 contradict the information in the emission register. These findings underline the need to control emission data with exposure data from deposition and/or bioaccumulation monitoring.

N accumulation in Germany has remained at about the same level between 2005 and 2020. The changes 2005 - 2015 (-2 %) and 2015 - 2020 (+8 %) as well as the long-term trend (2005-2020) turn out not to be significant and only partially agree with the emission data.

The spatial patterns of nitrogen accumulation based on 19 out of 26 sites sampled in MM2020 were mapped after thorough geostatistical analysis. The maps derived depict the patterns according to the internal classification and the 2005, 2015 and 2020 survey-specific and surveys integrative percentile statistics and are compared to respective maps relying on MM2005 (726 moss sampling sites) and MM2015 (400 moss sampling sites). Overall, there is greater agreement between the spatial distributions of the 2020 and 2015 campaigns ($r_p = 0.53$) than between those of the 2015 and 2005 campaigns ($r_p = 0.35$). The spatial patterns of nitrogen accumulation measured in the mosses in 2015 and 2020 show the expected pattern of nitrogen deposition in Germany more clearly than was the case in 2005. The statistical reliability of the map for the Moss Survey 2020 shown before is lower than that in 2005 and 2015 due to the low number of sampling sites. However, the precondition for spatial interpolation between the moss sample sites, spatial autocorrelation, was fulfilled. Based on this, the mapping by Kriging interpolation can be considered slightly biased.

In addition to the measured data on element concentrations, extensive information was collected at each moss sampling site on ecological characteristics ("descriptors") of the moss sampling sites and their surroundings that can potentially influence or explain the measured element concentrations collected and accumulated with moss or technical/artificial samplers. Accordingly, we gathered data on 94 descriptors, 14 of which were related to vegetation structure. This data on the descriptors, together with those on the element contents, was analysed statistically with correlation and regression analysis. We investigated the influence of vegetation structure on element contents at eight locations in north-west Germany. At each of the sites, moss samples were taken from 25 subplots representing the site categories "under tree canopy" and adjacent "open land". The element concentrations of mosses collected under tree canopies exceed those of moss samples from the open countryside by up to 150% (MM2015), 69% (MM2020), and 95% (Regional Moss Surveys in Lower Saxony 2012 & 2013). Among the 14 vegetation structure measures not fully listed here, the leaf area index shows a highly pronounced correlation with the element contents. With the help of regression models for each moss collection site under tree canopies, an element content in the moss for a neighbouring

open land site can be estimated and vice versa, and for any given site, the element content in the moss can be estimated using any estimated or measured leaf area index.

From the investigations regarding metals and nitrogen accumulation in mosses in the Moss Survey 2020 could be concluded: The comparison of the data obtained during the first monitoring campaign with those of the 2020 survey showed a significant decrease in metal bioaccumulation. However, in contrast to the emission data, an increase in the accumulation of some metals was observed between 2000 and 2005 and of all metals from 2015 to 2020. Trends in Germany-wide nitrogen medians over the last three campaigns (2005, 2015 and 2020) show that nitrogen medians decreased by -2% between 2005 and 2015 and increased by +8% between 2015 and 2020. These differences are not significant and do not match the emission trends. Inferential statistics confirmed significantly higher metals and nitrogen accumulation in mosses collected under tree canopies compared to adjacent open areas. Measured concentrations of metals and nitrogen were significantly higher under tree canopies than outside of them by up to 150%.

The accumulation factor due to the filtering of air through tree crowns should be included in the modelling and mapping of atmospheric deposition by EMEP MSC East and West. EMEP modelling should be compared with LOTOS EUROS modelling based on the same meteorological and emission data with the same resolution in time and space.

1 Planungsphase, Probenentnahmedesign und Probendichte

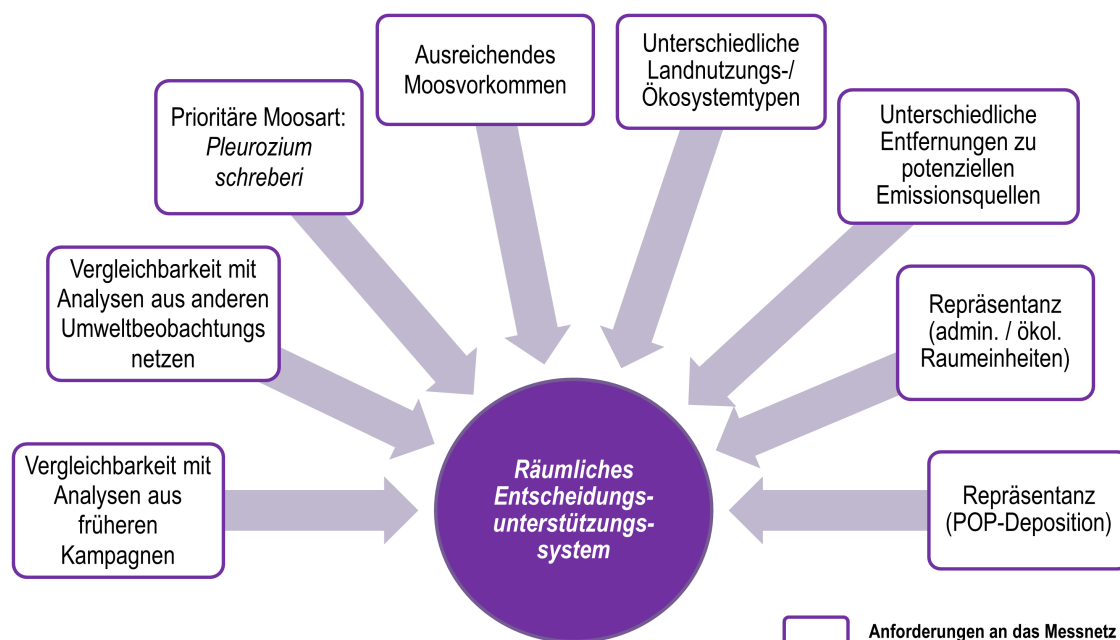
1.1 Messnetzkonfiguration und Probenentnahmedesign

Die chemische Analytik dieser Pilotstudie zu POPs und Mikroplastik im Rahmen des MONITORING OF ATMOSPHERIC DEPOSITION OF HEAVY METALS, NITROGEN AND POPs IN EUROPE USING BRYOPHYTES 2020 des International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation 2020) erfolgt anhand von Moosproben an 20 Standorten in Deutschland¹:

- Für das Messnetz 2020/2021 sollen die acht Standorte, an denen im MM2015 Konzentrationen von POP untersucht wurden (Schröder et al. 2019), einbezogen werden.
- Ergänzend sollten zwölf weitere Standorte aus dem Pool der insgesamt 400 Standorte des MM2015 ausgewählt werden.

Zudem sollten fünf weitere Standorte des deutschen Moosmonitoringnetzes 2015 ergänzt werden, an denen im Jahr 2020 Moosproben für die Methodenentwicklung zur Probenaufbereitung und für die Voruntersuchungen testweise gesammelt werden. Die Auswahl der fünf Teststandorte erfolgt nach denselben Kriterien, wie für die 20 Zielstandorte des Monitorings 2020, um so auch die Analysedaten der Testphase für spätere Auswertungen nutzbar zu machen.

Abbildung 1: Raumbezogenes Entscheidungsmodell zur Berücksichtigung (inter)nationaler Anforderungen an das Moos-Messnetz 2020/21



Quelle: Eigene Darstellung, PlanWerk

¹ Der Umfang wurde im Vorfeld dieser Studie aus Kostengründen auf 20 Standorte begrenzt.

Die der Stichprobenauswahl zugrundeliegenden Kriterien gibt Abbildung 1 wieder.

- ▶ Die Standorte sollen weit über Deutschland verteilt sein und möglichst unterschiedliche Landnutzungstypen in der Umgebung der Standorte abbilden.
- ▶ Für spätere Vergleiche mit Messwerten aus anderen Umweltbeobachtungsnetzen sind bevorzugt Standorte in der Nähe zu Stationen der Umweltprobenbank, des UBA-Luftmessnetzes und des ICP Integrated Monitoring, an denen POPs gemessen werden, zu wählen.
- ▶ Außerdem sollen Untersuchungsflächen der Bodenzustandserhebung im Walde (BZE II, Höhle et al. 2018) berücksichtigt werden, an denen Informationen zu einigen POPs im Boden vorliegen bzw. noch erhoben werden.
- ▶ Nach den Empfehlungen des ICP Vegetation (2020) sind vorrangig Standorte mit Vorkommen der prioritären Moosart *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. (Plesch), gefolgt von *Hypnum cupressiforme* Hedw. s.str. (Hypcup) zu wählen. *Pseudoscleropodium purum* (Hedw.) M.Fleisch (Synonym *Scleropodium purum* Hedw. Limpr.) (Psepur) wird mit dritter Priorität genannt (Harmens et al. 2013).
- ▶ Aus pragmatischen Gründen sind Standorte mit ausreichendem sprich häufigem Moosvorkommen zu bevorzugen.
- ▶ Es sind möglichst Standorte mit unterschiedlichen Entfernungen zu potenziellen Emissionsquellen (insbesondere Mülldeponien, größere Straßen) zu wählen.
- ▶ Das Messnetz soll die räumlichen Verteilungen relevanter Merkmale (Landnutzung, ökologische Raumeinheiten, atmosphärische Deposition) in Deutschland ausreichend repräsentieren.

Die Auswahl der Standorte für die Pilotstudie 2020 erfolgte anhand folgender Vorinformationen:

- ▶ 400 Standorte des Moos-Messnetzes 2015 mit standortbeschreibenden Daten („Metadaten“) zur Moosart, Häufigkeit des Moosvorkommens, umgebenden Landnutzung sowie Entfernung zu potenziellen Emissionsquellen (Schröder et al. 2019)²
- ▶ Standorte anderer Umweltbeobachtungsnetze: Umweltprobenbank (UPB), UBA-Luftmessnetz (UBA-Luft), Integriertes Monitoring (ICP-IM)³
- ▶ Unterstichprobe der Bodenzustandserhebung (BZE II) mit Untersuchungen zu Organika in Waldböden⁴
- ▶ Administrative und ökologische Raumkategorien: Bundesländer, Ecological Land Classes of Europe (ELCE40, Hornsmann et al. 2008)
- ▶ CORINE Land Cover 5 ha (CLC5 2018)⁵
- ▶ Modellierete mittlere POP-Deposition des Jahres 2018 (EMEP MSC-E)⁶

² <http://www.mapserver.uni-vechta.de/mossEU/login.php> (29.09.2020)

³ Stationsdatenbank des UBA: <https://www.env-it.de/stationen/public/open.do> (29.09.2020)

⁴ <https://blumwald.thuenen.de/bze/daten> (05.10.2020)

⁵ https://daten.gdz.bkg.bund.de/produkte/dlm/clc5_2018/aktuell/clc5_2018.gk3.shape.zip (29.09.2020)

⁶ <http://en.msceast.org/index.php/pollution-assessment/emep-domain-menu/data-hm-pop-menu> (29.09.2020)

Zur Messnetzoptimierung wurden als räumliche Repräsentanzkriterien und für Vergleiche unterschiedlicher Messnetzkonfigurationen aus diesen Daten zudem folgende Informationen abgeleitet:

- ▶ Multi-POP-Index (MPI)⁷ basierend auf Daten zur modellierte mittleren POP-Deposition des Jahres 2018 (EMEP MSC-E) für vier Stoffgruppen: B[a]P = Benzo[a]pyrene, HCB = Hexachlorbenzol, PCB = Polychlorierte Biphenyle, PCDD/F = Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane.
- ▶ Multidimensionaler Nachbarschafts-Repräsentanzindex (MNR) (Vetter & Maass 1994) und drei zu Grunde liegende eindimensionale Repräsentanzindizes: RIEMEP = Multi-POP-Index für die modellierte Deposition im Umkreis von 100 km um die Moos-Standorte; RIELCE40 = Ecological Land Classes of Europe (ELCE40, Hornsmann et al. 2008) im Umkreis von 100 km; RICLC = CORINE Land Cover 5 ha (CLC5 2018) im Umkreis von 10 km.

Die Repräsentanzanalyse anhand ein- und multidimensionaler Repräsentanzindices nach Vetter und Maass (1994) fand bereits im Moosmonitoring 2005 bei der Messnetzkonfiguration statt (Pesch et al. 2007). Der MNR nach Vetter und Maass (1994) quantifiziert im Intervall [0,1] die Übereinstimmung der räumlichen Umgebung jeder Rasterzelle einer GIS-Karte mit derjenigen aller anderen Rasterzellen in Bezug auf mehrere Merkmale, hier die modellierte atmosphärische POP-Deposition, die ökologische Raumgliederung Europas sowie die Landnutzung. Für jedes einzelne dieser drei Merkmale lässt sich dementsprechend der eindimensionale Repräsentanzindex (RI) berechnen.

Anhand der in Abbildung 1 skizzierten Auswahlkriterien wurde ein entsprechender Entscheidungsalgorithmus entwickelt und in R (R Core Team 2018) implementiert. Die Parameter des Entscheidungsmodells (Tabelle 1, Gewichtung) wurden vielfach variiert und die räumliche Verteilung der gewählten Probenentnahmestandorte zur Entscheidungsunterstützung jeweils kartographisch dargestellt.

Tabelle 1: Kriterien und Gewichtungen der Auswahl geeigneter Probenentnahmestandorte

Entscheidungskriterium	Anforderung an die Verteilung	Normierter Kennwert	Gewichtung
Nähe zu Standorten der UBP, UBA-Luft, ICP-IM	im Radius 6000 m	Ja = 1; Nein = 0	100
Nähe zu Standorten der BZE II mit Analysen zu Organika	im Radius 4000 m	Ja = 1; Nein = 0	75
Moosart (n = 3)	an allen Standorten <i>Pleurozium schreberi</i>	<i>Pleurozium schreberi</i> = 1; <i>Pseudoscleropodium purum</i> = 0,5; <i>Hypnum cupressiforme</i> = 0,5	10
Häufigkeit Moosvorkommen [häufig, spärlich]	An allen Standorten häufig	Häufig = 1; spärlich = 0	25 (100)*
Umgebende Landnutzung	Möglichst inhomogen	Gini-Koeffizient	25

⁷ Aggregation in Anlehnung an die Methode zur Berechnung des Multi-Metall-Indexes (MMI, Schröder & Pesch 2004, Schröder et al. 2019)

Entscheidungskriterium	Anforderung an die Verteilung	Normierter Kennwert	Gewichtung
Entfernung zu pot. Emissionsquellen [m]	Möglichst inhomogen	Gini-Koeffizient	25
Bundesländer (n = 16)	Möglichst inhomogen	Gini-Koeffizient	75
Räumliche Repräsentanz	Möglichst repräsentativ	Multidimensionaler Nachbarschaftsrepräsentanzindex (MNR)	75

* Bei der Auswahl der 5 Probenentnahmestandorte für die Methodenentwicklung zur Mikroplastik-Bestimmung wird die Häufigkeit des Moosvorkommens abweichend mit 100 % gewichtet.

Für ausgewählte Perzentile (20er Perz., Median, 90er Perz. o.g. Merkmale) wurden die entsprechenden Messwerte der gewählten Teilstichproben (n = 8 Standorte für die POP- und MP-Analytik 2020 mit Werten zu POP aus dem MM2015, n = 20 = o.g. 8 plus 12 neue Standorte für die POP- und MP-Analytik 2020, n = 25 = o.g. 20 plus 5 Standorte mit testweiser Probenentnahme für die Methodenentwicklung zur MP-Analytik) mit derjenigen der Vollstichprobe (n = 400 Standorte des MM 2015) verglichen. Für die POP-Deposition ein zweiseitiger inferenz-statistischer Vergleich mit Mann-Whitney U-Test. Dabei wird geprüft, ob zwei unabhängige Stichproben der gleichen Grundgesamtheit entstammen (Nullhypothese: Beide Verteilungsformen und damit auch der Medianwert sind nicht signifikant unterschiedlich) oder nicht (Alternativhypothese: Signifikant unterschiedlich) (Sachs und Hedderich 2009, S. 451). Die Nullhypothese wird angenommen, wenn der Signifikanzwert (p-Wert) > 0,05 beträgt. Für den MNR erfolgte ein einseitiger U-Test für unabhängige Stichproben, mit dem geprüft wurde, ob die Ausdünnung des Gesamtstichprobennetzes (n=400) auf 8, 20 bzw. 25 Standorte zu signifikanten Verringerungen der einzelnen Repräsentationsindizes bzw. des MNR als Ganzes (Alternativhypothese) geführt haben oder nicht (Nullhypothese, p-Wert > 0,05), woraus gleichsam Rückschlüsse für künftige Mindestprobenzahlen gezogen werden können.

Im Anschluss an die auf Basis der Vorinformationen durchgeführte (1) statistikbasierte Messnetzplanung folgte (2) eine expertenbasierte Modifikation des Messnetzes sowohl vor als auch während der Probenentnahme jeweils in Abstimmung mit dem UBA.

1.2 Ergebnisse und Diskussion

Im Ergebnis der **statistikbasierten Messnetzplanung** wurden 20 Standorte für die POP- und MP-Analytik sowie fünf weitere Standorte für die Methodenentwicklung zur MP-Analytik vom Entscheidungsmodell präferiert. Von den gewählten 20 Standorten für die POP-Analytik waren es acht Standorte mit Werten zu POP-Konzentrationen aus dem MM 2015. Um zu gewährleisten, dass die vom Entscheidungsmodell gewählten Standorte weit über Deutschland verteilt bleiben, wurden die Stationen ST205, SL1, HE63, TH27, NW43, BBLevII46, MV70 und MV22 aus der Selektion ausgeschlossen und jeweils der Standort mit dem nächsthöheren Score gewählt. Zudem wurde die vom Modell vorgeschlagene Station RP3 durch den Standort NW27 ersetzt, da dieser eine bessere räumliche Repräsentanz (Kriterium: RI_{CLC}) aufwies. Bei der Auswahl der fünf zusätzlichen Standorte für die Methodenentwicklung zur MP-Analytik wurde das Kriterium des häufigen Moosvorkommens stärker gewichtet und die NW2 und NW55 als gesetzte Standorte behandelt, da diese in räumlicher Nähe zu Mülldeponien (= relevante Emissionsquellen für MP) liegen.

Im Ergebnis der **expertenbasierten Modifikation** wurden 21 Standorte für die POP-Analytik, 20 Standorte für die MP-Analytik sowie fünf weitere Standorte für die Methodenentwicklung zur MP-Analytik gewählt (Tabelle 2). Im Einzelnen erfolgten folgende Änderungen am zuvor berechneten Messnetz:

- Der Standort SL4 (= UPB-Standort „Saarkohlewald“) mit Messwerten zu POP aus dem MM2015 sollte nicht beprobt und stattdessen in der Nähe des UPB-Standes „Saartal“ (ca. 10 km westlich des Standortes SL4) ein neuer Standort SL9 eingerichtet werden, da dort deutlichere HFR-Befunde aus der UPB in Blättern/Nadeln vorliegen. Hinsichtlich der POP-Analytik standen somit nach erfolgter Modifikation sieben Standorte mit Werten zu POP-Konzentrationen aus dem MM2015 zur Verfügung.
- Anstelle des vom Entscheidungsmodell präferierten Standortes NI89_151 wurde der Standort NI86 in räumlicher Nähe zur EMEP-Station DEUB005 Waldhof für die Methodenentwicklung zur MP-Analytik gewählt. Nachdem dieser Standort - ergänzend zur ursprünglichen Planung - auch für die POP-Analytik vorgesehen wurde, standen nach erfolgter Modifikation insgesamt 21 Standorte für die POP-Analytik zur Verfügung.

Tabelle 2: Auswahl der Probenentnahmestandorte 2020/21

Moos-standort	Benachbarte Monitoringstation	Moosart (Moosvorkommen)	Umgebende Landnutzung	Potenzielle Emissionsquellen (Abstand)	MNR
Moos-Probenentnahme 2021 (n = 20)					
BB119	DEUB030 Neuglobsow (2250 m)	<i>Plesch</i> (häufig)	Mischwald	Kreis-/ Landesstraße (200 m)	0,48
BW980	DEUB004 Schauinsland (275 m)	<i>Hypcup</i> (häufig)	Mischwald	Bundesstraße (710 m)	0,52
BY206	DEUB046 Forellenbach (1175 m)	<i>Hypcup</i> (selten)	Mischwald	Kleinere Industrieanlage (7000 m)	0,54
<u>BY227</u>	ESB Wimbachtal (WEG Wimbachtal) (5300 m)	<i>Plesch</i> (häufig)	Mischwald	Kreis-/ Landesstraße (850 m)	0,49
<u>BY228</u>	ESB Scheyern-Fichte (Scheyern) (986 m)	<i>Hypcup</i> (selten)	Mischwald	Kreis-/ Landesstraße (900 m)	0,60
HE64	BFHNR60069 (700 m)	<i>Hypcup</i> (häufig)	Laubwald	Kreis-/ Landesstraße (1000 m)	0,69
MV114	DEUB028 Zingst (50 m)	<i>Psepur</i> (häufig)	Mischwald	Kreis-/ Landesstraße (100 m)	0,43
NI124_139	BFHN30516 (3325 m)	<i>Plesch</i> (häufig)	Moor und Heide	---	0,64
<u>NI88</u>	ESB Sievershausen-Buche (Sievershausen) (750 m)	<i>Plesch</i> (häufig)	Nadelwald	Kreis-/ Landesstraße (150 m)	0,53
NW27	BFHN50047 (3950 m)	<i>Hypcup</i> (selten)	Mischwald	Bundesstraße (100 m)	0,54
NW39	BFHN50069 (100 m)	<i>Hypcup</i> (selten)	Laubwald	Bundesstraße (100 m)	0,58

Moos-standort	Benachbarte Monitoringstation	Moosart (Moosvorkommen)	Umgebende Landnutzung	Potenzielle Emissionsquellen (Abstand)	MNR
RP27	BFHN70159 (2875 m)	<i>Psepur</i> (häufig)	Laubwald	Kreis-/ Landesstraße (250 m)	0,62
<u>SH36</u>	ESB Fichtenbestand Westufer (WEG Belauer See) (75 m)	<i>Psepur</i> (selten)	Mischwald	Kreis-/ Landesstraße (800 m)	0,64
SH51	DEUB001 Westerland (200 m)	<i>Plesch</i> (selten)	Moor und Heide	Kreis-/ Landesstraße (100 m)	0,43
<u>SL4*</u>	ESB Oberes Steinbachtal (Saarkohlewald) (1225 m) ESB Saartal (Saarländischer Verdichtungsraum) (9975 m)	<i>Psepur</i> (häufig)	Laubwald	Autobahn (1000 m)	0,52
<u>SL5</u>	ESB Warndt 1, Fuchsborn (1600 m)	<i>Psepur</i> (häufig)	Mischwald	Kreis-/ Landesstraße (650 m)	0,56
SN240	ESB Leipzig, Rosental (Transekt Halle-Leipzig) (2075 m)	<i>Hypcup</i> (selten)	Laubwald	Bundesstraße (200 m)	0,48
ST199	ESB Revier Lutherstein (Dübener Heide Mitte) (2600 m)	<i>Psepur</i> (häufig)	Mischwald	---	0,54
<u>ST204</u>	ESB Oberes Ilseeinzugsgebiet (Fichte) (325 m)	<i>Plesch</i> (häufig)	Nadelwald	Industrieanlage mit hohen Schornsteinen (6800 m)	0,55
TH68	DEUB029 Schmücke (2675 m)	<i>Hypcup</i> (selten)	Nadelwald	---	0,52

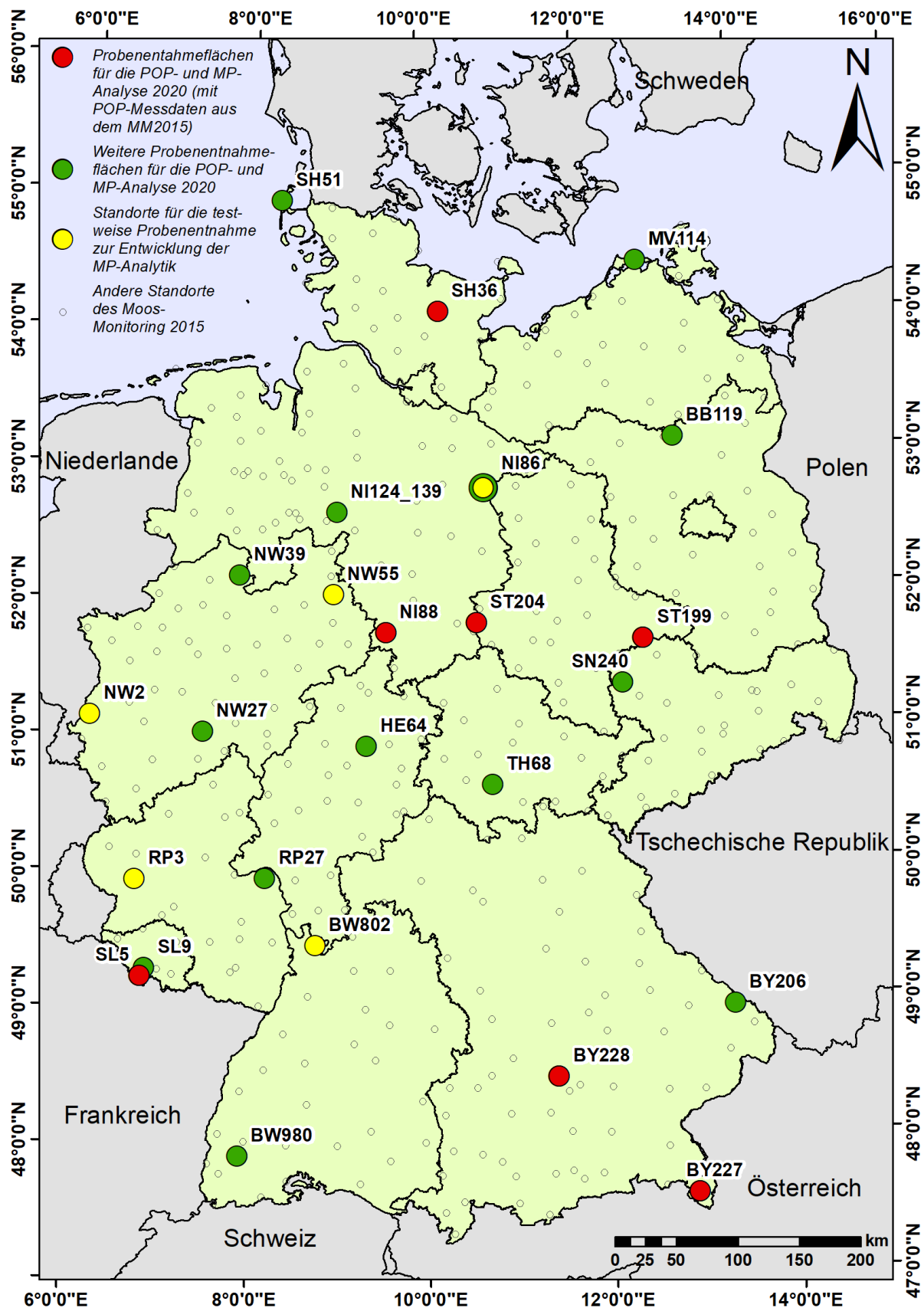
Moos-Probenentnahme 2020 zur Methodenentwicklung (n = 5)

BW802	BFHN89902 (125 m)	<i>Plesch</i> (häufig)	Mischwald	Bundesstraße (175 m)	0,49
NI86**	DEUB005 Waldhof (600 m)	<i>Plesch</i> (selten)	Nadelwald	Kreis- und Landesstraßen (1500 m)	0,60
NW2	---	<i>Psepur</i> (häufig)	Moor und Heide	Mülldeponie (400 m)	0,56
NW55	BFHN50133 (4050 m)	<i>Psepur</i> (häufig)	Nadelwald	Mülldeponie (625 m)	0,61
RP3	---	<i>Plesch</i> (häufig)	Nadelwald	Bundesstraße (200 m)	0,60

Plesch = *Pleurozium schreberi*, Psepur = *Pseudoscleropodium purum*, Hypcup = *Hypnum cupressiforme*, MNR = Multidimensionaler Nachbarschaftsrepräsentanzindex (Vetter & Maass 1994); * Angaben beziehen sich auf den POP-Standort SL4 des Moosmonitorings 2015, welcher durch einen neuen Standort SL9 etwa 10 km nord-westlich davon ersetzt wurde; NI86 wurde als zusätzlicher Standort auch für die POP-Analytik ausgewählt; unterstrichen = Probenentnahmestandorte des POP-Screenings im Moosmonitoring 2015

In den Moosmonitoring-Guidelines (ICP Vegetation 2020) wird gefordert, dass die Distanz der Probenentnahmestellen mindestens 300 m von Straßen betragen soll. Tabelle 2 zeigt, dass einige der ausgewählten Standorte dieser Forderung nicht entsprechen: Bei Standort BB199 beträgt der Abstand 200 m, bei MV114 sind es 100 m, bei NI88 150 m, bei SN240 200 m und bei RP3 sind es 200 m. Diese Auswahl ergab sich aus der Anforderung, dass die Standorte möglichst unterschiedliche Abstände zu potenziellen Emissionsquellen aufweisen sollten, um z.B. Einflüsse von Verkehrsemissionen (Reifenabrieb) untersuchen zu können. Auch wurden einige Standorte (NW2, NW55) gezielt in der Nähe von Mülldeponien (als Quelle von Mikroplastik) gewählt. Zudem kann die Anforderung, in der Nähe von Stationen anderer Umweltbeobachtungsnetze zu sammeln, zwangsläufig dazu führen, dass in der Nähe von Straßen gesammelt werden muss. Falls o.g. Anforderung möglichst unterschiedlicher Abstände zwar grundsätzlich, aber nur außerhalb des 300 m-Streifens gelten soll, könnte man im Zuge der Probenentnahme den 300 m-Abstand von Straßen noch berücksichtigen, da der Suchradius um den bisherigen Standort nach ICP Vegetation (2020) 2000 m betragen kann.

Abbildung 2: Räumliche Verteilung der gewählten Probenentnahmestandorte 2020/21



SL9 stellt einen Ersatzstandort für den etwa 10 km südöstlich davon liegenden Standort SL4 des MM2015 dar; NI86 wurde als zusätzlicher Standort auch für die POP-Analytik ausgewählt; Quelle: Eigene Darstellung, PlanWerk

Tabelle 3: Perzentil- und U-Test-Statistiken für die Gesamtstichprobe 2015 und die Teilstichprobe 2020 (n=8)

Merkmal	P ₂₀ (n=400)	P ₂₀ (n=8)	P ₅₀ (n=400)	P ₅₀ (n=8)	P ₉₀ (n=400)	P ₉₀ (n=8)	p-Wert (U-Test) *
B[a]P, EMEP, 2018	23,84	23,99	33,89	28,55	59,11	38,41	0,16 (gleich)
HCB, EMEP, 2018	5,91	6,48	7,37	6,85	9,53	9,22	0,9 (gleich)
PCB-153, EMEP, 2018(17)	0,64	0,63	0,82	0,89	1,38	1,36	0,85 (gleich)
PCDD/F, EMEP, 2018	1626,48	1554,24	2048,55	2026,03	2931,37	2801,29	0,76 (gleich)
MPI	3,45	3,45	5,75	6,00	8,50	6,72	0,64 (gleich)
RI _{EMEP}	0,45	0,50	0,55	0,56	0,65	0,65	0,78 (nicht kleiner)
RI _{ELCE40}	0,53	0,56	0,61	0,61	0,71	0,69	0,63 (nicht kleiner)
RI _{CLC}	0,50	0,41	0,62	0,49	0,80	0,76	0,04 (kleiner)
MNR	0,51	0,53	0,57	0,55	0,66	0,62	0,25 (nicht kleiner)

Tabelle 4: Perzentil- und U-Test-Statistiken für die Gesamtstichprobe 2015 und die Teilstichprobe 2020 (n=20)

Merkmal	P ₂₀ (n=400)	P ₂₀ (n=20)	P ₅₀ (n=400)	P ₅₀ (n=20)	P ₉₀ (n=400)	P ₉₀ (n=20)	p-Wert (U-Test) *
B[a]P, EMEP, 2018	23,84	22,24	33,89	30,2	59,11	59,83	0,32 (gleich)
HCB, EMEP, 2018	5,91	5,81	7,37	6,85	9,53	9,71	0,9 (gleich)
PCB-153, EMEP, 2018(17)	0,64	0,58	0,82	0,85	1,38	1,34	0,9 (gleich)
PCDD/F, EMEP, 2018	1626,48	1540,17	2048,55	2057,26	2931,37	2764,14	0,83 (gleich)
MPI	3,45	3,15	5,75	5,75	8,50	8,13	0,36 (nicht kleiner)
RI _{EMEP}	0,45	0,46	0,55	0,51	0,65	0,65	0,24 (nicht kleiner)
RI _{ELCE40}	0,53	0,55	0,61	0,60	0,71	0,73	0,61 (nicht kleiner)
RI _{CLC}	0,50	0,42	0,62	0,53	0,80	0,78	0,04 (kleiner)
MNR	0,51	0,49	0,57	0,54	0,66	0,64	0,06 (nicht kleiner)

Tabelle 5: Perzentil- und U-Test-Statistiken für die Gesamtstichprobe 2015 und die Teilstichprobe 2020 (n=25)

Merkmal	P ₂₀ (n=400)	P ₂₀ (n=25)	P ₅₀ (n=400)	P ₅₀ (n=25)	P ₉₀ (n=400)	P ₉₀ (n=25)	p-Wert (U-Test) *
B[a]P, EMEP, 2018	23,84	24,05	33,89	30,86	59,11	61,31	0,51 (gleich)
HCB, EMEP, 2018	5,91	5,55	7,37	6,95	9,53	9,71	0,67 (gleich)
PCB-153, EMEP, 2018(17)	0,64	0,67	0,82	0,99	1,38	1,37	0,56 (gleich)
PCDD/F, EMEP, 2018	1626,48	1576,72	2048,55	2099,03	2931,37	2905,72	0,67 (gleich)
MPI	3,45	3,65	5,75	6,50	8,50	8,15	0,55 (nicht kleiner)
RI _{EMEP}	0,45	0,45	0,55	0,5	0,65	0,65	0,13 (nicht kleiner)
RI _{ELCE40}	0,53	0,55	0,61	0,61	0,71	0,72	0,62 (nicht kleiner)
RI _{CLC}	0,50	0,44	0,62	0,56	0,8	0,78	0,12 (nicht kleiner)
MNR	0,51	0,50	0,57	0,55	0,66	0,64	0,11 (nicht kleiner)

Legende Tabellen 3 bis 5: n = Stichprobengröße; P₂₀ = 20. Perzentil; P₅₀ = 50. Perzentil; P₉₀ = 90. Perzentil; *

Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$; B[a]P = Benzo[a]pyrene; HCB = Hexachlorbenzol; PCB = Polychlorierte Biphenyle; PCDD/F = Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane; MPI = Multi-POP-Index; RI_{EMEP} = Repräsentanzindex (RI) für MPI; RI_{ELCE40} = RI für Ecological Land Classes of Europe (ELCE₄₀, Hornsmann et al. 2008); RI_{CLC} = RI für CORINE Land Cover 5 ha (CLC5 2018); MNR = Multidimensionaler Nachbarschaftsrepräsentanzindex (Vetter & Maass 1994)

2 Moosprobenentnahme

2.1 Vorbereitung

In Absprache zwischen dem UBA und den Forschungsnehmern wurden die Richtlinien für die Moosprobenentnahme Aug./Sept. 2021 abgestimmt und Anregungen seitens der Beteiligten diskutiert. Insbesondere wurden im Hinblick auf die MP- und POP-Analytik durch die beauftragten Labore die spezifischen Anforderungen an die Probenentnahme, Behandlung, Aufbewahrung sowie den Versand dargelegt. Unter Berücksichtigung des Moss Manuals (ICP Vegetation 2020), der Probenentnahmerichtlinie (Schröder et al. 2019) und der im Online-Meeting getroffenen Vereinbarungen wurden für die Moosprobenentnahme folgende Grundsätze beschlossen:

- ▶ Standardisierung der zu verwendenden Materialien (z.B. Tüten, Handschuhe, spezielle Materialien für die POP- und Mikroplastik-Proben) und zentrale Bereitstellung durch das Labor,
- ▶ Berücksichtigung der speziellen Anforderungen aus Sicht der erstmals in Deutschland durchgeführten Mikroplastik-Analytik,
- ▶ Dokumentation möglicher Störgrößen, auch wenn vom Probennehmer verursacht (z.B. Kleidung und Schuhwerk während der Moosprobenentnahme, Auswahl einer suboptimalen Probenentnahmefläche),
- ▶ sorgfältige und vollständige Standortdokumentation gemäß der in Schröder et al. (2019) präzisierten Erläuterungen zum Probenentnahmeformular,
- ▶ Dokumentation der Auswirkung der relativ großvolumigen Moosprobenentnahme 08./09.2021 auf das verbleibende Moosvorkommen,
- ▶ Erstellung einer Fotodokumentation mit aussagekräftigen Fotos der Probenstandorte, Georeferenzierung der Fotos durch Geotags (Dezimalgrad, WGS84) sowie Festlegung einer standardisierten Dateibezeichnung für die Bilddateien,
- ▶ Moosprobenentnahme von stets derselben Person (Ziel: eingeschränkter Interpretationsspielraum der Analyseergebnisse). Ausnahme waren die Moosproben der Standorte NW55 und NI86. Diese waren für die Methodenentwicklung der MP-Analytik bestimmt und wurden von einer anderen Person entnommen.
- ▶ enge Abstimmung zwischen dem beauftragten Labor und Probennehmer bezüglich der Anforderungen an Kühlung, Verpackung, Aufbewahrung und Versand der Moosproben,
- ▶ Definierung eines Zeitfensters der Probensammlung für die Mikroplastik- und POP-Analyse auf August/ September 2021 und damit Einhaltung der Empfehlungen des Moss Manuals,
- ▶ vorzugsweise Auswahl jener Moosart, die bereits 2015/2016 gesammelt wurde. Erst wenn diese Art in einem 1000 m Radius nicht zu finden ist, soll nach der Priorität verfahren werden. Kein Rückgriff auf die in den bisherigen Moos-Monitoringkampagnen beprobten Fehlarten, also Moosarten, die nicht der Prioritätenliste (Plesch, Psepur, Hypcup) entsprechen. Sollten im Umkreis von 1km um den alten Probenentnahmestandort keine der prioritären Moosarten unter den einzuhaltenden Standort-Bedingungen zu finden sein, wird in Rücksprache mit dem AG ein geeigneter Ersatzstandort bestimmt.

2.2 Durchführung

Probeentnahmeflächen und Probeentnahmezeitraum. Die Tabelle 6 gibt eine Übersicht der in den Jahren 2020 und 2021 erfolgten Moosprobenentnahmen, die am 30.09.2021 abgeschlossen wurde. Im Rahmen der Methodenentwicklung der MP-Analytik wurden zwischen dem 29.10.2020 und dem 06.11.2020 insgesamt 5 Monitoringstandorte beprobt. Weitere Moosprobenentnahmen für die MP-, POP-, HM- und N-Analytik erfolgten im Zeitraum vom 23.08.2021 bis 30.09.2021 an 21 Monitoringstandorten. Davon wurde der Standort Uelzen/Waldhof in Ergänzung der im Herbst 2020 für die MP-Analytik gesammelten Moose (NI86) (Kapitel 1) zusätzlich für die POP-, HM- und N-Analytik (NI86_1) beprobt. Damit wurde die Probenentnahme bei 85 % aller Probeentnahmeflächen innerhalb des vom ICP Vegetation empfohlenen Zeitfensters abgeschlossen.

Bei 20 Monitoringstandorten war die Probeentnahmefläche identisch mit derjenigen aus der Vorgängerkampagne 2014/2015. Bei 6 Monitoringstandorten war die Sammlung an der ursprünglichen Entnahmestelle jedoch nicht möglich, da entweder der Standort nicht zugänglich war (BY227 Wimbach, Herdenschutzbetrieb), das relevante Moosvorkommen erloschen war (BY228 / Scheyern, ST199 / Tornau, SH51 / Westerland) oder insgesamt ungünstige Voraussetzungen für die Moossammlung bestanden (SL9 / Hostenbach-Saartal und SN240 / Leipzig). Die Einrichtung einer alternativen Entnahmestelle war an 5 Standorten im Abstand von weniger als 1 km möglich, so dass die Vorgaben des Moss Manuals (ICP Vegetation 2020) erfüllt waren und kein neuer Standort (Vergabe einer neuen Nummer) eröffnet werden musste. Am Standort SH51 (Westerland) liegt die alternative Probeentnahmeflächen zwar 3 km von der ursprünglichen Entnahmefläche entfernt, bedingt durch die Insellage wurde der Standortname jedoch ausnahmsweise beibehalten.

In Anbetracht der erforderlichen relativ großen Probenvolumen wurden zur Schonung der jeweiligen Moosvorkommen an 8 Monitoringstandorten zusätzlich zur ursprünglichen Probeentnahmefläche insgesamt 9 weitere, in nächster Umgebung gelegene Flächen beprobt und umfassend dokumentiert.

Ebenfalls zur Schonung der jeweiligen Moosvorkommen wurde an den Standorten Westerland (SH51, SH51_1) und Dassel (NI88) kein Moosmaterial für die HM-Analytik gesammelt.

Bei 18 Monitoringstandorten erfolgte die Probenentnahme für die HM-Analytik jeweils auf einer Probenentnahmefläche und am Standort Ilseburg / Harz auf zwei Probeentnahmeflächen (ST204_1 und ST204_2).

Die Standort-Id aller alternativen bzw. zusätzlichen Probeentnahmeflächen wurde unter Beibehaltung der ursprünglichen Standort-Id um einen nachstehenden Unterstrich mit fortlaufender Nummerierung erweitert (z.B. Zingst MV114_1, MV114_2). Dieses Verfahren der ID-Vergabe wurde ebenfalls am Standort Gransee (BB119_1 und BB119_2) verwendet, obwohl hier keine zusätzliche oder alternative Probeentnahmefläche angelegt werden musste. Allerdings ergab sich an diesem Standort die Notwendigkeit ausnahmsweise 2 Moosarten zu sammeln. Da die Eingabe in die MossMet-Datenbank jedoch lediglich die Angabe einer Moosart erlaubt, musste ein zweiter Datensatz angelegt werden, der abgesehen von der Moosart mit dem ersten Datensatz identisch ist.

Blindproben. Insgesamt wurde an 13 Monitoringstandorten jeweils eine Blindprobe entnommen (Tabelle 6), davon 12 Blindproben im Zeitraum vom 23.08.2021 bis 30.09.2021 und eine am 06.11.2020. Die Verteilung der Blindproben war stark von den logistischen Möglichkeiten und der jeweiligen Standortsituation bestimmt. Beispielsweise konnten zwischen Leipzig (SN240_1) und Zingst (MV114) mehr Gläser für Blindproben im PKW untergebracht

werden; oder beispielsweise war am Monitoringstandort Rachel (BY206) das Vorkommen der zu sammelnden Moosart so gering, dass lediglich 2 x 2,5l-Gläser mit Moosproben befüllt und der Rest der für diesen Standort vorgesehenen Gläser stattdessen für Blindproben an den beiden nachfolgenden Monitoringstandorten Wimbach (BY227_1) und Scheyern (BY228_1) eingesetzt wurde. Demzufolge variieren die zeitlichen Abstände zwischen den einzelnen Blindproben im Sammelzeitraum Aug./Sept. 2021 deutlich. Von den ersten 8 Blindproben wurden 7 an direkt aufeinander folgenden Monitoringstandorten genommen (BY206, BY227_1, BY228_1, TH68, SN240_1, ST199_1, BB119_1). Auch die beiden letzten Blindproben stammen von direkt aufeinander folgenden Standorten (Lengerich NW99, Engelskirchen NW27). Der Abstand der übrigen Blindproben liegt überwiegend bei 1- 3 Standorten, der größte besteht zwischen Westerland (SH51_1) und Sievershausen (NI88) (dazwischen 4 Standorte).

An den folgenden fünf Moosmonitoring-Standorten wurden für bestimmte Stoffgruppen Moose von verschiedenen 50 m x 50 m großen Probenentnahmeflächen analysiert, die zwar innerhalb des nach dem Manual erlaubten 2 km-Radius liegen, aber räumlich so weit voneinander entfernt sind, dass die Bedingungen der Probenentnahme und die Charakteristika der Entnahmeflächen (z.B. Vegetationsstrukturen) erheblich voneinander abweichen: BW980, TH68 (POP, MP); MV114, SH36 (POP); ST204 (HM/N). Hier ist keine eindeutige Zuordnung der standort- und probenbeschreibenden Metadaten zu den jeweiligen Messdaten möglich.

Tabelle 6: Übersicht der Probenentnahmeflächen 2020/21

An den Moosmonitoring-Standorten 2020/21 beprobte Teilflächen (= Probenentnahmeflächen)

Proben-entnahme-fläche	Datum	Moosart	Blindprobe	POP Volumen [l]	MP Volumen [l]	HM/N Volumen [l]
BB119_1	2021-09-09	<i>Plesch</i>	B	2 x 2,5	---	1-2 (4)
BB119_2	2021-09-09	<i>Psepur</i>	---	---	2 x 2,5	---
BW802	2020-10-29	<i>Plesch</i>	---	---	2 x 2,5	---
BW980_1	2021-08-25	<i>Hypcup</i>	---	1 x 2,5	1 x 2,5	> 2 (6)
BW980_2	2021-08-25	<i>Hypcup</i>	---	1 x 2,5	1 x 2,5	---
BY206	2021-08-27	<i>Hypcup</i>	B	1 x 2,5	1 x 2,5	< 1 (4)
BY227_1*	2021-08-28	<i>Plesch</i>	B	2 x 2,5	2 x 2,5	> 2 (5)
BY228_1*	2021-08-29	<i>Plesch</i>	B	2 x 2,5	2 x 2,5	1-2 (5)
HE64	2021-09-28	<i>Hypcup</i>	---	2 x 2,5	---	---
HE64_1	2021-09-28	<i>Hypcup</i>	---	---	2 x 2,5	1-2 (2)
MV 114	2021-09-10	<i>Psepur</i>	---	1 x 2,5	1 x 2,5	---
MV114_1	2021-09-10	<i>Psepur</i>	---	1 x 2,5	---	---
MV114_2	2021-09-10	<i>Psepur</i>	---	---	1 x 2,5	1-2 (5)
NI124_139	2021-09-17	<i>Plesch</i>	---	2 x 2,5	2 x 2,5	> 2 (5)
NI86	2020-10-31	<i>Plesch</i>	---	---	2 x 2,5	---
NI86_1	2021-09-16	<i>Plesch</i>	---	2 x 2,5	---	> 2 (6)

Proben-entnahme-fläche	Datum	Moosart	Blindprobe	POP Volumen [l]	MP Volumen [l]	HM/N Volumen [l]
NI88	2021-09-19	<i>Plesch</i>	B	2 x 2,5	1 x 2,5; 1 x 2	---
NW2	2020-11-06	<i>Psepur</i>	B	---	3 x 2,5	---
NW27	2021-09-30	<i>Hypcup</i>	B	2 x 2,5	2 x 2,5	1-2 (4)
NW39	2021-09-29	<i>Hypcup</i>	B	2 x 2,5	2 x 2,5	< 1l (5)
NW55	2020-10-29	<i>Psepur</i>	---	---	2 x 2,5	---
RP3	2020-11-01	<i>Plesch</i>	---	---	3 x 2,5	---
RP27	2021-09-27	<i>Psepur</i>	---	2 x 2,5	2 x 2,5	1-2 (4)
SH36_1	2021-09-15	<i>Psepur</i>	---	1 x 2,5		---
SH36_2	2021-09-15	<i>Psepur</i>	---	1 x 2,5	2 x 2,5	> 2 (4)
SH51_1**	2021-09-14	<i>Plesch</i>	B	2 x 2,5		---
SH51_2**	2021-09-14	<i>Plesch</i>	---		2 x 2,5	---
SL5	2021-08-23	<i>Psepur</i>	B	2 x 2,5	2 x 2,5	> 2 (5)
SL9_1***	2021-08-24	<i>Hypcup</i>	---	2 x 2,5	2 x 2,5	---
SL9_2***	2021-08-24	<i>Hypcup</i>	---	---	---	1-2 (4)
SN240_1	2021-09-07	<i>Hypcup</i>	B	2 x 2,5	1 x 2,5	1-2 (5)
ST199_1*	2021-09-08	<i>Psepur</i>	B	2 x 2,5	2 x 2,5	> 2 (7)
ST204_1	2021-09-18	<i>Plesch</i>	---	2 x 2,5	---	1-2 (3)
ST204_2	2021-09-18	<i>Plesch</i>	---	---	2 x 2,5	< 1 (1)
TH68	2021-09-06	<i>Hypcup</i>	B	1 x 2,5	1 x 2,5	< 1 (6)
TH68_1	2021-09-06	<i>Hypcup</i>	---	1 x 2,5	1 x 2,5	---

Plesch = *Pleurozium schreberi*, Psepur = *Pseudoscleropodium purum*, Hypcup = *Hypnum cupressiforme*; * = vom Standort der Vorgängerkampagne weniger als 1 km abweichende Lage, ** = vom Standort der Vorgängerkampagne zwischen 1 und 3 km abweichende Lage, *** = gegenüber der Vorgängerkampagne gänzlich neuer Standort; B = Probenentnahmefläche mit Blindprobe

Material, Gerätschaften (Equipment). An allen Standorten wurden die vom Labor zur Verfügung gestellten Nitril-Handschuhe (MP- und POP-Analytik) bzw. PE-Handschuhe (N- und HM-Analytik) verwendet. Für die Moosproben der POP- und MP-Analytik waren jeweils 2 Braungläser mit einem Volumen von 2,5l vorgesehen. Am Ende wurden dafür 76 Braungläser verwendet. Hinzu kommen noch 13 Gläser für die Blindproben, so dass im Rahmen der Moossammlung 2020/21 insgesamt 89 Braungläser eingesetzt wurden. Um eine kontinuierliche Kühlung der Braungläser mit den Moosproben zu gewährleisten, wurden vom Labor Kühlboxen und Kühlakkus in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt. Die Moosproben für die Schwermetall-Analytik wurden in PE-Tüten aufbewahrt und transportiert.

Bekleidung (Work Clothes). Um eine Kontamination der Moosproben für die POP- und insbesondere für die MP-Analytik zu minimieren, wurde während der Geländearbeit

Baumwolltextil getragen und keine synthetische (v.a. Mikrofaser) - oder Regenschutzkleidung. Lediglich am Standort Wankendorf (SH36_1 und SH_36_2) war das Tragen einer nicht imprägnierten Windjacke auf Grund anhaltender, starker Regenfälle erforderlich.

Während der Phase der Methodenentwicklung im Winter 20/21 wurde bei der Probenentnahme das Schuhwerk an den Standorten Lemgo (NW55), Bad Bodenteich (NI86_1), Wassenberg (NW2), Wilhelmsfeld (BW802) und Herforst (RP3) mit Baumwolltüchern eingehüllt. Bei der kontinuierlich fortschreitenden Moossammlung im Spätsommer 2021 war dieses Vorgehen jedoch nicht mehr praktikabel. Stattdessen wurden in diesem Zeitraum lederne Bergschuhe getragen, die weder imprägniert noch mit anderen Pflegemittel behandelt worden waren. Im Fall extremer Nässe der Bodenvegetation war mit dem Labor das Tragen von Gummistiefeln unter entsprechender Dokumentation vereinbart worden (zutreffend für die 3 Monitoringstandorte Rachel (BY 206), Wimbach (BY227_1) und Bodenteich (NI86_1)).

Logistik (Logistics). Eine besondere Anforderung stellte die Logistik für den Zeitraum zwischen der Moosprobenentnahme und dem Eintreffen der Moose im Labor, da das Moosmaterial dort möglichst rasch eintreffen sollte.

Eine detaillierte Dokumentation der Logistik liegt für 86 % aller Probeentnahmeflächen vor. Es handelt sich dabei um die 31 Probeentnahmeflächen, die im August/September 2021 aufgesucht wurden:

Nach der Entnahme wurden die Moosproben i.d.R. an das Labor in Hamburg geschickt. Von dort aus gingen die MP- und die Blindproben nach Duisburg. Einzige Ausnahme war der Standort Lengerich (NW39). Hier wurden die MP-Proben und die Blindprobe durch einen Mitarbeiter des IUTA direkt nach Duisburg gebracht.

Der Versand erfolgte stets über Nacht. Freitags wurden keine Moosproben versendet, um eine potentiell unzureichende Kühlung über das Wochenende zu vermeiden. Stattdessen wurden die betreffenden Moosproben erst am darauffolgenden Montag verschickt. Dadurch ergibt sich für die Moosproben der Standorte Tornau (ST199_1), Bodenteich (NI86_1) und Engelskirchen (NW27) zu Gunsten einer kontinuierlichen Kühlung die relativ lange Dauer von 4 Tagen zwischen der Moosprobenentnahme und der Versandaufgabe. Bei 9 Probeentnahmeflächen betrug der Zeitraum zwischen der Probenentnahme und dem Versand 2 Tage (BY227, MV114, MV114_1, MV114_2, RP27, SL9_1, SL9_2, ST204_1, ST204_2) und bei 5 Probeentnahmeflächen 3 Tage (BB119_1, BB119_2, BY206, NI124_139, SL5). Meist jedoch lag zwischen der Probenentnahme und dem Eintreffen der Moose in Hamburg bzw. dem Versand nur ein Tag (BW980_1, BW980_2, BY206, HE64, HE64_1, NI88, SH51_1, SH51_2, TH68, TH68_1). Die Moosproben von Leipzig (SN240_1) und Lengerich (NW39) gingen am Tag der Probenentnahme in den Versand und die Proben vom Standort Wankendorf (SH36_1, SH36_2) konnten am selben Tag der Probenentnahme im Labor in Hamburg abgegeben werden. Insgesamt erreichten damit 44% der Moosproben innerhalb eines Tages das Labor.

Witterung (Weather). Für alle 36 Probeentnahmeflächen wurden Angaben zu den Witterungsverhältnissen zum Zeitpunkt der Probeentnahme gemacht. 61 % der Moosproben wurden bei anhaltend sonnigem Wetter und 19 % bei bewölktem Himmel gesammelt. Bei 6 % der Standorte wechselten bewölkte Abschnitte mit kurzen Perioden leichten Nieselregens, in denen jedoch die Moossammlung jeweils unterbrochen wurde. Bei den folgenden 5 Standorten (14%) herrschte tagsüber anhaltender Regen: BY206, BY228_1, SH36_1, SH36 und NI86_1, d.h. insgesamt 80 % der Standorte wurden bei regenfreier Witterung aufgesucht.

Moosarten (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. Im Vergleich zur Vorgängerkampagne hat sich der prozentuale Anteil der Moosarten nur unwesentlich verändert und liegt jeweils bei etwa einem Drittel mit leichtem Vorsprung von *Plesch* (36 %) gegenüber *Hypcup* (33 %) und *Psepur* (31 %).

Bei 95 % der Probeentnahmeflächen (34) wurde die identische Moosart der Vorgängerkampagne gesammelt. Lediglich bei 2 Flächen ergab sich hinsichtlich der gesammelten Moosart eine Änderung: Am Standort Scheyern (BY228_1) hatte sich auf der Probeentnahmefläche von 2015/16 eine Hochstaudenflur entwickelt und das Vorkommen von *Hypcup* war erloschen. Die alternative Probeentnahmefläche ermöglichte den Wechsel zu *Plesch* und damit zu einer nach der Prioritätenliste des Moss Manuals (ICP Vegetation 2020) höherrangigen Moosart. Eine weitere Änderung ergab sich am Standort Gransee (BB119_1, BB119_2). Hier wurde zur Schonung des stark rückläufigen *Plesch*-Vorkommens 2 x 2,5 l *Plesch* und 2 x 2,5 l *Psepur* gesammelt.

Hinsichtlich der bundesweit räumlichen Verteilung der drei Moosarten hat sich im Vergleich zu 2015 im Prinzip keine Änderung ergeben, da fast an allen Standorten dieselbe Moosart der Vorgängerkampagne gesammelt werden konnte. Das Vorkommen von *Plesch* zeigt nach wie vor deutliche Verbreitungsschwerpunkte in der norddeutschen Tiefebene, im Bundesland Brandenburg sowie in den Höhenlagen Bayerns und die räumliche Verteilung von *Hypcup* und *Psepur* erscheint nur indifferent, was dem geringen Probeaufkommen geschuldet ist.

Probenentnahmevermögen (Sampling Volume). Das jeweilige Probenentnahmevermögen differiert in Abhängigkeit vom Sammelzeitraum. Während im Winter 2020/21 die Moose der 5 Standorte Lemgo (NW55), Waldhof (NI86), Herforst (RP5), Wassenberg (NW2) und Wilhelmsfeld (BW802) einzig der Methodenentwicklung der MP-Analyse dienten und ein Probenentnahmevermögen von 2-3 Braungläsern (5-7,5 l) ausreichte, wurden im Zeitraum Aug./Sept. 2021 an 18 Standorten 2x2,5 l Moose für die MP-Analytik und zusätzlich 2x2,5 l Moose für die POP-Analytik gesammelt.

Am Standort BY206 wurde dieses Probeentnahmevermögen nicht erreicht, sondern nur 2x2,5 l. Alternativ wurde weiteres Moosmaterial für die POP-Analytik (2x2,5 l) an einem zusätzlich angefahrenen 21ten Standort (NI86_1 „Waldhof“) entnommen, dessen Proben (NI86) aus dem Winter 2020 nur für die MP-Analytik bestimmt waren. Am Standort NI88 wurde das erforderliche Probenentnahmevermögen mit 9,5l nur leicht unterschritten (3 Gläser a 2,5 l + 1 Glas mit 2 l).

Im Aug./Sept. 2021 konnte bei 19 angefahrenen Standorten zusätzlich Moosmaterial für die HM- und N-Analytik gesammelt werden. An den Standorten Sievershausen/Dassel (NI88) und Westerland (SH36_1, SH36_2) wurden zur Schonung der dortigen Moosvorkommen keine Moosproben für die N- und HM-Analytik entnommen.

Die Sammelproben für die HM- und N-Analytik erreichten an 8 Standorten (42 %) ein Volumen von 1-2 Litern und entsprechen damit dem empfohlenen Probenvolumen der Probenentnahmerichtlinie. An weiteren 8 Standorten war die Entnahme großvolumiger Sammelproben von 2-3 Liter möglich, wobei 5 dieser großvolumigen Proben von *Plesch* gestellt wurden. Im Gegensatz dazu bestanden die kleinvolumigen Sammelproben der verbleibenden 3 Standorte aus *Hypcup*, womit die Beziehung zwischen Moosart und Probenvolumen dem Ergebnis der Mooskampagne 2014/2015 entspricht und sich dadurch bestätigt, dass die Probenentnahme von *Hypcup* vergleichsweise schwierig und unter Umständen auch besonders zeitaufwendig ist.

Sichtbare Partikel (Visible Dust). Sämtliche Moosproben wurden frei von sichtbaren Partikeln gesammelt.

Humusart und Humusstärke (Humus Species, Humus Layer). Für 31 Probeentnahmeflächen (86 %) liegen Angaben zum Humus vor. 12mal wurde die Untersuchung im Gelände durchgeführt und 19mal wurden die Angaben aus der Vorgängerkampagne übernommen. Bei Letzteren handelt es sich überwiegend um identische Probeentnahmeflächen aus 2014/2015.

An 4 forstlich intensiv genutzten Probeentnahmeflächen (NI88, NW27, ST204_1 und ST204_2) wurden keine Daten erhoben, da die Oberböden tiefgründig gepflügt (Regosol) und die Humusaufgaben sehr heterogen ausgebildet waren. Für den Standort Tornau (ST199_1) liegen keine Angaben zum Humus vor.

Geologie (Bedrock Type). Für alle Probenentnahmeflächen liegen Angaben zur Geologie vor. 33mal wurden die Daten aus der MossMet-Datenbank übernommen, einschließlich der Probenahme­flächen Wimbach (BY227_1), Scheyern (BY228_1), Wankendorf (SH36_1, SH36_2) und Tornau (ST199_1), da diese nur

50-160m von ihren ursprünglichen Standorten entfernt liegen. Auf Grund der größeren Abstände zum ursprünglichen Standort erfolgte eine Überprüfung für Leipzig (SN240_1) und Westerland (SH51_1, SH51_2). Für den erstmals beprobten Standort Hostenbach-Saartal (SL9_1 und SL9_2) wurden die Daten neu erhoben.

Bodenart (Soil Texture). Für alle Probenahme­flächen liegen Angaben zur Bodenart (Korngröße) vor. Die Angaben der MossMet-Datenbank wurden im Gelände neu erfasst oder überprüft und ggf. angepasst.

Bodentyp (Soil Type). Für die meisten Probenahme­flächen wurden die Angaben zum Bodentyp aus der MossMet-Datenbank übernommen. Notwendige Änderungen bzw. Ergänzungen ergaben sich lediglich für die Standorte Wankendorf (SH36_1 und SH36_2) und Westerland sowie den neu beprobten Standort Hostenbach-Saartal (SL9_1 und SL9_2).

Da sich die online zur Verfügung stehenden, interaktiven, bodenkundlichen Übersichtskarten der verschiedenen Landesämter im Maßstab deutlich voneinander unterscheiden, variiert die Aussagekraft der zum Bodentyp gemachten Angaben.

Hauptwindrichtung (Main Wind Direction). Die Angaben zur bodennahen Hauptwindrichtung liegen für alle Probenahme­flächen vor. Sie wurden aus der Vorgängerkampagne übernommen und für den neu beprobten Standort Hostenbach-Saartal (SL9_1, SL9_2) ergänzt. Als Quelle diente der Nationalatlas Bundesrepublik Deutschland (Bürger 2003).

Abstand zu möglichen Emittenten (Distance of the Sampling Site to). Die Erfassung möglicher Emittenten erfolgte im Zusammenwirken von Geländebeobachtungen und einer Nachbereitung mit Hilfe von Luftbildern (Google maps). Bei identischer Lage der Probeentnahmeflächen wurden die Angaben aus der MossMet-Datenbank übernommen und teilweise ergänzt. Bei geringer Verschiebung des Standorts wurden lediglich im näheren Umfeld die Abstände möglicher Emittenten angepasst. Die Aktualität der über das Internet zur Verfügung stehenden Luftbilddaufnahmen ist allgemein sehr gut, nur in Einzelfällen musste der Abstand geschätzt werden.

Kommentare (Comments). In der MossMetEU-Datenbank wurden folgende Punkte dokumentiert:

- ▶ Bekleidung und Schuhwerk während der Moosprobenentnahme,
- ▶ ggf. Abstand und Himmelsrichtung zum ursprünglichen Standort,
- ▶ ggf. Einrichtung ergänzender Probeentnahmeflächen zur Schonung der jeweiligen Moosvorkommen,
- ▶ ggf. Blindprobe,
- ▶ ggf. Angaben der für die MP- und POP-Analytik bestimmten Moosproben: Moosart und Anzahl der verwendeten Braungläser mit jeweiligem Probenvolumen,
- ▶ ggf. Erläuterung, wenn Eintrag „Number of subsamples“ = 0 (auf der betreffenden Probenentnahmefläche erfolgte keine Moosprobenentnahme für die HM- und N-Analytik),
- ▶ Hinweis zum verbleibenden Moosvorkommen der relevanten Moosart nach Abschluss der Moosprobenentnahme,
- ▶ Vorkommen der Bodenart „silt“,
- ▶ ggf. weitere Monitoringstationen in der Umgebung
- ▶ individuelle Gegebenheiten am Standort (z.B. ursprüngliche Entnahmefläche nicht begehbar da umzäunt).

2.3 Diskussion und Ausblick

Ein wesentlicher Aspekt der Moossammlung 2020/21 waren die Rahmenbedingungen: Das Moss Manual (ICP Vegetation 2020) hatte durch die Aufnahme der MP-Analytik eine Neuerung erfahren, die bei der deutschen Probenentahmerichtlinie bis dato keinen Eingang fand. Daher wurden im Vorfeld der Moossammlung und unter Berücksichtigung der bei der Entwicklung der MP-Analytik gemachten Erfahrungen von allen Beteiligten Festlegungen getroffen (Kap. 2.1), die sich in folgenden Punkten vom Moss Manual unterscheiden:

- ▶ für die MP-Analytik wurden jeweils nicht 5 Gramm, sondern 5 Liter Moos gesammelt,
- ▶ die Braungläser für die MP-Moosproben wurden vor dem Befüllen nicht, wie im ICP Manual vorgesehen, mit Bi Pure Water ausgespült, sondern zusätzlich mit Lösungsmittel gespült und anschließend bei 250 °C ausgeheizt.

Im Sinne einer allgemein verbindlichen Aktualisierung wird die adäquate Fortschreibung zumindest der deutschen Probenentahmerichtlinie, ggf. auch des Moss Manuals empfohlen.

Für die Planung zukünftiger Mooskampagnen ist das reiche Vorkommen prioritärer Moosarten an den jeweiligen Standorten entscheidend, denn die Probenentnahme wirkt stark invasiv: allein für die MP- und POP-Analytik wird ein Probenvolumen von 10 l benötigt.

Im Rahmen der Moossammlung 20/21 wurde festgestellt, dass einzelne der aufgesuchten Standorte nur bedingt oder gar nicht geeignet sind (Tabelle 7). Bedingt geeignet heißt, dass sich das Moosvorkommen trotz geringer Ausprägung bis zur folgenden Moossammlung aller Voraussicht nach regenerieren kann. Diese Fragestellung betrifft insbesondere Standorte, an denen *Hypcup* gesammelt wurde.

Tabelle 7: Nicht oder nur bedingt geeignete Probenentnahmeflächen

Proben-entnahmefläche	Eignung	Bemerkung
BY206_1	nicht geeignet	Sehr geringes Vorkommen von <i>Hypcup</i> trotz ausreichendem Totholz, die Moosproben wurden zum Teil zusammen mit dem Substrat (Borke) entnommen, daher stark invasiver Eingriff (zumindest für die nächste Moossammlung nicht geeigneter Standort)
HE64, HE64_1	bedingt geeignet	Geringes Vorkommen von <i>Hypcup</i> , daher lokal stark invasiver Eingriff hohe Regenerationsfähigkeit erforderlich
NW27	bedingt geeignet	Freigestellter Standort in SW-exponierter Lage (Oberhang), ausreichende Niederschläge erforderlich
SH51_1, SH51_2	bedingt geeignet	Moosvorkommen wenig vital (vergilbt), ausreichende Niederschläge erforderlich
SL9_1, SL9_2	nicht geeignet	Moosvorkommen extrem gering, geogen bedingt herrscht ausgeprägte oberflächennahe Trockenheit (tief eingeschnittene Geländeklingen in mächtigen Lössauflagen wirken als Vorfluter), siedlungsnaher Lage und 3 Windkraftanlagen schränken die Ausweichmöglichkeit für alternative Probeentnahmeflächen stark ein
SN240_1	nicht geeignet	Moosvorkommen extrem gering, Im Umkreis von 1 km gab es nur einen einzigen Fundort mit <i>Hypcup</i> trotz ausreichendem Totholz, siedlungsnaher Lage schränkt die Auswahl alternativer Probeentnahmeflächen stark ein, hoher Siedlungsdruck (Waldkindergarten, Totholz dient als Spielmaterial) HINWEIS: Die Probeentnahmefläche liegt rund 700 m nordwestlich von einem Schießübungsplatz (Schussrichtung nach NW), 190 m nördlich verläuft eine Bahnlinie, an der zum Zeitpunkt der Entnahme Bauarbeiten durchgeführt wurden, der ursprüngliche Standort liegt an der westlichen Grenze des Übungsgeländes

Die jeweiligen Moosvorkommen wurden vor und nach der Probeentnahme fotografiert, um ihre Regenerationsfähigkeit später besser beurteilen zu können (Abbildung 3). Als nicht geeignet gilt eine Probeentnahmefläche, wenn selbst im weiteren Umfeld keine ausreichenden Moosvorkommen prioritärer Moosarten existieren und/oder andere Gegebenheiten gegen eine Moossammlung sprechen.

Ein weiterer Faktor der zukünftige Moossammlungen beeinflusst, ist der Klimawandel, der in Mitteleuropa mit ausgeprägten Hitze- und Trockenperioden einhergeht. Auf Sylt musste zum Beispiel die Probeentnahmefläche vom Dünenkamm an der Westküste in die tiefer gelegene Braderuper Heide (SH51_1, SH51_2) verlegt werden, da am ursprünglichen Standort nur noch ein rudimentäres Moosvorkommen bestand. Eine mögliche Ursache dafür sind Niederschlagsdefizite zwischen Januar und September 2020 (5 Monate weit unter dem Durchschnitt, z.T. < 40%)⁸ und in den Jahren davor.

⁸ <https://www.wetterkontor.de/de/wetter/deutschland/monatswerte-station.asp> (07.01.2022)

Abbildung 3: Probenentnahmefläche am Standort SN240 vor und nach der Moossammlung



Quelle: Foto Barbara Völksen

An einigen Monitoringstandorten in Oberitalien wurde überdies von Windwurfereignissen im Jahre 2019 berichtet, welche vermutlich auf den Klimawandel zurückgeführt wurden und von denen einige der Probenentnahmeflächen so heimgesucht wurden oder von der Forstverwaltung anschließend bearbeitet werden mussten, dass sie für den Moss Survey nicht mehr geeignet waren (R. Alber, persönliche Mitteilung am 15.12.2020).

3 Untersuchungen der Moosproben auf Gehalte von persistenten organischen Schadstoffen und weiteren organischen Kontaminanten

3.1 Probenahme

Die Proben zur Bestimmung von POP wurden von Ende August 2021 bis Anfang Oktober 2021 genommen. Pro Probenentnahmestandort wurden möglichst 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 gekühlt und im Dunkeln transportiert und gelagert. Der Probeneingang bei der ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co. wurde dokumentiert, die Proben wurden mit einer eindeutigen Probennummer versehen. Das Vorgehen entsprach dem des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019).

3.2 Probenpräparation

Die Präparation der Moosproben zur Bestimmung von POP entsprach dem Vorgehen des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019) und erfolgte umgehend nach dem Probeneingang durch die ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co. Die Präparation der Moosproben für die POP Analyse erfolgte unter Mitwirkung von 3 Personen. Die Qualität der Präparation wurde laufend überprüft, so dass ein hohes Qualitätsniveau gesichert war. Die Moosproben wurden nur mit Nitril-Handschuhen oder gereinigten Edelstahlpinzetten berührt. Die Proben wurden von anhaftendem Fremdmaterial (Gras, Nadeln, Blätter, Bodenpartikel u.ä.) gesäubert. Sofern ersichtlich, wurden andere Moospezies aussortiert. Die Moosproben wurden nicht gewaschen. Grüne und grüngelbe Moostriebe wurden mit Hilfe von gereinigten Edelstahlscheren und Edelstahlpinzetten von der restlichen Probe abgetrennt. Die Moosproben waren z.T. sehr trocken (z.B. MV114-Zingst) oder sehr nass (z.B. SH36-Wankendorf). Nach der Probenpräparation wurden die Moosproben bei -20°C im Dunkeln bis zur weiteren Analytik durch die Eurofins GfA Lab Service GmbH gelagert.

3.3 Analytik

Die Trocknung der präparierten Moosproben für die Analytik der POP erfolgte bei 40 °C im Trockenschrank. Nach der Trocknung wurden die Moosproben homogenisiert (Schneidmühle, Büchi). Die Analysemethoden des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019) wurden weitgehend verwendet und werden im Folgenden beschrieben. Weiterhin wurden als Pilotphase ausgewählte Proben auf Pestizide untersucht. Bei der Auswahl dieser Proben spielte v.a. die Verfügbarkeit des Probenmaterials eine Rolle.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Für die Analytik von PAK wurden ca. 3 g der getrockneten Moosproben verwendet. Aufgrund der geringen Menge an Probenmaterial nach der Trocknung wurde bei der Probe SH36 etwas weniger Material für die Analyse verwendet. Die Proben wurden mit Aceton im Soxhlet extrahiert und mit deuterierten internen PAK Standards versetzt. Die Probenextrakte wurden mit einer Kieselgelsäule aufgereinigt. Im Anschluss erfolgte eine weitere Aufreinigung über einer BioBeads Säule. Vor der instrumentellen Bestimmung wurde ein weiterer deuterierter PAK-Standard als Injektionsstandard zugegeben. Die 16 EPA-PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo[a]anthracen,

Chrysen, Benzo[b+j]fluoranthren (co-elution), Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Dibenz[ah]anthracen, Indeno[1,2,3cd]pyren, Benzo[ghi]perylene) wurden mit hochauflösender Gaschromatographie in Kopplung mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC-HRMS; Waters Autospec oder DFS Massenspektrometer Thermo Fisher Scientific) bestimmt und mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert.

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

Für die Analytik von PCDD/F und PCB wurde ca. 1 g der getrockneten Moosproben verwendet. Die Analyse der PCDD/F und PCB erfolgte in Anlehnung an die Methode von Neugebauer et al. (2011). Vor der Extraktion der Moosproben wurde für jedes zu bestimmende PCDD/F-Kongener (Ausnahme: 1,2,3,7,8,9-HexaCDD) bzw. PCB-Kongener ein entsprechender ¹³C₁₂-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 mit Mehrschichtssäulen aus schwefelsaurem Silica und Aluminiumoxid aufgereinigt. Vor der instrumentellen Bestimmung wurden ¹³C₁₂-markierte Injektionsstandards zugesetzt. Die Proben wurden HRGC-HRMS (Waters Autospec oder DFS Massenspektrometer Thermo Fisher Scientific) gemessen und mit Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert. Insgesamt wurden siebzehn 2,3,7,8-substituierte PCDD/F Kongenere, zwölf dioxinähnliche PCB (dl-PCBs) und sechs nicht-dioxinähnliche PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) bestimmt. Zusätzlich wurden Toxizitätsequivalente nach WHO 2005 bestimmt (Van den Berg et al 2006). Die Probe BY206 wurde nicht auf PCDD/F und PCB analysiert, da nach der Trocknung nicht ausreichend Probematerial zur Verfügung stand.

Polybromierte Diphenylether (PBDE) und polybromierte Diphenyle (PBB) und weitere halogenierte Flammenschutzmittel (HFR)

Für die Analyse der PBDE, PBB und weiterer halogenerter (d.h. bromierter und/oder chlorierter) Flammenschutzmittel wurden ca. 4 g der getrockneten Moosproben verwendet und mit massenmarkierten Standards versetzt. Die Analytik der Verbindungen erfolgte jeweils aus dem gleichen Extrakt. Für PBDE und HFR wurden die Proben nach der Methode von Neugebauer et al. (2018) aufgearbeitet. Die Proben wurden mit beschleunigter Lösungsmittelextraktion (accelerated solvent extraction, ASE) mit Hexan: Dichlormethan 1:1 (v:v) extrahiert und mit mehrfacher Säulenchromatographie 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) und 7 PBB (PBB 52, 101, 153, 180, 194, 206 und 209) wurden mit Gaschromatographie-Tandemmassenspektrometrie (GC-MS/MS; Agilent 7000) bestimmt. 19 weitere Flammenschutzmittel bzw. deren Abbauprodukte (2,4,6-Tribromanisol (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), Pen-tabromethylbenzol (PBEB), Decabromdiphenylethan (DBDPE), Dechlorane 602 (Dec602), Dechlorane 603 (Dec603), Dechlorane 604 (Dec604), syn-Dechlorane Plus (syn-DP), anti-Dechlorane Plus (anti-DP), Cl₁₀-Dechlorane Plus (Cl₁₀anti-DP), Cl₁₁-Dechlorane Plus (Cl₁₁anti-DP), 1,5-Dechloran Plus Mono Addukt (DPMA)) wurden mit Gaschromatographie-Tandemmassenspektrometrie unter Atmosphärendruckionisation (GC-API-MS/MS) bestimmt. Die Analytengehalte wurden mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert.

Hexabromcyclododekan (HBCD)

Für die Analytik von HBCD wurden ca. 5 g der getrockneten Moosproben verwendet. Aufgrund der geringen Menge an Probenmaterial nach der Trocknung wurde bei den Proben BY206, Ni 124_139 und SH36 etwas weniger Material für die Analyse eingesetzt. Vor der Extraktion der Moosproben wurden den Proben $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte interne HBCD Standards zugegeben. Die Proben wurden mit der QuEChERS Methode extrahiert. Nach der Extraktion wurden die Extrakte mit schwefelsaurem Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt. Vor der instrumentellen Bestimmung wurde ein $^{13}\text{C}_{12}$ -markierter Injektionsstandard zugesetzt. Die instrumentelle Bestimmung von HBCD erfolgte mit Flüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie (HPLC-MS/MS; Agilent 6495) mit Elektrosprayionisierung (ESI). Die HBCD Isomere wurden mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert.

Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Für die Analytik von PFAS wurden ca. 0,5 g der getrockneten Moosproben verwendet. Vor der Extraktion der Moosproben wurde den Proben ^{13}C -markierte interne PFAS Standards zugegeben. Die Proben wurden im Ultraschallbad extrahiert. Nach der Extraktion wurden die Probenextrakte einem zweistufigen SPE-CleanUp (Agilent Bond Elut Carbon Säule und Biotage Evolute Express Wax SPE Säule) unterzogen. Vor der instrumentellen Bestimmung wurde ein ^{13}C -markierter Injektionsstandard zugesetzt. Insgesamt wurden 16 PFAS (PFOS, PFOA, PFBS, PFBA, PFPeA, PFHxS, PFHxA, PFHpS, PFHpA, PFNA, PFDS, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFTrA, PFTA) mit HPLC-MS/MS (Agilent 6495) bestimmt und mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert. Die Proben BY206, SL9, SN240 und SH36 wurden nicht auf PFAS analysiert, da nach der Trocknung nicht ausreichend Probematerial zur Verfügung stand.

Pestizide

Für die Analytik auf Pestizide als Pilotphase waren nur wenige Proben vorgesehen. Hierbei wurde von Proben mit überschüssigem Probenmaterial aus der POP- oder Elementanalytik für zusätzliche Analysen fünf Proben für ein Screening auf ca. 650 Substanzen ausgewählt und nach QuEChERS-Extraktion in Anlehnung an die DIN EN 15662 (2018-07) mit GC-MS/MS bzw. LC-MS/MS untersucht. In drei weiteren Proben wurden nach Einwaage von ca. 1,5 g, Soxhlet-Extraktion und säulenchromatographischer Aufreinigung zielgerichtet 27 Organochlorpestizide mit GC-MS/MS bestimmt und mit der Isotopenverdünnungsmethode quantifiziert.

3.4 Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherungsmaßnahmen orientierten sich an denen des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019) und werden im Folgenden erneut dargestellt.

Vor der Probenahme wurden die Probenehmer geschult. Potentielle Kontaminationsmöglichkeiten oder Einwirkungen auf die Ergebnisse wurden intensiv diskutiert.

Die Probenahmegefäße wurden vor der Probenahme intensiv mit Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten gereinigt und über Nacht bei 250°C ausgeheizt.

Der Probentransport erfolgte gekühlt.

Im Rahmen der Analytik wurden in jeder Probe verschiedene substanzspezifische massenmarkierte interne Standards eingesetzt um individuelle Wiederfindungsraten und Responsefaktoren zu bestimmen. Die Wiederfindungsraten lagen im Mittel zwischen 29 % ($^{13}\text{C}_4$ -Hexachlorbutadien) und 167 % ($^{13}\text{C}_2$ -PFTeDA).

Parallel zu der Probenaufarbeitung wurde zertifiziertes Referenzmaterial (EDF2525 für PCDD/F und PCB) oder Material bekannter Konzentrationen (dotierter Fischextrakt für PFAS; dotierter Fichtennadelextrakt für HFR und PBDE, belastetes Fischöl für HBCD, Ringversuchsmaterial Spirulina Pulver) und eine Blindprobe analysiert (Anhang A.1.4).

Die Bestimmungsgrenzen wurden auf Basis der Blindwerte und Signalstärken berechnet. Sie variieren matrix- und einwaageabhängig. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze sind als < Wert Bestimmungsgrenze angegeben.

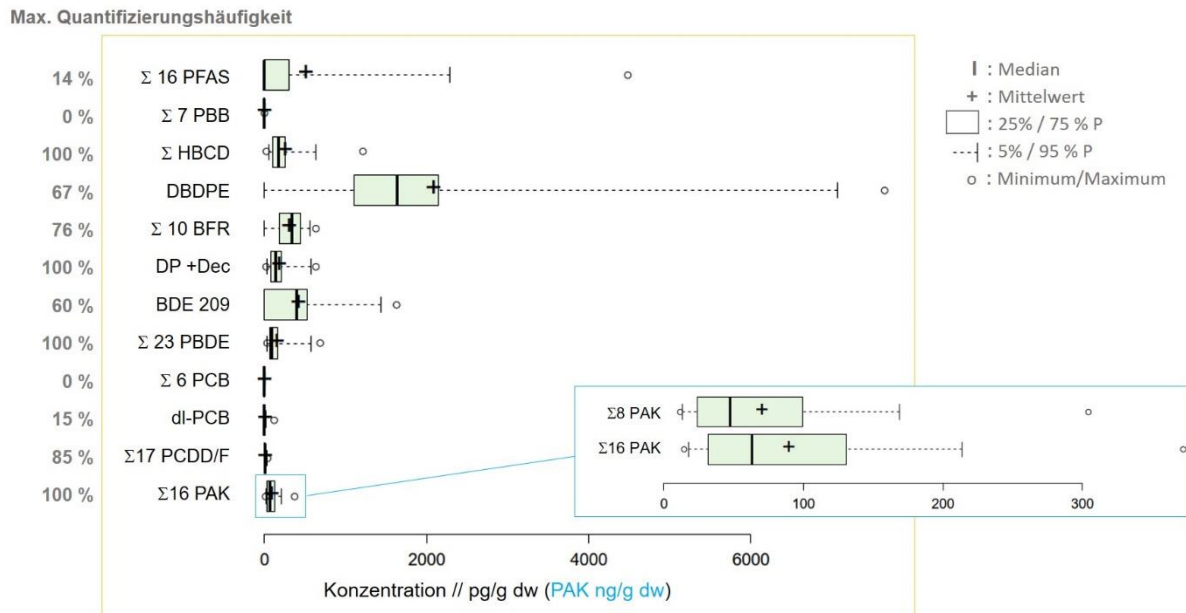
Die gas- bzw. flüssigkeitschromatographischen Systeme wurden regelmäßig hinsichtlich der erforderlichen Trennleistungen überprüft. Die Massenspektrometer wurden regelmäßig in Hinsicht auf die erforderlichen Auflösungen und Empfindlichkeiten kontrolliert. Die Kalibrierungen erfolgten als Mehrpunktkalibrierungen.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

Die ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co sowie die Analysenlabore Eurofins GfA Lab Service GmbH, Prüfinstitut Chemische Analytik 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 2018) akkreditiert.

3.5 Ergebnisse und Diskussion

Eine Übersicht über die Ergebnisse der Analytik von POP und organischen Kontaminanten in den Moosproben des Moosmonitorings 2020 gibt Abbildung 4. Die Konzentrationen auf Einzelprobenbasis sind in Anhang A.1 aufgeführt. Graphische Auswertungen finden sich in den Anhängen C und D. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenzen gehen mit dem Wert 0 in die Mittelwert- bzw. Medianberechnungen ein. Die höchsten Konzentrationen wurden für die Stoffgruppe der PAK gefunden. PAK wurden in jeder Moosprobe quantifiziert. Unter den halogenierten POP stechen die Flammschutzmittel deutlich heraus, insbesondere die Einzelverbindungen DBDPE (aufgrund der vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenze in nur ca. 67 % der Proben quantifiziert), BDE 209 (aufgrund der vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenze in nur ca. 60 % der Proben quantifiziert) sowie DPTE (in ca. 67 % der Proben quantifiziert), HBCD und Dechloran Plus (jeweils in allen Proben quantifiziert). Dioxinähnliche PCB und PFAS wurden selten oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden. PBB und DIN-PCB lagen immer unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Eine Diskussionsfolge der Stoffgruppen folgt für die Stoffgruppen der PAK, PCDD/F und PCB, HBCD, PBDE, HFR und PFAS. Pestizide wurden mit Pilotphasencharakter in wenigen ausgewählten Proben untersucht und sind aus diesem Grund nicht in Abbildung 4 enthalten. Eine kurze Diskussion der Ergebnisse folgt im Anschluss an die Diskussion der zuvor genannten Stoffgruppen.

Abbildung 4: Übersicht über die Ergebnisse der Analytik von (persistenten) organischen Kontaminanten in Moosproben des Moosmonitorings 2020



Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze gehen mit dem Wert Null in die Berechnungen ein. N = 16 (DBDPE) bis 21.

Σ 10 BFR: Summe der Konzentrationen von TBA, ATE, BATE, DPTE, BTBPE, EHTEBB, BEHTBP, PBT, HBBz, PBEB

Quelle: eigene Darstellung, ANECO

3.5.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Von den untersuchten 16 EPA-PAK wurden die leichtflüchtigen PAK nicht (Naphthalin, in 0% der Proben) bis selten (Phenanthren, in 10 % der Proben) quantifiziert. Die schwerflüchtigen, in der Atmosphäre überwiegend partikulär gebundenen PAK wurden mit Ausnahme von Dibenz[a,h]anthracen (in nur 29 % der Proben) in mehr als 90 % der Proben quantifiziert. In Bezug auf die Mittelwerte bzw. Mediane der Konzentrationen haben Fluoranthen, Pyren und Benzo[b+j]fluoranthen die höchsten Anteile. Phenanthren (und damit wahrscheinlich auch andere leichtflüchtige PAK) ist in den untersuchten Moosproben im Vergleich zu Depositions- oder Luftproben von technischen Sammlern unterrepräsentiert. Dies bestätigt die Daten aus dem Moosmonitoring 2015 (Schröder et al. 2019, Dreyer et al 2018) und zeigt, dass Moos eher partikulär gebundene Verbindungen akkumuliert (Harmes et al. 2013, Foan et al. 2014). Aus diesem Grund zeigt Abbildung 4 sowohl die Summe der 16 EPA-PAK als auch die Summe der 8 schwerflüchtigen PAK. Für letztere liegen die Konzentrationen zwischen 11,6 ng/g TS (BY 227, Wimbach - Berchtesgadener Land) und 304,4 ng/g TS (SN 240, Leipzig) mit einem Mittelwert von 70,2 ng/g TS und einem Median von 47,6 ng/g TS. Bezogen auf die Landnutzung sind die mittleren Konzentrationen der 8 schwerflüchtigen PAK an den in Meeresnähe gelegenen Standorten am geringsten (Mittelwert und Median 35,8 ng/g TS; n=2), gefolgt von agrarisch eingestuft Standorten (Mittelwert 48,7 ng/g TS; Median 33,4 ng/g TS; n=6) und den forstlich genutzten Standorten (Mittelwert 63,6 ng/g TS; Median 55,7 ng/g TS; n=11). Die höchsten Werte wurden an den als urban eingestuften Standorten ermittelt (Mittelwert und Median 205,9 ng/g TS; n=2). Ein deutlicher Unterschied zwischen bewaldeten Standorten und offenem Land ist nicht feststellbar. Eine nur vorsichtig interpretierbare (Dreyer et al 2018, Dvorska et al 2016) Quellenzuordnung anhand von sogenannten Diagnoseverhältnissen lässt überwiegend verbrennungsbasierte Quellen von PAK vermuten, wobei die spezifische Zuordnung des Brennstoffes nicht eindeutig ausfällt.

Der an sieben Standorten mögliche zeitliche Vergleich der PAK-Konzentrationen aus dem Moosmonitoring 2020 zu den Werten aus dem Moosmonitoring 2015 zeigt im Mittel über die sieben Standorte fallende oder stagnierende Konzentrationen für alle PAK bis auf Anthracen (Anhang C.2.1). Der inferenz-statistische Vergleich medianer POP-Konzentrationen (Anhang B.3) war für 10 Verbindungen möglich und zeigt Konzentrationsabnahmen von -42 % bis - 56 % bzw. für Anthracen eine Konzentrationszunahme von 167 %. Bezogen auf einzelne Standorte ist der zeitliche Unterschied nicht einheitlich (Anhang C.2.2). Während die PAK-Konzentrationen an den Standorten BY 227 (Wimbach - Berchtesgadener Land), BY 228 (Scheyern - Pfaffenhofen), SH 36 (Bornhöveder Seengebiet bei Wankendorf - Plön), und SL 5 (Warndt bei Völklingen – Saarbrücken) zum Teil deutlich sinken, sind an den mitteldeutschen Standorten ST 119 (Dübener Heide bei Tornau - Wittenberg), Ni 88 (Solling bei Sievershausen - Dassel) und ST 204 (Harz bei Ilsenburg – Harz) steigende PAK-Konzentrationen zu erkennen.

Die räumliche Verteilung zeigt die höchsten Konzentrationen in mitteldeutschen Regionen nördlich der deutschen Mittelgebirge (Anhang D.1.1). PAK-Konzentrationen an untersuchten Standorten in Nord- und Nordostdeutschland sowie in Hessen, Rheinland-Pfalz, Thüringen, Bayern und Baden-Württemberg sind deutlich geringer. Dies bildet auch die geostatistische Flächenschätzung der PAK Konzentrationen in Moosen ab (Abschnitt 7, Anhang F.3.1).

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

Von den untersuchten PCDD/F und PCB wurden nur wenige Einzelkomponenten in den Moosproben bestimmt. Bei den PCDD/F sind dies 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD (in 85 % der Proben), OctaCDD und 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (jeweils in 50 % der Proben), OctaCDF (in 15 % der Proben) sowie 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF und 2,3,4,6,7,8-HxCDF (jeweils in 5 % der Proben). Weitere PCDD/F wurden nicht oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden. Von den dl-PCB wurden nur PCB 105, PCB 156, PCB 157, PCB 167 und PCB 189 (in 5 % bis 15 % der Proben) bestimmt. Konzentrationen für nicht dioxinähnliche (Indikator) PCB lagen nicht oberhalb der Bestimmungsgrenzen. In Bezug auf die Mittelwerte bzw. Mediane der Konzentrationen hat bei den PCDD/F das OctaCDD die höchsten Anteile, gefolgt von 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF und OctaCDF. Dieses PCDD/F-Profil wird (so PCDD/F quantifizierbar waren) auch in den Einzelproben gefunden (Anhang C.1.4) und zeichnet, die Befunde aus dem Moosmonitoring 2015 bestätigend, eine für Deutschland typische weiträumige quellenferne PCDD/F-Belastung nach (Schröder et al. 2019, Dreyer et al 2018, Dreyer et al 2023). Bei den dl-PCB hat das PCB 105 die höchsten Anteile. Dies steht im Kontrast zu Ergebnissen des Moosmonitorings 2015, wo PCB 118 die höchsten mittleren Anteile aufwies (Schröder et al. 2019, Dreyer et al 2018). PCB 118 liegt im Moosmonitoring 2020 an allen Standorten unterhalb der Bestimmungsgrenze, die im Vergleich zu der Bestimmungsgrenze von PCB 105 deutlich höher ist und auch etwas höher war als im Moosmonitoring 2015. Die Konzentrationen für die Summe der quantifizierten PCDD/F liegen zwischen < Bestimmungsgrenze (BY 227, Wimbach - Berchtesgadener Land; BB 119, Gransee – Oberhavel; MV 114, Zingst - Nordvorpommern) und 37,9 pg/g TS (NW 27, Engelskirchen - Oberbergischer Kreis) mit einem Mittelwert von 9,0 pg/g TS und einem Median von 6,3 pg/g TS. Dabei dominieren die PCDD mit mehr als 68 %. Die Konzentrationen für die Summe der quantifizierten dl-PCB liegen zwischen < Bestimmungsgrenze und 120 pg/g TS (NW 39, Lengerich - Steinfurt) mit einem Mittelwert von 7,3 pg/g TS und einem Median von 0 pg/g TS (< Bestimmungsgrenze). TEQ-Konzentrationen für PCDD/F+dl-PCB (hier wie in Umweltproben üblich angegeben als TEQ-Werte inkl. ½ BG) liegen zwischen 0,7 (RP 27, Mainz - Mainz-Bingen) und 1,1 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/ g TS (NW 27, Engelskirchen - Oberbergischer Kreis) mit einem Mittelwert und einem Median von 0,9 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/ g TS. Bezogen auf die Landnutzung liegen die mittleren

Konzentrationen der Summe der quantifizierten PCDD/F an den forstlich genutzten Standorten (Mittelwert 8,7 pg/g TS; Median 2,3 pg/g TS; n=11), den in Meeresnähe gelegenen Standorten (Mittelwert und Median 6 pg/g TS; n=2) und den als agrarisch genutzt eingestuften Standorten (Mittelwert 7,0 pg/g TS; Median 6,2 pg/g TS; n=6) in einem ähnlichen niedrigen Bereich. Die höchsten Werte wurden an den als urban eingestuften Standorten ermittelt (Mittelwert und Median 18,9 pg/g TS; n=2). Ein deutlicher Unterschied zwischen medianen Konzentrationen von bewaldeten Standorten und offenem Land ist nicht feststellbar. Aufgrund der geringen Quantifizierungshäufigkeit für PCB wurde eine landnutzungsbezogene Auswertung für PCB nicht durchgeführt.

Der an sieben Standorten mögliche zeitliche Vergleich der PCDD/F-Konzentrationen aus dem Moosmonitoring 2020 zu den Werten aus dem Moosmonitoring 2015 zeigt im Mittel über die sieben Standorte abnehmende Konzentrationen (Anhang C.2.3). Der inferenz-statistische Vergleich medianer POP-Konzentrationen (Anhang B.3) war für die drei am häufigsten quantifizierten PCDD/F möglich und zeigt Konzentrationsabnahmen von -30 % bis - 49 %. Auch bezogen auf einzelne Standorte ist der zeitliche Unterschied einheitlich fallend (Anhang C.2.4).

Die räumliche Verteilung zeigt die höchsten PCDD/F-Konzentrationen in industriell und urban geprägten westlichen Regionen von Deutschland (Nordrhein-Westfalen; Anhang D.1.2). Konzentrationen an den übrigen untersuchten Standorten sind deutlich geringer. Dies bildet auch die geostatistische Flächenschätzung der PCDD/F-Konzentrationen in Moosen ab (Abschnitt 7, Anhang F.3.2).

3.5.3 Hexabromcyclododekan (HBCD)

HBCD wurde in allen Moosproben gefunden. Von den drei untersuchten Isomeren wurden α -HCBd und γ -HCBd in 95 % der Proben oder mehr quantifiziert. β -HCBd wurde in ca. 76 % der Proben gefunden. Den höchsten Anteil an der Summe der drei Isomere hat α -HCBd mit im Mittel 53 % gefolgt von γ -HCBd mit im Mittel 36 %. Der Anteil von β -HCBd beträgt ca. 11 %. Dies bestätigt prinzipiell die Ergebnisse des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019, Dreyer et al. 2018) und zeigt, ähnlich zu Befunden in Fauna (Baron et al. 2015), die präferierte Akkumulation von α -HCBd in Moos im Vergleich zur technischen Mischung, wo die Anteile bei nur 3 % bis 100 % liegen. Die Konzentrationen von HBCD in den Moosproben liegen zwischen 23,4 pg/g TS (Ni 124_139, Liebenau-Pennigsehl - Nienburg Weser) und 1215 pg/g TS (RP 27, Mainz - Mainz-Bingen; Anhang C.1.7) mit einem Mittelwert von 254 pg/g TS und einem Median von 173 pg/g TS. Bezogen auf die Landnutzung sind die mittleren HBCD-Konzentrationen an den in Meeresnähe gelegenen Standorten am geringsten (Mittelwert und Median 150 pg/g TS; n=2), gefolgt von agrarisch eingestuften Standorten (Mittelwert 343 pg/g TS; Median 193 pg/g TS; n=6) und den forstlich genutzten Standorten (Mittelwert 199 pg/g TS; Median 156 pg/g TS; n=11). Die höchsten Werte wurden an den als urban eingestuften Standorten ermittelt (Mittelwert und Median 398 pg/g TS; n=2). Die HBCD-Konzentrationen an bewaldeten Standorten (Mittelwert 267 pg/g TS, Median 173 pg/g TS, n=19) sind etwas höher als die der Offenlandstandorte (Mittelwert und Median 133 pg/g TS, n=2).

Der an sieben Standorten mögliche zeitliche Vergleich der HBCD-Konzentrationen aus dem Moosmonitoring 2020 zu den Werten aus dem Moosmonitoring 2015 zeigt im Mittel über die sieben Standorte abnehmende Konzentrationen (Anhang C.2.7). Der inferenz-statistische Vergleich medianer POP-Konzentrationen (Anhang B.3) zeigt Konzentrationsabnahmen von - 77 % bis - 87 %.

Die räumliche Verteilung zeigt die höchsten HBCD-Konzentrationen in industriell und urban geprägten westlichen Regionen (Anhang D.1.4). Von dort ausgehend fallen die HBCD-

Konzentrationen Richtung Norden, Osten und Süden ab, wobei ein Dreieck (Eckpunkte NW 39, SL 9, SN 240) vergleichsweise höherer Werte in Mitteldeutschland erkennbar ist. Leicht erhöhte HBCD-Konzentrationen sind auch an den Standorten SH 36 (Wankendorf – Plön) und SH 51 (Westerland - Nordfriesland) erkennbar. Dies bildet auch die geostatistische Flächenschätzung der HBCD-Konzentrationen in Moosen ab wobei sich der erhöhte Messwert von NW39 nicht widerspiegelt (Abschnitt 7, Anhang F.3.4).

3.5.4 Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Von den untersuchten 24 PBDE wurden fünfzehn nicht (BDE 17, BDE 71, BDE 77, BDE 85, BDE 119, BDE 126, BDE 156, BDE 184, BDE 191) oder nur selten (BDE 28, BDE 138, BDE 154, BDE 196, BDE 197, BDE 206; in max. 20 % der Proben) quantifiziert. BDE 47, BDE 99 und BDE 100 wurden in mehr als 95 % der Proben quantifiziert, BDE 153 und BDE 209 in mehr als 60 %. Dabei ist anzumerken, dass die Bestimmungsgrenzen für das vollständig bromierte BDE 209 deutlich höher sind als für die anderen untersuchten PBDE, was sich trotz hoher Konzentrationen auf Quantifizierungshäufigkeit auswirkt. Da das BDE 209 im Vergleich zu den anderen untersuchten PBDE in deutlich höheren Konzentrationen vorkommt, wird es im Folgenden oft getrennt diskutiert und aus Summenwerten exkludiert. Die Konzentrationen von BDE 209 in den Moosproben liegen zwischen < Bestimmungsgrenze und 1630 pg/g TS (NW 39, Lengerich – Steinfurt) mit einem Mittelwert pg/g TS von 419 und einem Median von 400 pg/g TS. Im Vergleich dazu liegen die Summenkonzentrationen der verbleibenden 23 PBDE zwischen 33 pg/g TS und 688 pg/g TS (NW 27, Engelskirchen - Bergischer Kreis) mit einem Mittelwert pg/g TS von 152 und einem Median von 88 pg/g TS. Von diesen 23 PBDE werden die höchsten Anteile für BDE 47 und BDE 99 gefunden. Diese Ergebnisse bestätigen Resultate des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019, Dreyer et al 2018). Der deutliche Befund für BDE 209 mit Spuren von NonaBDE weist eine Ähnlichkeit zum Muster kommerzieller Deca-BDE-Gemische auf während die Dominanz von BDE 47 und BDE 99 mit geringeren Anteilen von BDE 100, BDE 153 und BDE 154 dem Muster der kommerziellen Penta-BDE-Mischung ähnlich ist (UBA 2023, Mariussen 2008). Bezogen auf die Landnutzung sind die mittleren Summenkonzentrationen der 23 PBDE an den in Meeresnähe gelegenen Standorten am geringsten (Mittelwert und Median 55,8 pg/g TS; n=2), gefolgt von agrarisch eingestufteten Standorten (Mittelwert 121 pg/g TS; Median 85,4 pg/g TS; n=6) und den forstlich genutzten Standorten (Mittelwert 143 pg/g TS; Median 87,9 pg/g TS; n=11). Die höchsten Werte wurden an den als urban eingestufteten Standorten ermittelt (Mittelwert und Median 390 pg/g TS; n=2). Die Summenkonzentrationen für 23 PBDE an bewaldeten Standorten (Mittelwert 160 pg/g TS, Median 95 pg/g TS, n=19) sind etwas höher als die der Offenlandstandorte (Mittelwert und Median 77 pg/g TS, n=2).

Der an sieben Standorten mögliche zeitliche Vergleich der PBDE-Konzentrationen aus dem Moosmonitoring 2020 zu den Werten aus dem Moosmonitoring 2015 zeigt im Mittel über die sieben Standorte fallende oder stagnierende Konzentrationen (Anhang C.2.8). Der inferenzstatistische Vergleich medianer POP-Konzentrationen (Anhang B.3) war für die PBDE möglich und zeigt Konzentrationsabnahmen von -26 % bis - 54 % für BDE 47, 99 und 100. Für BDE 209 nahmen die Konzentrationen um 35 % zu. Bezogen auf einzelne Standorte zeigen sich sowohl für die Summenkonzentrationen der 23 PBDE als auch für die im Anhang betrachteten ausgewählten Einzelverbindungen deutlich fallende Konzentrationen (Anhang C.2.9 bis C.2.13). Während die Konzentrationsabnahme an den Standorten Ni 88 (Solling bei Sievershausen - Dassel), SL 5 (Warndt bei Völklingen – Saarbrücken) und ST 204 (Harz bei Ilsenburg – Harz) deutlich ist, fällt sie an den anderen Standorten weniger prägnant aus.

Die räumliche Verteilung zeigt die höchsten Summenkonzentrationen der 23 PBDE und Konzentrationen von BDE 209 in industriell und urban geprägten westlichen Regionen von

Deutschland (Anhang D.1.5). Von dort ausgehend fallen die PBDE-Konzentrationen Richtung Norden, Osten und Süden ab, wobei ein Dreieck (Eckpunkte NW 39, SL 9, SN 240) vergleichsweise höherer Werte in Mitteldeutschland erkennbar ist. Auffallend erhöhte BDE 209-Konzentrationen sind auch an den Standorten SH 36 (Wankendorf – Plön) und SH 51 (Westerland - Nordfriesland) erkennbar. Dies bildet auch die geostatistische Flächenschätzung der PBDE-Konzentrationen in Moosen ab (Abschnitt 7, Anhang F.3.5, Anhang F.3.6).

3.5.5 Weitere halogenierte Flammschutzmittel (HFR)

Von den untersuchten alternativen halogenierten Flammschutzmitteln wurden neun Substanzen nicht (ATE, EHTEBB, Dec 603, Dec 604, DPMA, Cl₁₀-Anti-DP, Cl₁₁-Anti-DP) oder nur selten (BEHTBP, PBEB; in max. 20 % der Proben) quantifiziert. In jeder Moosprobe konnte DP (sowohl syn-DP als auch anti-DP) quantifiziert werden. Häufig gefunden und nachfolgend im Detail beschrieben wurden DPTE (in 67 % der Proben), PBT (in 76 % der Proben), HBBz (in 57 % der Proben) und DBDPE (in 67 % der Proben). Wie auch für das BDE 209, hat DBDPE als hochbromierte Verbindung deutlich höhere Bestimmungsgrenzen als die restlichen HFR, was sich trotz hoher Konzentrationen auf Quantifizierungshäufigkeit auswirkt. Da es wie BDE 209 in vergleichsweise deutlich höheren Konzentrationen vorkommt, wird DBDPE im Folgenden oft getrennt diskutiert und ggf. aus Summenwerten exkludiert. Abgesehen von DBDPE ist das Muster der verbleibenden untersuchten HFR durch hohe Anteile von DP und DPTE geprägt (mittlerer Anteil der Summe von syn-DP und anti-DP 37 %; mittlerer Anteil DPTE 34 %). Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse die Resultate des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019, Dreyer et al 2018).

Dechloran Plus (DP)

DP gilt als Ersatzstoff für das regulierte DecaBDE. Die Konzentrationen von DP liegen zwischen 20,7 pg/g TS (BB119, Gransee - Oberhavel) und 635 pg/g TS (NW 39, Lengerich - Steinfurt) mit einem Mittelwert von 179 pg/g TS und einem Median von 134 pg/g TS. Für DP wird vielfach der Anteil von anti-DP am Gesamt-DP als $f(\text{anti})$ ausgewiesen. Dieser Wert beträgt für die untersuchten Moosproben im Mittel 0,7 (0,6 bis 0,9) und lässt, im Bereich typischer technischer Gemische liegend, keine generelle stereospezifische Akkumulation in Moos annehmen. Bezogen auf die Landnutzung sind die mittleren DP-Konzentrationen an den in Meeresnähe gelegenen Standorten am geringsten (Mittelwert und Median 138 pg/g TS; n=2), gefolgt von agrarisch eingestuft Standorten (Mittelwert 142 pg/g TS; Median 112 pg/g TS; n=6) und den forstlich genutzten Standorten (Mittelwert 178 pg/g TS; Median 134 pg/g TS; n=11). Die höchsten Werte wurden an den als urban eingestuften Standorten ermittelt (Mittelwert und Median 355 pg/g TS; n=2). Die DP-Konzentrationen an bewaldeten Standorten (Mittelwert 183 pg/g TS, Median 134 pg/g TS, n=19) sind etwas höher als die der Offenlandstandorte (Mittelwert und Median 138 pg/g TS, n=2).

Der an sieben Standorten mögliche zeitliche Vergleich der DP-Konzentrationen aus dem Moosmonitoring 2020 zu den Werten aus dem Moosmonitoring 2015 zeigt sowohl im Mittel über die sieben Standorte als auch bezogen auf die einzelnen Standorte sinkende Konzentrationen (Anhang C.2.16). Der inferenz-statistische Vergleich medianer POP-Konzentrationen (Anhang B.3) zeigt für DP eine Konzentrationsabnahme von im Mittel -31 %. Eine durchaus erwartbare Erhöhung der DP-Konzentrationen aufgrund der Substituierung von DecaBDE zeichnet sich nicht ab und deckt sich mit Befunden von Proben aus der Umweltprobenbank des Bundes (Dreyer et al 2021).

Die räumliche Verteilung zeigt die höchsten DP-Konzentrationen in industriell und urban geprägten westlichen Regionen von Deutschland (Anhang D.1.6). Von dort ausgehend fallen die

DP-Konzentrationen Richtung Osten ab, wobei das auch für andere Flammschutzmittel beschriebene Dreieck (Eckpunkte NW 39, SL 9, SN 240) mit vergleichsweise höheren Werten in Mitteldeutschland erkennbar ist. Leicht erhöhte DP-Konzentrationen sind auch an den Standorten SH 36 (Wankendorf – Plön) und SH 51 (Westerland - Nordfriesland) erkennbar. Die DP-Konzentrationen waren räumlich nicht autokorreliert, so dass in Abschnitt 7 kein Kriging zur geostatistische Flächenschätzung durchgeführt werden konnte.

Decabromodiphenylethane (DBDPE)

Wie DP gilt auch DBDPE als Ersatzstoff für das regulierte DecaBDE. Die Konzentrationen von DBDPE liegen zwischen < Bestimmungsgrenze und 7650 pg/g TS (NW 27, Engelskirchen - Oberbergischer Kreis) mit einem Mittelwert von 2085 pg/g TS und einem Median von 1635 pg/g TS. Bezogen auf die Landnutzung sind die mittleren DP-Konzentrationen an den in Meeresnähe gelegenen Standorten am geringsten (Mittelwert und Median 765 pg/g TS; n=2), gefolgt von agrarisch eingestuften Standorten (Mittelwert 1826 pg/g TS; Median 2050 pg/g TS; n=6) und den forstlich genutzten Standorten (Mittelwert 1969 pg/g TS; Median 1300 pg/g TS; n=11). Die höchsten Werte wurden an den als urban eingestuften Standorten ermittelt (Mittelwert und Median 4385 pg/g TS; n=2). Die DBDPE-Konzentrationen an bewaldeten Standorten (Mittelwert 2138 pg/g TS, Median 1570 pg/g TS, n=19) sind vergleichbar mit denen der Offenlandstandorte (Mittelwert und Median 1715 pg/g TS, n=2).

Der an sieben Standorten mögliche zeitliche Vergleich der DBDPE-Konzentrationen aus dem Moosmonitoring 2020 zu den Werten aus dem Moosmonitoring 2015 ergibt uneinheitliche Befunde (Anhang C.2.20). Dies wurde in ähnlicher Weise auch für Proben der Umweltprobenbank des Bundes beschrieben (Dreyer et al 2021). Einzig am Standort ST 204 sind sinkende DBDPE-Konzentrationen in den Moosproben von 2015 nach 2020 zu erkennen. An den Standorten BY 227 (Wimbach - Berchtesgadener Land), ST 119 (Dübener Heide bei Tornau - Wittenberg), SL 5 (Völklingen - RV Saarbrücken) steigen die Konzentrationen von 2015 nach 2020, was eine Substituierung von DecaBDE durch DBDPE nachzeichnen könnte. An den anderen Standorten konnten entweder im Moosmonitoring 2015 oder 2020 die Proben nicht analysiert werden. Der inferenz-statistische Vergleich medianer POP-Konzentrationen über alle Standorte (Anhang B.3) zeigt für DBDPE eine Konzentrationszunahme von 96 %.

Die räumliche Verteilung zeigt die höchsten DBDPE-Konzentrationen in industriell und urban geprägten westlichen Regionen (Anhang D.1.7). Von dort ausgehend fallen die DP-Konzentrationen Richtung Osten ab, wobei das auch für andere Flammschutzmittel beschriebene Dreieck (Eckpunkte NW 39, SL 9, SN 240) mit vergleichsweise höheren Werten in Mitteldeutschland, wenn auch weniger stark ausgeprägt, erkennbar bleibt. Leicht erhöhte DBDPE-Konzentrationen sind auch an den Standorten SH 36 (Wankendorf – Plön) und SH 51 (Westerland - Nordfriesland) erkennbar. Dies bildet auch die geostatistische Flächenschätzung der DBDPE-Konzentrationen in Moosen ab (Abschnitt 7, Anhang F.3.7).

2,3-Dibromopropyl-2,4,6-tribromophenylether (DPTE)

Die Konzentrationen von DPTE liegen zwischen < Bestimmungsgrenze und 374 pg/g TS (TH 68, Suhl) mit einem Mittelwert von 163 pg/g TS und einem Median von 209 pg/g TS. Bezogen auf die Landnutzung sind die mittleren DPTE-Konzentrationen an in Meeresnähe gelegenen Standorten am geringsten (Mittelwert und Median 107 pg/g TS; n=2) gefolgt von agrarisch eingestuften Standorten (Mittelwert 135 pg/g TS; median 105 pg/g TS; n=6). Die forstlich genutzten Standorte (Mittelwert 185 pg/g TS; Median 213 pg/g TS; n=11) und die als urban eingestuften Standorte (Mittelwert und Median 185 pg/g TS; n=2) weisen die höchsten Mittelwerte auf. Die DPTE-Konzentrationen an bewaldeten Standorten (Mittelwert 169 pg/g TS,

Median 209 pg/g TS, n=19) sind etwas höher als die der Offenlandstandorte (Mittelwert 107 pg/g TS, n=2).

Der an sieben Standorten mögliche zeitliche Vergleich der DPTE-Konzentrationen aus dem Moosmonitoring 2020 zu den Werten aus dem Moosmonitoring 2015 zeigt im Mittel über die sieben Standorte (Anhang C.2.15) steigende Konzentrationen. Der inferenz-statistische Vergleich medianer POP-Konzentrationen (Anhang B.3) zeigt für DPTE eine Konzentrationszunahme von 71 %. Bezogen auf die einzelnen Standorte ist der Konzentrationsverlauf uneinheitlich (Anhang C.2.18).

Die räumliche Verteilung der DPTE-Konzentrationen ist mit Ausnahme weniger Standorte ohne Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze als relativ gleichmäßig einzustufen (Anhang D.1.8), was sich von der Verbreitung anderer hier untersuchter Flammschutzmittel unterscheidet. Es ist hierbei zu beachten, dass die ermittelten DPTE-Konzentrationen im Gegensatz zu diesen anderen Flammschutzmitteln vergleichsweise nahe der Bestimmungsgrenze liegen. Die DP-Konzentrationen waren räumlich nicht autokorreliert, so dass in Abschnitt 7 kein Kriging zur geostatistische Flächenschätzung durchgeführt werden konnte.

Pentabromtoluol (PBT)

Die Konzentrationen von PBT liegen zwischen < Bestimmungsgrenze und 80,5 pg/g TS (SH 36, Børnhøvedter Seengebiet bei Wankendorf - Plön) mit einem Mittelwert von 37,3 pg/g TS und einem Median von 36,7 pg/g TS. Bezogen auf die Landnutzung sind die mittleren PBT-Konzentrationen an den in Meeresnähe gelegenen Standorten am geringsten (Mittelwert und Median 14,0 pg/g TS; n=2), gefolgt von agrarisch eingestuft Standorten (Mittelwert 33,6 pg/g TS; Median 34,6 pg/g TS; n=6) und den als urban eingestuft Standorten (Mittelwert und Median 35,5 pg/g TS; n=2). Die höchsten Werte wurden an den forstlich genutzten Standorten (Mittelwert 44 pg/g TS; Median 45,7 pg/g TS; n=11) ermittelt. Die PBT-Konzentrationen an bewaldeten Standorten (Mittelwert 38,2 pg/g TS, Median 37,9 pg/g TS; n=19) sind etwas höher als die der Offenlandstandorte (Mittelwert und Median 29,6 pg/g TS, n=2).

Der an sieben Standorten mögliche zeitliche Vergleich der PBT-Konzentrationen aus dem Moosmonitoring 2020 zu den Werten aus dem Moosmonitoring 2015 zeigt sowohl im Mittel über die sieben Standorte als auch bezogen auf die einzelnen Standorte (mit Ausnahme von NI 88) steigende Konzentrationen (Anhang C.2.16, Anhang C.2.19). Der inferenz-statistische Vergleich medianer POP-Konzentrationen (Anhang B.3) weist für PBT eine Konzentrationszunahme von 235 % aus.

Die räumliche Verteilung der PBT-Konzentrationen ist mit Ausnahme weniger Standorte ohne Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze in Nordrhein-Westfalen, Hessen und Rheinland-Pfalz als relativ gleichmäßig einzustufen (Anhang D.1.9), was sich von der Verbreitung anderer hier untersuchter Flammschutzmittel unterscheidet. Es ist hierbei zu beachten, dass die ermittelten PBT-Konzentrationen im Gegensatz zu diesen anderen Flammschutzmitteln vergleichsweise nahe der Bestimmungsgrenze liegen. Dies bildet auch die geostatistische Flächenschätzung der PBT-Konzentrationen in Moosen ab (Abschnitt 7, Anhang F.3.8).

Hexabrombenzol

Die Konzentrationen von HBBz liegen zwischen < Bestimmungsgrenze und 19,9 pg/g TS (BY 206, Rachel - Freyung-Grafenau) mit einem Mittelwert von 5,7 pg/g TS und einem Median von 7,1 pg/g TS (bei Berücksichtigung von Werten kleine Bestimmungsgrenze als 0). Bezogen auf die Landnutzung sind die mittleren HBBz-Konzentrationen sehr ähnlich. An den urbanen (Mittelwert und Median 4,3 pg/g TS; n=2) und an den in Meeresnähe gelegenen Standorten (Mittelwert und Median 4,8 pg/g TS; n=2) waren die HBBz-Konzentrationen am geringsten,

gefolgt von forstlich genutzten Standorten (Mittelwert 5,9 pg/g TS; Median 7,1 pg/g TS; n=11) und den als agrarisch eingestuften Standorten (Mittelwert 6,1 pg/g TS; median 7,9 pg/g TS; n=6). Die HBBz-Konzentrationen an bewaldeten Standorten (Mittelwert 5,8 pg/g TS, median 7,1 pg/g TS; n=19) sind etwas höher als die der Offenlandstandorte (Mittelwert und Median 4,8 pg/g TS, n=2).

Der an sieben Standorten mögliche zeitliche Vergleich der HBBz-Konzentrationen aus dem Moosmonitoring 2020 zu den Werten aus dem Moosmonitoring 2015 zeigt ein uneinheitliches Bild (Anhang C.2.20). Im Mittel über die sieben Standorte steigen die Konzentrationen (Anhang C.2.15). Der inferenz-statistische Vergleich medianer POP-Konzentrationen (Anhang B.3) weist für HBBz eine Konzentrationszunahme von 211 % aus. Ein deutlicher Konzentrationsrückgang von 2015 nach 2020 ist am Standort Ni 88 (Sievershausen - Stadt Dassel) zu verzeichnen. An den Standorten BY 228 (Scheyern - Pfaffenhofen), ST 204 (Ilsenburg - Harz) und SL 5 (Völklingen - RV Saarbrücken) steigen die Konzentrationen von 2015 nach 2020.

Die räumliche Verteilung der HBBz-Konzentrationen ist mit Ausnahme weniger Standorte ohne Befunde oberhalb der Bestimmungstrenze in Nordrhein-Westfalen, Hessen und Rheinland-Pfalz sowie in Brandenburg und Mecklenburg-Vorpommern als relativ gleichmäßig einzustufen (Anhang D.1.10), was sich von der Verbreitung einiger anderen hier untersuchten Flammenschutzmittel unterscheidet. Es ist hierbei zu beachten, dass die ermittelten HBBz-Konzentrationen im Gegensatz zu diesen anderen Flammenschutzmitteln vergleichsweise nahe der Bestimmungsgrenze liegen. Dies bildet auch die geostatistische Flächenschätzung der HBBz-Konzentrationen in Moosen ab (Abschnitt 7, Anhang F.3.9).

3.5.6 Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Perfluorierte Alkylsubstanzen sind eine wichtige Schadstoffgruppe, die weltweit in Umweltkompartimenten beobachtet wurde. Da PFAS auch in Außenluft- und Niederschlagsproben vorkommen (Bjørnsdóttir et al. 2023, Cousins et al. 2022, Dreyer et al. 2010), bestand die Veranlassung, diese Verbindungen auch in Moos zu untersuchen. PFAS wurden in Moosproben der POP-Pilotphase des Moosmonitorings 2015 mit einer Ausnahme nicht oberhalb der Bestimmungsgrenzen quantifiziert, was vermuten ließ, dass Moose ungeeignete Bioindikatoren für derzeitige PFAS-Depositionsregimes darstellen (Schröder et al. 2019, Dreyer et al. 2018) bzw. eine Bioakkumulation in analytisch nicht qualitativ ausreichend quantifizierbarem Ausmaß stattfindet. Die Analysen des erweiterten Probenumfangs des Moosmonitorings 2020 bestätigen die Ergebnisse der Pilotphase prinzipiell. PFAS wurden nur vereinzelt in wenigen Proben quantifiziert. Am häufigsten wurden PFHxA (in drei Proben, maximal 4,3 ng/g TS), PFOS (in drei Proben, maximal 0,8 ng/g TS) und 6:2 FTS (in drei Proben, maximal 5,8 ng/g TS) quantifiziert. PFHpS wurde zweimal, PFHxS und PFPA wurden einmal quantifiziert. Die Befunde verteilen sich überwiegend auf verschiedene Proben. Weitere PFAS wurden nicht oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden.

3.5.7 Pestizide

Von den im Screening der fünf Moosproben untersuchten ca. 650 Einzelverbindungen wurde lediglich Aldrin in der Probe ST 204 (Ilsenburg – Harz; 11 ng/g) oberhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen gefunden. Azoxystrobin, Boscalid, Carbendazim, Tebuconazol, Terbutylazin und Terbutylazin-desethyl konnten zum Teil nachgewiesen werden, die Konzentrationen waren jedoch nicht quantifizierbar.

Die Target-basierte Untersuchung von 27 klassischen Organochlorpestiziden in drei Moosproben lieferte ebenfalls nur vereinzelte Befunde von Hexachlorcyclohexan (HCH), 4,4'-

DDT, 4,4'-DDE und 4,4'-DDD. Weitere Pestizide wurden nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

3.5.8 Zusammenfassung

Im Moosmonitoring 2020 wurden an 21 Standorten verschiedene Gruppen von persistenten organischen Schadstoffen untersucht. Darunter waren auch sieben Standorte, die schon im Moosmonitoring 2015 beprobt wurden. Die höchsten Konzentrationen wurden für die Stoffgruppe der PAK gefunden. Unter den halogenierten POP stechen die Flammschutzmittel deutlich heraus, insbesondere die Einzelverbindungen DBDPE, BDE 209 sowie DPTE, HBCD und Dechloran Plus. Dioxinähnliche PCB und PFAS wurden selten oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden. PBB und DIN-PCB lagen immer unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Die Ergebnisse des Moosmonitorings 2020 bestätigen in ihrer Größenordnung überwiegend die Ergebnisse des Moosmonitoring 2015. Dabei lassen sich erstmalig substanzspezifisch zeitliche Tendenzen erkennen. Für Komponenten, die in beiden Surveys häufig gefunden wurden, sind die Konzentrationen meist vom Moosmonitoring 2015 zum Moosmonitoring 2020 gesunken. Ausnahmen bilden hier vor allem die Flammschutzmittel PBT (an fast allen Standorten steigende Werte), HBBz und DPTE (an 3 bzw. 2 von 7 Standorten steigende Werte) und DBDPE als potentieller DecaBDE-Ersatzstoff (an 3 von 7 Standorten steigende Werte). DP, ebenfalls als DecaBDE-Ersatzstoff charakterisiert, zeigt im Gegensatz zum DBDPE an allen Standorten deutlich fallende Werte. Die räumliche Verteilung der Substanzen weist vielfach einen Konzentrationsgradienten mit erhöhten Werten in dicht besiedelten und industrialisierten westlich gelegenen Gebieten von Deutschland hin zu geringeren Konzentrationen in östlichen Gebieten auf. Dabei ist oftmals ein Dreieck (Eckpunkte NW 39, SL 9, SN 240) mit vergleichsweise höheren Werten in Mitteldeutschland erkennbar. Als urban klassifizierte Standorte zeigen für die meisten Schadstoffe/Schadstoffgruppen im Mittel die höchsten Konzentrationen. In Meeresnähe gelegene Standorte haben im Mittel oft aber nicht ausschließlich die geringsten Werte.

4 Untersuchung der Moosproben auf Mikroplastik

4.1 Stand des Wissens und Mikroplastikanalytik

Als Mikroplastik werden Kunststoffe bezeichnet, welche in einer Dimension von 1 – 1000 µm vorliegen, wobei Plastikfragmente in einer Größenordnung von 1000 – 5000 µm als großes Mikroplastik bezeichnet werden (Ivleva 2021). Mikroplastik stellt eine weltweit vorkommende anthropogene Umweltbelastung dar, deren Auswirkung auf die Ökosysteme noch unklar ist. Der Nachweis von Mikroplastik in den unterschiedlichen Umweltkompartimenten ist daher ein wichtiger Aspekt innerhalb der Mikroplastikforschung.

Bereits etablierte analytische Methoden für den Nachweis von Mikroplastik in der Umwelt basieren auf mikroskopisch-spektroskopischen Analyseverfahren, wie der Fourier Transformation Infrarot Mikroskopie (µFTIR) und der Raman-Spektroskopie (Mikroskopie - µRaman), sowie thermoanalytischen Analyseverfahren, wie der Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie oder der Thermoextraktions-Desorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC-MS) (Dümichen et al. 2019, Ivleva 2021, Baruah et al. 2022). Durch mikroskopisch-spektroskopische Methoden werden durch Einzelpartikelanalysen Informationen über Partikelidentität, Partikelanzahl sowie deren Morphologie (Partikelgröße und -form) gewonnen (Veerasingam et al. 2020). Durch die Analyse mit thermoanalytischen Methoden kann neben der Identität des Kunststoffs auch dessen Massenanteil in einer Probe bestimmt werden (Dümichen et al. 2017). Für eine umfassende Analyse und Bewertung von Umweltproben wird daher oft eine Kombination der beiden komplementären Analyseverfahren eingesetzt (Baruah et al. 2022, Al-Azzawi et al. 2022).

Ein wesentlicher Bestandteil der Mikroplastikanalytik ist die Probenvorbereitung zur Reduzierung der in der Probe enthaltenden Matrixbestandteile, da diese einen erheblichen Einfluss auf die analytische Bestimmung haben. So werden Analysenzeit und Aufwand für die Datenauswertung mit steigender Partikelanzahl (Matrix und Plastik) für die mikroskopisch-spektroskopische Methoden wesentlich größer (Anger et al. 2018). Zudem können Matrixbestandteile Fluoreszenz- oder matrixspezifische Signale erzeugen, die sich störend auf die Identifikation des Mikroplastiks auswirken und zu Missinterpretationen bei der Bestimmung der Partikelanzahl führen (Lenz et al. 2015). Aber auch die thermoanalytischen Methoden werden durch eine vorliegende Matrix beeinflusst. Neben Retentionszeitverschiebungen und Signalsuppression können organische Bestandteile, wie Fette oder Wachse, beispielsweise dem Polyethylen (PE) sehr ähnliche Signale erzeugen (Kittner et al. 2022). Dies kann folglich zu falsch positiven Ergebnissen oder einer Überschätzung der PE-Konzentration in einer Probe führen. Daher sollte eine geeignete Probenvorbereitung Matrixbestandteile möglichst weitgehend reduzieren. Je nach Komplexität der zu untersuchenden Materialien und der verwendeten Analyseverfahren sind unterschiedliche bzw. auch mehrere Aufbereitungsschritte zur Matrixabtrennung anzuwenden. Für die Abtrennung anorganischer Bestandteile wird i.d.R. eine Dichtentrennung eingesetzt (Thomas et al. 2020). Um die organische Matrix zu reduzieren, werden zusätzliche Oxidationsschritte mit Enzymen, Peroxiden und / oder dem Fenton-Reagenz durchgeführt (Löder et al. 2017, Hurley et al. 2018).

Mikroplastik konnte bereits in allen Umweltkompartimenten (Boden, Wasser, Luft) nachgewiesen werden. Detailliertere Daten können beispielsweise den Literaturzusammenfassungen von Corradini et al. (2019), Al-Azzawi et al. (2021), Habibi et al. (2022), Yusuf et al. (2022) und Zhang et al. (2020) entnommen werden.

Im Vergleich zur Forschung in Bezug auf den Nachweis von Mikroplastik in wässrigen Systemen und Böden zeigt sich, dass die Forschung im Hinblick auf den Nachweis von atmosphärischem

Mikroplastik noch am Anfang steht (Habibi et al. 2022). Bei den ersten Studien zu luftgetragenen Mikroplastik erfolgte die Identifizierung der Polymere meist durch optische Verfahren Habibi et al. (2022), sodass Informationen über die Masse der Polymere nicht ermittelt wurden. In einer Studie von Peñalver et al. (2021) wurde nach einer aktive Probenahme von PM₁₀ Partikeln (24 Stunden Probenahme) die Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TGA-MS) zur Bewertung der Polystyrolkonzentration in der Luft in einem landwirtschaftlichen Gebiet in Spanien verwendet.

Zur Ermittlung von zeitlichen und lokalen Trends der Mikroplastikkonzentration in der Atmosphäre ist jedoch eine passive Probenahme über die atmosphärische Deposition ohne eine Diskriminierung von Partikelgrößen von Vorteil, da so Informationen über die Partikelgröße und Masse der Polymere bestehen bleiben.

In verschiedenen Studien wurden bereits Mikroplastikpartikel in einer moosähnlichen Matrix (Flechten) detektiert (Loppi et al. 2021, Jafarova et al. 2022). Innerhalb der Studie von Loppi et al. (2021) wurde vor ramanspektrometrischen Analysen ein „hot needle test“ für eine Vorauswahl der zu untersuchenden Partikel verwendet. Auch in der Studie von Jafarova et al. (2022) wurde dieser einfache Test für die Identifikation des Mikroplastiks für Moosproben aus dem Stadtgebiet und 50 km nördlich von Mailand herangezogen. Während außerhalb von Mailand (50 km nördlich) 20 – 26 Mikroplastikpartikel pro Gramm trockener Probe nachgewiesen wurden, konnten im Stadtgebiet 44 – 56 Mikroplastikpartikel pro Gramm trockener Probe detektiert werden (Jafarova et al. 2022). Roblin & Aherne (2020) wiesen auf Moos 24 anthropogene Mikrofasern pro g Trockenmoos nach. Den zitierten Studien können nur Informationen zur Mikroplastikpartikelanzahl bzw. Mikroplastikfaseranzahl entnommen werden.

Mit diesem Projekt kann die Informationslücke zum quali- und quantitativen Nachweis von Mikroplastik mit der dazugehörenden Partikelanzahlgrößenverteilung auf der Matrix Moos in Bezug auf die existierende Literatur geschlossen werden.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden zunächst anhand von 5 Moosproben eine Probenaufarbeitungs- und Analysenmethoden für die TED-GC-MS und die Raman-Spektroskopie erarbeitet. Im Rahmen der Moosmonitorings 2020/21 (MM 2020) wurden 20 Moosproben auf atmosphärisch deponiertes Mikroplastik untersucht. Neben Informationen zur Belastungssituation liefert dieses Vorhaben generelle Aussagen zur Eignung der Matrix Moos als potenzielles Passivsammlersystem (Biomonitor).

Die Probenahmestandorte, der 20 + 5 Moosprobenahmen sind in Abschnitt 2 aufgeführt. Die quali- und quantitative Mikroplastikbestimmung erfolgte mit TED-GC-MS als thermoanalytisches Verfahren für alle Moosproben. Zur Bestimmung der Partikelanzahl an drei ausgewählten Proben wurden die RISE-Technik (Raman Imaging and Scanning Electron Microscopy) und die Raman-Spektroskopie verwendet. Im Ergebnisteil sind die Daten aller Moosproben gemeinsam angegeben und dargestellt.

4.2 Methodenentwicklung

Die Arbeiten zur Methodenentwicklung und Validierung erfolgten mit den in Tabelle 2 dargestellten 5 zusätzlich genommenen Moosproben.

Für die Kalibrierungen (zur Quali- und Quantifizierung) wurde zusätzlich repräsentatives Testmaterial bestehend aus Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (Berlin, Deutschland) verwendet. Parameter, wie die Dichte oder Partikelgröße

der genutzten Polymere sind in Tabelle 8 zusammengestellt, wobei die Partikelgröße vom Hersteller mit Laserbeugung (HELOS/BR+RODOS/L+ASPIROS, Sympatec, Deutschland) ermittelt wurden. Für SBR gibt es derzeit keinen Hersteller, der definierte Partikelgrößen produziert.

Tabelle 8: Partikelgröße und Dichte der verwendeten Polymerarten Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR).

Polymerart	Partikelgrößenverteilung			Dichte [g/cm ³]
	X ₅₀ [µm]	Absolute Standardabweichung [µm]	Relative Standardabweichung [%]	
Polystyrol (PS)	206	13,4	6,5	1,05
Polyethylenterephthalat (PET)	62	0,4	0,7	1,38
Polypropylen (PP)	174	0,7	0,4	0,92
Polyethylen (PE)	20	0,1	0,5	0,92
Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	n.n.	n.n.	n.n.	1,3 – 1,6

X₅₀ ist der mittlere Partikeldurchmesser. n.n. nicht nachweisbar

Quelle: Bundesanstalt für Materialforschung (BAM)

4.2.1 Probenaufarbeitung

Ziel war zum einen die Entwicklung einer geeigneten Probenvorbereitung für den qualitativen und quantitativen Nachweis von Mikroplastik auf Moos mit TED-GC-MS und zum anderen zur Bestimmung von Partikelgröße und Morphologie mit korrelativer Raman Imaging- und Rasterelektronen-Mikroskopie (RISE). Während für die TED-GC-MS eine einfache Matrixreduktion ausreichen sollte, müssen störende anorganische und organische Matrixbestandteile vor der Untersuchung an der Kombination aus Rasterelektronen- (REM) und Raman-Mikroskopie möglichst vollständig abgetrennt werden. Partikelgröße und -morphologie der Polymere müssen hierbei nach der Probenvorbereitung zwingend erhalten bleiben. Eine hohe Wiederfindung der Polymere nach einer Probenaufbereitung ist Voraussetzung für empfindliche und reproduzierbare Analysenmethoden. Aufgrund dieser Anforderungen wurden für beide Analysenmethoden voneinander abweichende Probenaufbereitungsprozeduren entwickelt, die im Folgenden dargestellt sind.

4.2.1.1 Probenpräparation

Der erste Schritt der Probenaufbereitung war die Präparation aller Moosproben in Anlehnung an die Vorgaben des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019). Die Abtrennung der jungen Triebe des Mooses erfolgte dazu in einer Laminar Air Flow Werkbank ohne Handschuhe mit gereinigten Metallpinzetten und Scheren. Nur durch die Arbeit in einer Laminar Air Flow Werkbank können zusätzliche Kontaminationen des Mooses aus der Umgebungsluft mit Mikroplastik vermieden werden. Die Proben wurden von anhaftendem Fremdmaterialien (Gras, Nadeln, Blätter, Bodenpartikel u.ä.) gesäubert. In den Moosproben Ni86, NW55, BW802, RP03, ST204, HE64 sind zusätzliche, vereinzelte und visuell gut detektierbare Partikel (> 1 mm) aussortiert worden. Aufgrund der Größe dieser Partikel wurde angenommen, dass diese Partikel

nicht aus der atmosphärischen Deposition stammen können. Zusätzliche Raman-Untersuchungen dieser Partikel zeigten, dass sie nicht aus Kunststoffen bestehen. Diese Partikel wurden daher aussortiert.

Nach der Probenpräparation wurden die Moosproben bei 40 °C für 24 Stunden im Stahltrockenschrank getrocknet und anschließend bis auf eine Rückstellprobe von ca. 2-3g homogenisiert. Die Grundvoraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse ist die Untersuchung einer homogenen Probe. Dies erscheint zunächst banal, kann aber je nach Probenart (Filterprobe, Pflanzenmaterial, Flüssigprobe, Feststoff) und Menge des Mikroplastiks in der Probe eine große Herausforderung darstellen, wie dies im Rahmen von Bodenuntersuchungen bereits gezeigt wurde (Dierkes et al. 2019). Die Homogenisierung der Moosproben erfolgt mit einem handelsüblichen Pürierstab aus Metall. Die so vorbereiteten Moosproben wurden bis zur Analytik im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt.

4.2.1.2 Oxidativer Aufschluss

Der Fenton-Aufschluss ist eine durch Eisensalze katalysierte Oxidation organischer Materialien mit Wasserstoffperoxid im sauren Milieu. Die in der Reaktion zwischen den Eisen(II)-Ionen und dem Wasserstoffperoxid entstehenden Hydroxylradikale ($\cdot OH$) stellen ein starkes Oxidationsmittel dar. Dieser Aufschluss wird in der Literatur für Proben mit hohem organischem Anteil empfohlen (Hurley et al. 2018). Für die Untersuchung von Wasser- und Bodenproben ist der Fenton-Aufschluss kombiniert mit einer Dichtentrennung mit Natriumjodid (NaI) bereits am IUTA etabliert, eine Durchführungsvorschrift (ein Protokoll) wurde dazu formuliert (Knoop et al. 2021; Al-Azzawi et al. 2022, Funck et al. 2021). Dieses Protokoll musste für die Matrix Moos angepasst werden. Eine Dichtentrennung war mit dem leichten Material, Moos, nicht möglich (Abschnitt 4.2.1.3). Nachfolgend ist die finale Methode beschrieben:

Mit einer Teilprobe (1 g Trockenmasse (TM)) Moos erfolgte ein oxidativer Aufschluss mit Fenton-Reagenz. 30 mL Wasserstoffperoxid (30%, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) sind schrittweise mit 1 mL/min zur mit Katalysatorlösung (Eisensulfat-heptahydrat ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$); Sigma-Aldrich; V = 30 mL; 0,05 M Fe (II); pH = 4) benetzten Moosprobe gegeben worden. Durch diese Vorgehensweise konnte ein schlagartiger Temperaturanstieg beim Einsetzen der Oxidationsreaktion vermieden werden, so dass Verluste der verschiedenen Polymere vernachlässigt werden können. Nach Abklingen der Reaktion wurden ausgefallene Eisensalze durch die zusätzliche Zugabe von Schwefelsäure (95-98%; AppliChem GmbH, Deutschland) gelöst. Die Filtration der entstandenen Suspension erfolgte im Vakuum über ein 5 µm PTFE-Filter. Zur weiteren Reduktion der Matrix wurde der Überstand in ein 30 mL Glasvial überführt und erneut ein Fenton-Aufschluss durchgeführt. Hierbei wurde die Probe mit 2 mL Katalysatorlösung benetzt und im Anschluss 2 mL Wasserstoffperoxid langsam hinzugegeben. Ein schlagartiger Temperaturanstieg konnte innerhalb des zweiten Aufschlusses ebenfalls nicht beobachtet werden. Die ausgefallenen Eisensalze wurden erneut mit wenigen Tropfen Schwefelsäure gelöst und die Suspension abschließend über einen 5 µm PTFE-Filter filtriert. Mit dieser Methode konnte die Matrix von 1g TM Moos auf ca. 60 mg trockener Probensubstanz reduziert werden. Hiervon wurde ein Aliquot (ca. 10 mg) mit TED-GC-MS analysiert.

Zur Validierung der Probenaufarbeitungsmethode und der TED-GC-MS Messung wurden die Wiederfindungsraten für verschiedene Polymere sowohl ohne als auch mit Matrix (Dotierungsexperimente) bestimmt. Für die Wiederfindungsversuche ohne Matrix wurde eine Mischung der einzelnen Polymere mit dem Fenton aufbereitet und analysiert. Die Ergebnisse sind bei Al-Azzawi et al. (2022) dargestellt. Für die Dotierungsexperimente mit Matrix wurde 1 g Moosprobe (TM) mit einer definierten Menge der verschiedenen Polymere dotiert und anschließend wie oben beschrieben behandelt. Die Dotierungsmenge wurde in Abhängigkeit des

jeweils optimalen Arbeitsbereiches der TED-GC-MS in Bezug auf die verschiedenen Polymere gewählt.

Die in Tabelle 9 dargestellten Wiederfindungsraten der Dotierungsversuche lagen zwischen 46% und 149%, die resultierende Standardabweichung bei 2 bis 57%.

Tabelle 9: Ermittelte Wiederfindungsraten (n = 3) der Polymere PS, PE, PP, PET, SBR nach der Probenvorbereitung mit Fenton-Aufschluss und anschließender Analyse mit TED-GC-MS.

Polymerart	C ₀ [µg]	Wiederfindungsrate (%)
Polystyrol (PS)	42; 53; 40	48 ± 2
Polyethylen (PE)	139; 68; 140	149 ± 57
Polypropylen (PP)	40; 45; 50	46 ± 7
Polyethylenterephthalat (PET)	71; 21; 50	52 ± 11
Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	47; 32; 41	51 ± 4

C₀=dotierte Konzentration der Polymere.

Die hohe Wiederfindungsrate und großen Messwertschwankungen bei PE können durch verbliebene Matrixbestandteile erklärt werden. Vom Moos stammende Fette können ähnliche bzw. gleiche Pyrolyseprodukten wie Polyethylen (PE) bilden Kittner et al. (2022), ein Überbefund bei den Ergebnissen kann daher nicht ausgeschlossen werden. Die Validierung zeigte, dass die entwickelte Probenvorbereitungsmethode in Kombination mit der unter Abschnitt 4.2.2.1 beschriebenen TED-GC-MS-Methode zum Nachweis von Mikroplastik in Moos geeignet ist.

4.2.1.3 Exfoliation und Flotation

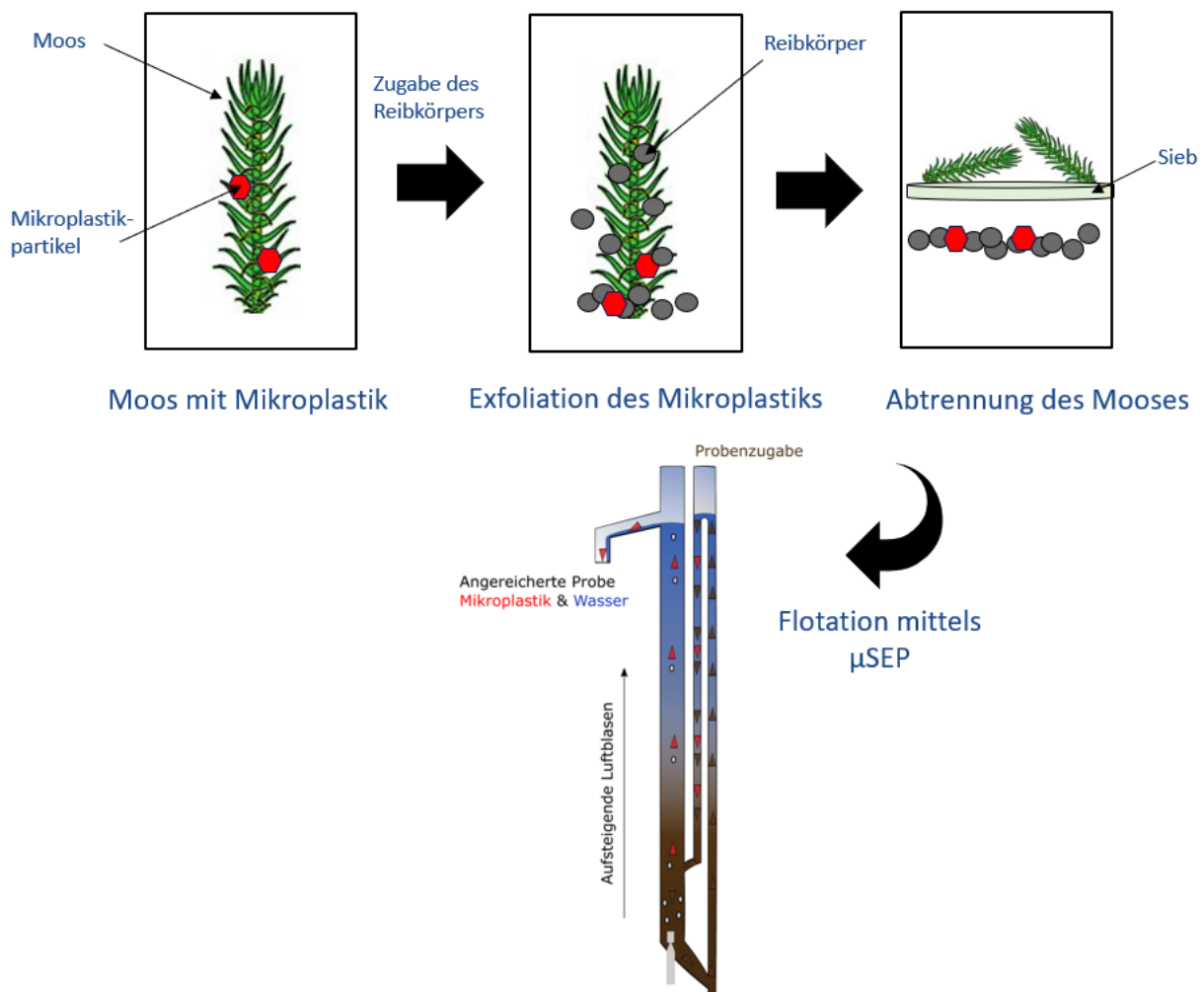
Der Fenton-Aufschluss der Moosproben führte zwar zu einer deutlichen Matrixreduktion, allerdings verblieben bei dieser Art der Probenaufbereitung viele vor allem auch anorganische Partikel in der Probe, dass eine Raman-Untersuchung nicht möglich war. Um die anorganischen Partikel abtrennen zu können und zugleich die Morphologie der MP-Partikel dabei nicht zu beeinflussen, wurde eine neue besonders schonende Probenvorbereitungsmethode erarbeitet. Dabei wurde selbst auf die Probenhomogenisierung des Moores verzichtet. Bereits im Projekt iMulch konnte gezeigt werden, dass die Flotation eine geeignete Probenvorbereitungsmethode für Böden ist (Wenzel et al. 2022). Der Trennmechanismus der Flotation basiert auf der hydrophoben Adhäsion feiner Luftblasen an dem in der Probe enthaltenden Mikroplastik. Die verwendete Flotationsapparatur (µSEP) wurde bereits von Wenzel et al. (2022) publiziert. Insbesondere der Luftvolumenstrom durch den Diffuser, welcher feine Luftblasen generiert, und die Flotationszeit sind wesentliche Variationsparameter, die für die Aufarbeitung von Moos angepasst werden mussten. Allerdings gelang es nicht das Mikroplastik direkt vom Moos mit der Flotation abzutrennen, da das Moos an sich zu leicht ist und dieses ebenso wie die MP mit den feinen Luftblasen aus der Apparatur getragen wurde.

Erst mit Einführung der Exfoliation als zusätzliche vorangestellte Probenvorbereitungsmethode gelang die Abtrennung der MP-Partikel vom Moos. Dabei wurde mit einem Reibekörper (Glasperlen, d=0,5 mm) Mikroplastik von der Moosprobe gerieben. Anschließend wurde die so behandelte Moosprobe über ein 1 mm Sieb gesiebt, das Moos größtenteils abgetrennt und die Reibekörper mit der exfoliierten Mikroplastik mit µSEP flotiert. Im Gegensatz zum oxidativen Aufschluss wurden durch diese Vorgehensweise Mikroplastikpartikel >1 mm bereits vor der

Analyse abgetrennt. Die Reibkörper sind schwerer als das Pflanzenmaterial, eine Trennung von MP-Partikeln und Reibkörpern war daher in der Flotationsapparatur möglich. Die MP-Partikel können nach der Abtrennung entweder direkt auf einem 0,8 µm goldbedampften Kernporenfilter bzw. in einer Suspension gesammelt werden. Diese neue Probenvorbereitungsmethode wird im Folgendem als „µPeel Methode“ bezeichnet. In Abbildung 5 ist der Gesamtprozess dargestellt.

Der große Vorteil dieser Art der Probenvorbereitung ist der komplette Verzicht auf Chemikalien. Neben dem Ansatz der Grünen Chemie sind mögliche Signalinterferenzen und störende Eisenpartikel, welche durch den Fenton-Auflösung in der Probe verbleiben können, für die spektroskopisch-mikroskopischen Messungen minimierbar.

Abbildung 5: Probenvorbereitungsmethode zur Bestimmung von Mikroplastik in Moos mit RISE und der Konfokalen Raman-Spektroskopie.



Quelle: Eigene Darstellung (IUTA), Flotationsapparatur (µSEP) adaptiert von (Wenzel et al. 2022).

Die Funktionsfähigkeit der Methode wurde durch die Bestimmung der Wiederfindungsrate für ein Polymer (Dotierung von PET auf einer definierten Menge Moos (1 g TM)) mit TED-GC-MS demonstriert. Durch die massenbasierte Information kann auf die Vollständigkeit der Polymerüberführung geschlossen werden, welche für die Analyse mit RISE oder Raman-Spektroskopie notwendig ist. PET wurde aufgrund seiner hohen Dichte von 1,38 g/cm³ gewählt, da dies für eine Separation mit µSEP die größte Herausforderung darstellt. Bei der Durchführung der Experimente wurde ein Luftvolumenstrom von 70 L/h durch den Diffuser,

20 g Glasperlen (ca. 120.000 Stück) mit einem Durchmesser von 0,5 mm, eine Flotationszeit von 30 Minuten und 5 µm Edelstahl-Mikrofiltertiegel (GKD – Gebr. Kufferath AG, Düren, Deutschland) zum Filtrieren verwendet. Der Mikrofiltertiegel bietet den Vorteil, dass der filtrierte Überstand ohne weitere Arbeitsschritte in das TED-GC-MS System eingebracht werden kann. Da für die Raman-Spektroskopie die flotierte Suspension direkt auf den Messfilter abgeschieden wird, ist eine gute Vergleichbarkeit des Handlings der beiden Methoden gegeben. In einer ersten orientierenden Messung konnte eine Wiederfindung von 80% für PET (Einfachmessung) ermittelt werden.

Zur Methodenvalidierung wurden Versuche mit Polyethylen (PE) und Polyethylenterephthalat (PET) durchgeführt, da sich diese Polymere in der Dichte ($PE = 0,92 \text{ g/cm}^3$, $PET = 1,38 \text{ g/cm}^3$) stark unterschieden. Somit ist ein weiterer Bereich der Polymere automatisch bei der Validierung berücksichtigt. Die Wiederfindungsraten lagen bei $62\% \pm 28\%$ für PET und bei $86\% \pm 30\%$ für PE. Auch wenn die Standardabweichungen hoch sind, überwiegen die Vorteile dieser Probenvorbereitungsmethode. Die MP-Partikel können ohne Morphologieänderungen, alle gewünschten Informationen zu den Partikeln bleiben erhalten, messfertig abgeschieden werden. Der apparative und zeitliche Aufwand der µPeel-Methode kann als gering bezeichnet werden. Die Exfoliation in Kombination mit der Flotation wurde daher im Rahmen des Projektes zur Aufbereitung der Moosproben für die Raman-Spektroskopie verwendet.

Da luftgetragenes Mikroplastik nicht nur partikulär, sondern auch als Fasern vorkommen kann, wurde diese Art der Probenvorbereitung ebenfalls für Polymerfasern geprüft. Hierfür wurden Polypropylenfasern farblich markiert und zum Moos vor der Exfoliation und Flotation dazugegeben. Durch die farbliche Markierung konnten die Fasern direkt visuell nachgewiesen werden, auf eine zusätzliche Identifizierung mit TED-GC-MS wurde verzichtet. Die Fasern konnten nach einer Flotationszeit von 10 Minuten wiedergefunden werden.

4.2.2 Analytische Methoden

4.2.2.1 TED-GC-MS

Aufbauend auf Literaturdaten und eigenen Arbeiten zur Untersuchung von Mikroplastik in Wasserproben und Böden wurde die analytische Methode am TED-GC-MS adaptiert. Informationen zu den verwendeten Geräten (TGA und GC-MS) und den angewandten Parametern sind in Tabelle 10 und Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 10: Verwendete TGA Parameter bei der Analyse mit TED-GC-MS.

Parameter	Information
Modell	TGA 2, Mettler Toledo GmbH, Gießen, Deutschland
Spülgas (Stickstoff N ₂)	30 mL/min N ₂
Gesamtfluss (Stickstoff N ₂)	50 ml/min N ₂
Heizbereich	25 – 600 °C
Heizrate	10 °C/min
Probentiegel	Material: Aluminiumoxid oder Edelstahl; V = 600 µl; Mettler Toledo GmbH, Gießen, Deutschland Edelstahl; V = 150 µl; GKD – Gebr. Kufferath AG, Düren, Deutschland

Tabelle 11: Verwendete GC-MS Parameter bei der Analyse mit TED-GC-MS.

Parameter	Information
Adsorption	
Modell (Interface)	Adsorptionseinheit (TDU 3.5+) Gerstel GmbH & Co KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland
Adsorbens	Twister®; Material: Polydimethylsiloxan; Gerstel GmbH & Co KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland
Temperaturen (Interface / Übergang zum Adsorbens)	240 °C / 40 °C
Thermische Desorption	
Modell	Desorptionseinheit (TDU 3.5+) Gerstel GmbH & Co KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland
Temperaturprogramm	50 – 200 °C / isotherm bei 200 °C für 5 min
Modus	Splitless
Kryofokussierung und Injektion	
Modell	Kaltaufgabesystem CIS 4 Gerstel GmbH & Co KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland
Modus	Solvent Vent
Temperaturprogramm	-100 °C – 270 °C; Heizrate 12 °C/s; isotherm bei 270°C für 3 min
Gaschromatograph	
Modell	GC7890; Agilent, Santa Clara, Kalifornien, USA
Säule	HP-5MS (30 m × 250 µm × 0,25 µm)
Flussrate (Helium)	1 mL/min
Temperaturprogramm	40 °C – 300 °C Isotherm bei 40° für 1 min Isotherm bei 300 °C für 5 min
Massenspektrometer	
Modell	5977B GC/MSD; Agilent, Santa Clara, Kalifornien, USA
Temperaturen	Interface: 300 °C Ionenquelle: 230 °C Quadrupol: 150 °C
Ionisation	Elektronenstoßionisation, 70 eV
Messmodus	Scanmodus, m/z 35 -350

4.2.2.1.1 Wahl der Pyrolyseprodukte

Zur Identifizierung und Quantifizierung des Mikroplastiks in der Probe wurden die Retentionszeiten (t_R) der spezifischen Pyrolyseprodukte und die Intensitätsverhältnisse der entstandenen Fragmentionen (m/z) berücksichtigt. Hierbei wurden Pyrolyseprodukte in Betracht gezogen, welche aus der Literatur bekannt sind (Coralli et al. 2022, Dümichen et al. 2017, Eisentraut et al. 2018, Goedecke et al. 2020). Im Gegensatz zu den Erfahrungen am IUTA mit Wasser- und Bodenproben stellte die Matrix Moos eine besondere Herausforderung dar. Im Unterschied zu wässrigen oder Bodenproben, bei denen alle der in Tabelle 12 angeführten Pyrolyseprodukte und Fragmentionen für die Auswertung herangezogen wurden, konnten bei der Matrix Moos nur einzelne Pyrolyseprodukte und Fragmentionen aufgrund von Matrixstörungen genutzt werden. Es traten gravierende Retentionszeitverschiebungen für einzelne Fragmentionen sowie Störungen/Überlagerungen in den Chromatogrammen auf. Eine

Überprüfung der Peakzuordnung für die einzelnen Fragmentionen erfolgte daher durch eine Ein-Punkt-Standardaddition. Dazu wurde die Moosprobe Ni86 mit dem in Kapitel 4.2.1.2 beschriebenen Fenton-Aufschluss zunächst behandelt und analysiert. Zu 10 mg, der nach dem Fenton verbliebenen Probensubstanz, sind die verschiedenen Polymere zu dotiert und mit TED-GC-MS analysiert worden. Die Dotierung erfolgte im linearen Bereich der Kalibrationen der jeweiligen Polymere. Aus dem Chromatogramm wurden die Pyrolyseprodukte/ Fragmentionen zur Auswertung ausgewählt, die keine Matrixstörungen aufweisen. Die Tabelle 12 zeigt eine tabellarische Zusammenfassung der wesentlichen Pyrolyseprodukte mit den dazugehörigen Fragmentionen für die untersuchten Polymere. Die zur Quantifizierung mit externen Standards herangezogenen Fragmentionen der Pyrolyseprodukte für Moos sind in Tabelle 12 fett markiert.

Tabelle 12: Untersuchte Pyrolyseprodukte mit dazugehörigen Fragmentionen

Polymerart	Pyrolyseprodukt	Fragmentionen	Retentionszeit (t_R)	Anmerkungen
Polypropylen (PP)	2,4,6,8-Tetramethylundec-1-en (Isomer 1)	69, 83, 111 , 154	18,79	Starke Überlagerung mit Matrixkomponenten
	2,4,6,8-Tetramethylundec-1-en (Isomer 2)	69, 83, 111 , 154	18,93	Starke Überlagerung mit Matrixkomponenten
	2,4,6,8-Tetramethylundec-1-en (Isomer 3)	69, 83, 111 , 154	19,16	-
	2,4,6-Trimethylnon-1-en	43, 57, 69, 70	12,29	Starke Überlagerung mit Matrixkomponenten
Polystyrol (PS)	Diphenyl-1-buten	91, 104, 130 , 208	28,78	Geringe Intensität des Fragmentions
	Diphenyl-1-buten	130, 91, 104, 208	28,78	-
	2,4,6-Triphenyl-1-hexen	91, 117, 194, 207	42,08	Nicht detektiert
Polyethylenterephthalat (PET)	Vinylbenzoat	77, 51, 105	14,85	-
	1,2Ethandiol-monobenzoat	51, 77, 105 , 123	21,87	Starke Überlagerung mit Matrixkomponenten
	Divinyl terephthalat	76, 104, 132, 175	25,29	Starke Überlagerung mit Matrixkomponenten
Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	Cyclohexylbenzen	104 , 115, 129, 158,	19,44	-
	Cyclopentylbenzen	104, 115, 117 , 146,	16,45	Starke Überlagerung mit Matrixkomponenten
Polyethylen (PE)	1,16-Heptadecadien	55 , 69, 82, 96	27,90	Geringe Höhe des m/z Verhältnis sowie starke Überlagerung mit Matrixkomponenten
	1,16-Heptadecadien	55, 69, 82, 96	27,90	-
	1,16-Heptadecadien	55, 69, 82, 109	27,90	Geringe Intensität des Fragmentions

Polymerart	Pyrolyseprodukt	Fragmentionen	Retentionszeit (t_R)	Anmerkungen
	1-Heptadecen	55, 57, 83, 97	28,10	Starke Überlagerung mit Matrixkomponenten
	1,14-Pentadecadien	60, 95, 96, 109	23,27	Starke Überlagerung mit Matrixkomponenten
	1,14-pentadecadiene	69, 81, 97 , 109	23,27	Starke Überlagerung mit Matrixkomponenten

Zur Identifizierung ausgewählte Pyrolyseprodukte mit den entsprechenden Fragmentionen sind fett markiert.

Wie bereits ausgeführt, kann insbesondere bei PE die Auswertung durch nicht abgetrennte organische Matrixbestandteile zu Überbefunden führen, da beispielsweise die aus Fetten und Wachsen entstehenden Pyrolyseprodukte sich nicht von denen des PE unterscheiden lassen. Zur Plausibilitätsprüfung der Daten erfolgten daher weitere Analysen mit Raman-Spektroskopie. Mit dieser orthogonalen Messtechnik sind Polymere und Matrixbestandteile eindeutig unterscheidbar, so dass Aussagen zum Vorkommen von PE belastbar sind, die absoluten Konzentrationen ermittelt mit der TED-GC-MS sind ggf. zu hoch. Eine Optimierung der Matrixabtrennung wäre die Übernahme der Exfoliation/Flotation, die Probenvorbereitungsmethode der spektroskopisch-mikroskopischen Messungen, für die TED-GC-MS. Diese Untersuchungen konnten im Rahmen dieses Vorhabens aus Zeit- und Ressourcengründen nicht mehr durchgeführt werden.

4.2.2.2 RISE-Technik

Für die Raman-Untersuchungen wurde ein konfokales Raman-Mikroskop der Firma WITec eingesetzt, welches in ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop der Firma Tescan integriert ist. Der große Vorteil dieser Systemintegration bei der sogenannten RISE-Technik (Raman Imaging and Scanning Electron Microscopy) liegt in einem deutlich vereinfachten Probenhandling und einer aufeinander abgestimmten Auswertung der beiden verschiedenen Techniken. Durch eine intelligente Positionierung können so von exakt der gleichen Probenstelle Informationen der molekularen chemischen Zusammensetzung (Raman) mit einer Ortsauflösung von bis zu 200 – 300 nm in Verbindung mit im Nanometerbereich aufgelösten REM Bildern erhalten werden. Somit sind Partikelcharakterisierung und Identitätsnachweis für Mikro- und Nanoplastik möglich.

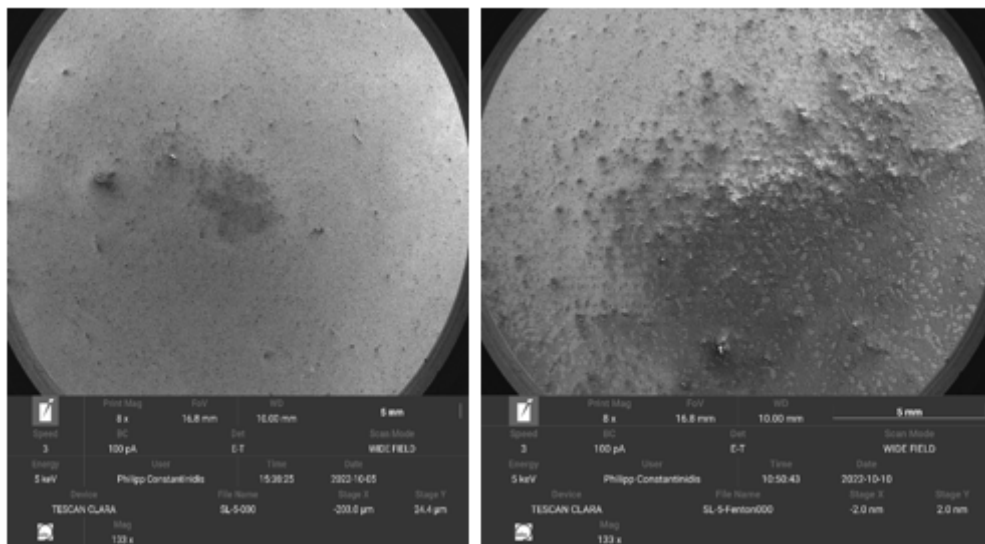
Abbildung 6: Foto des Raman/REM-Mikroskop des IUTA (Witec RISE, Tescan CLARA).



Quelle: Foto IUTA.

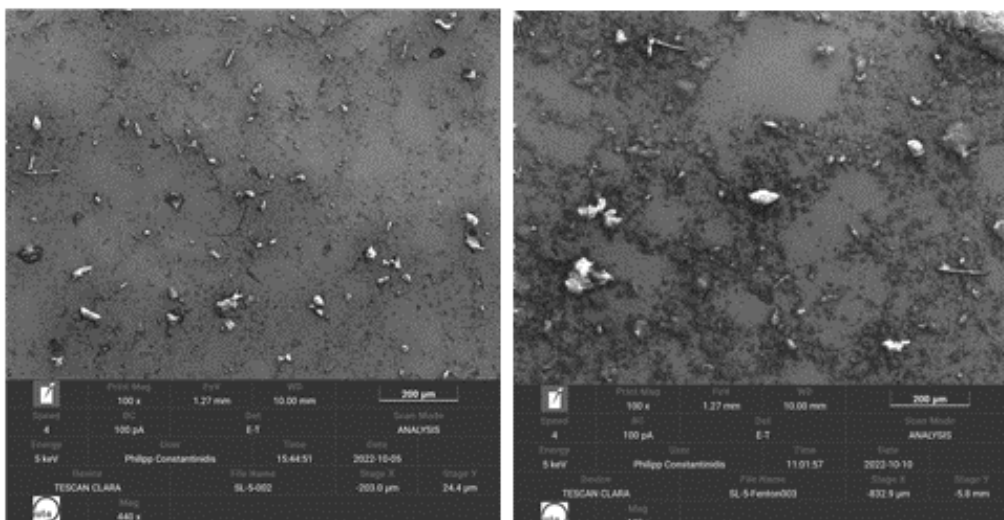
Neben verschiedenen gerätetechnischen Einstellungen war bei diesen Untersuchungen zu klären, welche Probenaufbereitungsmethode den optimal belegten Filter (homogene Belegung, möglichst wenige Partikel, keine morphologische Änderung der MP-Partikel) liefert. Aus diesem Grund wurden zum einen eine Moosprobe nach einem Fentonaufschluss (Abschnitt 4.2.1.2) und nach der Exfoliation/Flotation (Abschnitt 4.2.1.3) auf goldbedampfte Kernporenfilter (Porengröße=0,8 µm) untersucht und verglichen. Die Abbildung 7 zeigt den direkten Vergleich beider Filter durch REM-Aufnahmen. Es ist zu erkennen, dass sich beide Filter erheblich unterscheiden. Während der Filter nach der Exfoliation/Flotation homogen belegt ist, zeigte der Filter nach dem Fentonaufschluss eine sehr starke zum Teil auch ungleichförmige Beladung. Zudem wurde deutlich, dass nach dem Fentonaufschluss mehr anorganische Partikel (Silikate etc.) auf dem Filter zurückgeblieben sind. Der direkte Unterschied ist der Abbildung 8 zu entnehmen.

Abbildung 7: REM-Aufnahmen der Kernporenfilter beider Probenaufbereitungsmethoden im direkten Vergleich – links Exfoliation/Flotation und rechts Fenton (Tescan CLARA).



Quelle: Eigene Darstellung (IUTA).

Abbildung 8: REM-Aufnahmen der Kernporenfilter beider Probenaufbereitungsmethoden im direkten Vergleich – links Exfoliation/Flotation und rechts Fenton (Tescan CLARA).

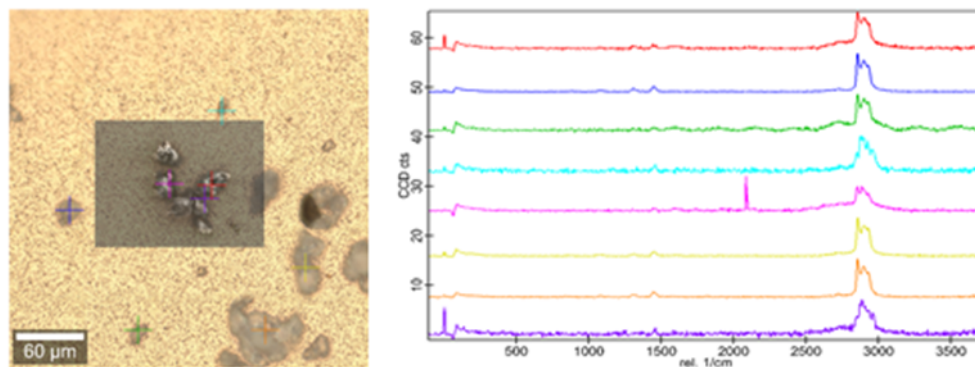


Quelle: Eigene Darstellung (IUTA).

Es wird deutlich, dass der Filter nach dem Fentonauflschluss (rechte Filter) eine Vielzahl an Partikeln enthält, welche die Bestimmung von MP-Partikeln im Raman gravierend beeinflussen. Bei dem gezeigten Filter ist eine Auswertung aufgrund der enormen Partikelanzahl nicht mehr möglich, wohingegen der Filter nach der Exfoliation/Flotation (linker Filter) für die Auswertung geeignet ist.

Im Projekt zeigte sich, dass die Kunststoffidentifizierung bei der Kopplung der REM/Raman-Technik sehr viel aufwändiger ist, als erwartet. Im REM identifizierte Partikel müssen einzeln mit den gleichen Koordinaten im Raman-Mikroskop untersucht werden. Ein automatisches Abrastern des Filters ist mit dem vorhandenen System daher nicht möglich, so dass die repräsentative Untersuchung der Proben mit diesem System mit einem vertretbaren Aufwand nicht möglich ist. Abbildung 9 zeigt ein Beispiel wie RISE zur Plausibilitätsprüfung anhand der Einzelpartikelanalyse eingesetzt werden kann.

Abbildung 9: Overlay RAMAN/REM-Aufnahme und RAMAN-Spektrum eines nur mit MP belegten Kernporenfilters (Witec RISE, Tescan CLARA).



Quelle: Eigene Darstellung (IUTA).

Die Abbildung 9 zeigt links die REM-Aufnahme einzelner Partikel und die dazu gehörende Raman-Messung. Die untersuchten Partikel sind farblich markiert, die dazu ermittelten Spektren mit in der Abbildung angegeben. Gemäß Datenbankabgleich sind PE und PP auf dem dargestellten Filter nachweisbar. Dabei standen für die Auswertung am Raman die folgenden Bibliotheken zur Verfügung:

- RamanMP (V. Nava, University Milano-Bicocca) (355 Spektren, MP und Pigmente)
- RochmanLab_SLOPP (C. Rochman, University Toronto) (148 Spektren, MP farbig)
- RochmanLab_SLOPP-E (C. Rochman, University Toronto) (113 Spektren, farbig, verwittert)
- Pigments_Checker_v5 (je 50 Spektren, Pigmente, Anregungswellenlängen-spezifisch)
- RRUFF Database (University Arizona) (>10000 Spektren)
- IUTA-Polymer-Datenbank (Projektentwicklung)

Aufgrund der fehlenden Automatisierung zur Untersuchung der Filter (automatisches Abrastern des Filters mit Partikelgrößenauswertung und Raman-Analyse) wurden die Proben im Unterauftrag mit Raman-Spektroskopie untersucht.

4.2.2.3 Raman-Untersuchungen

Für die Untersuchung der Moose mit Raman-Spektroskopie wurden die Moosproben im IUTA vorbereitet (Exfoliation/Flotation jeweils in Dreifachbestimmung) und bei der Fischer GmbH in Meerbusch mit einem konfokalen Raman-Mikroskop alpha300 R (WITec, Ulm, Deutschland) untersucht. Dazu wurde zuerst ein lichtmikroskopisches Dunkelfeldbild der Filteroberfläche (Gold Filter) ($24,67 \times 24,67 \text{ mm}^2$ bzw. angepasst an die prozentuale Untersuchungsfläche des Filters, ca. 5 bis 10% der Filterfläche) der Filter mit einem Zeiss EC Epiplan HD 20x / 0,5 NA Mikroskopobjektiv aufgenommen. Durch den starken Kontrast von Filteroberfläche und Partikeln erscheinen in diesem Übersichtsbild alle Partikel hell. Die hellen Partikel wurden maskiert, was eine Bestimmung der Partikelanzahl und Morphologie ermöglicht Wenzel et al. (2022). Folgend wurden mit einem Single-mode Laser Raman-Spektren der Partikel aufgenommen. Die Identifizierung der Partikel erfolgte durch einen automatischen Spektrenvergleich über eine Spektrendatenbank (S.T. Japan-Europe GmbH, Microplastics & Related Compounds Database, L60035). Zudem können aus der Kombination aus Licht- und Raman-Spektroskopie Informationen zur materialabhängigen Partikelgrößenverteilung und Partikelform gewonnen werden. Für die Darstellung der Partikelgrößenverteilung ist die Angabe des maximalen und minimalen Feret-Durchmessers (Feret Max und Feret Min) etabliert. Der maximale Feret-Durchmesser ist der maximale Abstand, der gemessen werden kann, wenn das Partikel zwischen zwei parallelen Tangenten in einem beliebigen Winkel gedreht wird. Entsprechend ist der minimale Feret-Durchmesser der minimale Abstand. Zur Qualitätskontrolle wurden die verwendeten Materialien und Geräte auf Blindwerte geprüft.

4.2.2.3.1 Dunkelfeldmikroskopie

Die Betrachtung der Kernporenfilter mittel RISE hatte gezeigt, dass mit Raman-Spektroskopie nur Filter untersucht werden können, die mit Exfoliation/Flotation vorbereitet wurden. Filter nach dem Fentonauflschluss enthielten zu viele Partikel. Aber auch die Filter nach der Exfoliation/Flotation enthielten immer noch ca. 190.000 Partikel. Die Abbildung 10 zeigt dazu beispielhaft eine Aufnahme des Filters der Probe SN240.

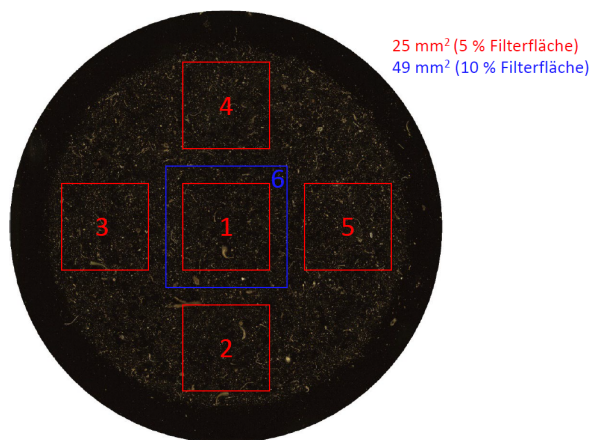
Abbildung 10: Dunkelfeldmikroskopische Aufnahme des Filters der Moosprobe SN240.



Quelle: Fischer GmbH, Objektiv: Zeiss EC Epiplan HD 20x/0,5; Imagegröße: $d=24,6 \text{ mm}$.

Eine Analyse von 190.000 Partikeln/Filter war im Rahmen dieses Vorhabens aus Zeit- und Ressourcengründen nicht darstellbar. Aus diesem Grund wurde der Filter auf Homogenität der Beladung geprüft. Dazu ist der Filter des Standortes SN240 in 6 Flächen eingeteilt (Abbildung 11) und die Partikel in Abhängigkeit des Feret Max gezählt worden.

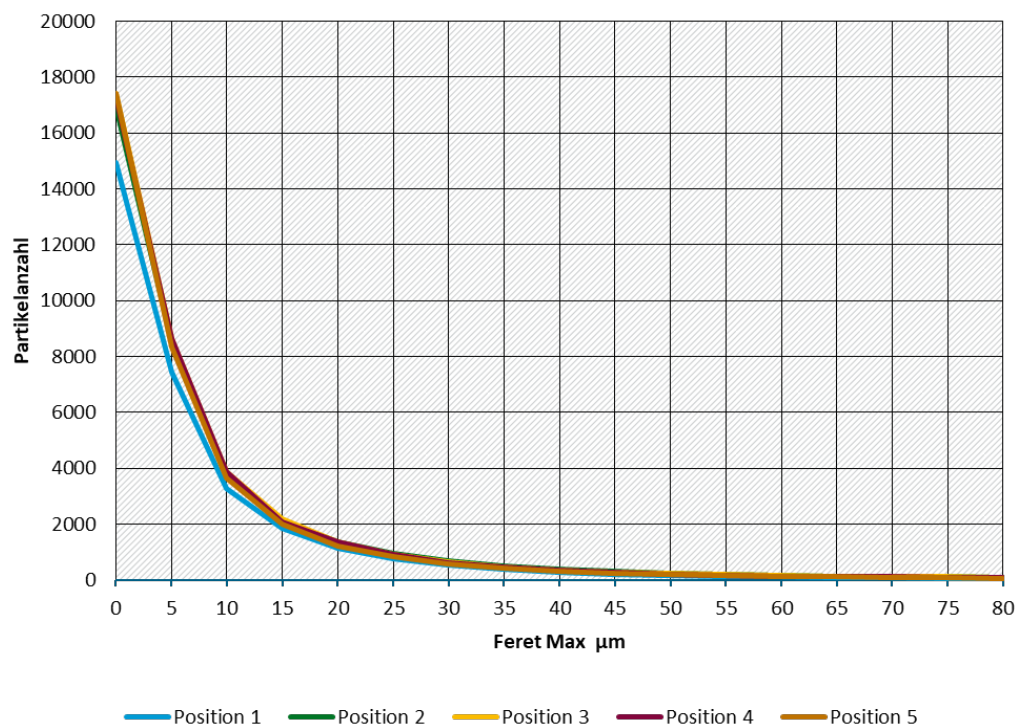
Abbildung 11: Dunkelfeldmikroskopische Aufnahme des Filters der Moosprobe SN240.



Quelle: Fischer GmbH, Objektiv: Zeiss EC Epiplan HD 20x/0,5; Imagegröße: d=24,6 mm.

Dabei zeigte sich, dass der Filter homogen mit Partikeln belegt ist. Die Abbildung 12 zeigt die Partikelanzahlverteilung in Abhängigkeit vom Feret max. Für die untersuchten Teilflächen lag die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit vom Feret Max in der gleichen Größenordnung.

Abbildung 12: Größenabhängige Partikelanzahlverteilung.



Quelle: Fischer GmbH / Eigene Darstellung

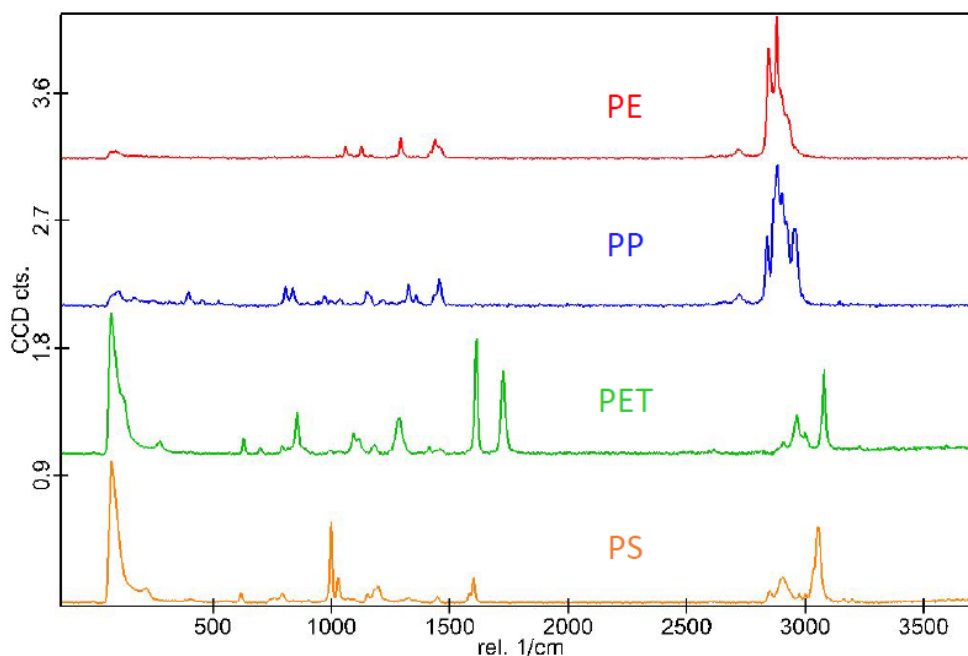
Auf Basis der durchgeführten Voruntersuchungen wurde die Untersuchungsfläche der Filter auf ca. 5 bis max. 10% und die zu untersuchende Partikelanzahl insgesamt auf 3000 bis 3500 aufgrund der homogenen Verteilung der Partikel reduziert und anschließend die Partikelanzahl auf die Gesamtprobe extrapoliert.

Die Literatur beschreibt Mikroplastikpartikel und -fasern bezüglich der Größe und Länge in der Atmosphäre sehr variabel. Habibi et al. (2022) erwähnt Fasern in einer Spannweite von 11 - 5000 μm und Partikel in einer Größenordnung von 5 – 100 μm . Da kleinere Partikel und Fragmente dazu tendieren, über längere Strecken luftgetragen transportiert zu werden, wurden im Rahmen des Vorhabens Partikel ab ca. 10 μm bis max. 200 μm auf den Filtern untersucht. Nur durch diese Vorgaben und Einschränkungen konnten die Analysen- und Auswertezeit auf ein vertretbares Maß reduziert werden.

4.2.2.3.2 Identifikation der Kunststoffe

Im Rahmen der ersten Filteruntersuchungen wurde gezeigt, dass mit Raman-Spektroskopie verschiedene zu den Proben dotierte Polymere (PE, PP, PS, PET) identifiziert werden konnten. Die Auswertung erfolgt mit der Datenbank S.T. Japan-Europe GmbH, Microplastics & Related Compounds Database, L60035. Beispielhaft zeigt Abbildung 13 die aufgenommenen Spektren zu den Polymeren PE, PP, PET und PS.

Abbildung 13: Spektren der Polymere Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) Polyethylenterephthalat (PET) und Polystyrol (PS) welche nach der Analyse mit Raman-Spektroskopie durch einen Datenbankabgleich auf einem Filter identifiziert werden konnten.



Quelle: Fischer GmbH / Eigene Darstellung

4.2.3 Qualitätssicherung

Die TED-GC-MS wurde regelmäßig gereinigt und auf Blindwertfreiheit geprüft. Vor und nach jeder Probe sind Systemblindwerte analysiert worden, um Überbefunde aus Systemverschleppungen auszuschließen. Neben Systemblindwerten wurden auch Labor- und Feldblindwerte sowie die Untersuchung der bei der Probenahme eingesetzten Materialien durchgeführt.

Die Bestimmungsgrenzen wurden für jedes Polymer aus dem Signal-zu-Rauschverhältnis des kleinsten Standards der Kalibrierung berechnet. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze sind als < Wert Bestimmungsgrenze angegeben.

Des Weiteren wurden unabhängige Qualitätskontrollproben mit jeder Messreihe analysiert und somit die externe Kalibration tagesaktuell überprüft. Die Rekalibrierung des Systems erfolgte nach jeder Gerätereinigung.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Mikroplastik-Ergebnisse mit TED-GC-MS

Aufbauend auf der Methodenentwicklung und den Validierungsmessungen mit den 5 Proben, konnten die 20 Moose des MM 2020 mit der in diesem Vorhaben etablierten Probenvorbereitungsmethode mit TED-GC-MS analysiert werden. Abbildung 15 zeigt die ermittelten Mediane der Polymergehalte der Dreifachbestimmungen aller 25 Standorte. Die Einzeldaten sind in Tabellen im Anhang zusammengestellt (Anhang). Es wird deutlich, dass in jeder Probe Mikroplastik nachgewiesen und quantifiziert werden konnte. Allerdings wird auch ersichtlich, dass zwischen den einzelnen Wiederholungsmessungen einer Probe zum Teil sehr hohe Schwankungen auftreten. Dies deutet trotz der durchgeführten Homogenisierungsschritte auf eine heterogene Verteilung des Mikroplastiks auf dem Moos. Abbildung 14 zeigt beispielhaft eine nach der Trocknung homogenisierte Moosprobe. Im direkten Vergleich mit einer vorbereiteten Bodenprobe wird deutlich, dass das Moos selbst nach intensiver Zerkleinerung noch sehr inhomogen vorliegt.

Abbildung 14: Foto der homogenisierten Probe RP03 (links) im Vergleich zu einer homogenisierten Bodenprobe



Quelle: Eigene Fotos (IUTA)

Die in Relation zu den anderen Polymeren hohen Konzentrationen an Polyethylen (PE) in jeder Probe sind sehr auffällig. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die in der Probe nach dem Fenton Aufschluss weiterhin verbliebene organische Matrix (Moosrückstände) Fette oder Wachse enthält, die ähnliche und teilweise sogar die gleichen Pyrolyseprodukte wie PE bilden und somit anhand der Retentionszeit und ausgewählten Fragmentationen im Massenspektrometer nicht von PE unterschieden werden können.

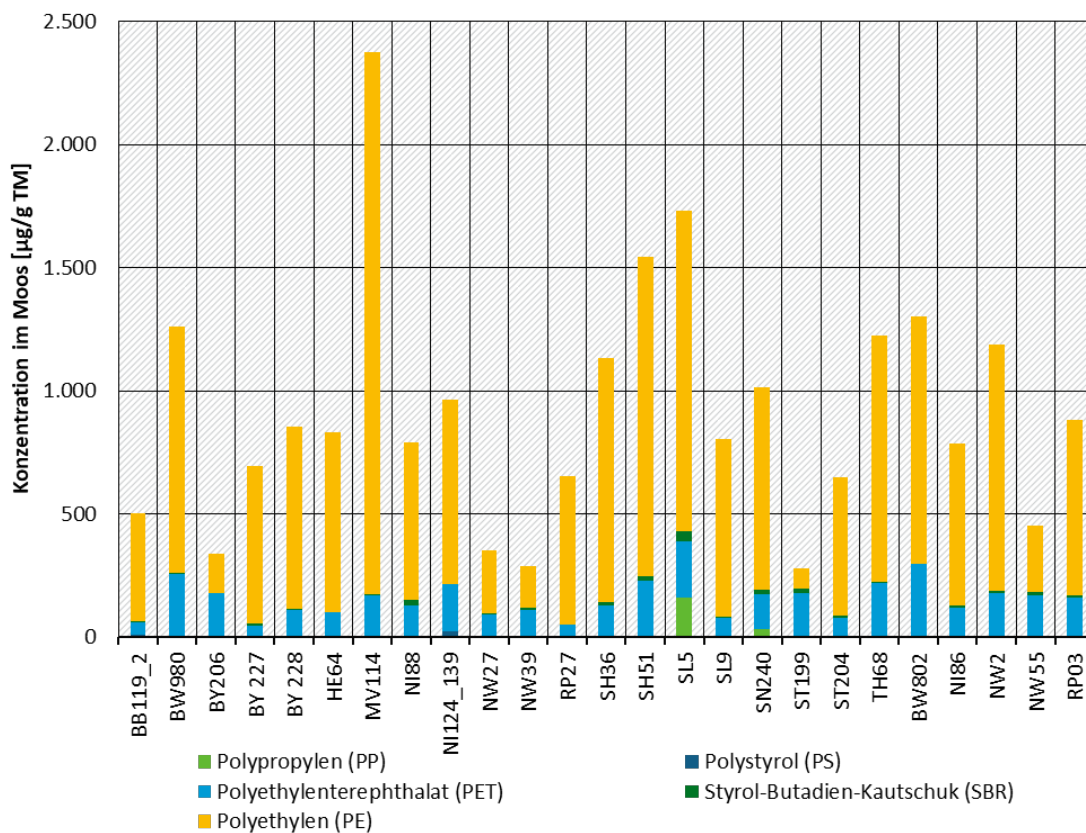
PET wurde in jeder Probe in einer ähnlichen Größenordnung bestimmt. Da alle Blindwerte negativ waren, kann eine Probenkontamination für PET während der Bearbeitung im Labor, aber auch für die anderen Polymere, ausgeschlossen werden. PET ist der Marker für alle Polyester, die in Kleidungsstücken und damit auch als Fasern, vorkommen.

Depositionsmessungen, zur Bestimmung des Mikroplastikanteils in der Außenluft, zeigen häufig einen hohen Anteil an Fasern in den Proben (Habibi et al. 2022). Ob die hier bestimmten PET-

Konzentrationen ebenfalls auf Fasern zurückgeführt werden können, muss ein Abgleich mit den Raman-Messungen zeigen, denn mit TED-GC-MS ist eine Unterscheidung zwischen Partikeln und Fasern nicht möglich.

Soweit den Autoren bekannt, liegen keine Ergebnisse zu massenbasierten Daten in Pflanzen vor, so dass eine Einordnung der hier gefundenen Werte anhand von Literaturdaten nicht möglich ist.

Abbildung 15: Polymerkonzentrationen an verschiedenen Standorten



Quelle: Eigene Darstellung (IUTA).

Basierend auf den ermittelten Daten wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen einzelnen Parametern wie der Moosart, Entfernung zur Straße oder der Landnutzungsform herzustellen. Die Informationen zur Moosart und Entfernung zur Straße sowie die Aussagen zur Landnutzung stammen aus der Probenahmedokumentation von PlanWerk.

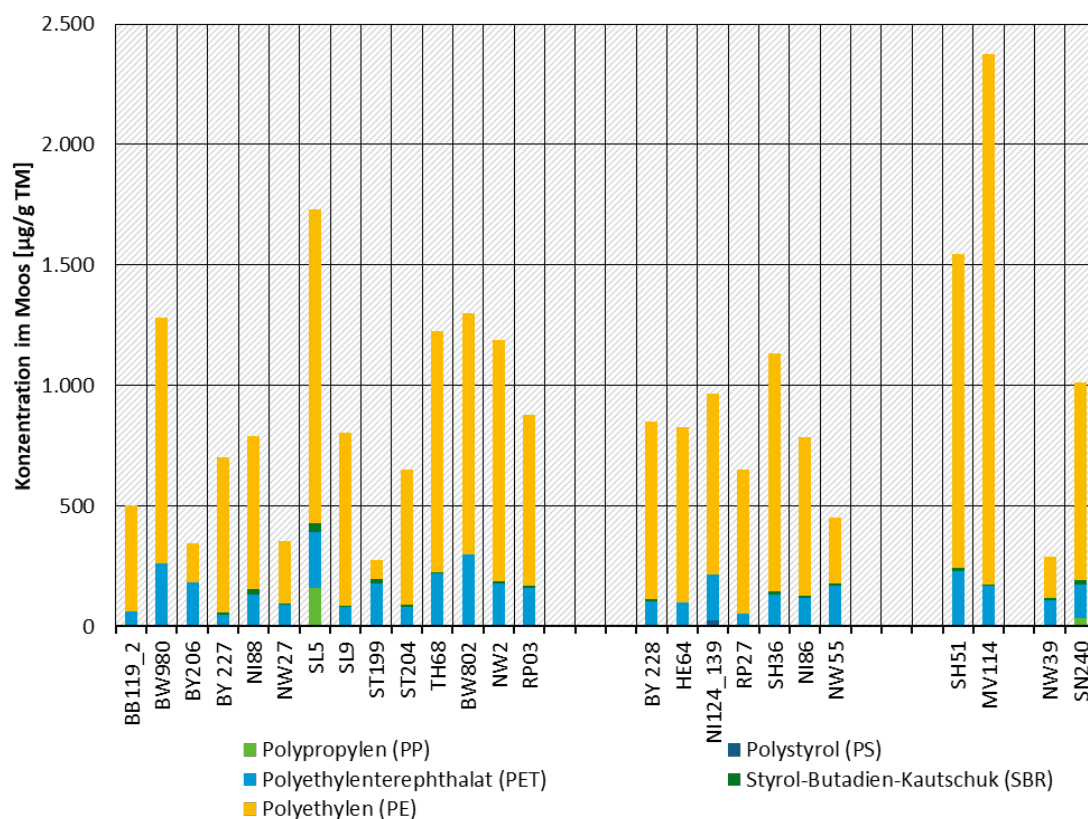
Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Moosart und den ermittelten Werten festgestellt werden. Ebenfalls gab es keinen Zusammenhang zwischen der Entfernung zur Straße und den Mikroplastikkonzentrationen, auch nicht zur SBR-Konzentration, welche als Marker zur Quantifizierung des Reifenabriebs dient. Nur die Aufteilung nach Landnutzungsformen (Wald, Landwirtschaft, Küste und Stadt) ließ einen Zusammenhang (Abbildung 16 und Abbildung 17). So zeigten die beiden Proben die an Standorten in der Nähe der Küste gesammelt wurden, mit einer Probe aus dem Wald (SL5), die höchsten Mikroplastikkonzentrationen. Bei Betrachtung der Mittelwerte der Gesamtmikroplastikbelastung der Proben (Abbildung 17) wird deutlich, dass die Werte am Meer gegenüber allen anderen Werten deutlich erhöht sind. In dem Artikel von Allen et al. (2020) konnten Mikroplastikpartikel in der Gischte an der Küste Frankreichs nachgewiesen werden, was die Bedeutung dieser Quelle für die Erzeugung von atmosphärischen Mikroplastik erstmalig gezeigt hat. Es wäre daher denkbar, dass durch die Gischte an

Küstenstandorten höhere Mikroplastikkonzentrationen in der Atmosphäre vorherrschen als an anderen Standorten und somit die Moose eine höhere Konzentration aufzeigen können. Allerdings wurden nur zwei der 25 Proben in Küstennähe gesammelt, was keine belastbare Aussage zulässt.

Interessant ist auch, dass die Schwankung der MP-Gesamtbelastung bei den Proben BY228-NW55 (Landnutzung Landwirtschaft) geringer ist als bei den anderen Landnutzungsformen. Aufgrund der geringen Probenanzahl besteht hier jedoch noch weiterer Forschungsbedarf.

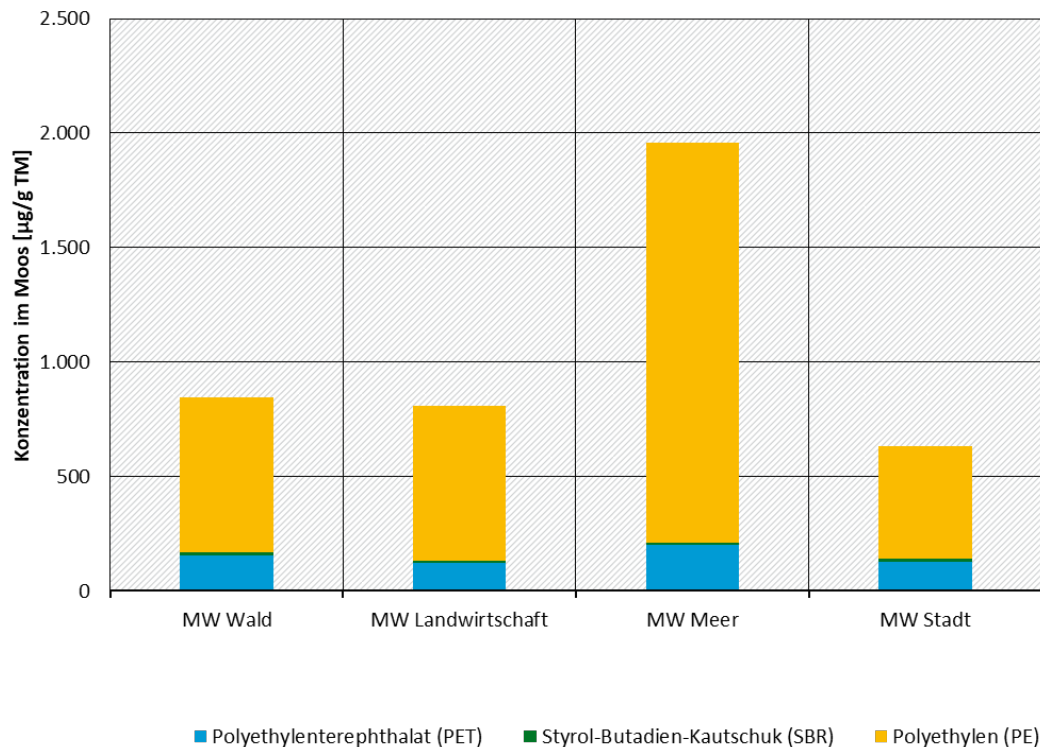
Dem IUTA wurde zwecks Plausibilitätsprüfung eine Depositionsprobe (Niederschlagswasser) der UBA-Luftmessstation in Zingst zur Verfügung gestellt. Leider ist diese Probe in PE-Flaschen aufbewahrt worden, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass einzelne PE-Partikel aus der Flasche stammen. Eine Analyse mit TED-GC-MS konnte keine Polymere über der Bestimmungsgrenze nachweisen. Die Depositionsprobe wies keine erhöhte Konzentration an Polymeren auf, was auf die kürzere Sammelzeit einer Depositionsprobe im Vergleich zur Moosprobe zurückgeführt werden könnte. Diese Probe wurde, um weitere Aussagen zur Partikelanzahl zu erhalten, auch mit Raman-Spektroskopie untersucht.

Abbildung 16: Polymerkonzentration im Moos aufgeteilt nach den einzelnen Landnutzungsformen, Wald (BB119_2 - RP03), Landwirtschaft (BY228 - NW55), Küste (SH51, MV114) und Stadt (NW39, SN240).



Quelle: Eigene Darstellung (IUTA).

Abbildung 17: Mittelwerte der Polymerkonzentration im Moos (Daten aus Abbildung 16) aufgeteilt nach den einzelnen Landnutzungsformen.



Quelle: Eigene Darstellung (IUTA). MW = Mittelwert

Im Rahmen des Projektes ist es gelungen eine Methode zu etablieren, mit welcher mit der TED-GC-MS Polymere auf den Moosproben nachgewiesen und deren Massengehalt quantifiziert werden konnten. Allerdings bleibt festzuhalten, dass die Probenvorbereitungsmethode für die TED-GC-MS noch weiter optimiert werden muss. Ziel muss es sein, noch mehr organische Substanz abzutrennen, um Artefakte bei der Analyse ausschließen zu können. Denkbar wäre, die Probe nach dem Fenton Aufschluss noch durch einen weiteren enzymatischen oder einen zusätzlichen Fenton Aufschluss aufzuarbeiten, um Fette oder Wachse, welche ähnliche Fragmentationen wie PE im MS bilden, abzubauen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Exfoliation auch als Probenvorbereitung für die TED-GC-MS einzusetzen. Allerdings muss nach momentanem Entwicklungsstand auf die Homogenisierung des Moores verzichtet werden. Eine vollständige Überarbeitung der Methode wäre dann angezeigt. Leider war es nicht möglich diese Ideen im Rahmen der Projektlaufzeit umzusetzen. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

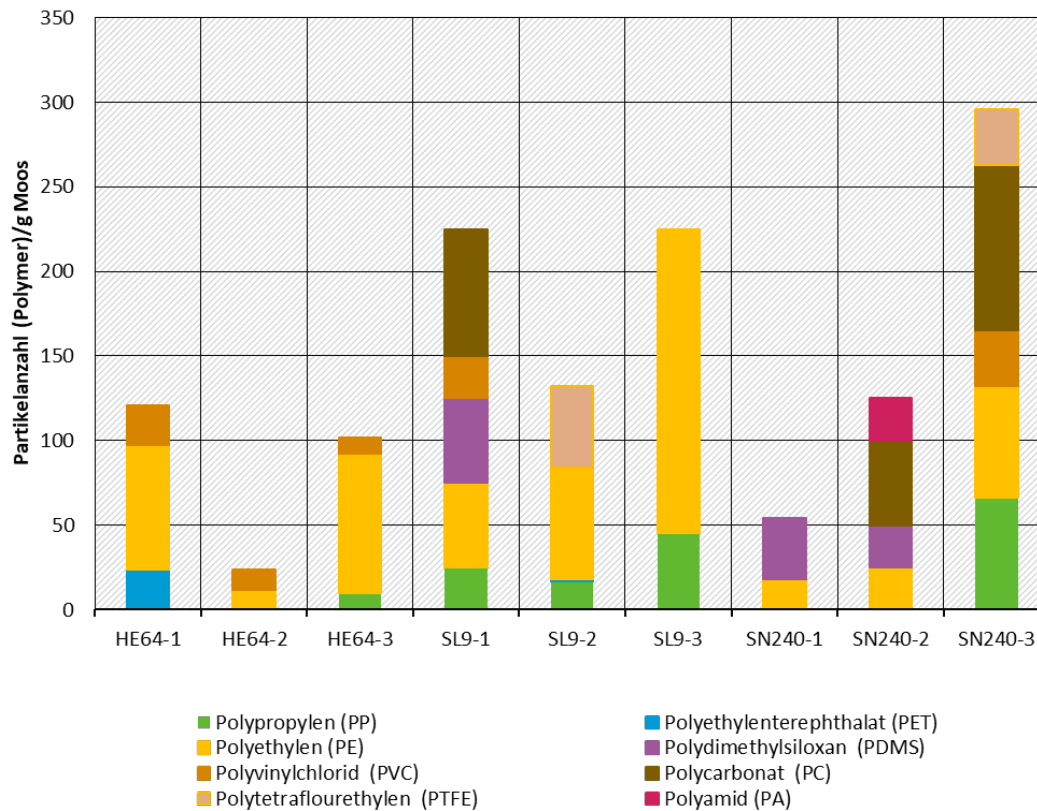
4.3.2 Raman-Untersuchungen

Für die Untersuchung mit dem konfokalen Raman-Mikroskop alpha300 R bei der Fischer GmbH wurden drei Moosproben unter Berücksichtigung der umliegenden Landnutzung ausgewählt. Die Proben HE64 (Landwirtschaft), SL9 (Wald) und SN240 (Stadt) wurden jeweils in Dreifachbestimmung analysiert. Dazu ist in Abhängigkeit der Beladung der einzelnen Kernporenfilter eine Filterfläche (5 bis 10% des Gesamtfilters) ausgewählt worden, auf der ca. 3000 bis 3500 Partikel ab einer Partikelgröße > 10 µm (bis maximal 200 µm) gefunden wurden. Für diese Filterfläche sind jeweils die Partikel größenabhängig (Partikelgrößenanzahlverteilung) ausgezählt und zu 5 Fraktionen in Abhängigkeit des Feret Max zusammengefasst worden. In diesen Fraktionen wurden Polymere identifiziert. Vor der Darstellung der Ergebnisse

sind die Daten auf die gesamte Filterfläche und damit auf 1 g Moos unter der Annahme einer homogenen Verteilung auf den Filtern extrapoliert worden.

Abbildung 18 zeigt die Partikelanzahl der identifizierten Polymere in den einzelnen Proben.

Abbildung 18: Partikelanzahl der identifizierten Polymere in Bezug auf die Proben HE64, SL9 und SN240 (n = 3). Die Anzahl der Partikel wurde in Bezug auf die Gesamtfläche des Filters und damit auf 1 g Moos berechnet.



Quelle: Eigene Darstellung (Fischer GmbH/IUTA).

Abbildung 18 zeigt, dass in jeder Probe Mikroplastik nachgewiesen werden konnte. Allerdings ist am Beispiel der Probe HE64 ersichtlich, dass zwischen den einzelnen Wiederholungsmessungen einer Probe, gravierende Unterschiede in Bezug auf die identifizierten Polymerarten und auf die Anzahl der Polymerpartikel zu erkennen sind. PE war wie bei der TED-GC-MS-Untersuchung das dominierende Polymer. Über die untersuchten Proben gemittelt liegt der PE-Gehalt bei 64 Partikel/g Moos und damit bei 47% der nachgewiesenen Polymerpartikel. Insbesondere bei den Proben HE64 (Landwirtschaft) und SL9 (Wald) dominierte PE deutlich (im Mittel 57% aller Polymerpartikel). Bei SN240 (Stadt) lag der PE-Anteil im Mittel bei 25%. Die ermittelte Gesamtpartikelanzahl für Polymere schwankte probenabhängig von 24 – 296 Partikel pro Gramm Moos. Neben PE konnte PP, PET, Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyamid (PA) detektiert werden. PET wurde nicht, wie bei der TED-GC-MS in jeder Probe nachgewiesen. Dies deutet wie die stark schwankende Partikelanzahl auf eine inhomogene Verteilung des Mikroplastiks auf dem Moos hin. Dies scheint plausibel, da innerhalb der genutzten Probenvorbereitung auf eine Homogenisierung der Probe verzichtet wurde. Allerdings kann auch die Analyse der Filterteilstflächen und der ausgewählten Partikelgrößenbereiche nicht ausreichend sein. Auch wenn gezeigt wurde, dass der Gesamtfilter

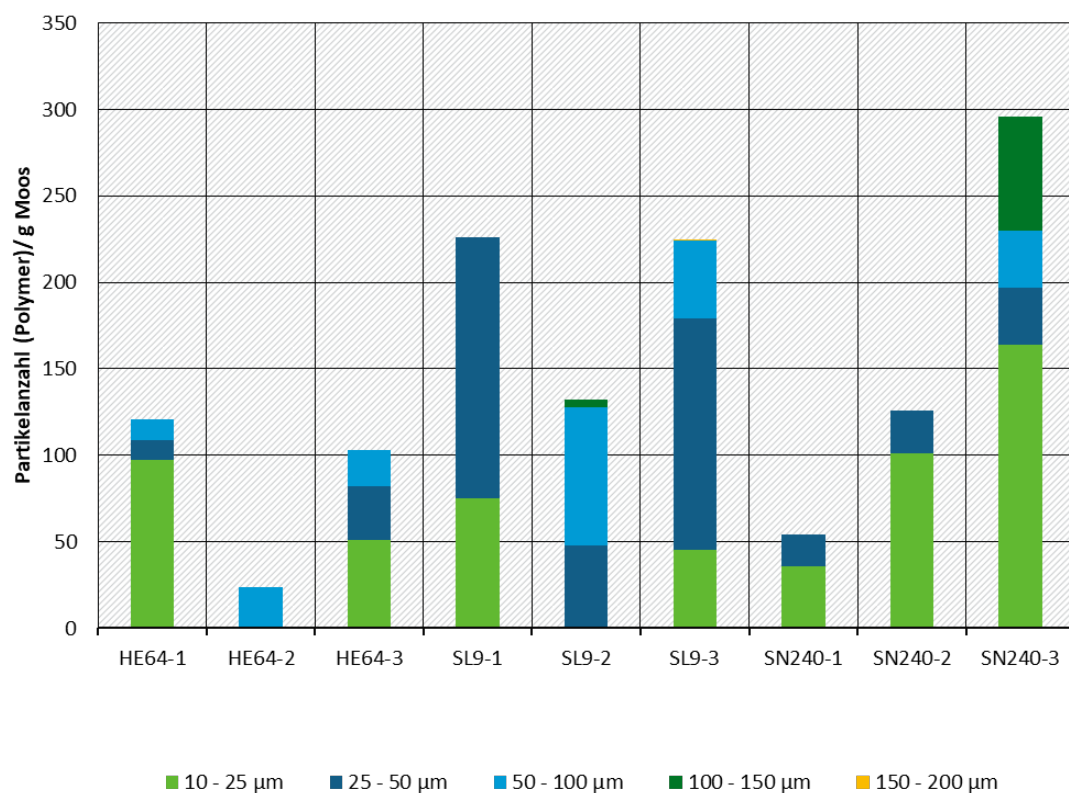
homogen mit Partikeln belegt ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass innerhalb der Analyse Polymere übersehen werden.

Die Probe SN240 zeigte im Vergleich zu den Proben HE64 und SL9 mehr identifizierte Polymerarten. Dies könnte auf die umgebene städtische Landnutzung zurückzuführen sein. Ein Vergleich zwischen den mit Raman-Spektroskopie identifizierten Polymerarten und den Ergebnissen der TED-GC-MS war dabei nicht möglich, da die Analyse mit TED-GC-MS auf die Polymere PS, PP, PE, PET und SBR beschränkt war, während die verwendete Datenbank der Raman-Spektroskopie umfangreicher ist (1475 Spektren) und damit wesentlich mehr Kunststoffe detektieren kann. SBR kann aufgrund der Farbe (schwarz) nicht mit Raman-Spektroskopie detektiert werden.

Eine Korrelation der detektierten Polymere in Bezug auf die Landnutzung kann nicht erkannt werden. Für eine genaue Beurteilung ist die Datenlage nicht ausreichend, da nur eine Probe der jeweiligen ländlichen Nutzungen analysiert wurde.

In Abbildung 19 ist dargestellt, in welcher Partikelgrößenfraktion wie viele Partikel als Polymere vorlagen. Es fällt auf, dass zumeist kleinere Polymerpartikel in einem Größenbereich von 10 – 25 µm bzw. von 25 – 50 µm detektiert werden konnten. Ca. 70% der detektierten Polymerpartikel sind < 50 µm.

Abbildung 19: Größenordnung und Anzahl der als Polymer identifizierten Polymere in Bezug auf die Proben HE64, SL9 und SN240 (n = 3). Die Anzahl der Partikel wurde in Bezug auf die Gesamtfläche des Filters und damit für 1 g Moos berechnet.



Quelle: Eigene Darstellung (Fischer GmbH/IUTA).

Die Analyse der Depositionsprobe (Niederschlagswasser) aus Zingst (Analyse 50 µm – 1500 µm Partikel) zeigte das 1,5% der analysierten Partikel Polymere waren. Es konnte 1,2% PE und 0,1% PP, PDMS, PS und PA nachgewiesen werden. 88% der Partikel zeigten eine Größe zwischen

50 µm - 100 µm. Die geringe Belastung der Probe erklärt auch, warum mit TED-GC-MS kein Mikroplastik detektiert werden konnte.

Durch die Bildung des sogenannten Aspect Ratio (Feret Min/Feret Max) sind Aussagen zur Morphologie der Partikel möglich. Ein sehr kleines Verhältnis (0-0,5) bedeutet, dass die Partikel länglich (ggf. faserähnlich), ein größeres Verhältnis (0,5-1,0), dass die Partikel sphärisch sind. Die meisten Partikel haben ein Aspect Ratio von 0,5-1,0 und sind damit sphärisch. Für die Probe HE64 zeigten ca. 20% der Partikel ein Aspect Ratio von 0-0,5, für SL9 und SN240 waren es ca. 25%.

Um die erhobenen Ergebnisse mit Literaturdaten zu vergleichen, wurden die Studien von Loppi et al. (2021), Roblin & Aherne (2020) und Jafarova et al. (2022) herangezogen, welche ebenfalls Untersuchungen zu atmosphärisch deponierter Mikroplastik in Moosen oder Flechten vorgenommen haben. Loppi et al. (2021) konnte eine Partikelanzahl von 31 – 147, Roblin & Aherne (2020) 6 – 34 und Jafarova et al. (2022) 20 – 56/g Moos ermitteln. Die Identifizierung innerhalb dieser Studien erfolgte zumeist optisch auf Grundlage einer 5 Kriterienmethode. Hierbei wurden Farbe, Textur, Erscheinungsbild (Glanz) und Fasrigkeit betrachtet. Anschließend erfolgte der Hot Needle Test (heißer Nadeltest). Zur Identifikation mussten mindestens 2 dieser genannten Kriterien erfüllt sein.

Die im Rahmen dieses Vorhabens detektierten 24-295 MP-Partikel/g Moos liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die berichteten Daten der Literatur. Die etwas höhere Partikelanzahl (295 Partikel) kann mit der Anwendung einer anderen analytischen Methode (Raman-Spektroskopie) zusammenhängen. Ein Vergleich der Polymerarten kann mit der zitierten Literatur nicht erfolgen, da innerhalb der genannten Studien keine Aussage über die vorliegende Polymerart getroffen wurde. Habibi et al. (2022) stellt in seinem Übersichtsartikel die am meisten identifizierten Polymere in der Atmosphäre zusammen. Es sind Polyethylen (PE), Polyethersulfon (PES), Polyacetonitril (PAN), Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Acryl (AC), Polycarbonat (PC), Polyacrylsäure (PAA), Ethylen-Vinylacetat (EVA), Polytetrafluorethylen (PTFE), Ethylenpropylen (EP), Ethylenacrylat (EA), Ethylen-Vinylacetat (EVAC), Polymethylacrylat (PMA), Polyvinylacetat (PVA) und Polyurethan (PU). Die mit Hilfe der Raman-Spektroskopie identifizierten Polymere passen zu den von Habibi et al. (2022) zitierten Daten.

4.3.3 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes ist es gelungen eine Methode zu etablieren, mit welcher mit der TED-GC-MS Polymere auf den Moosproben nachgewiesen und deren Massengehalt quantifiziert werden konnten. Dazu wurden die gesammelten Moose entsprechend der Vorgaben des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019) präpariert, anschließend bei 40°C getrocknet und homogenisiert. Nach zwei aufeinander folgenden Fenton-Auflösungsstufen konnte die organische Moosmatrix so weit reduziert werden, dass jeweils ein Aliquot der vorliegenden Probe mit TED-GC-MS untersucht werden konnte. Alle Untersuchungen wurden als Dreifachbestimmungen ausgeführt.

In allen untersuchten Moosproben sind Polymere, als Hauptbestandteile PE und PET nachgewiesen worden (Tabelle 13).

Tabelle 13: Polymergehalte in den Moosproben

Werte berechnet aus den Ergebnissen der 25 Moosproben	PP	PS	PET	SBR	PE	MP-Gesamt	Einheit
Mittelwert	53	7	150	11	750	920	µg/g Moos TM
Minimalwert	7,4	1	46	2	82	280	µg/g Moos TM
Maximalwert	160	26	300	40	2200	2400	µg/g Moos TM
Median	21	2,1	140	8,5	720	830	µg/g Moos TM
Prozentualer Anteil vom Mittelwert an MP Gesamt	6	1	16	1	82		%

Kursiv gekennzeichnet sind PP und PS, die in nur sehr wenigen Proben nachgewiesen werden konnten.

TM = Trockenmasse

Die in Relation zu den anderen Polymeren hohen Konzentrationen an Polyethylen (PE) in jeder Probe sind sehr auffällig. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die in der Probe nach den Fenton Aufschlüssen weiterhin verbliebene organische Matrix (Moosrückstände) Fette oder Wachse enthalten, die ähnliche und teilweise sogar die gleichen Pyrolyseprodukte wie PE bilden und somit anhand der Retentionszeit und ausgewählten Fragmentationen im Massenspektrometer nicht von PE unterschieden werden können.

Die Ergebnisse zeigten auch, dass die Mittelwerte der Polymergehalte von der Landnutzungsform abhängen könnten. Die Werte am Meer, insbesondere PE, sind deutlich erhöht gegenüber den anderen Daten (Tabelle 14).

Tabelle 14: Polymergehalte sortiert nach der Landnutzungsform

Werte berechnet aus den Ergebnissen der Moosproben, sortiert nach der Landnutzung	PET	SBR	PE	MP-Gesamt	Einheit
Wald					
Mittelwert	160	11	680	910	µg/g Moos TM
Landwirtschaft					
Mittelwert	120	10	680	820	µg/g Moos TM
Meer					
Mittelwert	200	10	1750	1960	µg/g Moos TM
Stadt					
Mittelwert	120	14	500	630	µg/g Moos TM

TM = Trockenmasse

Eine statistisch abgesicherte Interpretation der Daten ist aufgrund des geringen Probenumfangs in Bezug auf die Landnutzungsformen Stadt und Meer nicht zulässig. Es besteht hier allerdings noch weiterer Forschungsbedarf.

Auch die Probenvorbereitungsmethode für die TED-GC-MS muss noch weiter optimiert werden. Ziel sollte es sein, noch mehr organische Substanz abzutrennen, um Artefakte bei der Analyse ausschließen zu können. Denkbar wäre, die Probe nach dem inzwischen schon zweifachen

Fenton Aufschluss noch durch einen weiteren enzymatischen oder einen zusätzlichen Fenton Aufschluss durchzuführen, um Fette oder Wachse, welche ähnliche Fragmentationen wie PE im MS bilden, abzubauen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Exfoliation auch als Probenvorbereitung für die TED-GC-MS einzusetzen. Allerdings muss nach momentanem Entwicklungsstand auf die Homogenisierung des Mooses verzichtet werden. Eine vollständige Überarbeitung der Methode wäre dann angezeigt. Leider war es nicht möglich diese Ideen im Rahmen der Projektlaufzeit umzusetzen. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

Für die mikroskopisch-spektroskopischen Raman-Untersuchungen wurde eine völlig neuartige Methode zur Probenvorbereitung, eine Kombination aus Exfoliation und Flotation, entwickelt. Der große Vorteil dieser Art der Probenvorbereitung ist der komplette Verzicht auf Chemikalien. Mögliche Signalinterferenzen und störende Eisenpartikel aus dem Fenton-Aufschluss können so für die spektroskopisch-mikroskopischen Messungen minimiert bzw. komplett vermieden werden.

Die Anwendung der Rise-Technologie (Kombination REM/Raman) zur Bestimmung der Partikelmorphologie der identifizierten Polymere war zwar möglich, aber wegen der fehlenden Automatisierung zu aufwändig für die Untersuchung der Moosproben. Die mikroskopisch-spektroskopischen Raman-Untersuchungen erfolgten daher mit einem konfokalen Raman-Mikroskop alpha300 R (WITec, Ulm, Deutschland) in Fremdvergabe bei der Fischer GmbH. Drei ausgewählte Moosproben in Abhängigkeit der die Probe umgebenden Landnutzungsform (Wald, Landwirtschaft und Stadt) wurden mit dieser Technik untersucht. In Voruntersuchungen wurde mit der Dunkelfeldmikroskopie bestimmt, dass die Kernporenfilter, die aus den Suspensionen der Exfoliation/Flotation gewonnen wurden, homogen mit Partikeln belegt sind. Aus diesem Grund wurden ca. 5 bis 10% der belegten Kernporenfilter mit Raman-Spektroskopie untersucht, wobei Partikel ab einem Durchmesser von 10 µm (bis 200 µm) erfasst wurden. Insgesamt wurden pro Bestimmung ca. 3000 bis 3500 Partikel maskiert und bzgl. Morphologie und Identität untersucht. Alle im Bericht veröffentlichten Ergebnisse sind auf die gesamte Filterfläche und damit auf 1 g getrocknetes Moos extrapoliert.

Wie bei der TED-GC-MS konnten in allen drei Moosproben Polymere detektiert werden, wobei auch hier der PE-Anteil mit knapp 50% der Polymerpartikel dominierte. Neben PE konnte PP, PET, Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyamid (PA) detektiert werden. PET wurde nicht, wie bei der TED-GC-MS in jeder Probe nachgewiesen. Zudem zeigte die Dreifachbestimmung der einzelnen Proben Unterschiede in Bezug auf die identifizierten Polymerenarten und auf die Anzahl der Polymerpartikel, was auf eine inhomogene Verteilung der Polymere auf den Moosen hindeutet. Es wäre auch möglich, dass die Analyse der Filterteillflächen nicht ausreichend war, um eine repräsentative Aussage für den gesamten Filter abzuleiten. Zudem ist zu betonen, dass aus Ressourcengründen nur 3000 – 3500 Partikel pro Filter in Dreifachbestimmung analysiert werden konnten. Die zusätzliche Beschränkung auf die Partikelgröße 10 µm – 200 µm erschwert einen Vergleich mit den TED-GC-MS Daten, da hier vornehmlich die großen Partikel die Masse dominieren. Die komplette Analyse eines Filters ist allerdings extrem zeit- und kostenintensiv und war im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht möglich. Mit Raman-Spektroskopie können Aussagen zur Partikelanzahlgrößenverteilung und Partikelmorphologie getroffen werden. Die Ableitung von Massengehalten ist mit spektroskopischen Verfahren nicht möglich.

Um die Auswertung der Filter mit der Raman-Spektroskopie zu vereinfachen, wäre eine automatisierte Bilderkennung und Auswertung der Proben hilfreich. Hier besteht noch erheblicher Forschungsbedarf.

Im Gegensatz zu anderen Studien waren in den untersuchten Proben vornehmlich sphärische Partikel und weniger Fasern vorhanden. Dies könnte durch den eingeschränkten Größenbereich zwischen 10 µm und 200 µm verursacht worden sein oder auch auf andere Quellen hindeuten. Auch hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Es bleibt festzuhalten, dass die komplementären Aussagen, die durch die beiden Methoden (TED-GC-MS und Raman-Spektroskopie) getroffen werden können, sich optimal ergänzen und das basierend auf den Ergebnissen beider Methoden besser allgemeingültige Aussagen abgeleitet werden können.

Im Rahmen dieses Projektes ist es gelungen, auf allen Moosproben sowohl mit der TED-GC-MS als auch der Raman-Spektroskopie Mikroplastik zu identifizieren. Aufgrund der geringen Probenanzahl können allerdings keine allgemeingültigen Aussagen abgeleitet werden. Gerade eine größere Anzahl an Proben von verschiedenen Landnutzungsformen ist zwingend erforderlich, um mögliche Zusammenhänge abzuleiten.

Generell lässt sich festhalten, dass sich Mikroplastik aus der Atmosphäre auf Moosproben ablagert und dass dieses sowohl mit TED-GC-MS als auch mit Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Moos ist damit auch für Mikroplastik ein geeigneter Biomarker.

5 Vergleich der Moos-Monitoringdaten mit Modellierungen der atmosphärischen Deposition persistenter organischer Schadstoffe

5.1 Hintergrund und Ziel

Die komplementäre Nutzung von Daten aus dem Europäischen Moosmonitoring und modellierten Daten zur atmosphärischen Deposition erfolgte in Deutschland bereits für verschiedene chemische Transportmodelle (CTM) (Schröder et al. 2017, 2019, Schröder & Nickel 2021), so z.B. für Cadmium (Cd)-, Quecksilber (Hg)- und Blei (Pb)-Depositionen (Modell: EMEP/MSC-E, 50 km x 50 km, 2005, 2015, Ilyin et al. 2016 und EMEP/MSC-E, 0,1° x 0,1°, 2013-2015, Ilyin et al. 2020), Cd- und Pb-Depositionen (Modell: LOTOS-EUROS (LE), 7 km x 7 km, 2005, Schaap et al. 2018 a), Arsen (As)-, Kupfer (Cu)-, Nickel (Ni)-, Vanadium (V)-, Zink (Zn)-Depositionen (LE, 25 km x 25 km, 2005, Schaap et al. 2018 b) sowie N-Depositionen (LE, 1 km x 1 km, 2013-2015, Schaap et al. 2018 b). Die integrierten Analysen der Depositionsmodellierungen mit Bioindikationsdaten ermöglichten eine vergleichsweise differenziertere Einschätzung der Belastung von Ökosystemen durch atmosphärische Stoffeinträge.

Im European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) werden räumliche Depositionsverteilungen auch für bestimmte Persistente Organische Schadstoffe (POP) berechnet (Travnikov et al. 2020). Das beim Meteorological Synthesizing Centre - East entwickelte MSCE-POP-Modell berücksichtigt hierfür grundlegende Umweltkompartimente (Atmosphäre, Boden, Meere, Vegetation) und Prozesse wie POP-Emission, Ferntransport, Deposition sowie Abbau und Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Erdoberfläche (Gusev et al. 2005). Die räumliche Auflösung der für die EMEP-Region berechneten Jahres-Gesamtdepositionen beträgt 0,1° x 0,1°.

Ziel dieser Studie ist ein Vergleich der räumlichen Muster aus aktuellen EMEP-Modellierungen atmosphärischer POP-Depositionen mit den Messdaten zu POP-Gehalten in den Moosproben des MM2020. Übereinstimmungen zwischen den räumlichen Verteilungen werden mit Korrelationsanalyse quantifiziert, Regionen mit auffälligen Abweichungen durch kartographischen Vergleich ermittelt. Weiter wird untersucht, ob sich belastbare Hinweise für eine mehrjährige Akkumulation der deponierten POP in den Moosen ergeben. Dazu werden den POP-Konzentrationen, welche gemäß den Empfehlungen des Moss Manuals (ICP Vegetation 2020) jeweils für die dreijährigen Triebe der Moose bestimmt werden, die für diesen Dreijahres-Zeitraum modellierten Jahres-Gesamtdepositionen gegenübergestellt.

5.2 Material und Methoden

Grundlage der Untersuchung sind die in Tabelle 15 zusammengestellten Daten. Diese umfassen quantitative Ergebnisse der Erfassung der atmosphärischen Belastung mit Persistenten Organischen Schadstoffen durch Biomonitoring – hier mit Moosen des MM2020 (Beprobungsjahr 2021) – und durch Modellierung, hier mit dem MSCE-POP-Modell für die Jahre 2018 bis 2020. EMEP-Modellierungen für das Beprobungsjahr lagen zum Zeitpunkt dieser Untersuchung noch nicht vor.

Für die integrativen Analysen standen Depositionsberechnungen für B[a]P, HCB, PCB-153 und PCDD/F TEQ beim Meteorological Synthesizing Centre - East zur Verfügung. Oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) gemessene POP-Konzentrationen in den Moosproben des MM2020

liegen für B[a]P und PCDD/F TEQ mit je $n=20$ vor. Aufgrund der geringen Stichprobengrößen mit Werten $> BG$ bei HCB ($n=0$) und PCB-153 ($n=5$) mussten diese von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen werden. Da die PCDD/F-Depositionen in Toxizitätsäquivalenten (TEQ) modelliert wurden, wurden auch die PCDD/F-Konzentrationen im Moos als TEQ exkl. BG (mit $BG = 0$) und TEQ inkl. $1/2 BG$ verwendet.

Tabelle 15: Übersicht der verwendeten Datengrundlagen und Methoden

Datensätze	Einheit	2018	2019	2020	2021
01 Jahres-Gesamtdeposition von B[a]P (EMEP $0.1^\circ \times 0.1^\circ$) ¹⁾	$\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$	●	●	●	
02 Konzentrationen von B[a]P in Moosen (Moos-Monitoring 2020, Beprobungsjahr 2021) ²⁾	ng/g				●
03 Jahres-Gesamtdeposition von PCDD/F (EMEP $0.1^\circ \times 0.1^\circ$) ¹⁾	$\mu\text{g TEQ m}^{-2} \text{a}^{-1}$	●	●	●	
04 Konzentrationen von PCDD/F in Moosen (Moos-Monitoring 2020, Beprobungsjahr 2021) ²⁾	pg TEQ/g exkl. BG pg TEQ/g inkl. $1/2 BG$				●

¹⁾ <https://msceast.org/pollution-assessment/emep-domain-menu/data-hm-pop-menu> (08.11.2022)

²⁾ <http://www.mapserver.uni-vechta.de/mossEU/login.php> (08.11.2022)

Korrelationsanalyse. Die Stärke und Richtung des Zusammenhangs zweier Merkmale wird per Korrelationsanalyse ermittelt. In dieser Untersuchung wurden die Zusammenhänge nach Pearson (Gl. 5.2) und Spearman (Gl. 5.1) berechnet. Während der Korrelationskoeffizient nach Pearson die lineare Beziehung zwischen zwei stetigen Variablen untersucht und die metrischen Abstände verarbeitet, basiert der Spearman'sche Koeffizient auf der Rangfolge der Messwerte, unabhängig von den Abständen zwischen den Werten (Sachs & Hederich 2009). Die Korrelationskoeffizienten 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 ($\geq 0,8$).

Korrelationskoeffizient (Spearman) $r_s =$ (Gl. 5.1)

Korrelationskoeffizient (Pearson) $r_p =$ (Gl. 5.2)

Zur Vorbereitung der korrelationsanalytischen Vergleiche wurden die im EMEP-Raster $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ modellierten Depositionen (Datensätze 01, 03 in Tabelle 1) mit den Moosmonitoring-Standorten (Datensätze 02, 04 in Tabelle 1) in einem geografischen Informationssystem (GIS) räumlich verknüpft. Hinsichtlich der zu untersuchenden POP-Akkumulation in den 3-jährigen Trieben der Moospflanzen erfolgte zudem die Berechnung des arithmetischen Mittels der modellierten Deposition für die Jahresspannen 2018-2020 und 2019-2020.

Kartographische Vergleiche. Da die Stoffkonzentration im Moos nur ein indirektes Maß für die pro Zeit- und Flächeneinheit deponierte Stoffmenge darstellt, wurden für PCDD/F- und B[a]P jeweils die relativen Abweichungen von den bundesweiten Medianen modellierter atmosphärischer Gesamtdeposition (EMEP $0,1^\circ \times 0,1^\circ$) und gemessenen Konzentrationen in Moosen (MM2020) gemäß den Gleichungen 5.3 und 5.4 berechnet und einander gegenübergestellt.

$$Conc_{dev} = ((Conc_{x,y} - Conc_{median}) / Conc_{median}) * 100 \quad (Gl. 5.3)$$

$$Depo_{dev} = ((Depo_{x,y} - Depo_{median}) / Depo_{median}) * 100 \quad (Gl. 5.4)$$

Für die Kartenvergleiche wurden jeweils die Mittelwerte der atmosphärischen Deposition der Jahresspanne 2018-2020 verwendet, da auch die POP-Konzentrationen jeweils in den 3-jährigen Trieben der Moose ermittelt wurden. D.h. der Mittelwert wurde unter der Annahme verwendet, dass die Moose die atmosphärischen Einträge über die drei Jahren kontinuierlich akkumuliert haben.

5.3 Ergebnisse

Die Vergleiche der räumlichen Muster der Bioindikationsdaten (MM2020) und der modellierten atmosphärischen Jahresgesamtdepositionen von B[a]P und PCDD/F (EMEP) basieren auf jeweils 20 Wertepaaren.

Benzo[a]pyren. Zwischen der B[a]P-Konzentration in den Moosen und der modellierten atmosphärischen B[a]P-Depositionen wurden keine Korrelationen gefunden. Der kartographische Vergleich zeigt in der nordwestlichen Hälfte Deutschlands (Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen, Schleswig-Holstein, Mecklenburg-Vorpommern) größere Übereinstimmungen zwischen den Bioindikations- und Modelldaten als in den übrigen Regionen. Die größten Differenzen ergeben sich am Standort SN240 (Verdichtungsraum Leipzig) mit sehr viel höheren, sowie am Standort BW980 (Schauinsland) mit sehr viel geringeren B[a]P-Gehalten im Moos. Die größte Übereinstimmung zeigt sich am Standort MV114 (Zingst) (Anhang D.2.1).

Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane. Zwischen dem 3-jährigen Mittel der modellierten PCDD/F-Deposition (2018-2020) und den PCDD/F-Konzentrationen in den Moosen (in pg TEQ/g exkl. BG) bestehen gemäß der Einstufung nach Brosius (2013) mittlere Korrelationen (Spearman, Pearson), welche sämtlich sehr signifikant ($p \leq 0,01$) sind (Tabelle 16). Die Unterschiede zwischen den Korrelationskoeffizienten bezüglich des 2-jährigen und des 3-jährigen Mittels der atmosphärischen PCDD/F-Deposition sind nicht signifikant. Dagegen fallen diese gegenüber dem 1-jährigen Mittel der modellierten Deposition (2020) deutlich geringer und weniger signifikant aus (Spearman, Pearson). Die Korrelationen gegenüber den PCDD/F ausgedrückt in TEQ, die unter der Annahme berechnet wurden, dass sämtliche Werte der einzelnen Kongenere, die unter der Bestimmungsgrenze (BG) liegen, die Hälfte der BG betragen (TEQ inkl. 1/2 BG), sind deutlich geringer und weniger signifikant, als im Vergleich zu den TEQ exkl. BG (mit BG = 0).

Tabelle 16: Korrelationsmatrix (Spearman, Pearson) für modellierte atmosphärische Jahresgesamtdepositionen von PCDD/F (EMEP) und gemessene Konzentrationen in Moosen (MM 2020)

Atmosphärische Deposition (EMEP) ¹	Konzentrationen im Moos					
	n	PCDD/F [pg TEQ/g exkl. BG]		n	PCDD/F [pg TEQ/g inkl. 1/2 BG]	
Korrelation (Spearman)						
Deposition 2020	20	0,54	*	20	---	
Deposition 2019-2020	20	0,60	**	20	---	
Deposition 2018-2020	20	0,60	**	20	---	
Korrelation (Pearson)						
Deposition 2020	20	0,50	*	20	---	
Deposition 2019-2020	20	0,60	**	20	0,48	*
Deposition 2018-2020	20	0,59	**	20	0,46	*

n = Stichprobengröße; ** = sehr signifikant ($p \leq 0,01$); * = signifikant ($p \leq 0,05$); --- = nicht signifikant oder unplausibel; ¹ bei Jahresspannen: arithmetisches Mittel der Jahres-Gesamtdepositionen

Die größten Übereinstimmungen in den räumlichen Mustern der Bioindikations- und Modelldaten ergeben sich im Süden Bayerns, in einem Streifen von Nordrhein-Westfalen über Nord-Hessen nach Thüringen sowie in dem Dreieck zwischen Mecklenburg-Vorpommern, Nord-Brandenburg und dem östlichen Niedersachsen (Anhang D.2.2). Die größten Differenzen mit sehr viel höheren PCDD/F-Gehalten im Moos zeigen sich am Standort SH51 (Westerland) sowie mit sehr viel geringeren PCDD/F-Gehalten am Standort RP27 (Mainz). Die geringsten Differenzen weisen die Standorte TH68 (Schmücke) und MV114 (Zingst) auf.

5.4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Für die Überprüfung der POP-Modellierungen von Depositionswerten war die empirische Grundlage insofern schwach, als nur eine geringe Anzahl an Messwerten für B[a]P und PCDD/F zur Verfügung stand ($n = 20$). Das Messnetz des MM2020 repräsentiert die atmosphärische Deposition in Deutschland insoweit hinreichend, als die Medianwerte der modellierten POP-Depositionen (2013-2015) an den 20 Standorten nicht signifikant von den bundesweiten Medianen abweichen (Kapitel 1). Die Untersuchung legt im Einzelnen folgende Schlussfolgerungen nahe:

B[a]P. Die nicht signifikanten Korrelationen sind Ausdruck stark voneinander abweichender räumlicher Muster der modellierten Depositionen und der Bioindikationsdaten, insbesondere in der südöstlichen Hälfte Deutschlands. Dabei werden die B[a]P-Depositionen v.a. im Süden Deutschlands von der Modellierung tendenziell überschätzt, im Verdichtungsraum Leipzig unterschätzt. Ein Hauptgrund dürfte insbesondere in der Qualität der zur Modellierung verwendeten Emissionsdaten (Emissionshöhen, Vollständigkeit) liegen, aber auch intrinsische Modellunsicherheiten, Unsicherheiten in der chem. Analytik oder über die Deposition hinausgehende Einflussfaktoren auf die B[a]P-Konzentration in den Moosen (z.B. lokale Emissionsquellen wie Hausbrand oder Straßenverkehr) könnten Ursachen der starken Unterschiede sein.

PCDD/F. Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse bestätigen die prinzipielle Eignung der Konzentration im Moos als Indikator für die atmosphärische PCDD/F-Deposition. Die höheren Korrelationen zum 3-jährigen Mittel der modellierten Deposition gegenüber dem 1-jährigen Mittel legt den Schluss nahe, dass die Moose die atmosphärischen Einträge von PCDD/F über die Zeit akkumulieren. Frühere Aussagen von Harmens et al. (2013) werden hierdurch zumindest für die Polychlorierten Dibenzodioxine und -furane bestätigt. Die höheren Korrelationen bei den PCDD/F ausgedrückt in TEQ der WHO, unter der Annahme, dass sämtliche Messwerte kleiner BG gleich Null sind (TEQ exkl. BG), deuten darauf hin, dass diese eine genauere Schätzung liefern, als unter der Annahme, dass die Konzentrationen bei 0,5 der BG liegen (TEQ inkl. 1/2 BG). Dies gilt insbesondere dort, wo mehrere mit der Hälfte der BG angenommene Werte aufsummiert werden.

Künftige Evaluationen der modellierten atmosphärischen POP-Depositionen sollten die ebenfalls mit dem EMEP-POP-Modell berechneten PAKs Benzo[b]fluoranthen (B[b]F), Benzo[k]fluoranthen (B[k]F) und Indeno[1,2,3cd]pyren (I[cd]P) sowie die Modellierungen für das Moos-Beprobungsjahr (hier: 2021) einbeziehen, welche aber für diese Untersuchung nicht zur Verfügung standen. Durch Erweiterung der Untersuchungen auf diejenigen Teilnehmerstaaten des European Moss Survey, welche ebenfalls POP-Gehalte im Moos ermittelt haben, könnten die Untersuchungen auf eine breitere empirische Basis gestellt werden. Um den Anteil der nicht erklärten Varianz weiter zu verringern, könnten in künftigen Studien neben der atmosphärischen Deposition auch andere mögliche Einflussfaktoren wie die Moosart, Vegetationsstruktur oder Niederschlagshöhe mit Methoden der multivariaten Statistik untersucht werden.

6 Räumlich-zeitliche Trends der Schwermetall- und Stickstoffkonzentrationen in Moosen 1990 bis 2020⁹

6.1 Hintergrund und Ziel

Der seit 1990 alle fünf Jahre durchgeführte European Moss Survey (EMS) dient der europäischen Verwirklichung der Ziele des Genfer Luftreinhalteabkommens von 1979 (Convention on long-range transboundary air pollution - CLRTAP) (Harmens et al. 2015). Hierzu werden stoffliche Belastungen von emittentenfernen terrestrischen Ökosystemen in Europa erfasst, empirische Nachweise für den grenzüberschreitenden Ferntransport von Luftschadstoffen erbracht, räumliche Depositionsmuster potenziell schädlich wirkender Stoffe ermittelt, ihre zeitliche Entwicklung analysiert und daraufhin die Wirksamkeit immissionsschutzpolitischer Maßnahmen evaluiert. Die chemische Analytik im EMS umfasst Schwermetalle (seit 1990) sowie jeweils optional Stickstoff (seit 2005), persistente organische Schadstoffe (seit 2010) und Mikroplastik (seit 2020).

Im Jahre 1990 erfolgte erstmalig ein über die Grenzen der Bundesländer Deutschlands methodisch harmonisiertes Monitoring der Elementkonzentrationen in Moosen (kurz: MM 1990) aufgrund atmosphärischer Deposition (Herpin et al. 1995). An 592 Standorten wurden bundesweit die Moosarten *Pleurozium schreberi*, *Pseudoscleropodium purum*, *Hypnum cupressiforme* und *Hylocomium splendens* entnommen (Abbildung 20). 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).

Die zweite Kampagne des Moos-Monitorings in Deutschland (kurz: MM1995) wurde in den Jahren 1995 und 1996 durch die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) durchgeführt (Siewers & Herpin 1998). Das Moos-Messnetz wurde auf 1026 Probestellen erweitert und die Liste der zu analysierenden Schwermetalle um Quecksilber (Hg) und Antimon (Sb) ergänzt. Ferner wurden die Konzentrationen von 28 weiteren Elementen quantifiziert und flächenhaft dargestellt (Siewers et al. 2000).

Im Moos-Monitoring 2000 (kurz: MM 2000) 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 (Schröder et al. 2002). 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 räumliche Verallgemeinerung der Stoffkonzentrationen wurde diesmal auch mit Hilfe geostatistischer Verfahren durchgeführt.

Die vierte Moos-Monitoring-Kampagne 2005 (kurz: MM 2005) zielte wie das Vorgängerprojekt darauf ab, die durch atmosphärische Deposition bedingten Gehalte der zwölf Schwermetalle in Moosen zu quantifizieren, (geo)statistisch zu analysieren und zu regionalisieren. Das gleiche Auswertungsprogramm erfolgte erstmalig auch für die Gesamtstickstoffgehalte in Moosen (Pesch et al. 2007). Das im Jahr 2000 auf 1028 angewachsene Messnetz wurde um rund 25 %

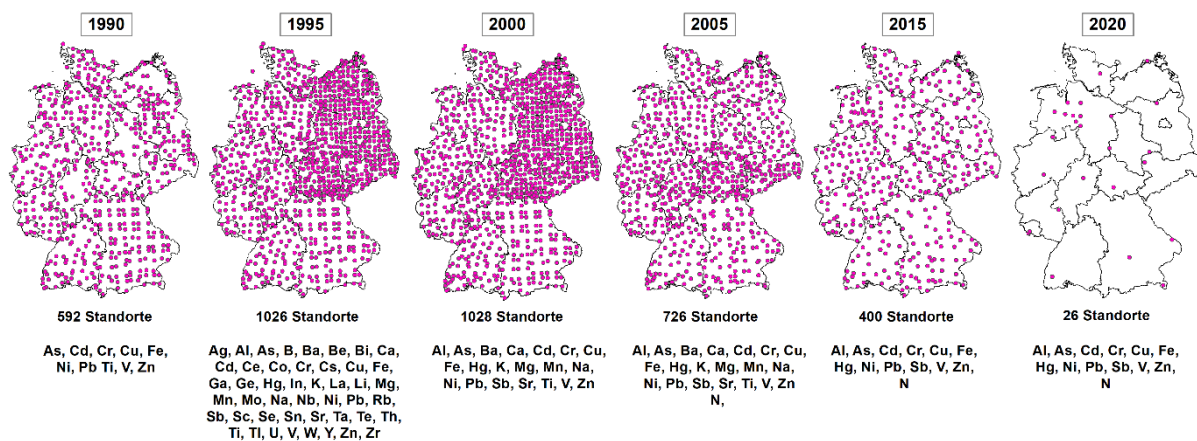
⁹ Dieses Kapitel schreibt die entsprechenden Inhalte vorangegangener Abschlussberichte zum Moosmonitoring fort. Insbesondere die Methodik wird entlehnt von: Schröder, W., Nickel, S., Völksen, B., Dreyer, A., Wosniok, W. (2019): Nutzung von Bioindikationsmethoden zur Bestimmung und Regionalisierung von Schadstoffeinträgen für eine Abschätzung des atmosphärischen Beitrags zu aktuellen Belastungen von Ökosystemen. B1:1-189, Bd. 2:1-296. UBA-Texte 91/2019 und Nickel, S., Schröder, W., Dreyer, A., Völksen, B. (2023): Räumlich-zeitliche Trends der in Moosen angereicherten Metalle: Deutschland 1990 bis 2020. In: Schröder, W., Fränzle, O., Müller, F. (Hg). Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Kap. VI-1.20, 32. Erg. Lfg., Wiley VCH Weinheim:1-39

auf 726 Standorte ohne wesentliche Einschränkung der räumlich-statistischen Aussagekraft reduziert, wobei gleichzeitig eine räumliche Verknüpfung mit anderen Umweltbeobachtungsprogrammen angestrebt wurde.

Der fünfte 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, persönliche Mitteilung per Email am 24.03.2016).

In der sechsten Kampagne (kurz: MM 2015) wurden Moosproben an 400 Standorten in Deutschland gesammelt und erneut die 12 europaweit zu berücksichtigende Standardelemente (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) und N bestimmt (Schröder et al. 2019). Die Metall- und Stickstoffgehalte wurden wie im MM2005 mit geostatistischen Methoden räumlich verallgemeinert und die Ergebnisse einer inferenzstatistischen Trendanalyse für den Zeitraum 1990 bis 2015 unterzogen. Weitere projektspezifische Aspekte bildeten eine multivariat explorative Analyse unter Einbeziehung von proben- und standortbeschreibenden Daten („Metadaten“) sowie Untersuchungen zum Einfluss des Kronentrauffeffektes auf die Stoffkonzentrationen in den Moosen. Zusätzlich wurden erstmals in einem Screening persistente organische Schadstoffe an acht Standorten untersucht, um die Eignung von Moosen für deren Anreicherung zu überprüfen (Dreyer et al 2018).

Abbildung 20: Standorte der deutschen Moos-Monitoring-Kampagnen 1990 bis 2020



Quelle: Eigene Darstellung, PlanWerk

An der aktuellen Kampagne des EMS 2020 hat sich die Bundesrepublik Deutschland ausschließlich mit Schwerpunktbeiträgen zu persistenten organischen Schadstoffen und Mikroplastik beteiligt. Jedoch wurden durch verschiedene Stellen in Deutschland (ANECO GmbH, Universität Vechta) auch Daten zu Konzentrationen der 12 Standardelemente und N in Moosen nach der europaweit harmonisierten Methodik des ICP Vegetation in einem Teilmessnetz des deutschen Moos-Monitorings erhoben. Ziel der nachfolgenden Untersuchungen zu HM und N ist es, diese und die aus allen Vorgängerkampagnen standortbezogen und flächenhaft vorliegenden vorliegenden Daten zusammenzuführen, die Messwerte der Kampagne 2020 geostatistisch zu analysieren und räumlich zu verallgemeinern sowie die zeitlichen Trends der Stoffakkumulationen für die Jahre 1990-2020 fortzuschreiben.

Die Probenpräparation und chemische Analytik der 12 Schwermetalle und Stickstoff erfolgte in Anlehnung an die im Moss Manual (ICP Vegetation 2020) beschriebene Methodik:

Die Moosproben zur Bestimmung von Stickstoff und Schwermetallen wurden unter Verwendung von PE-Handschuhen im Zeitraum Ende August bis Anfang Oktober 2021 genommen, in 1L LDPE-Ziplock-Tüten (Fa. Topitz) gelagert und nach der Probenahme (Kapitel 3) zur ANECO geschickt. Der Probeneingang bei der ANECO wurde dokumentiert, die Proben mit eindeutigen Probennummern versehen und bis zur weiteren Probenpräparation dunkel bei ca. 8°C im Kühlschrank gelagert.

Die Präparation der Moosproben zur Bestimmung der Elemente entsprach dem Vorgehen des Moosmonitorings 2015 (Schröder et al. 2019) und erfolgte durch die ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co. Die Präparation der Moosproben für die Elemente Analyse erfolgte unter Mitwirkung von 4 Personen zumeist innerhalb von 2 Wochen. 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 Moospezies aussortiert. Die Moosproben wurden nicht gewaschen. Grüne und grüngelbe Moostriebe wurden mit Hilfe von gereinigten Keramikscheren und Teflon-Pinzetten von der restlichen Probe abgetrennt. Nach der Probenpräparation wurden die Moosproben zur Analytik an die Eurofins Agraranalytik Deutschland GmbH zur Analyse versandt.

In Vorbereitung auf die Analytik wurden die Proben bei 60°C getrocknet, vermahlen (Retsch SM 200, Wolfram Carbide beschichteter Einsatz, 20 Sek. Bei 10.000 rpm gefolgt von Fritsch Pulverisette, 0,5 mm Sieb aus Reintitan, 20.000 rpm). Zusätzlich wurde die Trockensubstanz bei 105 °C bestimmt.

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 mit eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) detektiert.

Für die Analytik der Elemente Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V, Zn und Hg wurden ca. 0,5 g der getrockneten Moosproben mit mikrowellenunterstütztem Druckaufschluss (Mikrowelle Mars Xpress CEM samt) mit 5 ml 65%iger Salpetersäure und 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxid nach Vorreaktion von ca. 1 Stunde bei maximal 1800 W und konstanter Temperatur von 200 °C (Heizphase auf 200° in 20 min, 200 °C für 18 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 (2017) durch ein ICP-MS (Agilent 7900 mit Probenschleife). Die Analytik von Quecksilber erfolgte gemäß DIN ISO 16772 (2005) mit Kaltdampf AAS (Mercur) nach Reduktion mit Zinn(II)chlorid ohne Anreicherung.

Mit jeder Probenserie wurde eine Blindwertprobe sowie Moosstandard (M2 oder M3) (Steinnes et al. 1997) zur Überprüfung der Wiederfindung und Performance aufgeschlossen. Die Moosstandardproben bestanden Restmaterial aus dem Moosmonitoring 2015, welches bei Raumtemperatur im Dunklen in PE-Zentrifugenröhrchen gelagert worden war. Die Wiederfindungsraten für die Schwermetalle außer Quecksilber lagen zwischen 86 % (Eisen) und 108 % (Aluminium) für M2 und zwischen 88 % (Nickel) und 125 % (Antimon) bei M3. Die Wiederfindungsraten für Quecksilber erreichten 158 % (M2) bzw. 150 und 195 % (M3). Die deutliche Überschätzung konnte nicht aufgeklärt werden, könnte aber auf die Probenlagerung des Moosstandards zurückzuführen sein. Für Stickstoff lag die Wiederfindungsrate in der Referenzprobe bei 93 % bzw. 94 %.

Statistische Analyse. Die Konzentrationen der quantifizierten Schwermetalle und Stickstoff in den Moosproben der drei Teilmessnetze sind den Anhängen A.2.1 bis A.2.2 zu entnehmen einschl. der in den Messwertreihen mit Hilfe der 1,5*IQR-Regel ermittelten Ausreißer¹⁰.

Auf dieser Basis wurden für jedes der 12 Standardelemente und Stickstoff Angaben zu deskriptiv-statistischen Kenngrößen (Minimum, Maximum, Mittelwert, Standardabweichung, relativer Variationskoeffizient sowie 20., 50., 90., 98. Perzentil) ermittelt (Anhang E.1).

Zur graphischen Analyse der Stoffkonzentrationen und ihrer zeitlichen Trends wurden die relativen Höhen der elementspezifischen Jahresmediane aller sechs Monitoringkampagnen (1990, 1995, 2000, 2005, 2015 und 2020) in Bezug auf den entsprechenden elementspezifischen Gesamtmedian aller Werte der Jahre 1990 bis 2020 nach Gl. 6.1 berechnet und in einem Balkendiagramm zusammengestellt. Der Median wurde hierbei dem Mittelwert vorgezogen, da dieser sich bei asymmetrischen Verteilungen und gegenüber Ausreißern robuster zeigt.

$$\begin{array}{l} \text{Relative Höhe des Jahresmedians} \\ [\% \text{ vom Gesamtmedian 1990-2020}] \end{array} \quad Conc_{dev} = \frac{Conc_{Jahresmedian}}{Conc_{Gesamtmedian}} * 100 \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Um die darin ersichtlichen Entwicklungstendenzen quantitativ auszudrücken und auch inferenzstatistisch zu untermauern, wurden für die sechs Monitoring-Kampagnen, sofern Daten vorlagen, die Veränderungen der Medianwerte [%] berechnet sowie jeweils ein zweiseitiger Mann-Whitney-U-Test (Sachs & Hedderich 2009) durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten zum einen für die paarweisen Kampagnenkombinationen 1990/1995, 1995/2000, 2000/2005, 2005/2015 und 2015/2020, d.h. jeweils durch Vergleich mit der 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 früheren Kampagne gleich 100 % gesetzt.

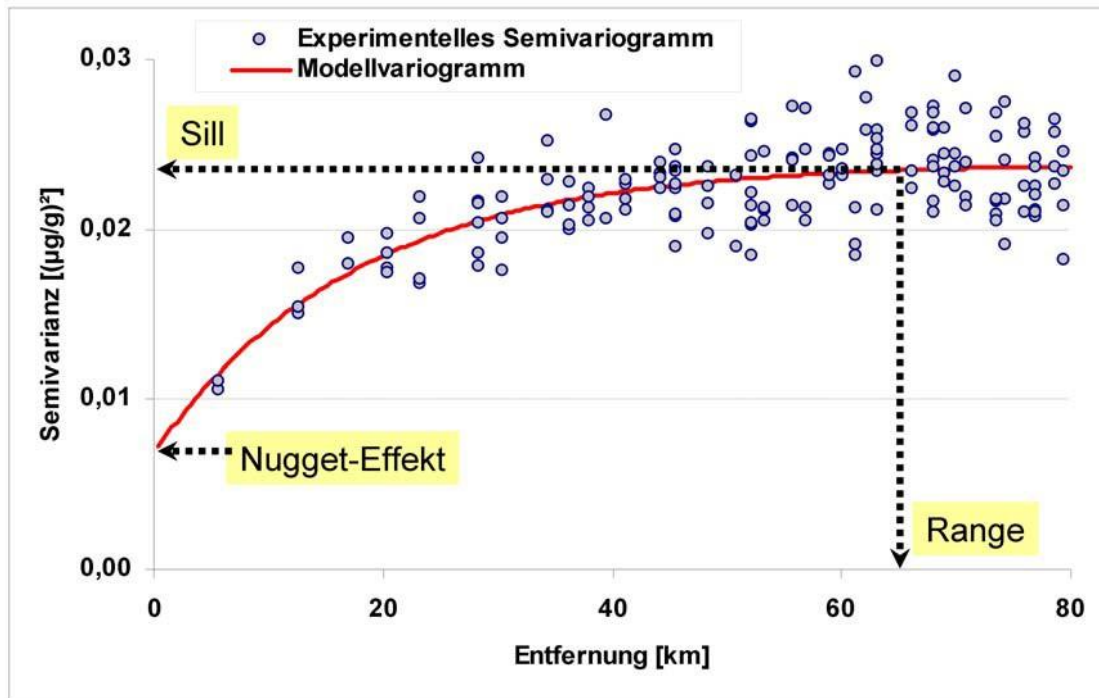
Zur Untersuchung der Frage, ob und inwieweit die Anzahl der Stichprobenelemente im MM2020 für die inferenzstatistische Trendanalyse ausreicht, wurden ausgewählte Perzentile (20er, 50er, 90er Perz.) der Messwertreihen zu HM und N der Gesamtstichprobe (= 397 bis 400 Standorte des MM 2015) mit denjenigen der jeweiligen Teilstichprobe (= 26 bis 53 Standorte des MM2015, die im Umkreis von 2 km auch im MM2020 beprobt wurden) verglichen. Eine ausführliche Beschreibung der Methodik findet sich bei Pesch et al. (2007, 2008) und Schröder et al. (2019). Für die HM- und N-Verteilungen wurde ein zweiseitiger inferenzstatistischer Vergleich mit Mann-Whitney U-Test durchgeführt und geprüft, ob die beiden unabhängigen Stichproben der gleichen Grundgesamtheit entstammen. Elemente mit signifikanten Unterschieden in den Messwertverteilungen der Voll- und Teilstichprobe des MM2015 ($p < 0,1$) wurden – unter der Annahme, dass sich diese im MM2020 genauso zueinander verhalten – von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen.

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 zueinanderstehen, d.h. räumlich autokorreliert sind. Räumliche Autokorrelation bedeutet, dass Werte dicht beieinanderliegender Standorte sich ähnlicher sind als Werte weiter entfernt liegender Standorte. Hohe räumliche Autokorrelationen sind damit kennzeichnend für

¹⁰ Ausreißer: Werte, welche mehr als das 1,5-fache des Interquartilsabstandes (IQR) unterhalb des unteren Quartils (Q1) oder oberhalb des oberen Quartils (Q3) liegen.

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 22: Kenngrößen der Variogramm-Analyse



Quelle: eigene Darstellung, Universität Vechta

Das Vorhandensein räumlicher Autokorrelation wird in der Geostatistik mit Variogramm-Analyse überprüft (Johnston et al. 2001). Hierzu wird der Abstand zwischen räumlich verorteten Punktpaaren mit der Ähnlichkeit der Messwerte an diesen Punkten in einem experimentellen Variogramm in Beziehung gesetzt und daran ein geeignetes Modellvariogramm (= Variogramm-Kurve) angepasst (Abbildung 22). 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 22) 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 Modellvariogramm neu geschätzt. Die Differenz zwischen dem Schätzwert Z und dem Messwert z bildet den experimentellen Fehler ε (Johnston et al. 2001):

$$\text{Experimenteller Fehler (Error):} \quad \varepsilon_i = Z(s_i) - z(s_i) \quad (\text{Gl. 6.2})$$

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.

$$\text{Mittlerer Fehler:} \quad ME = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (\text{Gl. 6.3})$$

$$\text{Mittlerer Standardisierter Fehler:} \quad MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\varepsilon_i}{SD(s_i)} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

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.

$$\text{Wurzel der mittleren standardisierte Fehlerquadratsumme:} \quad RMSSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\varepsilon_i}{SD(s_i)} \right)^2} \quad (\text{Gl. 6.5})$$

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

$$\text{Median der prozentualen Fehler:} \quad MPE [\%] = median \left(\frac{Z(s_i)}{z(s_i)} \right) * 100 \quad (\text{Gl. 6.6})$$

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

$$\text{Korrigierter Median der prozentualen Fehler:} \quad MPEc = MPE * \frac{\max(ME) - \min(ME)}{\max(MPE) - \min(MPE)} \quad (\text{Gl. 6.7})$$

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 MM2020 erfolgten unter Verwendung der Erweiterung ‚Geostatistical Analyst‘ für ESRI ArcGIS 10.2. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der Flächenschätzungen sind alle Eingangs- und Kenngrößen der Variogramm-Analyse sowie die aus der Kreuzvalidierung abgeleiteten Schätzgütekennziffern in den Anhängen E3 und E.4 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 mit 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.

Um die flächenhafte Entwicklung der Schadstoffgehalte seit dem MM1990 veranschaulichen, wurde die Flächenkarte des MM2020 den in früheren Arbeiten durchgeführten geostatistischen Flächenberechnungen der Kampagnen 1990, 1995, 2000, 2005 und 2015 mit unterschiedlichen Klassifikationen der Messergebnisse gegenübergestellt:

- ▶ Elementspezifische Klassifikation entsprechend früherer Berichte zur besseren Vergleichbarkeit.
- ▶ 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.
- ▶ 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 ermöglichen.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Der inferenzstatistische Vergleich der Verteilungen im Gesamtmessnetz des MM2015 (n = 397 bis 400) mit den Messwerten des Jahres 2015 an den Standorten des MM2015, die auch im Jahr 2020 beprobt wurden (n = 25)¹¹, zeigt signifikante Unterschiede ($p < 0,1$) in den

¹¹ Ein Standort wurde im MM2020 erstmalig beprobt, so dass für den Vergleich nur 25 der 26 Standorte zur Verfügung standen.

Messwertreihen des Jahres 2015 bei Al, Cr, Fe, V und Zn (Anhang E.2). Beispielsweise beträgt der Medianwert der Al-Konzentrationen an allen 400 Standorten des MM2015 196,9 µg/g und im Teilmessnetz des MM2020 270,1 µg/g jeweils mit den Werten des MM2015, wobei die Unterschiede als (schwach) signifikant einzustufen sind (Anhang E.2). Im Folgenden werden daher nur diejenigen Metalle betrachtet, welche keine signifikanten Unterschiede zwischen den Verteilungen der Voll- und Teilstichprobe aufweisen und bei denen somit davon ausgegangen werden kann, dass das Messnetz 2020 die Konzentrationen im Moos ähnlich repräsentiert wie das Messnetz des Jahres 2015. Ergebnis der Qualitätssicherung war darüber hinaus, dass die Moosstandards (Steinnes et al. 1997) bei Hg um 50 % (M2) bis 100 % (M3) überschätzt wurden (Anhang A.4), wobei die Ursache hierfür unklar ist. Die nachfolgenden standort- und flächenbezogenen Trendanalysen beschränken sich daher auf lediglich 6 der insgesamt 12 untersuchten Metalle (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Sb) sowie N.

6.3.1 Räumlich-zeitliche Trends der Schwermetallkonzentrationen in Moosen

As - Arsen. Im MM2020 wurden in Deutschland an insgesamt 26 Standorten As-Gehalte zwischen 0,027 und 0,322 µg/g in Moosen quantitativ bestimmt (Anhang E.1), wobei der höchste Wert in Sachsen im Raum Leipzig (SN240_1) gemessen wurde (Abbildung 11). Weitere Standorte mit As-Akkumulationen oberhalb des 90. Perzentils (0,240 µg/g) finden sich in Sachsen-Anhalt und in Nordrhein-Westfalen. Die Sollwerte der Referenzstandards M2 und M3 werden erfüllt (Anhang A.4).

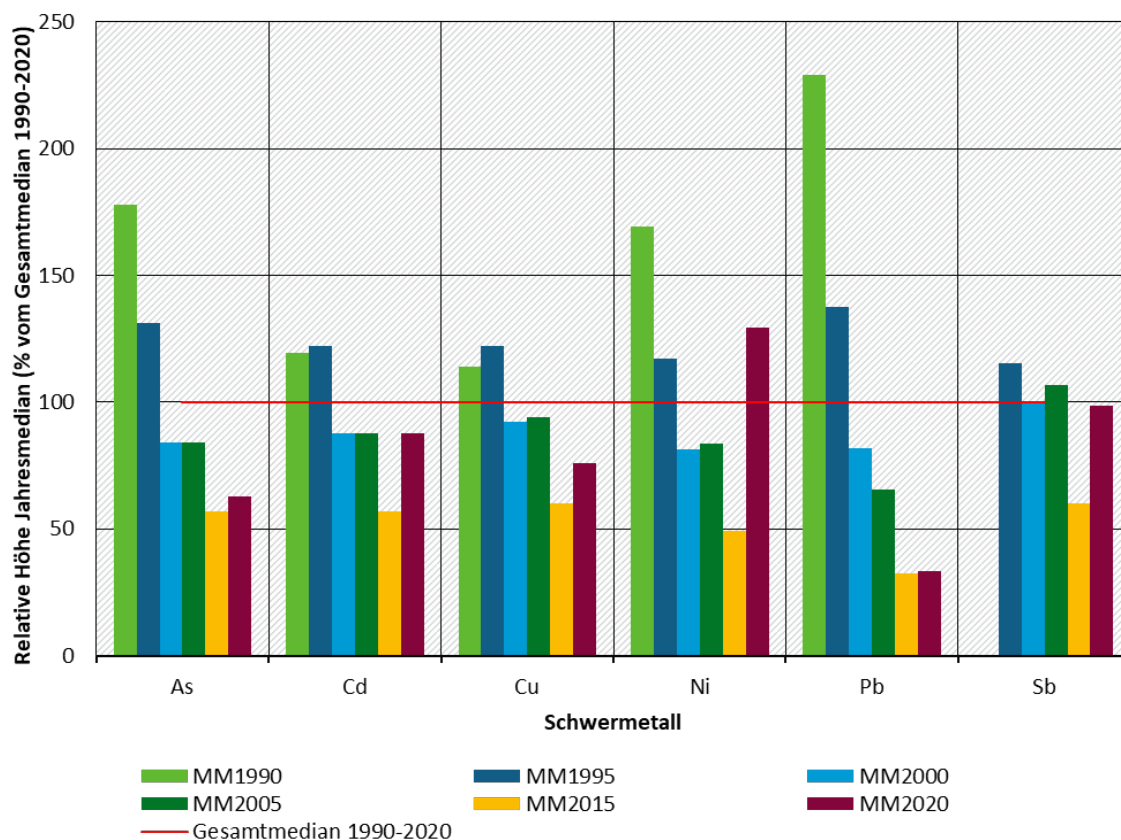
Der Medianwert beträgt 0,119 µg/g (Tabelle 17) und liegt damit annähernd im Trend der letzten Monitoring-Kampagnen (Abbildung 23). Gegenüber dem MM2015 ist zumindest kein signifikanter Anstieg des As-Medians festzustellen (Tabelle 18). Der Langfristtrend seit 1990 ist mit -65 % bundesweit deutlich abnehmend.

Die geostatistische Flächenschätzung der As-Konzentrationen in den Moosen erfolgte mit Ordinary Kriging und wurde aufgrund der gegebenen Verteilung mit log-transformierten Messdaten durchgeführt (Anhang E.3). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste exponentielle Modellvariogramm zeigt innerhalb einer Reichweite von 305 km eine sehr starke, aber nicht signifikante räumliche Autokorrelation (Nugget/Sill Verhältnis = 0; Morans I mit $p = 0,14$). Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine relativ unverzerrte Schätzung ($MSE = -0,04$; $RMSSE = 1,15$) mit mittarken Korrelationen ($r_p = 0,43$) und im Schnitt geringen Abweichungen zwischen den Messwerten und den Kreuzvalidierungsschätzungen ($MPE_c = 8 \%$) (Anhang E.4).

Das durch die entsprechende Schätzkarte veranschaulichte räumliche Muster ergibt für das Jahr 2020 erhöhte As-Flächenschätzungen im Saarland, im westlichen Rheinland-Pfalz und südlichen Sachsen-Anhalt sowie im Raum Leipzig (Anhang F.1.1). Die Karte der kampagnenspezifischen Perzentilklassen lässt große Teile Norddeutschlands sowie das südliche Bayern als Bereiche mit unter dem Durchschnitt liegenden As-Konzentrationen in den Moosen erkennen (Anhang F.1.7).

Die raum-zeitliche Entwicklung der bundesweiten Flächenschätzungen der As-Konzentrationen im Moos zeigt Anhang F.1.13 anhand der für alle sechs Kampagnen berechneten und nach kampagnenübergreifender Perzentilstatistik dargestellten Kriging-Karten. Diese veranschaulichen eine bundesweit annähernd kontinuierliche Abnahme der As-Bioakkumulationen von 1990 bis 2000. Zwischen 2000 und 2005 sind zunächst keine wesentlichen Änderungen auszumachen, aber im Zeitraum von 2005 bis 2015 sind weitere Abnahmen großräumig zu beobachten. Von 2015 bis 2020 haben die As-Gehalte in den Moosen v.a. im Saarland, in Rheinland-Pfalz und südlichen Sachsen-Anhalt sowie im Raum Halle / Leipzig wieder zugenommen, bleiben aber insgesamt unter dem Niveau von 2005. In der Zeitreihendarstellung der kampagnenspezifischen Perzentilklassen von 1990 bis 2020 (Anhang E.1.7) tritt v.a. der Freistaat Sachsen und das südliche Sachsen-Anhalt 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 nördlichen Oberrheins ausmachen.

Abbildung 23: Zeitliche Trends der Schwermetallgehalte in den Moosproben der Monitoringkampagnen 1990 bis 2020



Quelle: Eigene Darstellung, PlanWerk

Cd - Cadmium. Die Erhebungen an den 26 Standorten des MM2020 in Deutschland erbrachten Cd-Konzentrationen in Moosen zwischen 0,073 und 0,384 µg/g (Anhang E.1), wobei die ANECO-Messwerte den Sollwert des M2-Standards erfüllten. Der höchste Cd-Wert wurde in einer *Hypcup*-Probe in Nordrhein-Westfalen östlich von Köln gemessen (NW27). Der Medianwert von 0,210 µg/g (Tabelle 17) liegt deutlich über dem der Vorgängerkampagne 2015 (Abbildung 23). Die Standorte mit Cd-Gehalten oberhalb des Medianwertes finden sich über alle Bundesländer verteilt.

Seit der Erstbeprobung im Jahr 1990 sind die Cd-Gehalte in den Moosen bis heute signifikant um -27 % zurückgegangen. Nach der bundesweiten Zunahme des Cd-Medians von 1990 bis 1995 um +2 %, kam es im Jahr 2000 zu einer Abnahme um -28 %, zwischen 2000 und 2005 zu keinen Veränderungen, zwischen 2005 und 2015 zu einer Abnahme um -35 % und 2020 wieder zu einer signifikanten Zunahme um +55 % (Tabelle 18). Damit liegt der Cd-Median der aktuellen Kampagne auf demselben Niveau wie in den Jahren 2000 und 2005.

Die räumliche Verallgemeinerung der Cd-Konzentrationen in den Moosen erfolgte mit Ordinary Kriging (Anhang E.3). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine starke, wenn auch nicht signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p = 0,32$) mit einer Reichweite von 228 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,11. Die Ergebnisse der Kreuzvalidierung deuten auf eine relativ unverzerrte Schätzung ($MSE = -0,05$; $RMSSE = 1,12$) mit gering korrelierten Mess- und Schätzwerten ($r_p = 0,26$) hin. Die durchschnittliche relative, an das SR angepasste Abweichung zwischen den empirischen Messwerten und den über die Kreuzvalidierung ermittelten Schätzwerten (MPEc) liegt bei lediglich 1,38 % (Anhang E.4). Die für das Jahr 2020 berechnete Karte zeigt erhöhte Cd-Werte in den westlichen Teilen von Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz sowie im Saarland und im Harz (Anhang F.1.2).

Anhang F.1.2 veranschaulicht die räumlich-zeitliche Entwicklung der Cd-Bioakkumulation anhand der sechs 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 zeigt sich auch in Nordrhein-Westfalen, jedoch ergibt sich im 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 zunächst insgesamt deutlich ab, gleichen sich aber in der Kampagne 2020 wieder dem Niveau von 2005 an (Anhang F.1.14). Die raum-zeitliche Analyse der kampagnenspezifischen Perzentilklassen (Anhang F.1.8) ergibt von 1990 ein bis heute durchgängig breites Band relativ hoher Cd-Bioakkumulation vom Niederrhein bis nach Sachsen. Wie in allen Vorgängerkampagnen tritt auch in der aktuellen Erhebung 2020 Nordrhein-Westfalen und der Harz als räumlicher Schwerpunkt für erhöhte Cd-Werte hervor.

Tabelle 17: Medianwerte der Schwermetallkonzentrationen in Moosen 1990 bis 2020

Element	Einheit	1990 (n = 475 bis 592)	1995 (n = 1026 bis 1028)	2000 (n = 1026 bis 1028)	2005 (n = 724 bis 726)	2015 (n = 397 bis 400)	2020 (n = 26)
As	µg/g	0,338	0,249	0,160	0,160	0,108 (0,101-0,114)	0,119 (0,082-0,135)
Cd	µg/g	0,287	0,293	0,210	0,210	0,136 (0,130-0,148)	0,210 (0,158-0,244)
Cu	µg/g	8,79	9,45	7,14	7,27	4,65 (4,44-4,84)	5,87 (5,08-6,11)
Ni	µg/g	2,353	1,630	1,130	1,160	0,681 (0,653-0,722)	1,800 (1,291-2,095)
Pb	µg/g	12,94	7,78	4,62	3,69	1,83 (1,69-1,97)	1,88 (1,29-3,02)
Sb	µg/g	k.A.	0,173	0,150	0,160	0,090 (0,085-0,097)	0,148 (0,130-0,165)

n = Stichprobengröße; k.A. = keine Angabe; in Klammern: 95%-Konfidenzintervall für den Medianwert

Cu - Kupfer. Im MM2020 wurden an allen der in Deutschland aufgesuchten 26 Standorte Cu-Konzentrationen zwischen 3,93 µg/g und 14,50 µg/g in den Moosen gemessen (Anhang E.1). Die Messungen erfüllten den Sollwert der Moosstandards M2 und M3 (Anhang A.4). Der mit Abstand höchste Cu-Gehalt wurde in Niedersachsen festgestellt (NI117_124). Weitere Standorte mit Cu-Akkumulationen oberhalb des 90. Perzentils (7,77 µg/g) finden sich ebenfalls in Niedersachsen sowie in Schleswig-Holstein. Die niedrigsten Cu-Gehalte unterhalb des bundesweiten 20. Perzentils von 4,85 µg/g wurden ebenfalls in Niedersachsen sowie in Bayern und Brandenburg gemessen.

Im Vergleich zum Basisjahr 1990 ist ein rückläufiger Langfristtrend mit einer Abnahme der Cu-Akkumulation in den Moosen um -33 % festzustellen. Von 1990 bis 1995 zeigen sich zunächst keine signifikanten Veränderungen, zwischen 1995 und 2000 sinkt der Cu-Median um -24 % und für den Zeitraum 2000 – 2005 ist erneut keine Veränderung festzustellen. Zwischen 2005 und 2015 dagegen nimmt der Cu-Median erneut um -36 % ab. Die aktuellen Messwerte des MM2020 zeigen zwar eine ungewöhnlich deutliche Zunahme der Cu-Konzentrationen um +26 % seit 2015, im Vergleich zur Vor-Vorgängerkampagne 2005 sind die Cu-Gehalte in den Moosen jedoch um -19 % zurückgegangen.

Die geostatistische Flächenschätzung der gemessenen Cu-Werte erfolgte mit Ordinary-Kriging (Anhang E.3), wobei das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm auf eine sehr starke räumliche Autokorrelation der Messdaten hindeutet (Reichweite = 271 km; Nugget/Sill Verhältnis = 0). Durch die Morans I-Statistik wird die Signifikanz der räumlichen Autokorrelation jedoch nicht bestätigt ($p = 0,91$). Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine unverzerrte Schätzung ($MSE = -0,03$; $RMSSE = 1,12$) und die durchschnittliche, relative, an das SR angepasste Abweichung zwischen Mess- und Schätzwerten ist mit $MPEc = 5,35$ % gering (Anhang E.4). Die Flächenkarte zeigt mittelhohe Cu-Schätzungen in Schleswig-Holstein bzw. noch leicht erhöhte Werte am Niederrhein, in Mecklenburg-Vorpommern, um Hamburg sowie in Sachsen-Anhalt. Niedrige Schätzwerte $< 4,0$ µg/g weist vor allem das südliche Bayern in der Alpenregion auf.

Die in Anhang F.1.3 dargestellte Gegenüberstellung der Kriging-Karten aller sechs 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 in diesem Zeitraum lediglich in Teilen Mecklenburg-Vorpommerns zu verzeichnen. Von 2015 bis 2020 erhöht sich der Cu-Gehalt in den Moosen in den meisten Regionen Deutschlands, bleibt aber mit Ausnahme von Schleswig-Holstein unterhalb des Niveaus von 2005. Betrachtet man die räumliche Verteilung der Perzentile der Flächenschätzungen über die Zeit (Anhänge F.1.9 und F.1.15), stellen sich von 1990 bis 2020 v.a. Teile von Mecklenburg-Vorpommern und Schleswig-Holstein, Nordrhein-Westfalen sowie der Raum Hamburg als durchgängige Hot Spots erhöhter Cu-Anreicherungen in den Moosen dar.

Tabelle 18: Veränderungen der Medianwerte der Metallkonzentrationen zur Vorgängerkampagne und zur Vor-Vorgängerkampagne [in %]

Element	1995 / 1990	2000 / 1995	2005 / 2000	2015 / 2005	2020 / 2015	1995 / B.-Jahr	2000 / B.-Jahr	2005 / B.-Jahr	2015 / B.-Jahr	2020 / B.-Jahr
As	-26 ***	-36 ***	0	-32 ***	10	-26 **	-53 ***	-53 ***	-68 ***	-65 ***
Cd	2	-28 ***	0	-35 ***	55 ***	2	-27 ***	-27 ***	-53 ***	-27 ***
Cu	8 ***	-24 ***	2 **	-36 ***	26 ***	8 **	-19 ***	-17 ***	-47 ***	-33 ***
Ni	-31 ***	-31 ***	3	-41 ***	165 ***	-31 **	-52 ***	-51 ***	-71 ***	-23 ***
Pb	-40 ***	-41 ***	-20 ***	-50 ***	2	-40 **	-64 ***	-71 ***	-86 ***	-86 ***
Sb	k.A.	-13 ***	7 **	-44 ***	64 ***	k.A.	-13 ***	-8 ***	-48 ***	-14 **

B.-Jahr = Basisjahr (Jahr der Erstbeprobung); k.A. = keine Angabe; - = Abnahme des Medians; *** = $p \leq 0,01$ (sehr signifikant); ** = $p \leq 0,05$ (signifikant); * = $p \leq 0,1$ (schwach signifikant)

Ni - Nickel. Die in der Kampagne 2020 in den Moosproben gemessenen Ni-Gehalte ($n = 26$) liefern einen Medianwert von $1,800 \mu\text{g/g}$ und schwanken zwischen $0,640$ und $5,016 \mu\text{g/g}$. Der höchste Ni-Wert wurde in einer *Hypcup*-Probe bei Leipzig (SN240_1) bestimmt. Standorte mit Ni-Gehalten oberhalb des 90. Perzentils ($3,811 \mu\text{g/g}$) treten in Nordrhein-Westfalen und in Hessen auf. Geringe Ni-Konzentrationen unterhalb des 20. Perzentils ($1,256 \mu\text{g/g}$) finden sich in Niedersachsen und in Brandenburg. Die Sollwerte der Referenzstandards M2 und M3 werden erfüllt.

Die zeitliche Entwicklung der Medianwerte aller sechs Kampagnen in Deutschland ergibt folgendes Bild: 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 wieder ein signifikanter Rückgang von -41,3 % feststellbar. Von 2015 bis zur aktuellen Kampagne 2020 ist dagegen eine außergewöhnlich hohe Zunahme um

+165 % festzustellen. In Deutschland bleibt es dennoch seit 1990 bei einer signifikanten Abnahme des Ni-Medians um -23 %.

Die bundesweite Flächenschätzung der Ni-Konzentrationen für das Jahr 2020 erfolgte mit Ordinary Kriging der zuvor log-transformierten Messwerte (Anhang E.3). Das mit der Methode der kleinsten Quadrate an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine mittelstarke und schwach signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p < 0,1$) in einer Range von 386 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,42. Die Kennziffern der Kreuzvalidierung verweisen auf eine gering verzerrte Schätzung (MSE = 0,03; RMSSE = 0,91) mit einer mittelstarken Korrelation zwischen Mess- und Schätzwerten ($r_p = 0,51$). Die relativen Kreuzvalidierungsfehler betragen angepasst im Schnitt $MPEc = 20,56 \%$ (Anhang E.4). Wie der Anhang F.1.4 zeigt, weist die aus den Messwerten berechnete Karte der geostatistischen Flächenschätzung für das Jahr 2020 Gebiete mit erhöhten Ni-Gehalten im Moos in weiten Teilen von Nordrhein-Westfalen, Hessen und Baden-Württemberg aus.

Die räumlich-zeitliche Entwicklung der Ni-Bioakkumulation in Deutschland ist in Anhang F.1.4 anhand der Kriging-Karten der sechs 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 flächendeckend Rückgänge der geschätzten Ni-Anreicherung in den Moosen festzustellen sind. In den letzten fünf Jahren von 2015 bis 2020 haben sich die Ni-Konzentrationen in den Moosen in allen Teilen Deutschlands außergewöhnlich stark erhöht und gleichen sich in etwa dem Niveau und den räumlichen Verteilungen der Jahre 1990 und 1995 an (Anhang F.1.16). Hot Spots mit durchgängig relativ hohen Ni-Konzentrationen im Moos finden sich seit 1990 in Nordrhein-Westfalen, am nördlichen Oberrhein sowie im Raum Leipzig (Anhang F.1.10).

Pb – Blei. Für Blei wird der M2-Sollwert knapp unterschätzt, M3 ist im Sollbereich. Im MM2020 wurden in Deutschland an 26 Standorten Pb-Gehalte von 0,61 bis 11,18 $\mu\text{g/g}$ mit einem Median von 1,88 $\mu\text{g/g}$ ermittelt. Der bundesweit höchste Wert wurde in einer *Hypcup*-Probe im Saarland (SL9_2) gemessen. Weitere erhöhte Pb-Konzentrationen oberhalb des 90. Perzentils (6,73 $\mu\text{g/g}$) finden sich in Moosproben aus Nordrhein-Westfalen und Sachsen-Anhalt. Die Standorte mit den niedrigsten Werten liegen in Niedersachsen, Brandenburg und Bayern.

Der Akkumulationstrend zeigt sehr signifikante Rückgänge der bundesweiten Pb-Mediane zwischen allen Monitoringkampagnen bis 2015. Die aktuellen Messwerte aus dem MM2020 zeigen jedoch keine signifikanten Veränderungen gegenüber der Vorgängerkampagne 2015. Der langfristige Trend 1990 – 2020 ist weiterhin durch eine signifikante Abnahme um -86 % auf Bundesebene gekennzeichnet.

Die flächenhafte Ermittlung der Pb-Bioakkumulation im MM2020 erfolgte mit Ordinary Kriging auf Grundlage der zuvor log-transformierten Messwerte (Anhang E.3). Das sphärische Modellvariogramm zeigt eine starke, allerdings nicht signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p = 0,24$) mit einer Reichweite von 137 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,28. Der durch die Kreuzvalidierung ermittelte Mean Standard Error (MSE) von -0,05 deutet auf eine relativ unverzerrte Schätzung hin, der RMSSE beträgt 0,85. Ferner wurde für das Modell eine schwache Korrelation zwischen den Mess- und Schätzwerten ($r_p = 0,38$) mit einer durchschnittlichen prozentualen korrigierten Abweichung von $MPEc = 25,7 \%$ berechnet.

(Anhang E.4). Die Karte der geostatistischen Flächenschätzung 2020 weist überwiegend Bereiche mit geringen Pb-Konzentrationen $< 5 \mu\text{g/g}$ auf (Anhang F.1.5). Gebiete mit leicht erhöhten Werten der Pb-Anreicherung zwischen 6 und $10 \mu\text{g/g}$ fallen in Nordrhein-Westfalen, im Saarland, im westlichen Rheinland-Pfalz sowie im Bereich des Harzes auf.

In Anhang F.1.5 ist der räumlich-zeitliche Trend der Pb-Bioakkumulation anhand der Kriging-Karten der Messkampagnen von 1990 bis 2020 dargestellt. Diese zeigen einen flächendeckenden Rückgang der Pb-Werte für die Teilzeiträume von 1990 bis 2015, wobei die stärksten Rückgänge in Nordrhein-Westfalen und in einigen Regionen Südbrandenburgs und Sachsens (Lausitz und Erzgebirge) zu verzeichnen sind. Im Zeitraum zwischen den beiden letzten Messkampagnen 2015 und 2020 ist jedoch entgegen diesem Langfristtrend wieder eine leichte Zunahme in den meisten Regionen Deutschlands - mit Ausnahme von Schleswig-Holstein und weiten Teilen Niedersachsens - festzustellen, wobei das Niveau von 2005 in der Regel nicht erreicht wird (Anhang F.1.17). In der Zeitreihe der sechs kampagnenspezifischen Perzentilkarten (Anhang F.1.11) lassen sich Nordrhein-Westfalen, das Saarland, der Harz sowie das Erzgebirge als durchgängige Schwerpunkträume der Pb-Anreicherung in den Moosen identifizieren, während weite Teile Nord-Deutschlands und Bayerns seit 1990 stets die geringsten Pb-Konzentrationen aufweisen.

Sb – Antimon. Die Sollwerte der Referenzstandards M2 und M3 werden erfüllt. Die bundesweit an den 26 Standorten ermittelten Sb-Gehalte in den Moosen ergeben einen Medianwert von $3,087 \mu\text{g/g}$ und liegen insgesamt zwischen $0,080$ und $0,388 \mu\text{g/g}$. Das Maximum wurde in einer *Hypcup*-Probe gemessen, die in Nordrhein-Westfalen (NW27) entnommen wurde. Die räumliche Verteilung zeigt Sb-Gehalte oberhalb des 90. Perzentils ($0,217 \mu\text{g/g}$) vorwiegend Nordrhein-Westfalen und in Sachsen-Anhalt. Geringe Sb-Konzentrationen unterhalb des 20. Perzentils ($0,122 \mu\text{g/g}$) finden sich bundesweit verteilt über Bayern, Hessen, Niedersachsen, Rheinland-Pfalz und das Saarland.

Wie in Tabelle 18 ersichtlich, ist nach einer signifikanten Abnahme der bundesweiten Sb-Mediane im Zeitraum von 1995 bis 2000 (-13 %) im Zeitraum von 2000 bis 2005 ein signifikanter Anstieg um 7 % und zwischen 2005 und 2015 wieder ein Rückgang um -44 % zu beobachten. Seit der letzten Kampagne zwischen 2015 und 2020 ist wieder eine Zunahme um +64 % zu konstatieren. Der langfristige Trend von 1995 bis 2015 auf Bundesebene zeigt weiterhin eine signifikante Abnahme der Sb-Mediane (-14 %).

Die räumliche Verallgemeinerung der Sb-Werte erfolgte mit Ordinary Kriging der zuvor log-transformierten Messwerte (Anhang E.3). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt innerhalb des Radius von 224 km ein Nugget/Sill-Verhältnis von 0,25 und damit eine starke räumliche Autokorrelation an, welche sich trotz der wenigen Messpunkte als schwach signifikant erweist (Morans I mit $p = 0,08$). Die Maßzahlen der Kreuzvalidierung deuten jedoch auf eine leicht verzerrte Schätzung ($\text{MSE} = -0,1$; $\text{RMSSE} = 1,31$) mit einer unplausiblen Korrelation der Mess- und Schätzwerte von -0,45 hin. Die mit dem SR multiplizierte durchschnittliche Abweichungen zwischen den Messwerten und Kreuzvalidierungsschätzungen bleibt jedoch gering und beträgt $\text{MPEc} = 4,47\%$ (Anhang E.4). Wie die Karte im Anhang F.1.6 zeigt, liegt der Schwerpunkt erhöhter Sb-Schätzungen im Jahr 2020 in Nordrhein-Westfalen, während der übrige Teil des Bundesgebietes geringe Sb-Konzentrationen ($< 0,2 \mu\text{g/g}$) aufweist. Die niedrigsten Sb-Werte ($< 0,12 \mu\text{g/g}$) finden sich nach der aktuellen Kampagne in Niedersachsen, Hessen und Rheinland-Pfalz.

Die in Anhang F.1.6 anhand von fünf 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. Zwischen den Messkampagnen 2005 und 2015 sind weitere deutliche Rückgänge im gesamten Bundesgebiet feststellbar, jedoch nehmen die Sb-Konzentrationen von 2015 bis 2020 in den meisten Teilen Deutschlands wieder zu (Anhänge F.1.12 und F.1.18), so dass sich das bundesweite Muster der Sb-Gehalte des Jahres 2020 dem des Jahres 2005 wieder angleicht. Durchgängige Schwerpunkträume der Sb-Bioakkumulation zeichnen sich in der kampagnenspezifischen Auswertung seit 1995 für Nordrhein-Westfalen und das Erzgebirge ab (Anhang F.1.12).

Diskussion. Die im Zeitraum zwischen dem MM2005 und MM2015 bei allen Schwermetallen festgestellten Rückgänge setzen sich in der aktuellen Kampagne nicht fort. Vielmehr wurden im MM2020 bei vier der sechs untersuchten Metalle (Cd, Cu, Ni und Sb) höhere Konzentrationen in den Moosproben gemessen als im MM2015 (Tabelle 18). Die Spannweite reicht von +26 % (Cu) bis +165 % (Ni). Bei As und Pb sind dagegen keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zu 2015 festzustellen. Anders verhält sich der langfristige Trend im Vergleich der aktuellen Medianwerte mit denen des Basisjahres (= Jahr der Erstbeprobung): Seit 1990 nehmen die Mediane der Gehalte von As, Cd, Cu, Ni, Pb und Sb in den Moosen signifikant ab, wobei der stärkste Rückgang bei Pb zu verzeichnen ist (-86 %).

Sechs der zwölf untersuchten Elemente mussten bereits im Vorfeld aus der Betrachtung ausgeschlossen werden, da sich entweder die Messwerte des Jahres 2015 an den 26 Standorten des MM2020 bereits von denen der Gesamtstichprobe des MM2015 ($n = 397$ bis 400) signifikant unterschieden (Al, Cr, Fe, V und Zn) oder die Moosstandards in der Qualitätssicherung um 50 bis 100 % überschätzt wurden (Hg).

Grundsätzlich ist zu berücksichtigen, dass die ermittelten zeitlichen Trends zwar im statistischen Sinne bedeutsam (signifikant) sein mögen, es jedoch nicht auszuschließen ist, dass v.a. Unterschiede in den chemisch-analytischen Bedingungen oder kleinräumige Messwertvariabilitäten (Kapitel 8) diese beeinflussen. Ein weiterer Faktor der Schätzgenauigkeit für die Zentraltendenz ist die geringe Fallzahl ($n = 26$) in der aktuellen Kampagne. Als Maßstab zur Beurteilung dieser Frage können die für die 12 Standardelemente und Stickstoff im MM2015 nach dem SSAD-Verfahren (Sample Size for Arbitrary Distributions) (Wosniok et al. 2019 a, 2019 b) berechneten Mindestprobenzahlen (MPZ = Anzahl der Standorte) für die Einhaltung einer Fehlertoleranz von 20 % bei der Berechnung des arithmetischen Mittelwertes ($\alpha = 0,05$) dienen (Tabelle 19). Danach sind aufgrund der im MM2020 ausgewerteten Stichprobengrößen die größten Ungenauigkeiten ($> 20 \%$) bei As, Cd, Cu, Ni und Pb zu erwarten. Auch bei den übrigen Metallen werden die Mindestprobenzahlen im MM2020 nicht erreicht.

Tabelle 19: Elementspezifische Mindestprobenzahlen (MPZ), berechnet auf Basis von Daten des MM2015 und tatsächliche Stichprobengrößen (n) im MM2020 für sechs Metalle und Stickstoff

	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Sb	N
MPZ	110	117	55	73	75	36	10
n	26	26	26	26	26	26	26

MPZ = Mindestprobenzahl, berechnet nach dem SSAD-Verfahren (Wosniok et al. 2019); n = Anzahl der Stichprobenelemente im MM2020; **fett** = MPZ erreicht oder überschritten

Schaut man sich die 95%-Konfidenzintervalle, die den wahren Medianwert des Jahres 2022 mit einer 95 % Wahrscheinlichkeit einschließen, näher an (Tabelle 17), dann liegen die oberen Grenzen dieser Intervalle im Jahr 2015 bei Ni und Sb deutlich, bei Cd und Cu noch leicht unter den unteren Grenzen der Intervalle von 2020, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einem tatsächlichen Anstieg dieser Elementkonzentrationen zwischen 2015 und 2020 gekommen ist, liegt – unter der Voraussetzung genauer Messwerte – bei über 95 %.

Ferner bleibt hinsichtlich der geringen Stichprobengröße im Jahr 2020 zu bedenken, dass sich bei räumlich autokorrelierten Daten (v.a. in Niedersachsen) die Freiheitsgrade weiter verringern und dies Auswirkungen auf die Signifikanzprüfung in der inferenzstatistischen Trendanalyse haben kann. Bei den geostatistischen Flächenschätzungen führt die geringe räumliche Dichte des Stichprobennetzes außerdem dazu, dass die räumliche Autokorrelation bei fünf der sechs untersuchten Schwermetalle im MM2020 als nicht signifikant einzustufen ist. Des Weiteren ergeben sich im Vergleich zu den Vorgängerkampagnen zumeist wesentlich größere Reichweiten der räumlichen Autokorrelation von bis zu 386 km, innerhalb derer die räumliche Interpolation vorgenommen wird, was zu vergleichsweise geringen räumlichen Differenzierungen der Flächenschätzungen führt.

Des Weiteren wurden an den 26 Standorten des Jahres 2020 vierzehn Proben auf gänzlich anderen Moosentnahmeflächen als im MM2015 gesammelt, welche zwar innerhalb des nach dem Moss Manual erlaubten 2 km-Radius liegen, aber in der kleinräumigen Betrachtung teilweise abweichende Depositionsbedingungen (z.B. Vegetationsstrukturen) aufweisen.

Trotz der beschriebenen Unsicherheiten wurden bei den untersuchten Metallen (As, Cd, Cu, Ni, Pb und Sb) gestiegene Gehalte zwischen 2015 und 2020 in den Moosen festgestellt. Auch aus anderen Teilnehmerstaaten des EMS wird zwischen den Moss Surveys 2015 und 2020 von zunehmenden Metallkonzentrationen in den Moosen bei Al, As, Fe, Co, Cr, Hg, Ni, V und Zn berichtet, so z.B. in Schweden für Al, As, Fe, Co, Cr, Hg, Ni, V und Zn (G. Pihl-Karlsson, persönlich Mitteilung am 24.02.2022; Helena Danielsson, persönliche Mitteilung per E-Mail am 23.03.2022).

Die in den letzten fünf Jahren gestiegenen Metallgehalte in den Moosen korrespondieren nicht mit den entsprechenden Trends der berichteten Schwermetallemissionen in Deutschland (2015 – 2020; NaSE 2022). Vielmehr ergeben sich gegenläufige Entwicklungen, d.h. während die Metallemissionen durchweg rückläufig sind, nehmen die gemessenen Konzentrationen in den Moosen zwischen 2015 und 2020 zu (Tabelle 20). Die größten Diskrepanzen ergeben sich bei Ni. Zum Vergleich wird ähnlich auch von Frankreich eine Zunahme der Pb-Konzentration in den Moosen zwischen 2015 und 2020 berichtet, obwohl der im französischen Emissionskataster abgebildeten Trend abnehmend ist (Caroline Meyer, persönliche Mitteilung per E-Mail am 20.03.2023).

Die Langfristtrends der in den Moosen gemessenen As-, Cd-, Cu-, Ni- und Pb-Konzentrationen zeigen dagegen insgesamt gute Übereinstimmungen zu den entsprechenden Emissionstrends in Deutschland (1990 – 2020; NaSE 2022), wobei auffällt, dass die Langfristtrends in den Moosdaten zumeist schwächer ausgeprägt sind als in den Emissionsdaten (Tabelle 20).

Tabelle 20: Veränderungen der Medianwerte der Schwermetallgehalte im Moos im Vergleich zu Trends der berichteten Schwermetallemissionen in Deutschland (NaSE 2022)

	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Sb
Veränderung der Medianwerte der HM-Gehalte im Moos 2020 gegenüber 2015 in % (in Klammern: Emissionstrend, Deutschland, 2015 - 2020)	+10 (-19)	+55 (-13)	+26 (-9)	+165 (-3)	+2 (-14)	+64 k.A.
Veränderung der Medianwerte der HM-Gehalte im Moos 2015 gegenüber dem Basisjahr* in % (in Klammern: Emissionstrend, Deutschland, Basisjahr* bis 2020)	-65 (-94)	-27 (-63)	-33 (-15)	-23 (-61)	-86 (-92)	-14 k.A.

* = Jahr der Erstbeprobung (hier: 1990); k.A. = keine Angabe

Abschließend kann nicht beurteilt werden, ob die im MM2015 beobachteten deutlichen Rückgänge der Schwermetallgehalte in den Moosen (n = 397 bis 400) oder der im MM2020 festgestellte deutliche Anstieg (n = 26) jeweils Ausnahmen im Langfristtrend darstellen. Dies könnte erst im MM2025 auf Basis einer größeren Stichprobe (n = 400) geklärt werden. Ebenso wäre ein eingehenderer Vergleich mit den aus anderen europäischen Teilnehmerstaaten berichteten Trends der HM-Gehalte in den Moosen zu empfehlen.

Dieser Vergleich der Trends der Schwermetallemissionen (NaSE 2022) mit den Werten des Moos-Monitorings legt sehr nachdrücklich nahe, dass es nicht ausreicht, nur Emissionsdaten oder die aus diesen Daten abgeleitete modellierte Deposition zu betrachten. Vielmehr ist deren Ergänzung durch technisch gemessene Immissions- bzw. Depositionsdaten unabdingbar. Dies gilt erst recht, weil Emissionsdaten i.d.R. nur unvollständig vorliegen und vielfach nicht auf direkten Messungen (wie bei Hausfeuerungsanlagen) beruhen, sondern auf semiquantitativen Schätzungen. Für eine Analyse der zeitlichen Trends atmosphärischer Schwermetalldeposition durch Vergleich zwischen technisch gemessener Deposition und in Moosen gemessener Bioakkumulation stünden nach derzeitigem Stand in Deutschland mindestens 56 Standorte mit Abständen von weniger als 5 km zwischen den Stationen des Luftgütemessnetzes des Bundes / der Länder und den Standorten des seit 1990 beprobten Moos-Messnetzes als gepaarte Stichprobe zur Verfügung (Schröder & Nickel 2021). Eine darauf aufbauende integrative Trendanalyse würde auch zur Klärung der Frage beitragen, ob und inwieweit die Jahre 2015 oder 2020 als Ausnahmejahre hinsichtlich der Schwermetallgehalte in den Moosen zu einzustufen sind.

6.3.2 Räumlich-zeitliche Trends der Stickstoffkonzentrationen in Moosen

Die in der Kampagne zum MM2020 an 26 Standorten in Deutschland entnommenen Moose weisen Gesamt-Stickstoffgehalte in der Trockenmasse zwischen 1,02 und 3,29 % auf und der Median beträgt 1,54 % N (Anhang E.1). Der Höchstwert wurde bei Schwaförden in Niedersachsen (NI117_124) ermittelt (Abbildung 21), während sich die weiteren Standorte mit hohen N-Konzentrationen oberhalb des 90. Perzentils (2,19 %) auf Niedersachsen und Schleswig-Holstein verteilen (Anhänge 2.1 bis 2.2).

In der Entwicklung der bundesweiten N-Mediane über die drei letzten Kampagnen 2005 bis 2020 zeigt sich, dass die N-Akkumulation in Deutschland in den letzten 15 Jahren auf etwa gleichem Niveau verharrt. Sowohl die Veränderungen in den Zeitintervallen 2005 bis 2015 (-2 %) und 2015 bis 2020 (+8 %) als auch der Langfristtrend erweisen sich als nicht signifikant.

Die geostatistische Flächenschätzung der N-Konzentration in Moosen erfolgte mit Ordinary-Kriging der log-transformierten Messwerte (Anhang E.3). Das aus den empirischen Messdaten abgeleitete sphärische Modellvariogramm zeigt eine mittelstarke, aber nicht signifikante räumliche Autokorrelation auf (Reichweite = 285 km; Nugget-Sill Verhältnis = 0,54; Morans I: $p > 0,1$) (Anhang E.4). Im Ergebnis der Kreuzvalidierung deutet die Wurzel der mittleren standardisierten Fehlerquadratsumme (RMSSE) von 1,25 auf eine leichte Überschätzung in der Prädiktion hin. Es finden sich jedoch nur sehr geringe Abweichungen zwischen den Mess- und Schätzergebnissen ($MPEc = 5,7\%$). Die Korrelation zwischen den Mess- und Schätzwerten ist allerdings als sehr gering einzustufen ($r_p = -0,06$). Die Reichweite (range) von 285 km (zum Vergleich 117 km im MM2015) führt zu einer relativ geringen räumlichen Differenzierung in der Flächenschätzung des MM2020,

Die in der Karte in Anhang F.2.1 veranschaulichten räumlichen Muster zeigen im MM2020 die höchsten N-Schätzungen für Schleswig-Holstein mit Werten $> 2 \%$ in weiten Teilen des Landes. Großräumig erhöhte N-Gehalte von $> 1,6 \%$ finden sich neben dem genannten Schwerpunktland noch in Niedersachsen, Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen und Sachsen-Anhalt. Dagegen ist v.a. der Alpenraum in Deutschland durch die vergleichsweise geringsten Stickstoffgehalte im Moos ($< 1,0 \%$) gekennzeichnet.

Die Zeitreihenanalyse der N-Flächenschätzungen 2005 bis 2020 belegt, dass die N-Akkumulation in Deutschland in den letzten 15 Jahren auf einem nahezu gleich hohen Niveau verharrt: Die N-Mediane betragen 1,47 % im Jahr 2005, 1,42 % im Jahr 2015 und 1,56 % in der aktuellen Kampagne des Jahres 2020. Regional betrachtet sind Abnahmen seit 2005 v.a. im südlichen Bayern und Baden-Württemberg sowie Zunahmen v.a. in Teilen Niedersachsens, in Hamburg und in Schleswig-Holstein zu verzeichnen (Anhang F.2.1). Durchgängige N Hot Spots mit relativ hohen N-Gehalten im Moos finden sich im Zeitraum 2005 bis 2020 in Nordrhein-Westfalen und in Mecklenburg-Vorpommern (Anhang F.2.2). Insgesamt bestehen größere Übereinstimmungen zwischen den räumlichen Verteilungen der Kampagnen 2020 und 2015 ($r_p = 0,53$) als zwischen denen der Kampagnen 2015 und 2005 ($r_p = 0,35$).

Diskussion. Regionen, wie der durch hohe Viehbesatzdichten gekennzeichnete Westen bzw. Nordwesten Niedersachsens und Schleswig-Holstein ergeben wie erwartet vergleichsweise hohe N-Gehalte in den Moosen, wie auch andere Studien (Mohr 1999, 2007; Schröder et al. 2006) bereits zeigten. Die Messwerte weit oberhalb der Bestimmungsgrenze werden dabei als relativ verlässlich eingeschätzt. Auch die Schätzgenauigkeit der zentralen Tendenz ist als hoch anzusehen, da die Mindestprobenzahl für eine Abschätzung des arithmetischen Mittels mit einer Fehlertoleranz von 20 % trotz der geringen Stichprobengröße im MM2020 erreicht wurde (Tabelle 16).

Die Entwicklungen der bundesweit berichteten N-Emissionen seit 2005 (NaNE 2022) werden durch den Trend der in den Moosen gemessenen N-Konzentrationen nicht wiedergegeben. Zwischen 2005 und 2020 zeichnen sich in Deutschland Abnahmen der NO_x -Emissionen um -40 % sowie die NH_3 -Emissionen um -11 % ab. Während dabei die Emissionen von Stickstoffoxiden seit 2005 kontinuierlich zurückgehen, zeigt sich bei Ammoniumstickstoff seit 2005 zunächst eine Zunahme, seit 2015 aber ebenfalls ein kontinuierlicher Rückgang um -16 %. Da die Landwirtschaft im Jahre 2020 für etwa 95 % der Gesamtemission von Ammoniumstickstoff verantwortlich war, sind die hohen N-Einträge aus der Landwirtschaft nach wie vor als

wesentlicher Treiber für die seit 2005 anhaltend hohen N-Gehalte in den Moosen anzunehmen. Es wird jedoch erwartet, dass sich der bundesweit rückläufige Emissionstrend in naher Zukunft auch in einer entsprechend geringeren N-Akkumulation in den Moosen zeigen wird, was als Fragestellung im MM2025 geklärt werden sollte.

Die räumlichen Muster der 2015 und 2020 in den Moosen gemessenen N-Akkumulation zeigen das zu erwartende Bild der N-Deposition in Deutschland deutlicher als dies noch 2005 der Fall war. Regionen, wie der durch hohe Viehbesatzdichten gekennzeichnete Norden Nordrhein-Westfalens, der Nordwesten Niedersachsens sowie Schleswig-Holstein (Thünen 2019) ergeben wie erwartet vergleichsweise hohe N-Gehalte in den Moosen. Damit werden Ergebnisse aus früheren Studien (Mohr 1999, 2007; Schröder et al. 2006) im Wesentlichen bestätigt.

Die kartographische Darstellung nach kampagnenspezifischer und -übergreifender Perzentilstatistik zeigt gegenüber der Darstellung nach internationaler Messwertklassifizierung – anders als bei den Metallkonzentrationen im MM2015 (Schröder & Nickel 2018) – nur wenig Vorteile, da das Niveau der N-Konzentrationen im Beobachtungszeitraum 2005 – 2020 nahezu konstant blieb.

Das für alle drei Kampagnen berechnete Nugget/Sill-Verhältnis deutet jeweils auf das Vorhandensein einer räumlichen Autokorrelation der N-Konzentrationen in den Moosen hin. Dass diese im MM2020 – anders als bei den Vorgängerkampagnen – nicht signifikant ist, dürfte v.a. auf den geringen Stichprobenumfang (n=19) zurückzuführen sein. Gleiches gilt für die vergleichsweise geringere räumliche Differenzierung der geostatistischen Flächenschätzung für das Jahr 2020. Aufgrund der geringen Messnetzdichte ist außerdem der Einfluss regionaler Ausreißer erhöht, was sich 2020 v.a. in Schleswig-Holstein mit landesweit hohen Stickstoffkonzentrationen zeigt, deren Berechnung sich auf nur einen Messwert oberhalb des 1,5-fachen Interquartilsabstandes oberhalb des oberen Quartils stützt.

Die geostatistische Flächenschätzung des MM2020 kann daher nur als Zwischenschritt zu einer umfassenderen Kampagne im Jahr 2025 angesehen werden. Hierfür ist zur Gewährleistung der geostatistischen Validität nach den Ergebnissen des MM2015 für Stickstoff und auch alle 12 Standardelemente des European Moss Survey (ICP Vegetation 2020) eine Messnetzdichte von mindestens 350 bis 400 Standorte in Deutschland zu empfehlen (Nickel & Schröder 2017).

7 Räumliche Verallgemeinerung der Konzentrationen persistenter organischer Schadstoffe in Moosen

7.1 Hintergrund und Ziel

Ziel der nachfolgenden Studie ist die geostatistische Regionalisierung der im MM2020 bundesweit erhobenen POP-Konzentrationen in Moosen. Gemäß der in Kapitel 6 beschriebenen Methode erfolgt die Variogrammanalyse der räumlich verteilten Konzentrationswerte und ggf. die Kartierung der räumlich autokorrelierten Werte mit Kriging-Verfahren. Angesichts der zahlreichen POP-Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze werden zur Gewährleistung eines räumlich ausreichend dichten Stichprobennetzes im Folgenden jeweils nur die Summenkonzentrationen für 16 PAK, PCDD/F, PCDD/F TEQ, HBCD, 7 PBDE (BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183) und DP (syn-DP plus anti-DP) sowie die Einzelverbindungen BDE 209, DPTE, HBBz, PBT und DBDPE analysiert und - sofern statistisch ausreichend valide - kartographisch für die Fläche Deutschlands dargestellt. Für die Gruppen der PCB, PBB und PFAS konnten aufgrund der zahlreichen Werte < BG keine Summenkonzentrationen ausgewertet werden.

7.2 Ergebnisse und Diskussion

PAK. Die geostatistische Flächenschätzung der Summenkonzentration von 16 PAK in den Moosen (exkl. BG) erfolgte mit Ordinary Kriging (Anhang E.3). Das an das experimentelle Variogramm angepasste sphärische Modellvariogramm zeigt eine schwache, nicht signifikante räumliche Autokorrelation (Nugget/Sill-Verhältnis = 0,62; Morans I mit $p = 0,48$) innerhalb einer Range von 398 km. Die Kreuzvalidierung verweist auf eine relativ unverzerrte Schätzung ($MSE = 0,06$; $RMSSE = 0,89$), der MPEc-Wert von 52 % auf hohe Abweichungen zwischen Messwerten und Kreuzvalidierungsschätzungen (Anhang E.4).

Die geostatistisch berechnete Kriging-Karte zeigt im Jahr 2020 das südliche Sachsen-Anhalt und den Raum Halle / Leipzig als Regionen mit den höchsten PAK-Summen in Deutschland (> 140 ng/g dw exkl. BG). Die geringsten Summenkonzentrationen (< 50 ng/g dw exkl. BG) weist der Süden von Baden-Württemberg und Bayern auf (Anhang F.3.1).

PCDD /F. Die flächenhaften Schätzungen der PCDD/F-Konzentrationen (Summe exkl. BG, Summe TEQ exkl. BG) wurden jeweils mit Ordinary Kriging durchgeführt (Anhang E.3). Das an das experimentelle Semivariogramm angepasste sphärische Modellvariogramm für die PCDD/F-Summenkonzentrationen ergibt eine schwache, nicht signifikante räumliche Autokorrelation (Morans I mit $p = 0,39$) mit einer Reichweite von 271 km und einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,68 (Anhang E.4). Für die PCDD/F-TEQ-Summenkonzentrationen zeigt das exponentielle Modellvariogramm eine vergleichsweise gute, aber nicht signifikante räumliche Autokorrelationsstruktur im Radius 258 km an (Nugget/Sill-Verhältnis = 0,39; Morans I mit $p = 0,39$). Die Ergebnisse der Kreuzvalidierung deuten auf eine relativ unverzerrte Schätzung der PCDD/F-Summenkonzentrationen ($MSE = -0,01$; $RMSSE = 0,92$) mit schwach korrelierten Mess- und Schätzwerten ($r_p = 0,24$) hin. Die durchschnittliche, relative korrigierte Abweichung zwischen den empirischen Messwerten und den Schätzwerten ist äußerst hoch und liegt bei $MPEc = 239$ % (Anhang E.4). Die Schätzgütequalitätsmaße für PCDD/F TEQ-Summenkonzentrationen verweisen ebenfalls auf eine nahezu unverzerrte Schätzung ($MSE = 0,0$; $RMSSE = 0,92$) mit einer im Vergleich zu den PCDD/F-Summen besser ausgeprägten, aber dennoch hohen Abweichung zwischen Mess- und Schätzwerten ($MPEc = 102$ %).

In beiden Flächenkarten stellt sich Nordrhein-Westfalen als Region mit den höchsten PCDD/F-Konzentrationen im Vergleich zum übrigen Bundesgebiet dar (> 14 pg/g bzw. 0,1 pg TEQ/g dw exkl. BG) (Anhänge F.3.2 und F.3.3). Die geringsten PCDD/F-Konzentrationen (< 6 pg/g bzw. 0,04 pg TEQ/g dw exkl. BG) finden sich in Ostdeutschland, in Bayern sowie im Süden von Baden-Württemberg.

HBCD. Zur räumlichen Verallgemeinerung der HBCD-Summenkonzentrationen in den Moosen (exkl. BG) wurde wie bei allen anderen POP(-Gruppen) das Ordinary Kriging angewendet (Anhang E.3). Die am sphärischen Modellvariogramm abzulesende räumliche Autokorrelation (Anhang E.4) ist signifikant (Morans I mit $p < 0,05$) und deutet auf einen mittelstarken räumlichen Zusammenhang zwischen den Summenkonzentrationen innerhalb einer Range von 307 km hin (Nugget/Sill-Verhältnis = 0,39). Die Schätzgütekennziffern der Kreuzvalidierung ergeben eine nahezu unverzerrte Schätzung (MSE = 0,0; RMSSE = 0,97). Bei einer schwachen Korrelation zwischen den Mess- und Schätzwerten von 0,34 zeigen diese im Schnitt eine prozentuale Abweichung von $MPEc = 39 \%$

Die Flächenschätzung der HBCD-Summenkonzentrationen in Anhang F.3.4 vermittelt eine sehr geringe räumliche Differenzierung als Folge der dem Kriging zugrundeliegenden großen Reichweite von 307 km. Die höchsten HBCD-Summen ($> 0,7$ ng/g dw exkl. BG) finden sich Rheinland-Pfalz, die niedrigsten ($< 0,2$ ng/g dw exkl. BG) in der nordöstlichen Hälfte Deutschlands.

PBDE. Die Datenfelder der Summenkonzentrationen für die ausgewählten 7 PBDE (exkl. BG) wurden mit Ordinary-Kriging unter Verwendung einer sphärischen Variogrammfunktion generiert (Anhang E.3). Innerhalb einer Reichweite von 271 km ergibt sich eine sehr geringe, schwach signifikante räumliche Autokorrelation (Nugget/Sill-Verhältnis = 0,70; Morans I mit $p = 0,08$). Die Gütemaße der Flächenschätzung deuten auf eine relativ unverzerrte Schätzung (MSE = 0,03; RMSSE = 0,90) hin. Bei einer mittleren Korrelation der Mess- und Schätzwerte von $r_p = 0,32$ zeigen diese im Schnitt eine prozentuale Abweichung von $MPEc = 32 \%$ (Anhang E.4).

Das durch die geostatistische Flächenschätzung veranschaulichte räumliche Muster zeigt die höchsten 7 PBDE-Summenschätzungen (> 150 pg/g dw exkl. BG) in Nordrhein-Westfalen (Anhang F.3.5). Mecklenburg-Vorpommern, das nördliche Brandenburg und die Alpenregion weisen im Jahr 2020 die niedrigsten 7 PBDE-Summen in Deutschland auf (< 50 pg/g dw exkl. BG).

BDE 209. Die räumliche Verallgemeinerung der BDE 209-Konzentrationen in den Moosen wurde mit Ordinary Kriging durchgeführt (Anhang E.3). Im Ergebnis der geostatistischen Analyse ergab das sphärische Modellvariogramm die beste Anpassung an das empirische Semivariogramm. Die BDE 209-Konzentrationen zeigen innerhalb einer Reichweite von 358 km eine mittelstarke, nicht signifikante räumliche Autokorrelation (Nugget/Sill-Verhältnis = 0,35; Morans I mit $p = 0,13$). Als Ergebnis der Kreuzvalidierung deutet der mittlere standardisierte Fehler (MSE) von 0,03 und die Wurzel der mittleren standardisierten Fehlerquadratsumme (RMSSE) von 0,87 auf eine relativ unverzerrte Schätzung hin (Anhang E.4). Trotz der mittleren Korrelationen zwischen den Mess- und Schätzergebnissen ($r_p = 0,57$) weichen die Mess- und Schätzwerte stark, im Schnitt um $MPEc = 51 \%$ voneinander ab.

In der Flächenkarte in Anhang F.3.6 sind die bundesweit höchsten BDE 209-Konzentrationen in Nordrhein-Westfalen auszumachen (> 900 pg/g dw). Regionen mit den niedrigsten Werten < 100 pg/g dw bilden der Süden von Baden-Württemberg und Bayern sowie Mecklenburg-Vorpommern.

DBDPE. Die räumliche Interpolation der DBDPE-Konzentrationen in den Moosen wurde mit Ordinary Kriging unter Verwendung einer sphärischen Modellfunktion durchgeführt (Anhang E.3). Die geostatistischen Beziehungen zwischen den Messpunkten deuten bei einem Nugget/Sill-Verhältnis von 0,27 auf eine starke räumliche Autokorrelation der DBDPE-Konzentrationen innerhalb einer Reichweite von 358 km hin, welche sich bei einem Morans I mit $p = 0,48$ als nicht signifikant erweist (Anhang E.4). Die Ergebnisse der Kreuzvalidierung signalisieren eine relativ unverzerrte Flächenschätzung ($MSE = -0,02$; $RMSSE = 0,88$). Die Stärke der Korrelation zwischen den Mess- und Schätzwerten ist als mittelhoch ($r_p = 0,53$), die durchschnittliche prozentuale Abweichung der Schätz- von den Messwerten als sehr gering einzustufen ($MPEc = -4 \%$).

Die bundesweite Kriging-Karte in Anhang F.3.7 zeigt für das Jahr 2020 die höchsten DBDPE-Konzentrationen in Nordrhein-Westfalen ($> 3000 \text{ pg/g dw}$). Im südlichen Bayern und Baden-Württemberg sind die Regionen mit den niedrigsten Werten ($< 250 \text{ pg/g dw}$) zu finden.

PBT. Für die Regionalisierung der PBT-Konzentrationen in den Moosen wurde zunächst ein sphärisches Modell an die Punkte des empirischen Semivariogramms angepasst, mit dessen Hilfe anschließend ein Ordinary Kriging durchgeführt wurde (Anhang E.3). Die räumliche Autokorrelation der PBT-Messwerte ist als mittelstark, nicht signifikant einzustufen (Nugget/Sill-Verhältnis = 0,35; Morans I mit $p = 0,48$; Anhang E.4). Die Gütemaße der Kreuzvalidierung belegen eine nahezu unverzerrte Flächenschätzung ($MSE = -0,03$; $RMSSE = 0,92$). Die Mess- und Schätzwerte sind nur schwach korreliert ($r_p = 0,25$), weichen aber im Durchschnitt prozentual kaum voneinander ab ($MPEc = 0,04 \%$).

Im Ergebnis der geostatistischen Flächenschätzung der PBT-Konzentrationen in Deutschland (Anhang F.3.8) stellen Thüringen, der Raum Halle-Leipzig, das Saarland sowie Teile Schleswig-Holsteins die Regionen mit den bundesweit höchsten PBT-Konzentrationen ($> 50 \text{ pg/g dw}$) dar. Nordrhein-Westfalen weist im Jahr 2020 die geringsten PBT-Konzentrationen ($< 10 \text{ pg/g dw}$) in Deutschland auf.

HBBz. Die geostatistische Flächenschätzung der HBBz-Konzentrationen erfolgte mit Ordinary Kriging, die Semivariogramm-Modellierung mit einer sphärischen Funktion (Anhang E.3). Innerhalb einer Reichweite von 299 km zeigen die Messwerte eine mittelstarke, nicht signifikante räumliche Autokorrelation (Nugget/Sill-Verhältnis = 0,45; Morans I mit $p = 0,92$; Anhang E.4). Die Schätzgütekenngrößen verweisen auf eine nahezu unverzerrte Schätzung ($MSE = 0,02$; $RMSSE = 1,04$). Die Mess- und Schätzwerte weichen im Schnitt um 30 % voneinander ab. Auffällig ist, dass die Mess- und Schätzwerte dabei nicht korrelieren.

Die Flächenschätzung ergibt die bundesweit höchsten HBBz-Konzentrationen ($> 9 \text{ pg/g dw}$) in Thüringen und Bayern (Anhang F.3.9). Die Regionen mit den niedrigsten HBBz-Konzentrationen ($< 2 \text{ pg/g dw}$) bilden Nordrhein-Westfalen, Mecklenburg-Vorpommern und Brandenburg.

Diskussion. Aufgrund der zahlreichen POP-Konzentrationswerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden - mit Ausnahme von BDE 209, DBDPE, DPTE, PBT und HBBz - keine Untersuchungen auf Ebene der Einzelverbindungen bzw. auf Gruppenebene für PCB, PBB und PFAS vorgenommen. Die geostatistische Analyse ergab für die (Summen-)Konzentrationen von DPTE und DP (syn-DP plus anti-DP) zudem keine ausreichenden räumlichen Autokorrelationen, so dass diese POP(-Gruppen) für eine Flächenschätzung ebenfalls nicht herangezogen wurden. Für die hier kartierten neun (Summen-)Konzentrationen von PAK, PCDD/F, PCDD/F TEQ, HBCD, 7 PBDE, BDE 209, DBDPE, PBT und HBBz bleiben die Ergebnisse der geostatistischen Regionalisierungen angesichts der geringen Messnetzdichte mit großen Unsicherheiten behaftet: Zum einen erweist sich die räumliche Autokorrelation bei sieben der neun untersuchten POP(-Gruppen) (PAK, PCDD/F bzw. PCDD/F TEQ, PBDE) als nicht signifikant, zum

anderen sind die mittleren prozentualen, an die Spannweiten-Ratio angepassten Abweichungen zwischen den Mess- und Kreuzvalidierungsschätzwerten (MPEc) zumeist auffällig hoch (bis 239 %). Statistisch signifikante räumliche Autokorrelationen zeigen sich lediglich bei den Summenkonzentrationen von HBCD und schwach auch bei den 7 ausgewählten PBDE. Bei den Einzelverbindungen (BDE 209, DBDPE, PBT und HBBz) ist zu beachten, dass hier 5 bis 9 Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen und in diesen Fällen mit einer Konzentration von Null gerechnet wurde. Die geringe Messnetzdichte bedingt zudem einen starken Einfluss regionaler Ausreißer, was sich v.a. bei den Summen der HBCD-Konzentrationen in Rheinland-Pfalz, der PBT-Konzentrationen in Schleswig-Holstein sowie den PCDD/F-TEQ-Konzentrationen im Harz und in Nordrhein-Westfalen zeigt, wo sich die geostatistischen Flächenschätzungen jeweils auf nur einen von der Umgebung stark abweichenden Messwert stützen. Insgesamt legen die Ergebnisse der geostatistischen Analyse und insbesondere die berechneten Nugget-Sill-Verhältnisse die Vermutung nahe, dass die hier betrachteten POP-(Summen-)Konzentrationen in Deutschland räumlich autokorreliert sind, wobei die statistische Signifikanz in weiteren Studien auf Basis eines dichteren Messnetzes untersucht werden sollte.

8 Untersuchungen zum Kronentrauffeffekt an Moosentnahmestandorten im niedersächsischen Ergänzungsnetz zum MM2020¹²

8.1 Hintergrund und Ziel

Die kleinräumige Variabilität der Strukturen an Moosentnahmeflächen (Hanglagen, Kuppen, Randstrukturen, Überschirmung in Wäldern, Nebellagen u. a. m.) kann atmosphärische Stoffeinträge und somit auch die Stoffakkumulation in Moosen erheblich beeinflussen (Pesch et al. 2007, Kluge et al. 2013, Meyer 2016, Meyer et al. 2015 a, 2015 b). Wälder weisen eine deutlich stärkere Filterwirkung für atmosphärische Partikel und Gase in den Pflanzenorganen und im darunter vorkommenden Unterwuchs auf als kleinere, weniger strukturierte Vegetationseinheiten (BMEL 2013; Builtjes et al. 2011; De Schrijver et al. 2008; UBA 2011; Zöttl 1985). Ursache des erhöhten Stoffeintrags in Wäldern und Gehölzen ist die große Oberfläche und der hieraus resultierende Auskämm-/Filtereffekt, welcher für den Wasser- und Stoffeintrag im Kronentraufbereich eine bedeutende Rolle spielt (Beudert & Breit 2014).

Frühere Untersuchungen zum Moos-Monitoring 2015 haben den Blattflächenindex (LAI - Leaf Area Index) auf den Probenentnahmeflächen als bedeutenden Prädiktor für die Stoffakkumulation in Moosen identifiziert (Nickel & Schröder 2018, Schöder & Nickel 2018, Schröder et al. 2019). Die Schätzungen des LAI anhand der umgebenden Landnutzung und Deckungsgrade der Baum- und Strauchschicht (ICP Vegetation 2014) waren in diesen Untersuchungen jedoch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

Ziel dieses Beitrages ist es, eine verbesserte Grundlage für Untersuchungen zum Kronentrauffeffekt an Moosentnahmestandorten und des statistischen Zusammenhanges zwischen dem LAI und der Stoffakkumulation in Moosen zu erarbeiten. Hierfür werden in einem ersten Schritt Moosproben aus verschiedenen Trauf- und Offenlandbereichen im bestehenden nordwestdeutschen Teilmessnetz des European Moss Survey (EMS) entnommen und anschließend die Stoffkonzentrationen in den Moosen für 12 Schwermetalle (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sb, V, Zn) und N bestimmt. Ergänzend zu den Empfehlungen des ICP Vegetation werden im Gelände weitere proben- und standortbeschreibende Parameter erhoben (sog. Metadaten), von denen erwartet wird, dass sie eine genauere Abschätzung des LAI ermöglichen. Darüber hinaus werden die erhobenen Messdaten statistisch ausgewertet und dabei der Frage nachgegangen, ob und inwieweit die Lage der Moosentnahmefläche im Trauf- oder Offenlandbereich Einfluss auf die Höhe der Schwermetall- und Stickstoffgehalte in Moosen hat bzw. sich die Ergebnisse dieser Studie mit den bisherigen Befunden (Meyer 2016, Schröder et al. 2019) decken.

8.2 Moosprobenentnahme und chemische Moos-Analytik

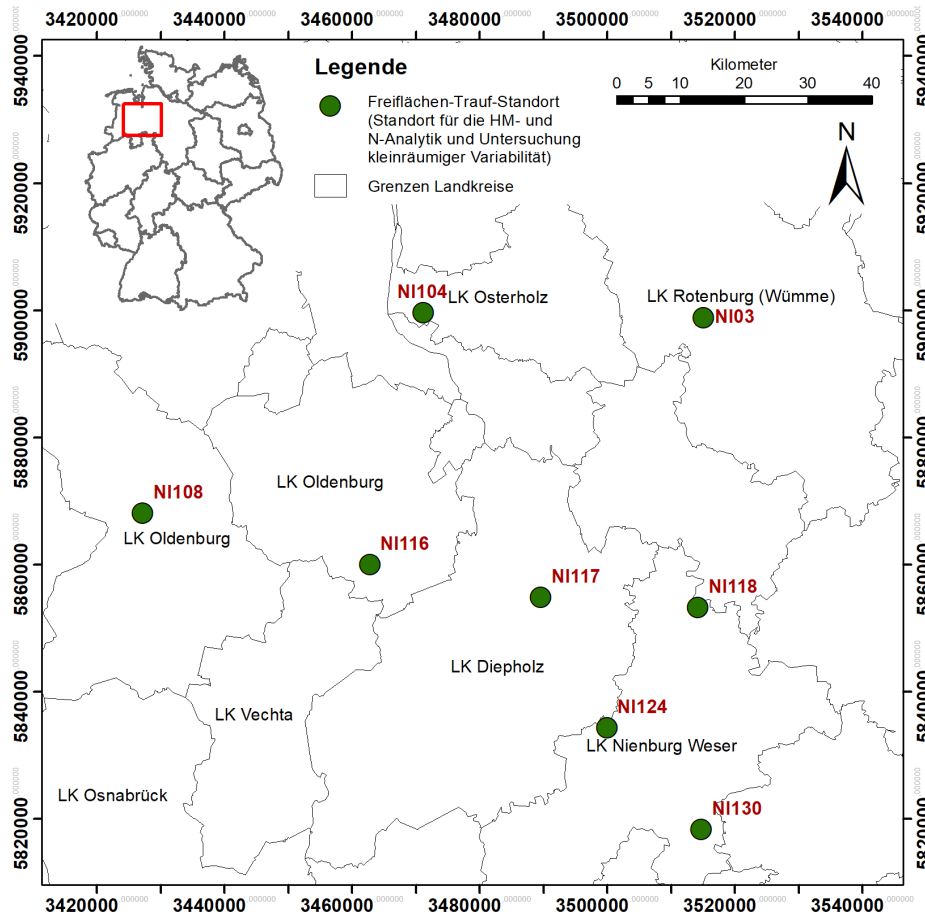
Im niedersächsischen Ergänzungsnetz zum Moos-Monitoring 2020 (MM 2020; Schröder et al. 2021) wurden 25 Moos-Proben an acht Monitoringstandorten des European Moss Survey (EMS) für die Analytik von 12 Schwermetallen (HM) und Stickstoff entnommen. Des Weiteren wurden alle proben- bzw. standortbeschreibenden Metadaten gemäß den Vorgaben des Moss Manuals

¹² Dieses Kapitel entspricht weitgehend folgender Veröffentlichung: Nickel, S., Schröder, W., Dreyer, A. (2022): Einfluss des Kronentrauffeffekts auf die Anreicherung atmosphärischer Schwermetall- und Stickstoffdeposition in Moosen. In: Schröder, W., Fränzle, O., Müller, F. (Hrsg.). *Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Kap. VI-1.17*, 31. Erg. Lfg., Wiley VCH Weinheim: 1-21.

(ICP Vegetation 2020) erfasst und diese um relevante Parameter zur Abschätzung des LAI ergänzt.

Die Auswahl der Standorte erfolgte auf der Grundlage von Luftbildinformationen, die in Bezug auf die Nutzung ein weitgehend homogenes Umfeld der Probenentnahmeflächen erkennen ließen. Die Lage der acht Monitoringstandorte zeigt Abbildung 24.

Abbildung 24: Räumliche Verteilung der Freiflächen-/Traufstandorte im niedersächsischen Ergänzungsnetz zum MM2020



Quelle: eigene Darstellung, PlanWerk

An jedem der acht Standorte wurden in Anlehnung an frühere Kampagnen Moosproben von benachbarten Flächen unterschiedlicher Standortkategorien (Offenland, Traufbereich) nach den Vorgaben des Moss Manuals 2020 entnommen (Abbildung 25). Im Gegensatz zu früheren Kampagnen wurden keine Halbtraufbereiche beprobt, da deren Vegetationsstrukturen im Hinblick auf die Schätzung des LAI zu inhomogen erschienen. Vielmehr wurden Probenentnahmeflächen aus früheren Kampagnen nur dann wiederbeprobt, wenn sie homogene Vegetationsstrukturen aufwiesen oder es wurden vor Ort neue Flächen gewählt.

Für die Schätzung des LAI an Moosentnahmeflächen wurden über die proben- und standortbeschreibenden Metadaten nach ANNEX 2 des Moss Manuals hinaus folgende Parameter ergänzt:

- ▶ Deckungsgrad der Baum- und Strauchschicht in [%]
- ▶ Gehölzarten und ihre Anteile in der Baum- und Strauchschicht [%]

► Alter der Hauptbaumarten

Abbildung 25: Offenlandbereich (links), Traufbereich (mittig) und Deckungsgrad der Baumschicht (rechts) am Standort NI116



Quelle: Fotos S. Nickel

Alle Moosproben wurden zwischen dem 08.10. und 12.10.2021 innerhalb des im Moss Manual empfohlenen Zeitrahmens (01.05. bis 31.10.) gesammelt. Je Monitoringstandort wurden bis zu fünf Entnahmeflächen beprobt, um möglichst vielfache Beziehungen zwischen Freiflächen- und Traufstandorten untersuchen zu können. Die 25 Moosproben wurden unter Verwendung von PE Handschuhen genommen, in 1L LDPE-Ziplock-Tüten gelagert und innerhalb von 2 Tagen zur ANECO GmbH geschickt.

Im Ergebnis wurden Proben von insgesamt 8 Offenlandflächen (Heide, Grünland) sowie 17 Nadel-/Misch- und Laubwaldstandorten mit sieben unterschiedlichen Hauptbaumarten entnommen (Tabelle 21). Da in Wäldern die Variabilität des LAI im Allgemeinen größer ist als im Offenland, wurde eine größere Probenanzahl im Kronentraufbereich gewählt. Die entnommenen Moosproben verteilen sich jeweils zur Hälfte auf die Moosarten *Pleurozium schreberi* (Plesch) und *Pseudoscleropodium purum* (Psepur). *Hypnum cupressiforme* als weitere Art der Prioritätenliste des Manuals wurde - anders als in der Vorgängerkampagne - nicht gesammelt. Auf vier Probenentnahmeflächen war das Moosvorkommen so spärlich, dass das empfohlene Moosvolumen von 1 l nicht erreicht wurde. Im Schnitt wurden sechs, mind. jedoch vier Teilproben je Fläche entnommen. Die Moose wurden durchgängig vom Boden aufgenommen. An zwei Grünlandstandorten (NI117_123, NI118_125) wiesen die Moosproben sichtbare Partikel auf, d.h. sie konnten nicht ohne anhaftendes sandiges Substrat vom Boden entnommen werden. Am Standort NI03_92 waren aufgrund des Wiesenschnitts so gut wie keine 3-Jährigen Triebe vorhanden.

Von den Probenentnahmeflächen wurden aussagekräftige Fotos¹³ erstellt und mit Exif-Geotags (Dezimalgrad, WGS84) georeferenziert. Sämtliche „Metadaten“ wurden mit der Web-Applikation *MossMetEU*¹⁴ erfasst. Die Besonderheiten zu den Emissionsquellen in der Umgebung sowie alle weitergehenden Informationen zum Deckungsgrad der Baum- und Strauchschicht [%], zu den Gehölzarten und ihren Anteilen in der Baum- und Strauchschicht [%] sowie zum Baumalter wurden textuell im Bemerkungsfeld beschrieben. Der Abstand zu möglichen Emittenten konnte mit Hilfe von Luftbildern meist sehr gut ermittelt werden.

¹³ Die standardisierte Dateibezeichnung für Bilddateien (Fotodokumentation) lautet: NI03_92_2021_10_11_SN_00F8.jpeg mit: NI03 = SiteId; 2021_10_11 = Datum der Aufnahme, SN = Stefan Nickel; 00F8 = letzte Ziffern des ursprünglich von der Kamera vergebenen Dateinamens

¹⁴ <http://mapserver.uni-vechta.de/mossEU>

Tabelle 21: Probenentnahmeflächen im niedersächsischen Ergänzungsnetz zum MM2020

An den Moosmonitoring-Standorten im Jahr 2021 beprobte Teilflächen (= Probenentnahmeflächen)

Probenentnahmefläche	Datum	Moosart	Standort-kategorie	Nutzung	Anteil Hauptbaumarten
NI03_92	11.10.2021	Plesch	F	Grünland	
NI03_94	11.10.2021	Plesch	T	Nadelwald	Picea 80 %, Pinus 20 %
<u>NI03_95</u>	11.10.2021	Plesch	T	Nadelwald	Pinus 100 %
NI104_88	11.10.2021	Psepur	F	Heide	
<u>NI104_90</u>	11.10.2021	Psepur	T	Nadelwald	Pinus 100 %
<u>NI104_91</u>	11.10.2021	Psepur	T	Lichter Bereich im Laubwald	Betula 100 %
NI108_98	12.10.2021	Psepur	F	Grünland	
NI108_100	12.10.2021	Psepur	T	Nadelwald	Pseudotsuga 100 %
<u>NI108_101</u>	12.10.2021	Psepur	T	Laubwald	Quercus 90 %, Pinus 10 %
<u>NI108_102</u>	12.10.2021	Psepur	T	Nadelwald	Larix 100 %
NI116_120	09.10.2021	Plesch	F	Heide	
NI116_122	09.10.2021	Plesch	T	Nadelwald	Pinus 100 %
<u>NI116_123</u>	09.10.2021	Plesch	T	Laubgehölz	Quercus 70 %, Betula 30 %
NI117_123	11.10.2021	Psepur	F	Grünland	
NI117_124	11.10.2021	Psepur	T	Nadelwald	Picea/Pseudotsuga 90 %, Betula 10 %
<u>NI117_125</u>	11.10.2021	Psepur	T	Laubwald	Fagus 90 %, Pseudotsuga 10 %
NI118_125	10.10.2021	Psepur	F	Grünland	
NI118_127	10.10.2021	Psepur	T	Nadelwald	
<u>NI118_128</u>	10.10.2021	Psepur	T	Laubwald	Betula 70 %, Quercus 30 %
<u>NI124_143</u>	09.10.2021	Plesch	T	Laubgehölz	Betula 70 %, Quercus 30 %
NI130_157	08.10.2021	Plesch	F	Grünland	
<u>NI130_160</u>	08.10.2021	Plesch	T	Nadelwald	Pinus 100 %
<u>NI130_161</u>	08.10.2021	Plesch	T	Mischwald	Betula 70 %, Pinus 30 %
<u>NI130_162</u>	08.10.2021	Plesch	T	Nadelwald	Pseudotsuga 60 %, Pinus 40 %
<u>NI130_163</u>	08.10.2021	Plesch	F	Heide	

F = Freiflächenstandort (Offenland)), T = Traufstandort (Wald/Gehölz); Plesch = *Pleurozium schreberi*, Psepur = *Pseudoscleropodium purum*; unterstrichen = gegenüber der Vorgängerkampagne gänzlich neuer Standort

Chemische Moos-Analytik. Die zur Probenpräparation und Bestimmung der 12 Schwermetalle (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sb, V, Zn) und N durch die ANECO angewandten Laborverfahren sind ausführlich in Kapitel 6 beschrieben.

8.3 Statistische Datenauswertung

8.3.1 Material und Methodik

Insgesamt wurden Messwerte zu Schwermetall- und Stickstoffgehalten in Moosen von 9 Offenlandstandorten und 17 Traufstandorten ausgewertet. Hierzu konnten dem Traufstandort NI124_143 die Messwerte des benachbarten Freiflächenstandortes NI124_139 aus der bundesweiten Kampagne (Anhang A.2.1) ergänzend zugeordnet werden.

Deskriptive Statistik. Für die 12 Schwermetalle und Stickstoff wurden pro Standortkategorie (Traufbereich, Freifläche) zunächst deskriptiv-statistische Kenngrößen (Stichprobengröße, Minimum, 20., 50., 90., 98. Perzentil, Maximum, Mittelwert, Standardabweichung sowie relativer Variationskoeffizient) ermittelt. Die Messwertreihen wurden sodann standortspezifisch mit Hilfe der 1,5*IQR-Regel nach Ausreißern¹⁵ untersucht. Die Veranschaulichung der Datenverteilungen – mit und ohne Ausreißer – erfolgte mit Box-Plots.

Inferenz-Statistik. Für alle 13 Elemente folgte eine inferenz-statistische Prüfung auf standortspezifische Unterschiede der Medianwerte, wobei sämtliche mögliche Wertkombinationen zwischen benachbarten Offenland- und Traufstandorten verwendet wurden ($n = 20$). Die Medianwerte und deren Differenzen (als Verhältniszahl) wurden elementspezifisch – jeweils mit und ohne Ausreißer – bestimmt, und anschließend wurde mit eines zweiseitigen Wilcoxon-Paardifferenzentest (Sachs & Hedderich 2009:464) geprüft, ob sich die Medianwerte in den Daten im Vergleich der beiden Standortkategorien signifikant unterscheiden. Anhand der Signifikanzwerte erfolgte eine Einteilung der ermittelten Medianwertunterschiede in schwach signifikant ($p < 0,1$), signifikant ($p < 0,05$) und sehr signifikant ($p < 0,01$). Durch die Hinzunahme des Signifikanzniveaus von $p < 0,1$ wird der Test sensibler für die Erkennung von Unterschieden. Zu betonen ist aber, dass sich dadurch auch die Wahrscheinlichkeit eines falsch positiven Ergebnisses von 5 % auf 10 % erhöht.“

Schätzung des Blattflächenindexes. Für die statistische Analyse der Zusammenhänge zwischen den Stoffkonzentrationen in den Moosen und der umgebenden Vegetationsstruktur wurde in Anlehnung an Schröder et al. (2019) der Blattflächenindex (BFI - Blattflächenindex, LAI - Leaf Area Index) als quantitatives Vegetationsstrukturmaß verwendet und mit unterschiedlichen Methoden aus vorhandenen Daten bzw. Literaturwerten abgeleitet:

1. Landnutzungsspezifischer einfacher Blattflächenindex (sLAI.lu): Aus den im Jahr 2021 erhobenen Daten zur umgebenden Landnutzung (ca. 200 m – Radius um die Entnahmestelle) wurde anhand von Literaturwerten für die jahreszeitabhängige Blattfläche (Bremicker 2000:27) und hieraus als Jahres-Mittelwert abgeleitet ein einfacher landnutzungsspezifischer Blattflächenindex (sLAI.lu) geschätzt mit: Nadelwald = 11,0, Mischwald = 7,08, Laubwald = 5,79, Moor und Heide = 3,63, Wiesen und Weiden = 2,96, Sonstige = 3,63. Dies entspricht der bei Schröder et al. (2019) beschriebenen Methode zur Schätzung des einfachen Blattflächenindexes.

2. Landnutzungsspezifischer und nach der Deckung gewichteter Blattflächenindex (wLAI.lu): Unter Hinzuziehung des Deckungsgrades der Baumschicht (TC) wurde entsprechend des ebenfalls bei Schröder et al. (2019) beschriebenen Verfahrens ein gewichteter

¹⁵ Ausreißer: Werte, welche mehr als das 1,5-fache des Interquartilsabstandes (IQR) unterhalb des unteren Quartils (Q1) oder oberhalb des oberen Quartils (Q3) liegen.

landnutzungsspezifischer Blattflächenindex (wLAI.lu) geschätzt (Gl. 8.1a und 8.1b). Hierzu wurden bei allen Freiflächenstandorten für die von Bäumen unbedeckte Fläche (100 - TC) der einfache Blattflächenindex (sLAI.lu) verwendet und für die von Bäumen bedeckte Fläche (TC) ein LAI von 7,08 (= Mischwald, Bremicker 2000:27) angenommen und jeweils nach dem Deckungsgrad gewichtet. Bei allen Traufstandorten wurde vice versa der einfache Blattflächenindex (sLAI.lu) für die von Bäumen bedeckte Fläche (TC) verwendet und für den unbedeckten Flächenanteil (100 - TC) ein LAI von 2,96 (= Wiesen und Weiden) angenommen. TC wurde hierbei als Mittelwert der oberen und unteren Klassengrenze für den nach ANNEX 2 des Moss Manuals ordinal skalierten Deckungsgrad der Baumschicht abgeleitet.

Gewichteter Blattflächenindex (Freiflächenstandort):
$$wLAI = \left(\frac{(100 - TC)}{100} \right) * sLAI + \left(\frac{TC}{100} \right) * 7,08 \quad (\text{Gl. 8.1a})$$

Gewichteter Blattflächenindex (Traufstandort):
$$wLAI = \left(\frac{(100 - TC)}{100} \right) * 2,96 + \left(\frac{TC}{100} \right) * sLAI \quad (\text{Gl. 8.1b})$$

3. Vegetationsspezifischer einfacher Blattflächenindex (sLAI.veg): Das Vorgehen entspricht dem unter Ziff. 1 für den sLAI.lu beschriebenen Vorgehen mit dem Unterschied, dass der Blattflächenindex nach Bremicker (2000) nicht aus den Angaben zur umgebenden Landnutzung, sondern aus den im Jahr 2021 erhobenen Daten zur Vegetation (auf der Probenentnahmestelle) verwendet wurde mit: Nadelwald = 11,0, Mischwald = 7,08, Laubwald = 5,79, Heide = 3,63, Grasland = 2,96, Sonstige = 3,63.

4. Vegetationsspezifischer und nach der Deckung gewichteter Blattflächenindex (wLAI.veg): Die Ermittlung des wLAI.veg erfolgte nach der unter Ziff. 2 beschriebenen Methode, wobei statt des landnutzungsspezifischen (sLAI.lu) der nach Bremicker (2000) abgeleitete vegetationsspezifische einfache Blattflächenindex (sLAI.veg) zu Grunde gelegt wurde.

5. Baumartenspezifischer einfacher Blattflächenindex (sLAI.spec): Ergänzend zu den standort- und probenbeschreibenden „Metadaten“ gemäß ANNEX 2 des Moss Manuals wurden in der Kampagne 2021 weitere Informationen zum Deckungsgrad der Baum- und Strauchschicht [%], zu den Gehölzarten in der Baum- und Strauchschicht inkl. deren prozentuale Anteile sowie zum Alter der Hauptbaumarten an jeder Moosprobenentnahmefläche erhoben. Für alle Traufstandorte wurde hieraus ein baumartenspezifischer einfacher Blattflächenindex (sLAI.spec) mit Hilfe von Informationen aus dem Entscheidungsunterstützungssystem "Wald und Klimawandel" (DSS-WuK) (Jansen et al. 2008) geschätzt. Dem DSS-WuK sind hierfür spezifisch modellierte Blattflächenindizes für die Baumarten Fichte, Kiefer, Douglasie, Buche und Eiche in Abhängigkeit des Baumalters zu entnehmen. Für die Birke wurden zusätzlich die LAI-Werte der Eiche und für die Lärche diejenigen der Kiefer verwendet. Die so ermittelten Blattflächenindizes für die einzelnen Baumarten wurden sodann nach dem prozentualen Anteil der jeweiligen Baumart gewichtet. Für die Freiflächenstandorte wurde wie unter Ziff. 3 auf die vegetationsspezifischen einfachen Blattflächenindizes (sLAI.veg) zurückgegriffen mit: Heide = 3,63, Grasland = 2,96, Sonstige = 3,63 (Bremicker 2000).

6. Baumartenspezifischer und nach der Deckung gewichteter Blattflächenindex (wLAI.spec): Die Ermittlung des gewichteten wLAI.spec erfolgte nach der unter Ziff. 2 beschriebenen Methode, wobei der einfache baumartenspezifische Blattflächenindex (sLAI.spec) und zusätzlich statt des nach ANNEX 2 des Moss Manuals ordinal skalierten Deckungsgrades der im Gelände metrisch geschätzte Deckungsgrad [%] verwendet wurde.

Korrelationsanalyse. Die Analyse der statistischen Zusammenhänge zwischen den Stoffkonzentrationen in den Moosen und dem Blattflächenindex auf oder in der Umgebung der Probenentnahmeflächen basiert auf den paarweisen Kombinationen der beiden

Standortkategorien (Trauf-/Freiflächenstandort). Eine zusätzliche Kehrwertbildung (Freiflächen-/Traufstandort) zielte darauf ab, die Spannweite der miteinander in Beziehung gesetzten Merkmale zu erweitern. Für jedes Standortpaar und Element wurde das jeweilige Verhältnis der Stoffkonzentrationen im Moos für die paarweisen Kombinationen der beiden Standortkategorien (z.B. Cd-Gehalt im Traufbereich des Standortes NI117 geteilt durch den Wert des zugeordneten Offenlandbereichs). Entsprechend wurden auch die Ausprägungen der o.g. sechs 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 die Korrelationsanalyse und die nachfolgende Regressionsanalyse wurden auffallend hohe Werte aus dem gesamten Datenkollektiv 1 eliminiert (Datenkollektiv 2), da sie die Hintergrundbelastung durch atmosphärische Deposition nur bedingt widerspiegeln. Dies betrifft insbesondere die Konzentrationen einzelner Schwermetalle an den Standorten NI117_123 und NI_118_125 (Anhang G.1), bei denen ein starker Einfluss von Bodenkontaminationen unbekannten Ursprungs auf die Messergebnisse vermutet wird.

Die Korrelationskoeffizienten wurden in Anlehnung an Brosius (2013) interpretiert als sehr schwach ($< 0,2$), schwach ($0,2 \text{ bis } < 0,4$), mittel ($0,4 \text{ bis } < 0,6$), stark ($0,6 \text{ bis } < 0,8$), sehr stark ($\geq 0,8$).

Regressionsanalyse. Sämtliche Relationen zwischen den Stoffkonzentrationen in den Moosen und dem Blattflächenindex mit den höchsten Korrelationen wurden durch lineare Regression quantifiziert. Die Analyse der Residuen auf Symmetrie erfolgte mit Quantile-Quantile-Plot (QQ-Plot) sowie hinsichtlich ihrer Varianz mit 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 ($\text{Adjusted } R^2$) beurteilt (R Core Team 2018). 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 ($\text{Pseudo } R^2$) ermittelt.

$$\text{Pseudo-Bestimmtheitsmaß:} \quad \text{Pseudo } R^2 = \left(\frac{S_{xy}}{\sqrt{S_x S_y}} \right)^2 \quad (\text{Gl. 8.2})$$

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 $\text{Pseudo } R^2$ wurde als Quadrat der Korrelation nach Pearson zwischen modellierten und beobachteten Werten berechnet (R Core Team 2018). Um allgemein bekannte Einschränkungen bei der Verwendung derartiger Pseudo-Bestimmtheitsmaße für die Beurteilung der Modellgüte (UCLA 2011) zu minimieren, wurde der Gesamtdatensatz in drei gleichgroße, zufällig ausgewählte Teildatensätze unterteilt. Dreimal wurden jeweils $2/3$ des Gesamtdatensatzes für die Bildung des statistischen Modells, $1/3$ für die Modellvalidierung verwendet und anschließend die drei $\text{Pseudo } R^2$ in Anlehnung an Liu et al. (2014) gemittelt. Die Bestimmtheitsmaße (R^2 , $\text{Adjusted } R^2$, $\text{Pseudo } R^2$) dienten schließlich der Auswahl der Prädiktoren mit der besten Anpassung der Modelle an die verwendeten Daten.

8.3.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der HM- und N-Analytik für die Moosproben des niedersächsischen Ergänzungsnetzes sind Anhang G.1 zu entnehmen. Sie umfassen 26 element- und standortspezifische Datenverteilungen mit insgesamt 338 Messwerten, welche methodisch harmonisiert nach den Vorgaben des Moss Manuals (ICP Vegetation 2020) und damit qualitativ hochwertig erhoben wurden. Innerhalb dieser Messwertreihen fallen 25 Ausreißerwerte auf, welche sich deutlich von den übrigen Konzentrationswerten unterscheiden (16 Ausreißerwerte an Offenlandstandorten, 9 an Traufstandorten). Sie treten bei allen Schwermetallen, nicht jedoch bei den Stickstoffgehalten auf und liegen ausschließlich oberhalb des IQR (Anhänge G.5 und G.6). Im Einzelnen zeigen sich am Offenlandstandort NI117_123 deutlich erhöhte Konzentrationen bei insgesamt acht Schwermetallen (Al, As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, V). Auch bei den Offenlandstandorten NI118_123 (Cr, Ni), NI108_100 (Hg) und NI124_139 (Hg, Sb) sowie den Traufstandorten NI116_122 (Zn), NI116_123 (As, Pb), NI117_124 (Cu, Hg, Zn) und NI130_162 (As, Cr, V) heben sich einzelne Messwerte deutlich von der übrigen Struktur der jeweiligen Messwertverteilung ab. Oftmals liegen die Extremwerte von Offenlandstandorten - entgegen der Erwartung - über den Messwerten der jeweils benachbarten Traufstandorte.

Deskriptive Statistik. Anhang G.2 sind die deskriptiv-statistischen Kennwerte der Schwermetall- und Stickstoffgehalte jeweils gruppiert nach Freiflächen- und Traufstandorten zu entnehmen. Das Ranking der elementspezifischen Medianwerte bezogen auf die beiden Standortkategorien ergibt folgendes Bild: Bei allen 12 Schwermetallen und Stickstoff liegen die Medianwerte der Stoffkonzentrationen in den Moosen des Traufbereichs ($n = 17$) über denen des Offenlandes ($n = 9$). Das element- und standortspezifische Minimum findet sich mit Ausnahme von As und Cr wie erwartet bei den Proben des Offenlandes. Das jeweilige Maximum findet sich dagegen mit Ausnahme von Cu, Zn und N nicht wie erwartet im Traufbereich, sondern ebenfalls im Offenland. Entsprechend sind auch die Varianzen in den Datenverteilungen der Offenlandstandorte bei allen Schwermetallen mit Ausnahme von Cu, Zn und N höher als bei den Traufstandorten. Besonders hohe relative Variationskoeffizienten $> 100 \%$ finden sich im Offenland bei Al, As, Cr, Fe, Hg, Ni und V.

Inferenz-Statistik. Der element- und standortspezifische Vergleich der Medianwerte der Stoffkonzentrationen auf Basis sämtlicher zwischen den benachbarten Traufstandorten (T) und Freiflächenstandorten (F) möglichen Wertkombinationen ($n = 20$) ergibt bei 4 der 13 Elemente (Cu, Hg, Zn und N) sehr signifikante ($p < 0,01$) und bei 2 Elementen (Cd und Sb) schwach signifikante Medianwertunterschiede ($p < 0,1$) (Anhänge G.3, G.5 und G.6). Die Medianwertverhältnisse (T/F) liegen bei diesen 6 Elementen zwischen 1,18 (Sb) und 1,50 (Hg), d.h. bei 6 der 13 Elemente liegen die Medianwerte der Stoffkonzentrationen in den Moosproben aus den Traufbereichen um signifikante 20 bis 50 % höher, als bei den Proben von Offenlandflächen.

Eliminiert man die in Anhang G.1 gekennzeichneten Ausreißer aus dem gesamten Datenkollektiv ergeben sich bei 7 der 13 Elemente (Cd, Cu, Hg, Ni, Sb, Zn und N) sehr signifikante ($p < 0,01$) bei einem Element (Al) signifikante und bei einem weiteren Element (Cr) schwach signifikante Medianwertunterschiede ($p < 0,1$) (Anhänge G.4, G.7 und G.8). Die Spannweite der Medianwertverhältnisse (T/F) rangiert bei diesen 9 der 13 Elemente nach Herausnahme der Ausreißer zwischen 1,18 (Sb) und 1,69 (Cd).

Korrelationsanalyse. Die Analyse der Korrelationen zwischen den Quotienten der Stoffkonzentrationen in den von Freiflächen- und Traufbereichen entnommenen Moosen (12 HM, N) und den entsprechenden Quotienten der mit verschiedenen Methoden geschätzten Blattflächenindizes, ergibt - mit Ausnahme von As - für alle untersuchten Elemente signifikante

mittlere bis sehr starke Korrelationen zwischen 0,4 und 0,92 ($<0,05$) (Anhang G.9). Der anhand von Baumart und Baumalter ermittelte Blattflächenindex korreliert dabei stärker mit den Stoffkonzentrationen als die aus der umgebenden Landnutzung und Vegetation abgeleiteten Werte für den LAI. So liefert der baumartenpezifische LAI bei vier Elementen sehr starke Korrelationen (Al, Cu, Sb, N) und bei weiteren vier Elementen immer noch starke Korrelationen (Cd, Hg, Ni, Pb), während der vegetationspezifische LAI sehr starke Korrelationen nur bei zwei Elementen (Cu, N) und starke Korrelationen bei vier Elementen (Al, Cd, Hg, Sb) zeigt. Der landnutzungsspezifische LAI weist sehr starke Korrelationen lediglich bei Cu und starke Korrelationen bei fünf weiteren Elementen (Al, Cd, Hg, Sb, N) auf.

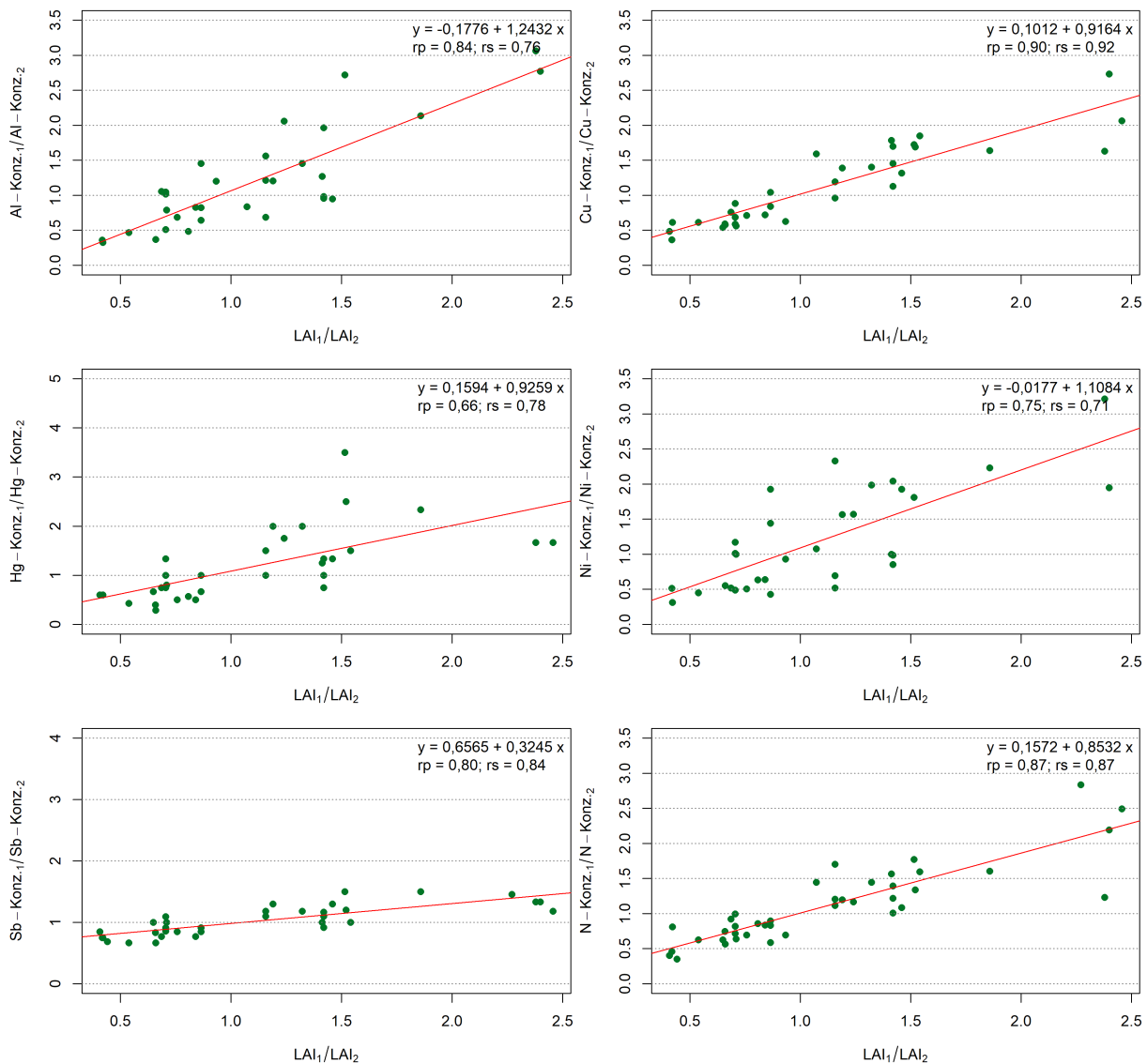
Die aus der umgebenden Landnutzung abgeleiteten LAI weisen bei Gewichtung nach dem Deckungsgrad der Baumschicht zumeist etwas höhere Korrelationskoeffizienten auf, als ohne Gewichtung. Bei den vegetations- und baumartenspezifisch ermittelten LAI zeigen sich dagegen kaum Unterschiede zwischen den Schätzungen mit und ohne Gewichtung. Dabei korrelieren die Konzentrationen bei fünf Elementen stärker mit dem gewichteten baumartenspezifischen LAI (Al, Cd, Fe, Pb, V) und bei sieben Elementen stärker mit dem einfachen baumartenspezifischen LAI (Cr, Cu, Hg, Ni, Sb, Zn, N).

Die höchsten signifikanten Korrelationen ($p < 0,01$) zwischen den Quotienten der Blattflächenindizes und den Quotienten der Stoffkonzentrationen ergeben sich bei Cu ($r_s = 0,92$), gefolgt von N ($r_s = 0,87$), Al ($r_p = 0,85$) und Sb ($r_s = 0,84$) jeweils bei Verwendung des baumartenspezifisch ermittelten LAI. Die Korrelationskoeffizienten der einfachen baumartenspezifischen und der gewichteten baumartenspezifischen LAI unterscheiden sich nur sehr geringfügig. Für die nachfolgenden Regressionsanalysen wurde daher ausschließlich auf die baumartenspezifisch ermittelten LAI ohne Gewichtung nach dem Deckungsgrad der Baumschicht zurückgegriffen.

Regressionsanalyse. Die Resultate der Regressionsanalyse und der statistischen Modellbildung für die Beziehungen zwischen den 12 Schwermetallen bzw. Stickstoff und dem Blattflächenindex stellen sich wie folgt dar: Für die Analyse und Modellbildung standen für jedes der 13 Elemente jeweils 28 bis 40 Wertepaare zur Verfügung. Zwischen den Zielgrößen und den Prädiktoren wurde ein linearer, monotoner, progressiv steigender Zusammenhang angenommen. Als Prädiktor wurde der Quotient des einfachen baumartenspezifischen LAI ohne Gewichtung des Deckungsgrad der Baumschicht (sLAI.spec) gewählt. Es ergeben sich für Al, Cu, Hg, Sb, Ni und N Regressionsmodelle mit Gütemaßen von $> 0,5$ (Pseudo R^2). Bei Cr und Pb liegt der Determinationskoeffizient zwischen 0,4 und 0,5, bei Cd, Fe und Zn zwischen 0,3 und 0,4 und bei As und V unter 0,3 (Anhang G.10).

Die Regressionsgleichungen zu den linearen Modellen mit $R^2 > 0,5$ sind der Abbildung 26 zu entnehmen. Die Gültigkeitsbereiche der für Al, Cu, Hg, Sb, Ni und N spezifizierten Modelle liegen in einer Spanne von $0,3 < \text{sLAI.spec-Quotient} < 2,5$ und beschränken sich auf Standortkombinationen zwischen Grünland-, Heide-, Laub-, Misch- und Nadelwaldstandorten.

Abbildung 26: Regressionsmodelle für die Beziehungen zwischen dem Verhältnis der Konzentrationen von Al, Cu, Hg, Ni, Sb und N in den Moosen und dem Verhältnis der Blattflächenindizes an benachbarten Trauf- und Freiflächenstandorten



Quelle: eigene Darstellung, *PlanWerk*

8.3.3 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Inferenz-Statistik belegen erneut eine insgesamt höhere Schwermetall- und Stickstoffakkumulation in den Moosproben von Traufstandorten (Laub-, Misch- und Nadelwälder und -gehölze) im Vergleich zu benachbarten Offenlandstandorten (Grünland, Heide). Die festgestellten Relationen zwischen den Trauf- und Freiflächenstandorten von 1,18 bis 1,69 stimmen insgesamt gut mit Ergebnissen entsprechender Studien aus den Jahren 2012/13 (Meyer 2016) und dem Jahr 2016 (Schröder et al. 2019) überein (Tabelle 22). Dabei resultieren aus dem Datenkollektiv 2 (Messwerte nach Herausnahme der Ausreißer) gegenüber dem Datenkollektiv 1 insgesamt geringere Unterschiede zu den bisherigen Befunden. So weichen hier die statistisch signifikanten Medianwertverhältnisse bei Al und Cd um weniger als 10 % bzw. bei Cu, Zn und N um 10 bis 20 % von den Befunden der bisherigen Studien ab. Für Pb wird der frühere Befund von Meyer (2016) mit einem Signifikanzwert p von knapp oberhalb 0,1 bestätigt. Bei Hg und Ni zeigen sich zwar erneut signifikant höhere

Schwermetallkonzentrationen unter dem Kronentrauf von Bäumen, jedoch weichen die Relationen zu den Messwerten an Offenlandstandorten deutlicher von früheren Befunden ab. Bei As und Cr erweisen sich die Medianwertunterschiede in beiden Untersuchungen als nicht oder nur schwach signifikant.

Tabelle 22: Vergleich der ermittelten Medianwertverhältnisse zwischen Offenland- und Traufstandorten im niedersächsischen Ergänzungsnetz zum MM2020 mit Literaturwerten aus Meyer (2016) und Schröder et al. (2019)

Element	Datenkollektiv 1 (n = 20)	Datenkollektiv 2 (n = 17 bis 20)	Meyer (2016) (n = 52)	Schröder et al. (2019) (n = 25)
Al	1,26	1,43 **	---	1,41
As	1,44	1,50	---	1,57
Cd	1,35 *	1,69 ***	1,60 ***	1,75 ***
Cr	1,42	1,40 *	1,01	1,22
Cu	1,44 ***	1,46 ***	1,71 ***	1,80 ***
Fe	1,31	1,31	---	1,32 ***
Hg	1,50 ***	1,33 ***	1,68 ***	2,50 ***
Ni	1,46	1,63 ***	1,15 ***	1,24 ***
Pb	1,26	1,38 (*)	1,32 ***	1,72 ***
Sb	1,18 *	1,18 ***	---	1,62 ***
V	1,21	1,26	---	1,60 ***
Zn	1,21 ***	1,20 ***	1,33 ***	1,43 ***
N	1,46 ***	1,46 ***	1,95 ***	1,68 ***

Datenkollektiv 1: Messwerte der vorliegenden Studie; Datenkollektiv 2: Messwerte der vorliegenden Studie nach Herausnahme der Ausreißer; n = Stichprobengröße; *** = $p \leq 0,01$ (sehr signifikant); ** = $p \leq 0,05$ (signifikant); * = $p \leq 0,1$ (schwach signifikant); (*) = p knapp oberhalb 0,1

Zur Frage, ob und inwieweit Moosproben vorzugsweise von Offenland- oder Traufstandorten entnommen werden sollen, lässt sich aufgrund dieser Studie sagen: Die Empfehlungen des Moss Manuals (ICP Vegetation 2020) hinsichtlich des einzuhaltenden Mindestabstandes von Bäumen und Sträuchern sollten nicht dahingehend interpretiert werden, dass Offenlandstandorte für Moosprobenentnahmen in Deutschland grundsätzlich besser geeignet sind als etwa Lichtungen in Wäldern. Die im Vergleich zu den Traufstandorten zumeist höhere Variabilität der Messwerte lässt eher vermuten, dass im Offenland neben der Hintergrundbelastung durch atmosphärische Deposition oft eine weit höhere Anzahl von Einflussfaktoren für die Stoffakkumulation in den Moosen bedeutsam sein könnte. Hierfür spricht auch, dass die Schwermetallgehalte in den Moosproben der Freiflächenstandorte diejenigen der benachbarten Traufstandorte in Einzelfällen deutlich übersteigen kann. Hinsichtlich der Offenlandnutzung scheinen Grünlandflächen für Moosprobenentnahmen i.d.R. weniger geeignet als Moor- und Heidestandorte. Im Grünland sind die Moosvorkommen oftmals spärlicher und / oder durch Wiesenmäh kurzgeschnitten, so dass die gemäß Moss Manual empfohlene Entnahme von dreijährigen Trieben auf Grünlandflächen stellenweise durch einjährige Triebe ersetzt werden muss. Die vergleichsweise höhere Zustandsdynamik von Grünlandflächen erschwert zudem die

Wiederbeprobung der Moosvorkommen an den vormals beprobten Standorten. Die auffallend hohe Anzahl der deutlich über den Messwertreihen liegenden Schwermetallgehalte besonders in den beiden durch anhaftendes sandiges Substrat verschmutzten Proben (NI117_123, NI_118_125) legt zudem den Schluss nahe, dass Moosproben möglichst ohne anhaftende Bodenpartikel entnommen werden sollten, jedoch Moose im Grünland oftmals nur direkt von Rohbodenflächen aufnehmbar sind, während sie in Heideflächen mit mindestens dreijährigen Trieben häufig zwischen den Zwergsträuchern zu finden sind.

Für Cu, Zn und N könnte im Bereich der Traufstandorte neben dem Auskämmeffekt von Bäumen und Sträuchern auch der von Steinnes (1995) aufgezeigte Vegetationsfaktor zu erhöhten Stoffgehalten in den Moosen von Kronentraufbereichen beitragen. Danach werden Cu, Zn und N als Pflanzennährstoffe durch die Gehölze über die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen, in die Blätter und Nadeln transportiert, als Streu auf die Moospolster abgegeben und teilweise mitgemessen. Entsprechend finden sich im Ergänzungsnetz zum MM2020 die Maxima der Cu-, Zn- und N-Konzentrationen nicht wie bei den übrigen Elementen im Offenland, sondern im Traufbereich.

Zu beachten ist ferner, dass die Einteilung in Trauf- und Offenlandbereiche auf Kategorien beruht, deren Grenzen in Bezug auf die Vegetationsstruktur in Wirklichkeit fließend sind. Der Blattflächenindex als quantitative Größe ermöglicht es dagegen, die verschiedenen Moosentnahmeflächen entlang eines kontinuierlichen Gradienten der Vegetationsstruktur anzuordnen und mit den entsprechenden Stoffkonzentrationen in Moosen in Beziehung zu setzen. Die Schätzung des Blattflächenindexes kann aus den „Metadaten“ nach ANNEX 2 des Moss Manuals anhand von Literaturwerten nach Bremicker (2000) oder unter Verwendung zusätzlicher Informationen zur Baumart und zum Baumalter nach Jansen et al. (2008) erfolgen.

Im Ergebnis belegt die Korrelations- und Regressionsanalyse den Blattflächenindex erneut als geeigneten Indikator des Kronentraufeffektes für eine Reihe von Schwermetallen und Stickstoff. Je höher die Blattfläche pro Bodenoberfläche, desto höher der Auskamm-/Filtereffekt von Bäumen und Sträuchern, was auf die atmosphärischen Stoffeinträge im Kronentraufbereich und damit auf die Stoffakkumulation in den dort wachsenden Moosen einen bedeutenden Einfluss hat. Die Ergebnisse belegen für acht der dreizehn untersuchten Elemente starke bis sehr starke statistische Zusammenhänge zwischen den Verhältnissen der Blattflächenindizes und den Stoffkonzentrationen in den Moosproben benachbarter Freiflächen- und Traufstandorte ($\text{Cu} > \text{N} > \text{Sb} > \text{Al} > \text{Hg} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb}$). Dies entspricht in etwa derjenigen Elementreihe, für die auch signifikante Medianwertunterschiede der Stoffkonzentrationen in den Moosproben benachbarter Freiflächen-/Traufstandorte festgestellt wurden (Anhang G.4). Umgekehrt zeigen sich dort, wo keine signifikanten Medianwertunterschiede bestehen, zumeist auch keine signifikanten Zusammenhänge zwischen dem Blattflächenindex und den Stoffkonzentrationen, d.h. für die Gehalte von As, Cr, Fe und V im Moos scheint der Auskamm-/Filtereffekt von Gehölzen weniger bedeutsam zu sein. Hierfür spricht auch der Befund, dass bei As und Cr das Minimum der Stoffgehalte sich nicht wie erwartet bei den Proben des Offenlandes zeigt, sondern im Traufbereich.

In allen 13 Fällen korrelieren die Stoffkonzentrationen stärker mit den nach Jansen et al. (2008) baumartenspezifisch ermittelten LAI als mit den landnutzungsspezifisch geschätzten LAI nach Bremicker (2000), was auf eine höhere Genauigkeit der Schätzmethode nach Jansen et al. (2008) hindeutet. Die Baumarten mit ihren prozentualen Anteilen in der Baumschicht sowie das Baumalter stellen daher relevante Merkmale zur vegetationsstrukturellen Charakterisierung der Probenentnahmeflächen dar und können für eine Ergänzung des ANNEX 2 im Moss Manual (ICP Vegetation 2020) empfohlen werden. Zu betonen ist aber auch, dass im Vergleich zu aufwändigeren technischen Messungen des LAI (Eschenbach & Kappen 1995; Welles & Norman

1991) die vereinfachte Schätzung des LAI nach Jansen et al. (2008) wie auch nach Bremicker (2000) mit größeren Unsicherheiten behaftet bleibt.

Der Vergleich mit der bereits im MM2015 durchgeführten Untersuchung zum Kronentrauffeffekt (Schröder et al. 2019), welche auf einer etwas größeren Stichprobe ($n = 67$) beruhte, zeigt ein ähnliches Bild (Tabelle 23): Annähernd für die dieselbe Elementreihe ($N > Cu > Hg > Sb > Pb > Ni > Zn$) ergab sich eine starke bis sehr starke Korrelation mit dem gewichteten landnutzungsspezifischen Blattflächenindex nach Bremicker (2000). Auch hier trat der Einfluss des Kronentrauffeffektes auf die Gehalte von As, Cr, Fe und V im Moos deutlich zurück.

Tabelle 23: Vergleich der ermittelten Korrelationskoeffizienten (Pearson, Spearman) zwischen den Quotienten der Elementgehalte in den Moosen und den Quotienten der Blattflächenindizes mit den Ergebnissen von Schröder et al. (2019)

Element	Datenkollektiv 2 r_p ($n = 28$ bis 40) ¹⁾	Datenkollektiv 2 r_s ($n = 28$ bis 40) ¹⁾	Schröder et al. (2019) r_p ($n = 67$) ²⁾	Schröder et al. (2019) r_s ($n = 67$) ²⁾
Al	0,84 ***	0,76 ***	0,43 ***	0,41 ***
As	0,32 *	0,24	0,44 ***	0,50 ***
Cd	0,48 ***	0,67 ***	0,64 ***	0,57 ***
Cr	0,57 ***	0,60 ***	0,48 ***	0,47 ***
Cu	0,90 ***	0,92 ***	0,73 ***	0,75 ***
Fe	0,52 ***	0,50 ***	0,51 ***	0,52 ***
Hg	0,66 ***	0,78 ***	0,71 ***	0,72 ***
Ni	0,75 ***	0,71 ***	0,64 ***	0,60 ***
Pb	0,61 ***	0,52 ***	0,72 ***	0,65 ***
Sb	0,80 ***	0,84 ***	0,77 ***	0,68 ***
V	0,41 **	0,36 **	0,57 ***	0,59 ***
Zn	0,46 ***	0,59 ***	0,59 ***	0,60 ***
N	0,87 ***	0,87 ***	0,84 ***	0,81 ***

¹⁾ ermittelt anhand des baumartenspezifischen einfachen Blattflächenindex (sLAI.spec); ²⁾ ermittelt anhand des landnutzungsspezifischen und nach der Deckung gewichteten Blattflächenindex (wLAI.lu); n = Stichprobengröße; r_p = Korrelationskoeffizient (Pearson); r_s = Korrelationskoeffizient (Spearman); *** = $p \leq 0,01$ (sehr signifikant); ** = $p \leq 0,05$ (signifikant); * = $p \leq 0,1$ (schwach signifikant); **fett** = Vegetationsstrukturmaß mit den vergleichsweise höchsten Korrelationskoeffizienten

Angesichts des bedeutenden Einflusses des Kronentrauffeffektes auf die Stoffakkumulation in Moosen sollte bei der Auswahl künftiger Probenentnahmestandorte darauf geachtet werden, dass die Vegetationsstrukturen durch das gesamte Messnetz hindurch möglichst ähnlich sind. Hierfür kann der Blattflächenindex als geeignetes Vegetationsstrukturmaß dienen und durch Minimierung der Varianz des Blattflächenindex im gesamten Moos-Monitoringnetz eine größere Homogenität in Bezug auf die Vegetationsstruktur insgesamt erreicht werden.

Alternativ kann der Einfluss des Kronentrauffeffektes auf die Stoffkonzentrationen in Moosen anhand des Blattflächenindex mithilfe von Regressionsmodellen heraus- oder hineingerechnet werden, d.h. die Stoffkonzentrationen auf einen vereinheitlichten Blattflächenindex

transformiert werden (Nickel & Schröder 2018). Nach den Ergebnissen der aktuellen Studie wird erwartet, dass sich die Validität dieser Methode erhöhen dürfte, wenn dafür die baumartenspezifische Schätzmethode für den LAI nach Jansen et al. (2008) zur Anwendung käme. Dies würde jedoch voraussetzen, dass im bundesweiten Moos-Messnetz Baumart und Baumalter in Ergänzung der „Metadaten“ des Moss Manuals miterfasst werden.

Perspektivisch stellt sich ferner die Frage, auf welche Radian die Schätzungen des Blattflächenindex um die Moosentnahmeflächen sich idealerweise erstrecken sollen. Hierzu wäre eine flächendeckende Kartierung der Vegetationsstrukturen um die Probenentnahmestelle für eine Schätzung des LAI nach Jansen et al. (2008) in verschiedenen Umkreisen z.B. von 25, 35, 50, 100 und 200 m und eine Auswertung hinsichtlich des Radius mit dem maximalen Korrelationskoeffizienten zielführend.

Weitere lohnende Anknüpfungspunkte für Untersuchungen zum Kronentrauffeffekt bestehen hinsichtlich der kleinräumigen Variabilität der Konzentrationen von persistenten organischen Schadstoffen an Moosentnahmeflächen. Hierfür bietet sich beispielsweise die Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) an.

9 Quellenverzeichnis

- Al-Azzawi, M.S., Funck, M., Kunaschk, M., Von der Esch, E., Jacob, O., Freier, K.P., Schmidt, T.C., Elsner, M. Ivleva, N.P., Tuerk, J., Knoop, O., Drewes, J.E. (2022): Microplastic sampling from wastewater treatment plant effluents: best-practices and synergies between thermoanalytical and spectroscopic analysis. In: Water Research 2022, 219, 118549. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118549.
- Allen, S., Allen, D., Moss, K., Le Roux, G., Phoenix, V.R., Sonke, J.E. (2020:) Examination of the ocean as a source for atmospheric microplastics. In: PLoS ONE, 2020, 15(5): e0232746. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0232746>.
- Anger, P.M., Von der Esch, E., Baumann, T., Elsner, Niessner, M.R., Ivleva, N.P. (2018): Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. In: Trends in Analytical Chemistry, 2018, 109, pp. 214 - 226. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.010.
- Baron, E., Gimenez, J., Verborgh, P., Gauffier, P., De Stephanis, R., Eljarrat, E., Barcelo, D. (2015): Bioaccumulation and biomagnification of classical flame retardants, related halogenated natural compounds and alternative flame retardants in three delphinids from Southern European waters. In: Environmental Pollution, 2025, 203, pp. 107–115
- Baruah, A., Sharma, A., Sharma, S., Nagraik, R. (2022): An insight into different microplastic detection methods. In: International Journal of Environmental Science and Technology 2022, 19, pp. 5721–5730. DOI: 10.1007/s13762-021-03384-1.
- 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.
- Björnsdotter M.K., Yeung L.W.Y., Kärrman A., Jogsten I.E. (2022): Mass balance of perfluoroalkyl acids, including trifluoroacetic acid, in a freshwater lake. In: Environmental Science and Technology, 2020, 56, pp. 251 – 259.
- BMEL (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft) 2013. Waldzustandsbericht 2013. Bericht, 40 S.
- 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. Titeltzusatz. Fundierte Einführung in SPSS und in die Statistik. Alle statistischen Verfahren mit praxisnahen Beispielen. 1. Aufl., mitp, Heidelberg, München, Landsberg, Frechen, Hamburg.
- Bürger, M. (2003): Bodennahe Windverhältnisse und windrelevante Reliefstrukturen. In: Leibnitz-Institut für Länderkunde: Nationalatlas Bundesrepublik Deutschland. Band 3 – Natur und Umwelt II: Klima, Pflanzen- und Tierwelt – Klima, Pflanzen- und Tierwelt. S. 52 - 55. http://archiv.nationalatlas.de/wp-content/art_pdf/Band3_52-55_archiv.pdf. (12.11.2021).
- Builtjes, P., Hendriks, E., Koenen, M., Schaap, M., Banzhaf, S., Kerschbaumer, A., Gauger, T., Nagel, H.D., 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, 154 S.
- Cousins I.T., Johansson J.H., Salter M.E., Sha B., Scheringer M. (2022): Outside the safe operating space of a new planetary boundary for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). In: Environmental Science and Technology 2022, 56(16), pp. 11172 - 11179.

- Coralli, I., Giorgi, V., Vassura, I., Rombolà, A.G., Fabbri, D. (2022): Secondary reactions in the analysis of microplastics by analytical pyrolysis. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2022, 161:105377, DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105377.
- Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., Geissen, V. (2019): Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. In: *Science of the Total Environment*, 2019, 671, pp. 411 - 420, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.368.
- 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. In: *Environmental Pollution* 2008, 153, pp. 295 - 303.
- Dierkes, G., Lauschke, T., Becher, S., Schumacher, H., Földi, C., Ternes, T. (2019): Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2019, 411, pp. 959 - 6968, DOI: 10.1007/s00216-019-02066-9.
- DIN EN 15662 (2018-07). Pflanzliche Lebensmittel - Multiverfahren zur Bestimmung von Pestizidrückständen mit GC und LC nach Acetonitril-Extraktion/Verteilung und Reinigung mit dispersiver SPE - Modulares QuEChERS-Verfahren; Deutsche Fassung EN 15662:2018.
- DIN ISO 16772:2005-06. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber in Königswasser-Extrakten von Boden durch Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie oder Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (ISO 16772:2004).
- 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.
- DIN EN ISO IEC 17025 (2018-03). Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017).
- Dreyer, A.; Matthias, V., Weinberg, I., Ebinghaus, R. (2010): Wet Deposition of Poly- and Perfluorinated Compounds. In: *Environmental Pollution*, 2010, 158, pp. 1221 – 1227.
- Dreyer, A., Minkos, A. (2023): Polychlorinated biphenyls (PCB) and polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in ambient air and deposition in the German background. In: *Environmental Pollution* 2023, 316 Part I, 120511.
- Dreyer, A., Neugebauer, F., Lohmann, N., Rüdel, H., Tarricone, K., Rauert, C., Koschorreck, J. (2021): Long-term trends of airborne halogenated flame retardants (HFRs) by means of tree leaf and shoot analyses. In: *Environmental Pollution*, 2021, 287, 117342.
- Dreyer, A., Nickel, S., Schütze, G., Schröder, W. (2018): Persistent organic pollutants (POPs) in Germany: results from a pilot study within the 2015/2016 moss survey. In: *Environmental Sciences Europe*, 2018, 30:43.
- Dümichen, E., Eisentraut, P., Bannick, C.G., Barthel, A.-K., Senz, R., Braun, U. (2017): Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method, *Chemosphere*, 2017, 174, pp. 572 - 584, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.010.
- Dümichen, E., Eisentraut, P., Celina, M., Braun, U. (2019): Automated Thermal Extraction – Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry: A Multifunctional Tool for Comprehensive Characterization of Polymers and their Degradation Products. In: *Journal of Chromatography A* 1592, DOI:10.1016/j.chroma.2019.01.033.
- 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. In: *Atmospheric Environment*, 2011, 45(2), pp. 420 – 427.

- Eisentraut, P.; Dümichen, E.; Ruhl, A. S.; Jekel, M.; Albrecht, M.; Gehde, M.; Braun, U. (2018): Two Birds with One Stone---Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microparticles Derived from Thermoplastics and Tire Wear. In: *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5 (10), pp. 608 - 613.
- Eschenbach, C., Kappen, L. (1995): Leaf area index determination in an alder forest: a comparison of three methods. *Journal of Experimental Botany*, 1995, 47, pp. 1457 - 1462.
- Foan, L., Leblond, S., Thöni, L., Raynaud, C., Santamaria, J.M., Sebilo, M., Simon, V. (2014): Spatial distribution of PAH concentrations and stable isotope signatures (^{13}C , ^{15}N) in mosses from three European areas - "Characterization by multivariate analysis. In: *Environmental Pollution* 2014, 184, pp. 113 – 122.
- Funck, M., Al-Azzawi, M.S., Yildirim, A., Knoop, O., Schmidt, T.C., Drewes, J.E., Tuerk, J. (2021): Release of microplastic particles to the aquatic environment via wastewater treatment plants: the impact of sand filters as tertiary treatment. In: *Chemical Engineering Journal* 2021, 426, 130933, DOI: 10.1016/j.cej.2021.130933.
- Goedecke, C., Dittmann, D., Eisentraut, P.; Wiesner, Y.; Schartel, U.; Klack, P.; Braun, U. (2020): Evaluation of thermoanalytical methods equipped with evolved gas analysis for the detection of microplastic in environmental samples. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 152, 104961, DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104961.
- Goovaerts, P. (1999): Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. In: *Geoderma* 1999, 89 (1-2), pp. 1 - 45.
- Gusev A, Mantseva E, Shatalov V, Strukov B (2005): Regional Multicompartment Model MSCE-POP, EMEP/MSC-E Technical Report 5/2005.
- Habibi, N., Uddin, S., Fowler, S.W., Behbehani, M. (2022): Microplastics in the atmosphere: a review, *J Environ Expo Assess*, 2022, 1:6. DOI: 10.20517/jeea.2021.07
- 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., Foan, L., Simon, V., Mills, G. (2013): Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: A review. In: *Environmental Pollution*, 2013, 173, pp. 245 - 254.
- Herpin, U., Lieth, H., Markert, B. (1995): Monitoring der Schwermetallbelastung in der Bundesrepublik Deutschland mit Hilfe von Moosanalysen. Berlin: UBA-Texte 31/95.
- Höhle, J., Bielefeldt, J., Dühnelt, P., König, N., Ziche, D., Eickenscheidt, N., Grüneberg, E., Hilbrig, L., Wellbrock, N. (2018): Bodenzustandserhebung im Wald -Dokumentation und Harmonisierung der Methoden, Thünen Working Paper 97. Braunschweig: Johann Heinrich von Thünen-Institut. Thünen Working Paper 97:1-542, DOI:10.3220/WP1526989795000.
- 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, 140 - 151.
- Hurley, R.R., Lusher, A.L., Olsen, M., Nizzetto, L. (2018): Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. In: *Environmental Science and Technology*, 2018, 52, 7409 - 7417, DOI:10.1021/acs.est.8b01517.
- ICP Vegetation (2014): Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and POPs in Europe using bryophytes. Monitoring manual 2015 survey. Bangor, United Kingdom.

ICP Vegetation (2020): Heavy metals, nitrogen and POPs in European mosses. Monitoring manual survey 2020. Bangor (United Kingdom) and Dubna (Russian Federation):1-27.

Ilyin, I., Rozovskaya, O., Travnikov, O., Varygina, M., Aas, W., Pfaffhuber K.A. (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 (28.08.2018).

Ilyin, I., Travnikov, O., Schütze, G., Feigenspan, S., Uhse, K. (2020): Country-scale assessment of heavy metal pollution: A case study for Germany. Meteorological Synthesizing Centre – East, Moscow, Russia; German Environment Agency, Dessau, Germany. Technical Report 1/2020:1-121.

Isaaks, E.H., Srivastava, R.M. (1989): An Introduction to Applied Geostatistics. Oxford University Press, New York; 561 pp.

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.

Ivleva, N.P. (2021): Chemical Analysis of Microplastics and Nanoplastics: Challenges, Advanced Methods, and Perspectives. In: Chemical Reviews, 2021, 121 (19), pp. 11886 - 11936, DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00178.

Jafarova, M., Contrado, T., Aherne, J., Loppi, S. (2022): Lichen Biomonitoring of Airborne Microplastics in Milan (N Italy). In: Biology 2022, 11(12), 1815; DOI: 10.3390/biology11121815.

Jansen, M., Döring, C., Ahrends, B., Bolte, A., Czajkowski, T., Panferov, O., Albert, M., Spellmann, H., Nagel, J., Lemme, H., Habermann, M., Staupendahl, K., Möhring, B., Böcher, M., Storch, S., Krott, M., Nuske, R., Thiele, J.C., Nieschulze, J., Saborowski, J., Beese, F. (2008): Anpassungsstrategien für eine nachhaltige Waldbewirtschaftung unter sich wandelnden Klimabedingungen: Entwicklung eines Entscheidungsunterstützungssystems "Wald und Klimawandel" (DSS-WuK). In: Forstarchiv, 2008, 79(7-8):131 - 142.

Johnston, K., Ver Hoef, J.M., Krivouchko, K., Lucas, N. (2001): Using ArcGIS Geostatistical Analyst. Redlands.

Kittner, M., Kerndorff, A., Ricking, M., Bednarz, M., Obermaier, N., Lukas, M., Asenova, M., Bordós, G., Eisentraut, P., Hohenblum, P., Hudcova, H., Humer, F., István, T.G., Kirchner, M., Marushevska, O., Nemejcová, D., Oswald, P., Paunovic, M., Sengl, M., Slobodnik, J., Spanowsky, K., Tudorache, M., Wagensohn, H., Liska, I., Braun, U., Bannick, C.G. (2022): Microplastics in the Danube River Basin: a First Comprehensive Screening with a Harmonized Analytical Approach. In: ACS EST Water 2022, 2, 7, 1174–1181, DOI: 10.1021/acsestwater.1c00439.

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. In: Environmental Sciences Europe 2013, 25 (26).

Knoop, O., Al-Azzawi, M.S.M., Bannick, C.-G., Beggel, Binder, A.R.D., Elsner, M., Eslahian, K., Freier, K.P., Funck, M., Geist, J., Gierig, M., Götz, A., Griebler, C., Hunger, C., Ivleva, N.P., Kunaschk, M., Meier, F., Müller, R., Obermaier, N., Pfaffl, M.W., Reichel, J., Schönbauer, S., Schwaferts, C., Türk, J., Wolf, C., Zhou, Y., Drewes, J.E. (2021): Tracking von (Sub)Mikroplastik unterschiedlicher Identität – Innovative Analysetools für die toxikologische und prozesstechnische Bewertung. Berichte aus der Siedlungswasserwirtschaft Technische Universität München, Berichtsheft Nr. 223, ISSN 0942-914X.

Lenz, R., Enders, K., Stedmon, C.A., Mackenzie, D.M.A., Nielsen, T.G. (2015): A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. In: Marine Pollution Bulletin 100, 2015, pp. 82 - 91, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.026.

- 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 Systems Biology*, 2014, 8, pp. 1 - 9. <http://dx.doi.org/10.1186/1752-0509-8-S3-S5>.
- Löder, M.G.J., Imhof, H.K., Ladehoff, M., Löschel, L.A., Lorenz C., Mintenig, S., Piehl, S., Primpke, S., Schrank, I., Laforsch, C., Gerdts, G. (2017): Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental Samples. In: *Environmental Science and Technology*, 2017, 51, 24, 14283 - 14292. DOI: 10.1021/acs.est.7b03055.
- Loppi, S., Roblin, B., Paoli, L., Aherne, J. (2021): Accumulation of airborne microplastics in lichens from a landfill dumping site (Italy). In: *Scientific Reports* 11, 4564 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-84251-4.
- Mariussen, E., Steinnes, E., Breivik, K., Nygard, T., Schlabach, M., Kalas, J.A. (2008): Spatial patterns of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mosses, herbivores and a carnivore from the Norwegian terrestrial biota. In: *Science of the Total Environment*, 2008, 404(1):162–170.
- Matheron, G. (1965): Les variables régionalisées et leur estimation. Masson, Paris.
- Meyer, M., Schröder, W., Hoffmann, A. (2015a): Effect of canopy drip on accumulation of nitrogen and heavy metals in moss. In: *Pollution Atmosphérique*, 2015, 226, pp. 1 - 29.
- Meyer, M., Schröder, W., Nickel, S., Leblond, S., Lindroos, A.J., Mohr, K., Poikolainen, J., Santamaria, J.M., Skudnik, M., Thöni, L., Beudert, B., Dieffenbach-Fries, H., Schulte-Bisping, H., Zechmeister, H.G. (2015b): Relevance of canopy drip for the accumulation of nitrogen in moss used as biomonitors for atmospheric nitrogen deposition in Europe. In: *Science of the Total Environment*, 2015, 538, pp. 600 - 610.
- Meyer, M. (2016): Standortspezifisch differenzierte Erfassung atmosphärischer Stickstoff- und Schwermetalleinträge mit Moosen unter Berücksichtigung des Traueffektes und ergänzende Untersuchungen zur Beziehung von Stickstoffeinträgen und Begleitvegetation. Dissertation, Universität Vechta.
- Mohr, K. (1999): Passive Monitoring von Stickstoffeinträgen in Kiefernforsten mit dem Rotsten- gelmoos (*Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt.). In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 1999, 11, S. 267 - 274.
- Mohr, K. (2007): Biomonitoring von Stickstoffimmissionen. Möglichkeiten und Grenzen von Bioindikationsverfahren. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 2007, 19, 255 - 264. <https://doi.org/10.1065/uwsf2007.02.163>.
- Moran, P.A.P. (1950): Notes on Continuous Stochastic Phenomena. In: *Biometrika*, 1950, 37 (1): 17 - 23.
- NaNE (2022): Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (Stickstoff) 1990 – 2020, Stand August 2022, Umweltbundesamt, Dessau Roßlau.
- NaSE (2022): Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (Schwermetalle) 1990 – 2020, Stand August 2022, Umweltbundesamt, Dessau Roßlau.
- Neugebauer, F., Schröter-Kermani, C., Pöpke, 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*, 2011, 73, pp. 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. In *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(4), pp. 1375 - 1387.
- iMulch - Untersuchung des Einflusses von Polymeren auf ein terrestrisches Ökosystem am Beispiel von in der Landwirtschaft eingesetzten Mulchfolien. <http://imulch.eu/>. 2019-2022. EFRE 0801177.
- Nickel, S., Schröder, W. (2018): Kleinräumige Untersuchungen zum Einfluss des Kronentraueffekts auf Elementkonzentrationen in Moosen. In: Schröder, W., Fränzle, F., Müller, O. (Hrsg.): *Handbuch der*

Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Kap. VI-1.10. 25. Erg.Lfg., Wiley-VCH, Weinheim. <https://doi.org/10.1002/9783527678525.hbuw2017001>.

Nickel, S., Schröder, W. (2017): Reorganisation of a long-term monitoring network using moss as bioindicator for atmospheric deposition in Germany. In: Ecological Indicators, 2017, 76, pp. 194 – 206.

Nickel, S., Schröder, W., Dreyer, A. (2022): Einfluss des Kronentrauffeffekts auf die Anreicherung atmosphärischer Schwermetall- und Stickstoffdeposition in Moosen. In: Schröder W, Fränzle O, Müller F (Hg). Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Kap. VI-1.17, 31. Erg. Lfg., Wiley VCH Weinheim. <https://doi.org/10.1002/9783527678525.hbuw2022001>.

Nickel, S., Schröder, W., Dreyer, A., Völksen, B. (2023): Räumlich-zeitliche Trends der in Moosen angereicherten Metalle: Deutschland 1990 bis 2020. In: Schröder, W., Fränzle, O., Müller, F. (Hg). Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Kap. VI-1.20, 32. Erg. Lfg., Wiley VCH Weinheim: In production.

Olea, R.A. (1999): Geostatistics for Engineers and Earth Scientists. Kluwer Academic Publishers Boston, Dordrecht, London.

Peñalver, R., Arroyo-Manzanares, N., López-García, I., Hernández-Córdoba, M. (2021): An overview of microplastics characterization by thermal analysis. In: Chemosphere, 2020, 242:125170, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147656.

Pesch, R., Schröder, W., Genssler, L., Goeritz, A., Holy, M., Kleppin, L., Matter, Y. (2007): 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. (Texteil); 51 S. + 41 Karten, 34 Tabellen, 46 Diagramme (Anhangsteil).

Pesch, R., Schröder, W., Dieffenbach-Fries, H., Genßler, L. (2008): Optimierung des Moosmonitoring-Messnetzes in Deutschland. In: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, 2018, 20 (1), S. 49 – 61
<https://enveurope.springeropen.com/counter/pdf/10.1065/uwsf2007.03.166.pdf> (Online First 14.03.2007)
DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2007.03.166>.

R Core Team (2018): R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/> (14.08.2020).

Roblin, B., Aherne, J. (2020): Moss as a biomonitor for the atmospheric deposition of anthropogenic microfibres. In: Science of the Total Environment, 2020, 175. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136973.

Sachs, L.; Hedderich, J. (2009): Angewandte Statistik. Methodensammlung mit R. Springer, Berlin.

Schaap, M., Hendriks, C., Jonkers, S., Bultjes, P. (2018 a): 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. UBA- Texte 106/2018.

Schaap, M., Hendriks, C., Kranenburg, R., Kuenen, J., Segers, A., Schlutow, A., Nagel, H.D., Ritter, A., Banzhaf, S. (2018 b): PINETI-III: Modellierung und Kartierung atmosphärischer Stoffeinträge von 2000 bis 2015 zur Bewertung der ökosystemspezifischen Gefährdung von Biodiversität in Deutschland. UBA-Text 79/2018.

Shapiro, S.S., Wilk, M.B. (1965): An analysis of variance test for normality (complete samples). In: Biometrika, 1965, 52, 3-4, pp. 591 – 611.

Schröder, W., Anhelm, P., Bau, H., Bröcker, F., Matter, Y., Mitze, R., Mohr, K., Peichl, L., Peiter, A., Peronne, T., Pesch, R., Roostai, A.H., Roostai, Z., Schmidt, G., Siewers, U. (2002): Untersuchung von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren. Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem 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 Abbildungen.

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: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, 2006, 20(1), S. 62 – 74. DOI: 10.1065/uwsf2007.10.226.

Schröder, W., Nickel, S. (2018): Mapping percentile statistics of element concentrations in moss specimens collected from 1990 to 2015 in forests throughout Germany. In: Atmospheric Environment, 2018, 190, S. 161-168.

Schröder, W., Nickel, S. (2021): Aktualisierte statistische Evaluierung räumlicher Muster der Gehalte an Blei, Cadmium und Quecksilber in Moosen in Verbindung zur atmosphärischen Belastung. UBA-Texte 106/2021.

Schröder, W., Nickel, S., Schlutow, A., Nagel, H.-D., Scheuschner, T. (2017): Auswirkungen der Schwermetall - Emissionen auf Luftqualität und Ökosysteme in Deutschland - Quellen, Transport, Eintrag, Gefährdungspotenzial. Teil 2: Integrative Datenanalyse, Erheblichkeitsbeurteilung und Untersuchung der gegenwärtigen Regelungen und Zielsetzungen in der Luftreinhaltung und Vergleich mit ausgewählten Anforderungen, die sich in Bezug auf den atmosphärischen Schadstoffeintrag aus den verschiedenen Rechtsbereichen ergeben. UBA-TEXTE 107/2018, 257 S.

Schröder, W.; Nickel, S.; Völksen, B.; Dreyer, A.; Wosniok, W. (2019): Nutzung von Bioindikationsmethoden zur Bestimmung und Regionalisierung von Schadstoffeinträgen für eine Abschätzung des atmosphärischen Beitrags zu aktuellen Belastungen von Ökosystemen. B1:1-189, Bd. 2:1-296. UBA-Texte 91/2019.

Schröder, W.; Pesch, R. (2004): Metal accumulation in mosses. Spatial analysis and indicator building by means of GIS, geostatistics and cluster techniques. In: Environmental Monitoring and Assessment, 2004, 98/1-3, S. 131 – 156.

Siewers, U.; Herpin, U. (1998): Schwermetalleinträge in Deutschland. Moos-Monitoring 1995. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Heft SD 2. Bornträger, Stuttgart.

Siewers, U., Herpin, U., Straßburger, S. (2000): Schwermetalleinträge in Deutschland. Moos-Monitoring 1995. Teil 2. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Heft SD 3. Bornträger, Stuttgart.

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, 1995, 160/161, pp.243-249.

Steinnes, E., Rühling, A., Lippo, H., Mäkinen (1997): Reference materials for large-scale metal deposition surveys. In: Accreditation and Quality Assurance, 1997, 2, pp.243-249.

Thomas, D., Schütze, B., Heinze, W.M., Steinmetz, Z. (2020): Sample preparation techniques for the analysis of microplastics in soil—a review. Sustainability, 2020, 12, 9074. DOI: 10.3390/su12219074.

Thünen Atlas (2019): Landwirtschaftliche Nutzung Version 2016 Methodik: Gocht & Röder (2014). Daten: Stat. Ämter der Länder, Kreisdaten der Landwirtschaftszählung 2016 (eigene Berechnungen); FDZ der Stat. Ämter des Bundes und der Länder, Landwirtschaftszählung 2010 und AFID-Panel Agrarstruktur 1999, 2003, 2007, 2016 (eigene Berechnung: Kreisdaten 1999-2016. Clusterschätzer); © GeoBasis-DE/BKG (2016).

Travnikov O, Batrakova N, Gusev Aleksey, Ilyin I, Kleimenov M, Rozovskaya O, Shatalov V, Strijkina I, Aas W, Breivik K, Bohlin-Nizzetto P, Pfaffhuber KA, Mareckova K, Poupa S, Wankmüller R, Seussall K (2020): Assessment of transboundary pollution by toxic substances: Heavy metals and POPs. Meteorological Synthesizing Centre - East (MSC-E), EMEP Status Report 2/2020.

UBA (2011): Stickstoff - Zuviel des Guten? Broschüre des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau, 42 S.
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/stickstoff-zuviel-des-guten>.

UBA (2019): Trend der modellierten Quecksilber-Gesamtdeposition in Deutschland.
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/7_abb_trend-modellierte-hg-gesamtdepo_2020-05-04.pdf (17.03.2022).

UBA (2023): Pentabromdiphenylether (PBDE).
[https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/persistente-organische-schadstoffe-pop/pentabromdiphenylether-pbde#:~:text=Polybromierte%20Diphenylether%20\(PBDE\)%20sind%20eine,einer%20Vielzahl%20von%20Produkten%20verwendet](https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/persistente-organische-schadstoffe-pop/pentabromdiphenylether-pbde#:~:text=Polybromierte%20Diphenylether%20(PBDE)%20sind%20eine,einer%20Vielzahl%20von%20Produkten%20verwendet).

UCLA (Statistical Consulting Group) (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> (16.02.2022).

Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., 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.,- 41.

Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E. (2006): The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. In: Toxicological Science, 2006, 93, pp.223 – 241. doi: 10.1093/toxsci/kfl055. Epub 2006 Jul 7.

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.

Veerasingam, S., Ranjani, M., Venkatachalapathy, R., Bagaev, A., Mukhanov, V., Litvinyuk, D., Verzhvetskaia, L., Gunganathan, L., Vethamony, P. (2020): Microplastics in different environmental compartments in India: analytical methods, distribution, associated contaminants and research needs. In: TrAC Trends in Analytical Chemistry 2020, 133, 116071, DOI: 10.1016/j.trac.2020.116071.

Vetter, L.; Maass, R. (1994): Nachbarschaftsanalytische Verfahren. In: Schröder W, Vetter L, Fränzle O (Hrsg), Neuere statistische Verfahren und Modellbildung in der Geoökologie. Braunschweig, Wiesbaden, S. 103 - 107.

Warf, B. (Ed.) (2010): Encyclopedia of geography. Thousand Oaks, CA: Sage Publications.

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

Welles, J.M.; Norman, J.M. (1991): Instrument for indirect measurement of canopy architecture. In: Agronomy Journal, 1991, 83, pp. 818 – 825.

Wenzel, M., Fischer, B., Renner, G., Schoettl, J., Wolf, C., Schram, J., Schmidt, T.C., Tuerk, J. (2022): Efficient and sustainable microplastics analysis for environmental samples using flotation for sample pre-treatment. In: Green Analytical Chemistry, 2020, 3, 100044, DOI: 10.1016/j.greeac.2022.100044.

Wosniok, W.; Nickel, S.; Schröder, W. (2019 a): Sample size for arbitrary distributions am Beispiel der Erfassung atmosphärischer Einträge mit Moosen. In: Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 2019, 11-12, S. 541 – 459.

Wosniok W.; Nickel, S.; Schröder, W. (2019 b) R Software Tool for Calculating Minimum Sample Sizes for Arbitrary Distributions (SSAD), Link to scientific software (Version v1). ZENODO,
<https://doi.org/10.5281/zenodo.2583010>.

Wosniok, W.; Nickel, S.; Schröder, W. (2020): Development of the software tool Sample Size for Arbitrary Distributions and exemplarily applying it for calculating minimum numbers of moss samples used as accumulation indicators for atmospheric deposition. In: Environmental Sciences Europe, 2020, 32(9), pp. 1 – 14.

Yusuf, A., Sodik, a., Giwa, A., Eke, J., Pikuda, Q., Eniola, J.O., Ajiwokewu, B., Sambudi, N., Bilad, M (2022): Updated review on microplastics in water, their occurrence, detection, measurement, environmental pollution, and the need for regulatory standards. In: Environmental Pollution, 292, 118421, DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118421.

Zhang, Y., Kang, S., Allen, S., Allen, D., Gao, T., Sillanpää, M. (2020): Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. Earth-Science Revues, 2020, 203, 103118, DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103118.

Zöttl, H.W. (1985): Heavy metal levels and cycling in forest ecosystems. In: Experientia, 1985, 41 (9), pp. 1104 - 1113.