

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3713 63 253
UBA-FB-00

Auswirkungen der Schwermetall-Emissionen auf Luftqualität und Ökosysteme in Deutschland. Quellen, Transport, Eintrag, Gefährdungspotenzial.

Zusammenfassung

von

Prof. Dr. Winfried Schröder, Dr. Stefan Nickel (Universität Vechta)

Prof. Dr. Martijn Schaap, Carlijn Hendriks, Sander Jonkers , Prof. Dr. Peter Builtjes

Dr. Angela Schlutow u. Mitarbeit von: Dr. Hans-Dieter Nagel und Thomas Scheuschner

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Abschlussdatum: April 2017

Berichtskennblatt

Berichtsnummer	UBA-FB 00
Titel des Berichts	Auswirkungen der Schwermetall-Emissionen auf Luftqualität und Ökosysteme in Deutschland. Quellen, Transport, Eintrag, Gefährdungspotenzial.
Autor(en) (Name, Vorname)	(1) Schröder, Winfried; Nickel, Stefan (2) Martijn, Schaap; Hendriks, Carlijn; Jonkers, Sander; Bultjes, Peter (3) Schlutow, Angela; Nagel, Hans-Dieter; Scheuschner, Thomas
Durchführende Institution (Name, Anschrift)	(1) Universität Vechta, Lehrstuhl für Landschaftsökologie (LLÖK), Postfach 1553, 49364 Vechta (2) TNO (Niederländische Organisation für Angewandte Naturwissenschaftliche Forschung), Postfach 80015, 3508 TA Utrecht, Niederlande und FU Berlin, FB Geowissenschaften, Institut für Meteorologie, AG Troposphärenchemie, Carl-Heinrich-Becker-Weg 6-10, 12165 Berlin (3) Gesellschaft für Ökosystemanalyse und Umweltdatenmanagement mbH (ÖKO-DATA), Hegermühlenstraße 58, 15344 Strausberg
Fördernde Institution	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Abschlussjahr	2017
Forschungskennzahl (FKZ)	3713 63 253
Seitenzahl des Berichts	37 (Zusammenfassung); 81 (Teilbericht 1 incl. 2 Anhänge); 199 (Teilbericht 2 plus 9 (Anhang A1), 27 (Anhang A2), 15 (Anhang A3))
Zusätzliche Angaben	-
Schlagwörter	Atmosphärische Deposition; Depositionsmessungen; Depositionsmodellierung (EMEP, LOTOS-EUROS); Biomonitoring (ICP Vegetation, ICP Forests, Umweltprobenbank); Critical Loads

Zusammenfassung

1 Hintergrund

Stoffe, die aus natürlichen oder technischen Quellen an der Erdoberfläche in die Atmosphäre entweichen, werden je nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie von atmosphärischen und topografischen Randbedingungen nach ihrem atmosphärischen / luftgetragenen Transport wieder am Erdboden abgeschieden. Dieser Eintrag durch atmosphärische Deposition (= Ablagerung) erfolgt je nach den dabei dominierenden physikalischen Prozessen als

- ▶ nasse Deposition (Eintrag mit fallendem Niederschlag: rain out, wash out),
- ▶ trockene Deposition (Sedimentation und Gasdiffusion),
- ▶ oder okkulte Deposition (Eintrag durch Interzeption von Nebel- / Wolkenröpfchen, d.h. abgesetzten Niederschlag).

Die dadurch in Ökosysteme eingetragenen Stoffe können sowohl die Ökosysteme, als auch die darin vorkommende Arten, die den atmosphärischen Depositionen gegenüber exponiert sind, verändern (Auswirkungen). Ein Gefährdungspotenzial besteht, wenn art- bzw. ökosystemspezifische Wirkschwellen überschritten werden. Um erforderlichenfalls damit verknüpften ökologischen Risiken durch umweltpolitische Maßnahmen entgegenwirken zu können, bedarf es neben der Bestimmung von Wirkschwellen auch der Erfassung der atmosphärischen Deposition. Die Erfassung und die physikalische Modellierung der drei Depositionsarten sind unterschiedlich schwierig und entsprechend (un)zuverlässig. Diese (Un)sicherheit fließt auch in die Berechnung des Risikos von Struktur- und Funktionsänderungen in den der Deposition ausgesetzten (exponierten) Rezeptoren (z.B. Mensch, Pflanzen- und Tierarten, Böden, Gewässer, Ökosysteme) ein: Deren ggf. langfristige Veränderungen sind wahrscheinlich, wenn Stoffeinträge die rezeptorspezifischen Belastbarkeitsschwellen überschreiten, hingegen unwahrscheinlich in entgegengesetzten Fällen. Dies gilt auch bei niedriger atmosphärischer Deposition, denn Metalle sind persistent und reichern sich in Böden, Pflanzen, Tieren und Menschen an.

Risiken für Mensch und Umwelt zu minimieren, ist Ziel nationaler und internationaler Luftreinhaltepolitik¹. Grenzüberschreitende, internationale Luftverschmutzung soll durch die Genfer Luftreinhaltekonvention von 1979 (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution - CLRTAP) mit insgesamt acht Stoff(gruppen)spezifischen Protokollen gemindert werden. Das Aarhus Protokoll von 1998 zielt darauf ab, den Ausstoß (Emission) und den Eintrag (Immission) von Schwermetallen durch atmosphärische Deposition zu reduzieren, insbesondere der drei prioritären Metalle Cadmium (Cd), Blei (Pb) und Quecksilber (Hg). Dazu werden unter der LRTAP-Konvention im European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) Emissionsdaten zusammengestellt und basierend auf diesen Grundlagen der atmosphärische Transport, die Konzentration in der Atmosphäre sowie die Deposition u.a. von Cd, Hg und Pb modelliert (Tørseth et al. 2012). Messungen der stofflichen Zusammensetzung von Luft und Niederschlägen werden zur Validierung der Modellergebnisse verwendet.

Die Erfassung der stofflichen Deposition durch EMEP wird seit 1980 ergänzt durch die Arbeit der Working Group on Effects (WGE). Sie liefert Informationen u.a. über Auswirkungen der

¹ In Deutschland wichtige Regelungen für Stoffeinträge aus der Atmosphäre sind u.a.: das *Bundesimmissionsschutzgesetz* mit den *Bundesimmissionsschutzverordnungen*, die *Technische Anleitung Luft*, das *Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz)* sowie die *Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung*.

Schwermetall-Emissionen und -Einträge auf Luftqualität und Ökosysteme. Hierbei sind Daten über die atmosphärische Deposition und Überschreitungen ökosystemspezifischer CL grundlegend. Hinzu kommen Informationen aus dem International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation) und anderer ICPs (Forests, Integrated Monitoring). Im ICP Vegetation werden an rund 7.300 Orten Europas seit 1990 alle fünf Jahre die in Moosen aus atmosphärischen Depositionen angereicherten (akkumulierten) Metallgehalte ermittelt. 2005 kam Stickstoff hinzu, und 2010 wurden erstmals zu Testzwecken persistente organische Verbindungen (persistent organic pollutants – POP) bestimmt (Harmens et al. 2010, 2013). Verglichen mit dem EMEP-Depositionsmessnetz ist die räumliche Auflösung des europäischen Moos-Survey um annähernd den Faktor 700 höher. Der Moos-Survey liefert kein direktes, sondern ein aus der Bioakkumulation abgeleitetes, mithin indirektes Maß atmosphärischer Deposition von bis zu 40 Metallelementen, Stickstoff und POP (Berg and Steinnes 1997; Berg et al. 2003; Harmens et al. 2012; Holy et al. 2010; Schröder et al. 2008, 2010). Die methodisch harmonisiert und qualitätskontrolliert erhobenen Daten aus dem Moos-Survey werden u.a. zur Validierung der EMEP-Modellierungen sowie für Kartierungen der Deposition von Stickstoff und Schwermetallen (Cd, Hg, Pb) auf einem Raster von 5 km mal 5 km verwendet (Schröder et al. 2011, 2012).

Die deutsche Luftreinhaltepolitik wird, wie auf europäischer Ebene durch Monitoring mit Bioindikatoren und technischen Depositionssammlern sowie Modelling und Mapping fachlich fundiert: Die sechs in das EMEP-Netz integrierten Depositionsmessstationen des Bundes werden durch Depositionsmessnetze der Bundesländer ergänzt. Die Daten der Depositionsmessnetze von Bund und Ländern werden zur Validierung der Depositionsmodellierung für das Gebiet Deutschlands, für eine höhere räumliche Auflösung der daraus abgeleiteten Depositionskarten (1 km x 1 km) gegenüber den EMEP-Depositionskarten (50 km x 50 km) und somit eine differenziertere Kennzeichnung ökosystemspezifischer Belastungen durch atmosphärische Deposition (CL-exceedance) verwendet (Bultjes et al. 2011; Nagel et al. 2008, 2011). Depositionsmessung und -modellierung in Deutschland dienen somit der räumlichen Spezifikation der entsprechenden Aktivitäten auf europäischer Ebene und unterstützen somit eine vorsorgeorientierte nationale Luftreinhaltepolitik.

2 Projektziele

Hauptziele des Projektes sind die räumliche Differenzierung, die ökosystemspezifische Quantifizierung sowie Kartierung der aktuellen atmosphärischen Einträge von Schwermetallen in terrestrische Ökosysteme Deutschlands. Hierfür soll auf Grundlage von Literaturstudien, Datenauswertungen (Datenbank- und GIS-Arbeiten, Modellierungen) ein regelmäßige Aktualisierungen ermöglichendes System entwickelt werden. Es soll möglichst zuverlässige Informationen zu Schwermetallfrachten u.a. für Stoffhaushaltsmodellierungen, Wirkungsbetrachtungen und die Ermittlung von Überschreitungen zulässiger Stoffeinträge in Ökosystemen bereitstellen. Zu untersuchen sind drei in unterschiedlicher Intensität zu bearbeitende Gruppen von Schwermetallen: Gruppe A umfasst die mit höchster Intensität zu bearbeitenden prioritären Schwermetalle Cd, Hg und Pb. Arsen (As), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni) und Zink (Zn) sind in Gruppe B mit mittlerer Intensität zu betrachten. Vanadium (V), Mangan (Mn), Antimon (Sb), Titan (Ti), Thallium (Th), Kobalt (Co), Molybdän (Mo) und Platin (Pt)-Gruppenelemente sind der Gruppe C zugeordnet, aus der für die Erheblichkeitsbeurteilung zwei ausgewählte Metalle mit entsprechend verminderter Intensität zu untersuchen sind.

Zusätzlich sind folgende Aufgaben zu bearbeiten:

1. Ermittlung des Anteils des Ferntransports an der aktuellen Belastung (Kapitel 2, Teilbericht 1);
2. Abschätzung der atmosphärischen Hg-Deposition und ihrer Quellen in einem Gewässereinzugsgebiet (Fallstudie) (Kapitel 3, Teilbericht 1);
3. Vergleich der ermittelten Schwermetalleinträge mit verfügbaren Bioindikationsdaten und weiteren Informationen (Kapitel 2, Teilbericht 2);
4. Erheblichkeitsbeurteilung, Prüfung gegenwärtig verfügbarer Beurteilungswerte auf Aktualität und Vergleich der sich daraus ergebenden Risikoanalysen (Kapitel 3, Teilbericht 2).

3 Abschätzung der aktuellen Belastungssituation

Die Zielstellung dieser Studie war es, die atmosphärische Deposition von Schwermetallen in terrestrische Ökosysteme in Deutschland zu ermitteln. Das Vorhaben hatte die folgenden Schwermetalle im Fokus: Cadmium (Cd), Blei (Pb), Quecksilber (Hg), Arsen (As), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Zink (Zn), Vanadium (V), Mangan (Mn), Zinn (Sn), Titan (Ti), Thorium (Th), Kobalt (Co), Molybdän (Mo) und Platin (Pt). Die Quantifizierung der Schwermetalleinträge stützt sich auf zwei methodische Säulen. Erstens wurde für alle Metalle ein empirischer Ansatz basierend auf Schwermetallgehalten im Feinstaub und Schwermetallkonzentrationen im Regenwasser verfolgt. Die Depositionsflüsse wurden für vier verschiedene Stationstypen (städtisch, ländlich, Verkehr und Industrie) ermittelt. Anhand der effektiven trockenen Depositionsgeschwindigkeiten wurden landnutzungsspezifische trockne Depositionsflüsse erhoben, welche zu den empirischen nassen Depositionsdaten addiert wurden, um die Gesamteinträge abzuschätzen. Zweitens wurden auf Basis von verfügbaren Emissionsinventaren für verschiedene Metalle (V, Cu, Ni, Zn, As, Cd und Pb) die Depositionsfelder über Deutschland mit dem chemischen Transportmodell LOTOS-EUROS (LE) berechnet.

Für den empirischen Ansatz wurde zunächst die Datenverfügbarkeit geprüft. Dort, wo im Ergebnis keine Messdaten vorlagen, basiert die Schätzung der trockenen Deposition auf Beobachtungen des Schwermetallgehalts im Feinstaub. Für vier Metalle (As, Pb, Cd und Ni) standen Daten für mehr als 100 Messstationen innerhalb Deutschland zur Verfügung. Leider gibt es für die anderen Metalle sehr wenig Stützpunkte. Daher wurden für einige Metalle auch ältere Daten oder Messungen aus Nachbarländern in die Bewertung der Luftkonzentrationen einbezogen. Insbesondere die Verfügbarkeit von Informationen zur Massenverteilung über die feine und grobe Staubfraktion war unzureichend. Anhand einer Mittelungsstrategie wurden die "repräsentativen" Luftkonzentrationen von 17 Metallen an Industrie-, Land-, Stadt- und Verkehrsstandorten in Deutschland ermittelt. Diese Konzentrationen wurden dann mit den landnutzungsabhängigen effektiven trockenen Depositionsgeschwindigkeiten für feine und grobe Partikeln von LE multipliziert.

Für die nasse Deposition stehen zwar Messungen zur Verfügung, allerdings reichen Anzahl und geografische Deckung über Deutschland in die meisten Fälle nicht aus, um zu verlässlichen Ergebnissen für die gesamte Landesfläche zu kommen. Für As, Cd und Pb ist z.B. die Anzahl der verfügbaren Messstandorte auf einige Bundesländer konzentriert. Die beobachteten Flüsse in den Ländernetzwerken zeigen eine viel grössere Spanne als die im UBA-Netzwerk und sind im Allgemeinen deutlich höher. Im Hintergrund liegen die Messwerte um den Faktor drei auseinander, wohingegen die Daten der Länder typischerweise durch eine Spanne um den Faktor 10 gekennzeichnet sind. Teilweise ist das durch die Lage verschiedener Länderstationen

in der Nähe von Emissionsquellen zu erklären, wobei die UBA Standorte weit von potentiellen Quellen entfernt liegen. Auch gibt es große Unterschiede zwischen den Beobachtungsspannen an den Stationen im Ländervergleich, was darauf hindeuten könnte, dass es Unstimmigkeiten zwischen den Netzwerken gibt.

Die Addition der ermittelten trockenen und nassen Deposition führt zur geschätzten Gesamtdeposition. Die niedrigste mittlere Gesamtdeposition wird mit $40 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{Jahr}$ für Cadmium geschätzt. Die Gesamtdeposition von As, V, Sb und Mo wird im Bereich von 100 bis $250 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Jahr}$ geschätzt. Für Pb (1160), Cr (350), Cu (2300), Ni (560) und Mn (2190) sind die Einträge deutlich höher, während die höchsten Einträge mit $62000 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{Jahr}$ für Zn geschätzt wurde.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden des Weiteren mit denen von Knappe (2008) verglichen. Knappe et al. haben mit einer sehr ähnlichen Vorgehensweise für alle gemeinsam bearbeiteten Metalle und Landnutzungsklassen deutlich höhere Depositionsflüsse im Vergleich zu den o.g. ermittelt. Der Unterschied ist auf eine viel höhere Schätzung der trockenen Deposition zurückzuführen, da die Ergebnisse für die nasse Deposition sehr ähnlich sind. Der Unterschied in der trockenen Deposition ist durch große Unterschiede in den verwendeten Schwermetallkonzentrationen in der Luft als auch in den verwendeten Werten für die trockene Depositionsgeschwindigkeit zu erklären. Beide sind in der Arbeit von Knappe (2008) deutlich höher. Dieser Vergleich betont die großen Unsicherheiten, die mit der Verallgemeinerung einer begrenzten Anzahl von Beobachtungsdaten verbunden sind.

Die Quantifizierung der Schwermetalleinträge beruht auf dem chemischen Transportmodell LE. Da es nur wenige Emissionsinventare für Schwermetalle gibt und die Daten als ziemlich unsicher anzusehen sind, sind die durch diesen Ansatz erzielten Ergebnisse auch mit großen Unsicherheiten verbunden. Für Pb und Cd sind die Informationen zur Emission am aktuellsten und es sind relativ viele Beobachtungen vorhanden. Die Modellvalidierung für diese Metalle zeigt, dass die modellierten Konzentrationen an Standorten im ländlichen und städtischen Hintergrund und damit außerhalb der direkten Quellgebiete in der Regel relativ gut mit den Beobachtungen übereinstimmen. Der Vergleich für Standorte im Ruhrgebiet zeigt, dass die modellierten Konzentrationen höher sind als die Messwerte. Verschiedene Standorte in Sachsen weisen darauf hin, dass die modellierten Konzentrationen dort die beobachteten Werte unterschätzen.

Die Modellierung zeigt, dass die nasse Deposition von allen Metallen im Ruhrgebiet am größten ist. Daneben werden dort, wo es spezifische industriellen Quellen gibt, im Emissionsinventar Hotspots in anderen Teilen Deutschlands berechnet. Im Vergleich zur Beobachtung werden die beobachteten Regenwasserkonzentrationen und deren räumliche Variabilität in der Regel stark unterschätzt. Dies ist zum großen Teil auf einen Mangel an räumlicher Differenzierung der verfügbaren Emissionsinventare für die unterschiedlichen Schwermetalle zurückzuführen. Die Qualität der modellierten Schwermetalldeposition ist stark abhängig von den verfügbaren Emissionsdaten. Für alle Komponenten werden die Unsicherheiten bei den Emissionswerten auf 100 bis 200% geschätzt. Für einige Metalle ist das Referenzjahr der gerasterten Emissionsdaten das Jahr 2000. Um die Unsicherheiten in der Schwermetalldeposition deutlich zu verringern, ist eine Verbesserung der Emissionsinformationen dringend erforderlich

4 Fallstudie Quecksilber

Quecksilber ist ein Element und kommt in der Natur vor. Spuren von Quecksilber findet man in den meisten Pflanzen, Tieren und Böden. Fast alle Quecksilberverbindungen sind giftig und können schon in sehr niedrigen Konzentrationen aquatische und terrestrische Ökosysteme gefährden. Die Atmosphäre ist der wichtigste Transportweg von Quecksilber, während Land- und Ozeanprozesse eine wichtige Rolle bei der Umverteilung von Quecksilber in Ökosystemen spielen. Nach Entfernung aus der Atmosphäre und Eintrag in Land- oder Gewässerökosysteme, kann Quecksilber durch Mikroorganismen in das extrem giftige Methylquecksilber umgewandelt werden, und damit fängt der Anstieg von Quecksilber in der Nahrungskette an. Der Prozess der Bioakkumulation in lebenden Organismen, die zu zunehmenden Gesundheitsschäden für Tiere wie Raubfische, Vögel und Säugetiere am Ende der Kette führen, wird als "Biomagnifikation" bezeichnet.

Die räumliche Skala des Transports in der Atmosphäre und die Verweilzeit bis zur Deposition in aquatische und terrestrische Ökosysteme hängen von den chemischen und physikalischen Formen des von Quecksilbers ab. Nach Emission kann gasförmiges elementares Quecksilber (GEM) über große Distanzen transportiert werden bis es oxidiert wird und entweder durch trockene oder nasse Deposition entfernt wird. Die atmosphärische Verweilzeit von GEM beträgt mehrere Monate bis ein Jahr. Daher kann Quecksilber in weit entfernte Bereiche wie die Arktis und die Antarktis transportiert und deponiert werden. Gasförmiges oxidiertes Quecksilber (GOM) und partikuläres gebundenes Quecksilber (PBM) haben eine viel kürzere Verweilzeit in der Atmosphäre als GEM. Ihre Verweilzeit liegt in der Größenordnung von Stunden bis Tagen. GOM und PBM werden daher im Allgemeinen lokal oder regional abgelagert.

Quellen von atmosphärischem Quecksilber umfassen sowohl primäre natürliche und anthropogene Quellen als auch die Re-Emission von abgelagertem Quecksilber (sekundäre Emission). Die globalen Hg-Emissionen werden auf 6500 bis 8200 Mg pro Jahr geschätzt, von welchen 4600 bis 5300 Mg pro Jahr aus natürlichen Prozessen und Quellen stammen (primäre geogene und sekundäre Emissionen). Primäre anthropogene Quellen setzen etwa 1400-2900 Mg pro Jahr frei. Im Vergleich zu primären natürlichen (geogenen) Emissionen von 80-600 Mg pro Jahr. Damit ist etwa ein Drittel der Gesamtemission primär anthropogen. Die weltweit größte Quelle ist die Energieerzeugung, gefolgt von Goldminen, Metallindustrie und Zement-Produktion. Weitere Quellen sind die Abfallverbrennung und Einäscherungen. Mit einer Emission von etwa 10 Mg pro Jahr trägt Deutschland etwa 0,5% zur globalen Emission (bezogen auf eine zentrale globale Schätzung von 2000 Mg pro Jahr) bei. Aufgrund vorliegender Messungen in Schornsteinen wird 60% der Gesamtemission als elementares Quecksilber und 40% als reaktives Quecksilber (GOM + PBM) emittiert. Damit wird mehr als die Hälfte als globaler Schadstoff emittiert. Das atmosphärische Verhalten von reaktivem Quecksilber ist sehr ähnlich dem von oxidiertem Stickstoff, von dem geschätzt wird, dass 30% der deutschen Emission innerhalb von Deutschland deponiert wird. Wendet man diesen Anteil auf die reaktiven Quecksilberemissionen an, deutet dies im Ergebnis darauf hin, dass nur etwa 15% der deutschen Emissionen auf dem deutschen Territorium deponiert wird.

Auch gibt es erhebliche Unsicherheiten im Verständnis der atmosphärischen Redoxchemie von Quecksilber. Im Allgemeinen gilt, dass Halogenatome, vor allem Brom, aber auch Chlor und Iod, wichtige Oxidationsmittel für GEM in der Atmosphäre sind. Die Modellierung der Oxidation von Quecksilber erfordert daher gleichzeitig die Modellierung der Halogenzyklen und damit des Meersalzes. Viele regionale Modellsysteme für Quecksilber enthalten diesen Prozess jedoch nicht explizit, sondern schreiben die Halogenkonzentrationen vor. Der Kenntnisstand über die Oxidation von Quecksilber durch Halogenverbindungen in Wolken sowie die Reaktionen, welche GOM reduzieren, ist weniger gut. Chemietransportmodelle berücksichtigen heutzutage

langsame Reduktionsreaktionen von GOM in GEM. Allerdings gibt es Hinweise darauf, dass eine schnelle Reduzierung des GOMs in den Fahnen von Kraftwerken stattfindet, weil atmosphärischen Beobachtungen in Fahnen und verschmutzten Gebieten viel geringere Verhältnisse zwischen GOM und GEM, als es bislang aus Emissionsinventaren abgeleitet wird, aufzeigen. Für den Fall, dass es tatsächlich eine schnelle Reduktion innerhalb den Fahnen gibt, würde die Quecksilberproblematik zunehmend globalen Charakter annehmen mit viel niedrigeren Gradienten zwischen Quellregionen und natürlichen Gebieten als bisher angenommen.

Die Lebensdauer in der Atmosphäre wird primär durch die Wasserlöslichkeit der Quecksilberformen bestimmt. Nasse Deposition durch Regen ist eine effiziente Senke für GOM, da die Komponenten sehr löslich sind. Niederschlag ist auch der wichtigste Prozess, durch den partikuläres Quecksilber aus der Atmosphäre entfernt wird. GEM ist nicht löslich und regnet daher nicht aus. Für die trockene Deposition wird oft angenommen, dass GOM und PBM sich sehr gut zu Salpetersäure bzw. feines Aerosol verhalten. Typische Werte für die effektive trockene Depositionsgeschwindigkeit in Wäldern sind etwa 1,6 cm/s bzw. 0,16 cm/s. Die geschätzte trockene Depositionsgeschwindigkeit für GEM liegt meistens zwischen 0,05-0,08 cm/s im Offenland und unter 0,05 cm/s in städtischen Gebieten, also um 20-30 mal kleiner als die von GOM und 2-6 mal kleiner als die von PBM.

Atmosphärische Konzentrationen von elementarem Quecksilber im regionalen Hintergrund in der nördlichen Hemisphäre liegen typischerweise innerhalb einer Spanne von 1,3 bis 1,7 ng m⁻³, während die Konzentrationen in der südlichen Hemisphäre etwa 30% geringer sind. Gemessene GEM-Konzentrationen in Deutschland liegen am oberen Ende der Spanne der nördlichen Hemisphäre. Die Konzentration von GOM + PBM sind typischerweise um den Faktor 100 bis 200 niedriger als bei GEM. Für Hintergrundbedingungen haben wir eine Schätzung der trockenen Deposition basierend auf Konzentrationsmessungen bei Waldhof von fast 1 µg/m² * Jahr ermittelt. Der typische nasse Depositionsfluss für Deutschland ist mit etwa 10 µg/m² * Jahr deutlich höher, was zu einer Schätzung des Gesamteintrages von nahezu 11 µg/m² * Jahr führt. Unter der Annahme, dass die Konzentration von reaktivem Quecksilber in Quellgebieten bis 10-mal höher sein könnten als im Hintergrund, leiten wir typische Werte von 14 und 18 µg/m² * Jahr für Grasland und Wälder ab. Der Beitrag über die trockene Deposition ist also nur an Standorten relativ nah der Quellen von Bedeutung. Die Deposition von elementarem Quecksilber könnte in der gleichen Größenordnung liegen, wird aber teilweise wieder emittiert.

Die atmosphärische Deposition ist eine bedeutende Quelle für Quecksilber in einem Einzugsgebiet. Als Fallstudie wurde die regionale Deposition von zwei Kraftwerken in Bayern anhand indikativer Berechnungen mit dem LE-Modell und einem lokalen Dispersionsmodell diskutiert. Das Dispersionsmodell zeigt, dass innerhalb der ersten zehn Kilometer um ein großes Kraftwerk die mittlere Konzentration bis zu 90 pg/m³ betragen kann, d.h. bis zu 10-mal höher als im regionalen Hintergrund gemessen wird. Die Konzentration des reaktiven Quecksilbers, die auf die Kraftwerke zurückzuführen ist, beträgt im Durchschnitt 1,1 und 0,35 pg/m³ in den Einzugsgebieten der Isar und der Salzach. Diese Beiträge liegen in der Größenordnung von 10% und 2% der Hintergrundkonzentration, was auf ähnliche Beiträge zur trockenen und nassen Deposition hindeutet. Die modellierte Gesamtdeposition der Kraftwerke über die kompletten Einzugsgebiete von Isar und Salzach wurde zu etwa 1,1 µg/m² * Jahr und 0,5 µg/m² * Jahr, d.h. etwa 7% bzw. 3% über den Hintergrundwerten berechnet.

Diese Ergebnisse wurden mit den von dem EMEP-Modell abgeleiteten Eingangsdaten des MoRE-Modells des KITs verglichen. Das EMEP-Modell liefert eine Deposition von 174 kg/a für das Einzugsgebiet der Isar und 130 kg/a für das Einzugsgebiet der Salzach. Die ermittelte Deposition für Waldhof passt sehr gut zu diesen Eingangsdaten. Der zentrale Wert von 16 µg/m² * Jahr oder

0,16 g/ha * Jahr liegt überraschenderweise auch sehr nah an am zentralen Wert in der Spanne, die in MoRE verwendet wurde. Die Ermittlung der räumlichen Verteilung der Daten des EMEP-Modells mit einer Auflösung von 50 km x 50 km erfolgt normalerweise über die Topologie. Die Sichtung des Ergebnisses zeigt, dass die Variabilität innerhalb der Einzugsgebiete eher gering ist. Im Hinblick auf die Bedeutung der nassen Deposition würde man erwarten, dass die Muster der Niederschlagsmengen sich in den Verteilungen widerspiegeln sollten. Daher empfehlen wir, die Methodik zur Bestimmung der räumlichen Verteilung zu aktualisieren, indem auch hochauflöste Niederschlagskarten ihren Einsatz finden.

5 Integrative Datenanalyse

Hintergrund und Ziele. Die Bestimmung der stofflichen Exposition kann mit technischen Sammlern, Modellierungsverfahren oder durch Bioindikation (z.B. mit Moosen) erfolgen. Komplizierte Phänomene wie die atmosphärische Deposition lassen sich aber i.d.R. nicht vollständig durch eine einzige Methode erfassen. Durch integrierte Nutzung von verschiedenen Methoden können die Spannen der Deposition eingegrenzt und Unsicherheiten bestimmt werden. Deshalb sollen in diesem Projekt wissenschaftliche Grundlagen für eine verbesserte Komplementär-Methodik entwickelt werden. Hierzu wurden Expositionsdaten aus unterschiedlichen Bioindikationsmessnetzen mit Ergebnissen zweier Depositionsmodelle zusammengeführt und ausgewertet. Auf dieser Basis wurden Empfehlungen hinsichtlich geeigneter Methoden bzw. Methodenkombinationen zur Erfassung der atmosphärischen Deposition für 8 Schwermetalle gegeben.

Material und Methoden. Die integrative Datenanalyse vergleicht Eintragsinformationen zweier chemischer Transportmodelle (CTM), dem Modell des European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) sowie LOTOS-EUROS (LE) sowohl untereinander als auch mit verfügbaren Bioindikationsdaten aus geeigneten Monitoringprogrammen. Letztere stammen aus dem European Moss Survey (EMS, Harmens et al. 2006), daran anknüpfenden Flächenschätzungen der Schwermetallgehalte im Moos (Pesch et al. 2007), Bestimmungen der Nadel- und Blattspiegelwerte aus der Umweltprobenbank des Bundes (UBA 2008) sowie Schwermetallanalysen der Nadeln, Blätter und Auflagehorizonte von Böden aus dem intensiven Waldmonitoring des ICP Forests Level II - Programms (ICP Forests 2010).

Bei der integrativen Datenauswertung wurden sowohl räumliche Verteilungen als auch zeitliche Entwicklungen der Schwermetalldeposition bzw. -konzentration betrachtet. Der Vergleich erfolgte anhand statistischer Kennzahlen, welche mit Verfahren der deskriptiven Statistik, inferenzstatistischen Verfahren, Korrelations- und Regressionsanalysen sowie Trendanalysen berechnet wurden. Der Untersuchungsschwerpunkt lag auf zwei prioritären Elementen der Schwermetallgruppe A: Cd und Pb, da nur für diese Depositionsberechnungen von beiden CTM vorliegen. Darüber hinaus wurden je nach Datenverfügbarkeit weitere 6 Elemente untersucht: As, Cr, Cu, Ni, V und Zn. Insbesondere wurde untersucht, welche Implikationen sich aus dem direkten Vergleich der räumlichen Muster und zeitlichen Trends der LE- und EMEP-Modellierungen ergeben, wie stark die statistischen Zusammenhänge zwischen den Depositionsmodellierungen und den Bioindikationsdaten sind, inwieweit diese je nach Datenverfügbarkeit element-, probenarten-, altersklassen-, ökosystemtypen- oder horizontspezifisch sind und welche Rückschlüsse sich hieraus für die Güte bzw. Anpassungserfordernisse der Modellierungen ergeben. Verfügbare Daten aus langfristig etablierten Bioindikationsprogrammen wurden auf Eignung für den Vergleich räumlicher Muster und zeitlicher Entwicklungen der Schwermetalldeposition bzw. -konzentration geprüft. Zur Erweiterung der Komplementär-Methodik wurden zudem Möglichkeiten der integrierten Nutzung beider Chemischer Transportmodelle sowie der Bioindikationsdaten mittels

Regression-Kriging (Hengl et al. 2004; Odeh et al. 1995; Schröder et al. 2011) entwickelt und erprobt.

Ergebnisse. Die Depositionsmodellierungen beider CMT (Cd, Pb, 2005, 2007-2011, Deutschland) weichen erheblich voneinander ab. LE liefert durchgängig geringere Mediane und Maxima als EMEP. Die EMEP/LE-Quotienten korrelieren sehr stark mit der Depositionshöhe, d.h. dort, wo EMEP besonders hohe Depositionen berechnet (z.B. Pb im Ruhrgebiet oder Cd in Nordrhein-Westfalen), sind auch die Differenzen zwischen beiden Modellierungen am höchsten. Umgekehrt ist die mit LE berechnete Deposition in Höhenlagen im Süden Bayerns höher als bei EMEP (Cd: 45 % höher, Pb: 12 % höher). Die auf Emissionsdaten des Jahres 2005 fußenden LE-Depositionen (Cd, Pb, 2007-2011, Deutschland) sowie die EMEP-Daten für diesen Zeitraum zeigen im Mann-Kendall-Test keine signifikanten zeitlichen Trends, sondern erst ab Zeitspannen von 10 bis 12 Jahren (Cd: 1998-2011, $r_{\tau} = -0,54$, $p = < 0,01$; Pb: 1998-2011, $r_{\tau} = -0,60$, $p = < 0,01$). So lange Zeitreihen stehen nur für EMEP-Modellierungen, nicht für LE zur Verfügung.

Im Hinblick auf die landnutzungsspezifische Modellierung bestehen zwischen beiden CTM die größten Unterschiede bei Nadelwald, gefolgt von Laubwald und Grünland. Bei Pb sind diese Unterschiede stärker ausgeprägt als bei Cd. Vergleichsweise höhere EMEP-Depositionen auf Grünlandflächen finden sich in Nordwest-Deutschland, dagegen bei LE höhere Werte in Süddeutschland. Für die Wälder berechnet EMEP durchweg höhere Depositionsraten als LE. Die Korrelationen zwischen EMEP und LE beziffern sich für Cd bei den Nadelwäldern auf $r_s = 0,7$, bei Laubwäldern auf $r_s = 0,44$ und bei Grünland auf $r_s = 0,22$ sowie für Pb bei Nadelwäldern auf $r_s = 0,54$, bei den Laubwäldern auf $r_s = 0,37$ und bei Grasland auf $r_s = 0,26$ (alle signifikant mit $p < 0,01$). Der bundesweite Median der Cd-Deposition im Wald übersteigt die für Grünland um den Faktor 3,2 (EMEP) bzw. 1,4 (LE), bei Pb um den Faktor 2,9 (EMEP) bzw. 1,4 (LE). Die EMEP-Faktoren zeigen im Vergleich zu LE größere Übereinstimmungen mit empirisch ermittelten Verhältnissen zwischen Cd- und Pb-Konzentration in Moosen, die in Traufbereichen von Wäldern und auf angrenzenden Freiflächen beprobt wurden (Meyer 2016, Meyer et al. 2015).

Die integrative Analyse der LE-Modellierungen (2005, 2007-2011, Deutschland) mit den geostatistischen Flächenschätzungen der Schwermetallgehalte im Moos (EMS 2005, Deutschland) (Kapitel 2.5, Teilbericht 2) ergab stärkere statistische Zusammenhänge als mit den gemessenen Konzentrationen im Moos (Kapitel 2.4, Teilbericht 2). Mittlere Korrelationen zu den geostatistisch berechneten Konzentrationen wiesen die Depositionswerte (LE) für As ($r_s = 0,48$) und Pb auf ($r_s = 0,49$), schwächere (= schwache) Korrelationen Ni ($r_s = 0,34$), Cd ($r_s = 0,37$), Cu ($r_s = 0,26$) und V ($r_s = 0,31$) (alle signifikant mit $p < 0,01$). Bei Pb waren die Korrelationen zu LE stärker als zu EMEP, bei Cd zu LE geringer als zu EMEP, aber bei beiden Metallen am stärksten zum arithm. Mittel von LE und EMEP. Die Korrelationen waren zudem belastungsspezifisch: In Bereichen mit Moos-Konzentrationen unterhalb des 50 %-Perzentsils waren bei Cd und Pb die Korrelationen zu LE i.d.R. höher, in Bereichen oberhalb P50 zu EMEP. Zudem waren die statistischen Beziehungen zwischen Moos und LE depositionsartenspezifisch: Zur trockenen LE-Deposition waren sie stärker als zur nassen LE-Deposition (As, Cd, Cu, Pb, V und Zn). Der Vergleich der räumlichen Muster der auf das Jahr 2005 normierten LE-Depositionen und der geostatistisch geschätzten Schwermetallgehalte im Moos ergab deutliche Abweichungen bei As (Sachsen), Cr (Mecklenburg-Vorpommern) und V (Nord- und Ostseeküste). Ob diese Abweichungen nur vorübergehend auftraten, sollte im Moss-Monitoring 2015/16 geprüft werden. Die zeitlichen Trends der Cd- und Pb-Konzentrationen im Moos waren beim Mann-Kendall-Test nur bei Pb signifikant (1991-2005, $n = 4$, $r_{\tau} = -1,00$, $p < 0,1$). Die modellierte atmosphärische Pb-Deposition (EMEP, 1998-2011) nahm im gleichen Ausmaß ab.

Der Vergleich der LE- und EMEP-Modellierungen mit den Blatt-/Nadelspiegelwerten der Umweltprobenbank (UPB) ergab bei Cd und Pb (Deutschland, 2007-2011) trotz der geringen

Fallzahlen bei 3 der 4 Probenarten signifikante Korrelationen: Rot-Buche (Cd: $r_{\tau} = 0,29$; $p < 0,05$; Pb: $r_{\tau} = 0,44$; $p < 0,01$), Pyramiden-Pappel (Cd: $r_{\tau} = 0,36$; $p < 0,05$; Pb: $r_{\tau} = 0,63$; $p < 0,01$), Rot-Fichte (Cd in naturnahen und forstlichen Ökosystemen: $r_{\tau} = 0,49-0,64$; $p < 0,05$; Pb: $r_{\tau} = 0,29$; $p < 0,05$). Bei den 5 Schwermetallen der Gruppe B zeigten sich nur in 2 von 20 Fällen (Cr in Blättern der Pyramiden-Pappel: $r_{\tau} = 0,61$; Zn in Nadeln der Rot-Fichte: $r_{\tau} = 0,44$) signifikante Korrelationen zu LE ($p < 0,05$). Bei Cd und Pb wiesen die Blatt-/Nadelspiegelwerte der UPB für alle signifikanten Zusammenhänge höhere Korrelationen zu LE und niedrigere zu EMEP auf. Dass diese bei LE gegenüber EMEP signifikant höher sind, konnte aufgrund der geringen Stichprobenzahlen statistisch nicht belegt werden. Bemerkenswert für die UPB sind auch die Ergebnisse des Vergleichs zwischen den zeitlichen Trends der Blatt-/Nadelspiegelwerte und entsprechenden Depositionsmodellierungen (Cd, Pb). Die deutlichsten signifikanten Trends nach Mann-Kendall bei zeigten sich den Elementgehalten in einjährigen Fichtentrieben (Cd: $r_{\tau} = -0,51$; Pb: $r_{\tau} = -0,87$; beide $p < 0,01$) bzw. Kiefernnadeln (Pb: $r_{\tau} = -0,80$; $p < 0,01$). Bei diesen Probenarten zeigten sich ebenfalls mittlere Korrelationen zwischen den Trends der EMEP-Depositionen und der entsprechenden Bioindikationsdaten zur Fichte (Cd: $r_{\tau} = 0,42$, $p < 0,05$; Pb: $r_{\tau} = 0,67$, $p < 0,01$) und Kiefer (Pb: $r_{\tau} = 0,67$, $p < 0,01$).

Bei den Blatt-/Nadelspiegelwerten des ICP Forests Level II (Cd, Cu, Pb, Zn) waren die stärksten und signifikantesten Korrelationen zwischen LE, nutzungsspezifisch (2007-2011) und Schwermetallgehalten in Kiefernnadeln (Cd: $r_{\tau} = 0,38$; Cu: $r_{\tau} = 0,34$; Pb: $r_{\tau} = 0,44$; Zn: $r_{\tau} = 0,33$; alle $p < 0,01$) sowie zwischen EMEP und Fichtennadeln (Cd: $r_{\tau} = 0,28$; Pb: $r_{\tau} = 0,34$; beide $p < 0,01$) bzw. Buchenblättern (Cd: $r_{\tau} = 0,21$, $p < 0,05$; Pb: $r_{\tau} = 0,40$, $p < 0,01$) feststellbar. Anders die Ergebnisse bei der Kiefer und den nicht-nutzungsspezifischen LE-Modellierungen: Hier resultieren meist höhere Korrelationen zu EMEP im Vergleich zu LE. Die altersklassenspezifische Analyse erbrachte außer bei Cd meist höhere Korrelationen zwischen LE und den 2-jährigen Kiefernnadeln (Cu: $r_{\tau} = 0,49$; Pb: $r_{\tau} = 0,56$; Zn: $r_{\tau} = 0,35$; alle $p < 0,05$) und den 2-jährigen Fichtennadeln (Pb: $r_{\tau} = 0,58$, $p < 0,01$). Bei Cd sind es meist die diesjährigen Koniferennadeln, die die höchsten Korrelationen mit der Modellierung aufweisen (z.B. LE: $r_{\tau} = 0,43$; $p < 0,01$). Anders als bei der UPB wiesen die Blatt-/Nadelspiegelwerte aus dem ICP Forests (Cd, Pb) für alle signifikanten Zusammenhänge höhere Korrelationen zu EMEP im Vergleich zu LE auf. Auf einen korrelationsanalytischen Vergleich der Zeit-Trends von EMEP und Level II (Cd, Pb) wurde verzichtet, da letztere so gut wie keine zeitlichen Trends aufwiesen.

Im Vergleich der Schwermetallmessungen aus dem ICP Forests Level II (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) für 4 Auflagehorizonte (OL, OF, OFH, OH) mit LE erwiesen sich 58 % der untersuchten 24 Beziehungen als signifikant schwach bis mittel (Cd: $r_{\tau} = 0,31$; Cr: $r_{\tau} = 0,26-0,29$; Cu: $r_{\tau} = 0,32-0,44$; Pb: $r_{\tau} = 0,21-0,38$; Zn: $r_{\tau} = 0,28-0,39$; alle $p < 0,01$). Hinsichtlich Cd und Pb resultierten im Vergleich zu EMEP bei LE durchweg höhere signifikante Korrelationen. Ob diese Unterschiede auch signifikant waren, konnte aufgrund der geringen Fallzahlen statistisch nicht untermauert werden. Eindeutige Präferenzen für einen der vier Auflagehorizonte als Indikator für den atmosphärischen Stoffeintrag ergaben sich nicht.

Die Regressionsanalyse der stärksten statistischen Beziehungen zwischen LE (Cd, Pb, 2005 bzw. As, Ni, Mittel der Jahre 2009-2011) in Deutschland sowie entsprechenden Schwermetallkonzentrationen im Moos (2005) ergab Modelle mit relativ schwachen Bestimmtheitsmaßen zwischen $0,17 \leq R^2 \leq 0,30$. Für die statistische Modellbildung erwiesen sich insbesondere die geostatistischen Flächenschätzungen der Schwermetallgehalte als geeignet. Die Residuen wiesen bei allen 4 Modellen signifikante räumliche Autokorrelationen auf (Nugget/Sille-Ratios: As: 1 %; Cd: 15 %; Ni: 1 %; Pb: 10 %). Die Integration der vier durch Anwendung der Regressionsfunktionen auf die geostatistischen Flächenschätzungen der Schwermetallgehalte im Moos berechneten Regressionskarten mit den vier durch Kriging-

Interpolation berechneten Residuenkarten erlaubte die Berechnung hochauflösender Karten der atmosphärischen Deposition (As, Cd, Ni, Pb, 3 km mal 3 km).

Diskussion und Schlussfolgerungen. Aus den Untersuchungen zu Schwermetallemissionen und -depositionen in Europa wie in Deutschland lassen sich zwei Befunde destillieren: Die Emissionen von Cd, Hg, Pb nehmen seit 1990 deutlich ab (Pacyna et al. 2009). Im selben Zeitraum verringern sich die atmosphärische Deposition von Cd, Hg und Pb und ihre Akkumulation in Moosen in jeweils fast identischem Ausmaß (Harmens et al. 2010). Aus Emissionsdaten mit Chemischen Transportmodellen berechnete Depositionskarten bedürfen der Ergänzung durch ein räumlich und ökosystemspezifisch differenziertes immissionsökologisches Monitoring als Kombination aus zeitlich hoch aufgelösten technischen Depositionsmessungen einerseits und aus räumlich hoch aufgelöstem Biomonitoring.

Die Bioindikation mit Moosen besitzt gegenüber technischen Messverfahren für atmosphärische Stoffeinträge u.a. finanzielle Vorteile, die eine räumlich dichte Beprobung ermöglichen. Moose sind daher besonders geeignet, die räumlichen Muster der Depositionsmodellierung mit denen der Schwermetallakkumulation im Moos zu vergleichen und auf diese Weise Unsicherheiten in der Modellierung (z.B. aufgrund nicht berücksichtigten Emissionsquellen) zu lokalisieren. Da sich hierfür geostatistische Flächenschätzungen der Schwermetallgehalte im Moos am besten eignen, ist bei Messnetzplanungen künftiger EMS-Kampagnen auf ihre räumliche Verallgemeinerbarkeit zu achten. Für den Vergleich der zeitlichen Trends in Depositionsmodellierungen und Daten aus Biomonitoringprogrammen sind insbesondere die zeitlich hochaufgelösten Daten der Umweltprobenbank, und hier v.a. die Nadelspiegelwerte der einjährigen Fichtentriebe (Cd, Pb) und Kieferntriebe (Pb) geeignet. Als Ergänzung zum Moos-Monitoring können hierdurch insbesondere Unsicherheiten in den modellierten zeitlichen Trends aufgespürt werden, wie am Beispiel von LE gezeigt werden konnte. Hierzu sind ausreichend lange Zeitreihen (< 10 – 12 Jahre) erforderlich. Die Daten des ICP Forests Level II können für Vergleiche der zeitlichen Trends nur mit zweiter Priorität empfohlen werden. Beide Messnetze (UPB, Level II) sind für Vergleiche räumlicher Muster aufgrund der geringen Messnetzdichte nur bedingt geeignet. Zu beachten ist, dass eine zu starke Spezifizierung nach Probenart, Altersklasse, Ökosystemtyp und Auflagehorizont zu einer Reduktion der Stichprobengröße und mithin weniger starken und signifikanten Korrelationen führt. Bei statistischen Analysen sollte daher unbedingt auch auf die Einhaltung von Mindestprobenzahlen (MPZ) für die Gewährleistung valider statistischer Auswertungen geachtet werden.

Neben den Schwermetallgehalten im Moos sollten auch Begleitinformationen zur Probenentnahme sowie zu Eigenschaften des Probenentnahmestandortes und seiner Umgebung Gegenstand weiterer Analysen sein. Eine detaillierte Erfassung dieser Metadaten erfolgt derzeit im EMS 2015/16 an 402 Standorten in Deutschland (FuE-Vorhaben des UBA Nutzung von Bioindikationsmethoden zur Bestimmung und Regionalisierung von Schadstoffeinträgen für eine Abschätzung des atmosphärischen Beitrags zu aktuellen Belastungen von Ökosystemen, FKZ 3715 63 212 0). Für eine umfassendere Analyse potenzieller Einflussfaktoren auf die Schwermetallgehalte im Moos sollten diese als mögliche Prädiktoren mit Methoden der multivariaten Statistik wie z.B. Hauptkomponentenanalyse, Classification and Regression Tree (CART; Breiman et al. 1984) oder Random Forest (Breiman 2001) weiter untersucht werden. Random Forest könnte dabei alternativ/komplementär zur geostatistischen Flächenschätzung auch eine Regionalisierung der Schwermetallkonzentration im Moos aus flächendeckend vorliegenden Prädiktordaten ermöglichen. Ähnliche Untersuchungen bieten sich auch für die Eintragsinformationen aus der UPB und ICP Forests Level II an.

Da Deutschland sich nicht am European Moss Survey 2010 beteiligte, bestanden in diesem Projekt wesentliche Datendefizite hinsichtlich des Vergleichs mit den LE-Modellierungen

(Bezugsjahr 2010). Auch Daten aus der zweiten Bodenzustandserhebung (BZE II) waren im Projektzeitraum noch nicht verfügbar. Künftig sollten für die integrative Datenanalyse verstärkt mit technischen Sammlern gewonnene Informationen zur atmosphärischen Deposition genutzt werden (z.B. ICP Integrated Monitoring, ICP Forests Level II, UBA-Luftmessnetz, Depositionsmessnetz der Bundesländer), um vermeintlich genauere Depositionsmesswerte mit Schwermetallkonzentrationen in Moosen, Blättern und Nadeln zu vergleichen. Dazu ist bei der Planung der Bioindikationsmessnetze weiter auf eine Verknüpfung mit Depositionsmessnetzen zu achten, die ihrerseits einer methodischen Harmonisierung über die Grenzen der deutschen Bundesländer hinweg bedürfen.

Der Befund, dass sich bei Cd und Pb für LE (Deutschland 2005, 2007-2011, v.a. aber auch Europa 2005) durchgängig auch geringere Medianwerte (bei Cd mehr als das Doppelte, bei Pb mehr als das Dreifache) und Maxima im Vergleich zur EMEP-Modellierung ergaben, legt die Vermutung nahe, dass den Modellierungen jeweils unterschiedliche Emissionsdaten zugrunde liegen. Eine Erklärung hierfür könnte darin zu finden sein, dass EMEP die berichteten Emissionsraten bekanntermaßen mit Hilfe von Expertenschätzungen korrigiert (Berdowski et al. 1997). Eine engere Zusammenarbeit zwischen Modellierern, Depositions- und Biomonitoringexperten ist unabdingbar. Wünschenswert wäre auch ein Austausch zwischen den Modellierern hinsichtlich einer verbesserten Abbildung der zeitlichen Trends der Emissionen (bei LE) oder Erhöhung der räumlichen Auflösung für ganz Europa (bei EMEP). Auf dieser Basis sollten weitere Vergleiche der Ergebnisse von LE und EMEP bei identischer Datenlage (Emission, Meteorologie) und ein Abgleich mit Bioindikations- und Depositionsdaten identischer Zeitperioden gesicherter Qualität erfolgen (EMS, ESB, ICP Forests Level II, ICP Integrated Monitoring).

6 Erheblichkeitsbeurteilung

Hintergrund und Ziele. Aufgabe und Ziel des Arbeitspaketes 3 war die Einschätzung der Risiken, die mit den gegenwärtigen, im Teil 1 dieses Projektes quantifizierten, Schwermetalleinträgen verbunden sind. Der Schwerpunkt der Betrachtung sollte auf möglichen Wirkungen auf terrestrische Ökosysteme liegen.

Die in Deutschland zur Verfügung stehenden Beurteilungswerte für Schwermetallflüsse sollten analysiert werden, hinsichtlich der Möglichkeiten und Verwendbarkeit zur Gefährdungsabschätzung bewertet und für die Beurteilung im Vergleich zu den Einträgen (Teilbericht 1) aufbereitet werden.

Für 2 Metalle, über deren Wirkungen auf Menschen und Ökosysteme bisher wenig bekannt ist, sollten anhand der aus der internationalen Literatur verfügbaren human- und ökotoxikologischen Wirkungsdaten Analysen und Bewertungen über gegenwärtige oder zukünftige Besorgnispotenziale abgeleitet werden.

Für die prioritären Schwermetalle sollten die verschiedenen Beurteilungswerte soweit möglich einer flächenhaften Auswertung unterzogen werden. Dazu sollten Daten und Karten der Sensitivität verschiedener Rezeptoren hinsichtlich des Schwermetalleintrags erstellt werden. Critical Loads und ggf. weitere flächenhaft verfügbare Beurteilungswerte sollten mit den Schwermetalleinträgen (insbesondere aus dem Teil 1 dieses Berichtes) verglichen werden, um die Einhaltung bzw. Überschreitung der Belastungsgrenzen zu ermitteln. Bei der Bewertung der Schwermetalleinträge soll auch darauf eingegangen werden, inwieweit durch die derzeitigen Schwermetalleinträge das in der „Nationalen Strategie zur biologischen Vielfalt“ (NBS 2007) geforderte Ziel sowie die Ziele der EU-Luftreinhaltestrategie für Schwermetalle bereits erfüllt sind, bzw. ob und ggf. durch welche Weiterentwicklungen es erreichbar ist.

Vergleich der Beurteilungswerte. Zum Schutz von terrestrischen Ökosystemen und der menschlichen Gesundheit sind Beurteilungswerte für den Eintrag von Luftschadstoffen in folgenden Verordnungen, Richtlinien und Empfehlungen enthalten:

Die Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen vom 2. August 2010 BGBl. I S. 1065) ist rechtlich verbindlich. Als Schutzgüter sind hier neben Nutzpflanzen ausdrücklich auch wildwachsende Pflanzen und besonders empfindliche Ökosysteme benannt (§1 Satz 17). Es wird ein „Immissionsgrenzwert“ für Blei zum Schutz der menschlichen Gesundheit vorgegeben. Außerdem werden „Zielwerte“ für Arsen, Cadmium und Nickel zum Schutz von Mensch und Umwelt vorgegeben. Diese Zielwerte basieren ausschließlich auf humantoxikologischen Daten und sind daher als Beurteilungswert für die Empfindlichkeit von Umweltkompartimenten nur bedingt geeignet.

Das „EU Position Paper“ „Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds“ (Europäische Kommission 2000) enthält empfohlene Immissions-Zielwerte (Konzentrationen in der Feinstaub-Fraktion PM₁₀) für Arsen, Cadmium und Nickel. Für Cadmium wird ein limit value für die Deposition vorgeschlagen. Dabei handelt es sich um Vorschläge auf der Basis von Expertenschätzungen, die allein anhand humantoxikologischer Daten abgeleitet wurden, gleichzeitig aber auch die Umwelt schützen sollen.

Die TA Luft 2002 (Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz - Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft vom 24. Juli 2002) enthält verbindliche Immissionswerte für Arsen, Blei, Cadmium, Nickel, Quecksilber und Thallium sowie deren anorganische Verbindungen, die auf humantoxikologische Daten zurückgeführt worden sind. Obwohl die TA Luft entsprechend in Nr. 1 Abs. 1 sowohl der Gefahrenabwehr als auch der Vorsorge dienen will, dienen die festgelegten Immissionswerte, die Umweltgüter zum Gegenstand haben, lediglich dem Schutz vor Schäden. Sie sind mithin der Gefahrenabwehr zuzurechnen und nicht vorsorgeorientiert. Gegenwärtig wird eine Änderungsfassung vorbereitet.

Die in Umsetzung der **Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP)** effektbasiert ermittelten Belastbarkeitsgrenzen (Critical Loads) geben die Gesamteintragsrate (Deposition und Bewirtschaftung) an, unterhalb derer nachteilige Wirkungen auf Ökosysteme und die menschliche Gesundheit nach aktuellem Wissensstand auch langfristig ausgeschlossen werden können. Folglich wird bei Einhaltung der Critical Loads eine Risikominimierung unterhalb der klassischen Gefahrenschwelle erreicht, es handelt sich mithin um sehr vorsorgeorientierte Beurteilungswerte. Die Ermittlung der Critical Loads für den Schwermetalleintrag zum Schutz von Ökosystemen $CL(M)_{eco}$ basiert ausschließlich auf ökotoxikologischen Schwellenwerten. Critical Loads sind nicht rechtsverbindlich, sondern dienen als Empfehlung bzw. zur Orientierung.

Die **Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung 2015 (BBodSchV)** (GBBl. I S. 1554 vom 12. Juli 1999, zuletzt geändert durch Art. 102 der Verordnung vom 31. August 2015 (GBl. I S. 1474), die der Umsetzung des Gesetzes zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz – BBodSchG) (BGBl. I 1998, zuletzt geändert 2015) dient, enthält rechtsverbindliche Vorsorgewerte für die Metalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink (kritische Konzentrationen im Boden). Die Vorsorgewerte sind grundsätzlich unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten abgeleitet, jedoch mit Hintergrundwerten (HGW) für diffus-ubiquitär belastete Böden abgeglichen. Des Weiteren sind für diese Metalle zulässige Zusatzbelastungen als jährliche Frachten vorgegeben, wenn Vorsorgewerte bereits erreicht sind. Die zulässigen Zusatzbelastungen haben daher nur noch

eingeschränkt vorsorgenden Charakter im Sinne einer nachhaltigen Vermeidung von Risiken nachteiliger Wirkungen durch Schadstoffakkumulation.

Die Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) veröffentlichte 2004 mit Zustimmung der Umweltministerkonferenz den Bericht „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser“ (vgl. LAWA 2004). 2016 wurde hierzu eine Aktualisierung veröffentlicht. Als Geringfügigkeitsschwelle wurde die Konzentration ermittelt, bei der trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten die Anforderungen der Trinkwasserverordnung oder entsprechend abgeleiteter Werte eingehalten werden und keine relevanten ökotoxischen Wirkungen auftreten können.

Die Vollzugshilfe (LUA Brandenburg 2008) dient als Anleitung zur FFH-Verträglichkeitsuntersuchung gemäß Art. 6 Abs. 3 der Fauna-Flora-Habitat-Richtlinie und ist nicht rechtsverbindlich. Die Vollzugshilfe legt anlagen- bzw. projektbezogene Irrelevanzschwellen für die Zusatzbelastung (anzuwenden in der FFH-Vorprüfung) und Erheblichkeitsschwellen für die FFH-Verträglichkeitsprüfung fest. Die Irrelevanzschwellen entsprechen einem Prozentsatz wirkungsbasierter Beurteilungswerte (ökotoxikologisch effektbasierte kritische Konzentration im Boden bzw. im Grund- oder Oberflächenwasser). Wenn der Beurteilungswert entweder bereits durch die bestehende Vorbelastung allein oder nach Realisierung des untersuchten Vorhabens durch die Gesamtbelastung überschritten wird, ist ein zusätzlicher projektbedingter Stoffeintrag unerheblich, wenn er irrelevant ist, auch wenn der Beurteilungswert überschritten wird. Dies bedeutet: die Irrelevanzschwelle wird zur Erheblichkeitsschwelle. Die Umrechnung der prognostizierten, durch eine Anlage verursachten Frachten in einen Beitrag zur Aufkonzentrierung des Stoffes im Boden soll nach einer vorgegebenen Formel erfolgen, in die die Einwirkzeit der Stoffeinträge (i.d.R. normative Nutzungsdauer der Anlage) eingeht.

Aufgrund der methodischen Unterschiede ihrer Ableitung sind die Beurteilungswerte der einzelnen Regelungen nur bedingt untereinander und mit den Critical Loads vergleichbar. Die zum Teil deutlichen Unterschiede bestehen aufgrund unterschiedlicher Schutzniveaus, Schutzziele und dem Wirkungsbezug.

Besorgnispotenzial bisher nicht regulierter Metalle. Critical Loads für **Thallium** zum Schutz von Ökosystemen können derzeit noch nicht bestimmt werden, weil keine valide Datenbasis für die Ableitung von wirkungsbasierten ökosystembezogenen Critical Limits existiert. Anhaltspunkte für eine vorläufige grobe Abschätzung des Risikos von Thallium-Einträgen in die Rezeptor-Ökosysteme Deutschlands bietet eine berechnete Bilanz von Ein- und akzeptablen Austrägen in den für Deutschland typischen Spannen. Die überschlägige Bilanz ergibt eine akzeptable Eintragsrate von 0,046-0,446 g ha⁻¹ a⁻¹ für Wald, von 0,145-0,894 g ha⁻¹ a⁻¹ für Acker und von 0,03-0,46 g ha⁻¹ a⁻¹ für Grünland. Da keine deutschlandweiten Depositionserhebungen vorliegen, kann keine Einschätzung der Belastungssituation erfolgen. Aber eine Messstation in Dortmund hat beispielsweise im Jahr 2013 eine jahresdurchschnittliche Konzentration erfasst, die umgerechnet eine Depositionsrate von 0,15 g ha⁻¹ a⁻¹ ergibt (LANUV 2016). Bei Verwendung der ökotoxikologisch begründeten Geringfügigkeitsschwelle für Einträge in das Grundwasser (Zeddel et al. 2016) für die Berechnung der kritischen Auswaschung in der Bilanz kann ein Risiko zumindest in der Region des Ruhrgebietes nicht sicher ausgeschlossen werden.

Für **Vanadium** liegen deutschlandweit modellierte Depositionen vor. Eine Risikoabschätzung mittels Eintrags-/Austragsbilanz auf der Grundlage einer humantoxikologischen Geringfügigkeitsschwelle (Zeddel et al. 2016), die niedriger als die ermittelte ökotoxikologische Schwelle liegt, ergibt eine akzeptable Eintragsrate von 0,735-6,697 g ha⁻¹ a⁻¹ für Wald, von 2,24-13,66 g ha⁻¹ a⁻¹ für Acker und von 0,57-7,62 g ha⁻¹ a⁻¹ für Grünland. Ein gesundheitliches Risiko durch die Einträge im Jahr 2010 besteht im worst case. So liegt die maximale Deposition 2010

für Wald und Grünland etwas oberhalb der minimalen akzeptablen Austräge. Im worst case (maximale Deposition trifft auf Flächen mit minimalen Austrägen) ist wahrscheinlich langfristig ein Risiko der Beeinträchtigung von Ökosystemfunktionen nicht auszuschließen.

Aktualisierung der Critical Loads für Schwermetalle und Kartierung für Deutschland. Für einen Vergleich der Beurteilungswerte wurden die Critical Loads- für Cadmium-, Blei- und Quecksilber-Einträge, für die bereits 2008 Critical Loads veröffentlicht worden waren (Nagel et al. 2008), auf Basis neuerer Eingangsdaten aktualisiert. Darüber hinaus wurden Critical Loads für weitere Schwermetalle (Arsen, Kupfer, Zink, Chrom und Nickel) neu berechnet. Die Critical Loads beziehen sich auf die Schutzgüter menschliche Gesundheit (Trinkwasserqualität, Cd in Nahrungsmitteln) und den Schutz von Struktur und Funktion von Ökosystemen (Wirkungen auf Pflanzen, Wirbellose und Boden-Mikroorganismen). Die Ergebnisse bestätigen früher erzielte Erkenntnisse (für Pb, Cd, Hg), dass die Empfindlichkeit der verschiedenen Schutzgüter gegenüber dem gleichen Schwermetall in Größenordnungen voneinander abweichen kann. So ist z.B. bei Kupfer, Zink und Quecksilber die Empfindlichkeit der Ökosysteme höher als die Anforderungen an den Trinkwasserschutz; bei Arsen, Chrom und Cadmium ist es umgekehrt. Bei Blei liegt die Spanne der CL für den Trinkwasserschutz innerhalb der CL-Spanne für den Ökosystemschutz. Die $CL(Cd)_{\text{food}}$ für Weizenprodukte sind insgesamt deutlich niedriger als die $CL(Cd)_{\text{drink}}$ für den Trinkwasser- oder Ökosystemschutz.

Die stichprobenartigen Sensitivitätsberechnungen sind so angelegt worden, dass jeweils die mögliche Spannbreite der Abweichungen der in diesem Projekt für die CL-Ermittlung verwendeten Eingangsdaten von Werten aus der Literatur abgebildet wird. Die höchsten Abweichungen traten bei den Metallgehalten in Pflanzen auf, die zur Berechnung des Entzuges mit der Biomasseernte verwendet wurden. Die höchste Sensitivität hat die Critical Loads-Berechnung gegenüber Änderungen des pH-Wertes.

Risikobewertung der Schwermetalleinträge. Critical Loads ($CL(M)_{\text{drink}}$, $CL(M)_{\text{eco}}$) für Arsen, Nickel, Zink und Chrom wurden deutschlandweit 2009-2011 nicht überschritten.

Aus dem **Vergleich der humantoxikologisch hergeleiteten Beurteilungswerte** mit den atmogenen Einträgen im Jahr 2013 (Quecksilber) bzw. 2010 (alle anderen Metalle) geht hervor, dass sich langfristig ein Gefährdungsrisiko der menschlichen Gesundheit bei Genuss von Trinkwasser bestehen könnte, sofern das Quecksilber tatsächlich im Grundwasser ankommt, da die Critical Loads für den Trinkwasserschutz für Blei und Quecksilber in einigen Regionen Deutschlands nicht eingehalten werden. Während die gesetzlichen und untergesetzlichen Beurteilungswerte eingehalten werden, sind die Critical Loads für den Trinkwasserschutz ($CL(M)_{\text{drink}}$) nicht immer unterschritten. Besonders die regenarmen Regionen Deutschlands (insbesondere Brandenburg, Tiefland von Sachsen-Anhalt, Leipziger Bucht, Ruhrgebiet) mit Waldvegetation sind wegen niedriger Austräge mit dem Sickerwasser von Überschreitungen durch die Hg- und Pb-Einträge betroffen. Dieser Flächenanteil ist gegebenenfalls höher, da im deutschen CL-Datensatz 2016 möglicherweise maßstabsbedingt Flächen nicht abgebildet sein könnten, bei denen maximale Depositionsraten auf einen sehr niedrigen Critical Load treffen (worst case). Die Critical Loads für Cadmium für den Trinkwasserschutz $CL(Cd)_{\text{drink}}$ und für den Schutz der menschlichen Nahrung aus Weizenprodukten $CL(Cd)_{\text{food}}$ werden zwar in den Rezeptorflächen des deutschen Datensatzes 2016 von den atmogenen Depositionen 2010 nicht überschritten, aber im worst case hätte die maximale atmosphärische Deposition 2010 die $CL(Cd)_{\text{drink}}$ und $CL(Cd)_{\text{food}}$ überschritten. Für Nickel konnten zwar keine Critical Loads für den Trinkwasserschutz berechnet werden, da die BTrinkwV keine Grenzkonzentration für Nickel vorgibt, aber der Vergleich der Einträge 2010 mit den in jährliche Eintragsraten umgerechneten im EU-Positionspapier empfohlenen Beurteilungskonzentrationen für Nickel zeigt eine Überschreitung auf Äckern und Grünland im worst case.

Vergleicht man den Schwermetalleintrag 2013 (Quecksilber) bzw. 2010 (alle anderen Metalle) mit den **ökotoxikologisch begründeten Beurteilungswerten**, ergibt sich das gleiche Bild: Die Critical Loads für den Ökosystemschutz $CL(M)_{eco}$ sind durch die Quecksilber- und Bleieinträge in einigen Regionen Deutschlands überschritten (insbesondere Brandenburg, Leipziger Bucht, Sachsen-Anhalt, Ruhrgebiet) mit Waldvegetation; hinzu kommt eine Überschreitung des $CL(Cu)_{eco}$ durch Kupfereinträge 2010 im Berliner Umland und im Ruhrgebiet. So sind durch atmogene Schwermetalleinträge besonders die Wälder der subkontinentalen Klimabereiche gefährdet (geringe Niederschläge, hohe Verdunstungsrate), aber auch die Lebensraumtypen nach Anhang 1 der FFH-Richtlinie mit eingeschränkter oder untersagter Nutzung (Feucht- und Hangwälder, trockene und feuchte Heiden, Moore, Feuchthochstaudenfluren an Gewässerufeln u.ä.). Im worst case könnten $CL(Cd)_{eco}$ durch die maximalen Cadmium-Einträge 2010 überschritten sein.

Diese überschlägige Risikoabschätzung muss jedoch im **Kontext der Unsicherheiten und Annahmen** diskutiert werden:

Die Depositionsberechnungen im Teil 1 dieses Projektes bilden maßstabsbedingt keine kleinflächig begrenzten direkten Belastungen im Umkreis von einzelnen Emittenten ab. Dies zeigen auch empirisch ermittelte Depositionswerte, die tlw. deutlich über den Depositions-Modellwerten liegen. Das verdeutlicht den Charakter der modellierten Werte als Hintergrunddeposition und erklärt, warum die anlagenbezogenen Beurteilungswerte der TA Luft und der BBodSchV durch diese Depositionsraten nicht überschritten werden.

Die Depositionen aus der Luft stellen nur einen Bruchteil der Einträge dar im Vergleich zu den Einträgen mit Düngemitteln. Unter Einbeziehung aller Eintragspfade könnten Überschreitungen der Critical Loads sowie der zulässigen Zusatzfrachten der BBodSchV insbesondere auf Äckern weiter verbreitet auftreten bzw. deutlich höher sein.

Wie bei den Critical Loads für den Schutz der menschlichen Gesundheit kann es auch bei Überschreitung der Critical Loads für den Ökosystemschutz zu einer schadlosen Anreicherung im Ökosystem kommen, solange die Critical Limits noch nicht erreicht sind. Sind die Critical Limits erreicht, muss mit einer Beeinträchtigung des Schutzgutes gerechnet werden, wenn auch erst nach einer entsprechenden Reaktionszeit des Ökosystems. Gerade bei Schwermetalleinträgen kann es Jahrhunderte dauern, bis es bei permanenter Überschreitung der Critical Loads zu einer sichtbaren negativen Veränderung an den Schutzgütern kommt. So weisen beispielsweise Böden gegenüber Quecksilbereinträgen ein sehr hohes Puffervermögen auf. Andere Metalle wie Cadmium und Nickel sind mobiler und reichern sich proportional zum Gehalt im Boden in der Biomasse an, so dass die Annahmen zu den Austragsraten mit der Biomasse für die Critical Loads-Berechnung sehr konservativ angesetzt sind, weil diese Berechnung generell mit sehr niedrigen Konzentrationen in der Biomasse (Literaturwerte) durchgeführt wurde.

Die Ziele der EU-Luftreinhaltestrategie, bis 2020 keine inakzeptablen Auswirkungen für Menschen und die Umwelt zuzulassen, sind mit den Depositionsraten 2010 noch nicht erfüllt.

Für das **Ziel der Nationalen Biodiversitätsstrategie** bis 2015, ökosystembezogene Wirkungsschwellenwerte für Schadstoffe festzulegen, die die Auswirkungen auf die biologische Vielfalt beschreiben, bieten die Critical Loads für den Schutz von Ökosystemen eine sehr vorsorgeorientierte wissenschaftliche Diskussionsgrundlage.

Weitere Maßnahmen der Emissionsminderung sind erforderlich:

Da Cadmium, Blei und Quecksilber in der Atmosphäre weit transportiert werden, sind bei diesen, neben den anlagen- und projektbezogenen Emissionsbegrenzungen, sowohl weitere nationale als auch internationale Maßnahmen zu ihrer Reduktion notwendig.

Bei den anderen Metallen ist der Focus auf die anlagenbezogene Reduzierung innerhalb Deutschlands zu legen. Ein erster Schritt hierzu könnte die verbindliche Mess- und Meldepflicht über die tatsächlichen Emissionsmengen (insbesondere für Quecksilber-Emissionen) im Betrieb der Großemittenten sein.

Besonderer Focus ist aber auch auf bewirtschaftungsbedingte Einträge zu legen, vor allem um landwirtschaftliche Nutzflächen vor schädlichen Stoffanreicherungen zu schützen.

Quellenverzeichnis

- 39.BImSchV (2010): Die Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen vom 2. August 2010 BGBl. I S. 1065)
- BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) (GGBl. I S. 1554 vom 12. Juli 1999, zuletzt geändert durch Art. 102 der Verordnung vom 31. August 2015 (GBl. I S. 1474)
- BBodSchV (2012): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), zuletzt durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert.
- Berdowski, J.J. M., Baas, J., Bloos, J.P.J., Visschedijk, A.J.H, 1997, The European Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990.
- Berg, T. Hjellbrekke, A., Rühling, Å., Steinnes, E., Kubin, E., Larsen, M. M., Piispanen, J., 2003. Absolute Deposition Maps of Heavy Metals for the Nordic Countries Based on the Moss Survey. TemaNord 2003:505, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark.
- Berg, T., Steinnes, E., 1997. Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute values. *Environmental Pollution* 98, 61-71.
- Breiman L., Friedman .J, Olshen R., Stone C 1984. Classification and Regression Trees. Wadsworth, Belmont, CA
- Breiman L 2001. Random Forests. *Machine Learning*, 45, 5–32, 2001
- 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. UBA-Texte 38/2011.
- BBodSchV (2012): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), zuletzt durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert.
- BTrinkwV: Bundes-Trinkwasserverordnung (2001): BGBl. I S. 2977: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, zuletzt geändert durch Artikel 4 Absatz 22 des Gesetzes vom 7. August 2013 (BGBl. I S. 3154). URL: https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/trinkwv_2001/gesamt.pdf
- CLRTAP, 2004. Manual on Methodologies and Criteria for Modelling and Mapping Critical Loads and Levels and Air Pollution Effects, Risks and Trends. Druckversion in UBA-Texte 52/2004.
- CLRTAP, 2014. Guidance on mapping concentrations levels and deposition levels, Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Online-Version unter www.icpmapping.org.
- CLRTAP, 2016. Guidance on mapping concentrations levels and deposition levels, Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Online-Version unter www.icpmapping.org.
- Europäische Kommission 2000: Position Paper: AMBIENT AIR POLLUTION BY AS, CD AND NI COMPOUNDS, Working Group On Arsenic, Cadmium And Nickel Compounds.URL: http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf
- Harmens H. Mills G., Hayes F., Jones L., Williams P., 2006 Air pollution and vegetation. ICP Vegetation annual report 2005/2006. ICP Vegetation Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK

Harmens, H., Foan, L., Simon, V., Mills, G., 2013. Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: A review. *Environmental Pollution* 173, 245-254.

Harmens, H., Ilyin, I., Mills, G., Aboal, J.R., Alber, R., Blum, O., Coskun, M., De Temmerman, L., Fernandez, J.A., Figuera, R., Frontasyeva, M., Godzik, B., Goltsova, N., Jeran, Z., Korzekwa, S., Kubin, E., Kvietskus, K., Leblond, S., Liiv, S., Magnusson, S.H., Mankovska, B., Nikodemus, O., Pesch, R., Poikolainen, J., Radnovic, D., Rühling, A., Santamaria, J.M., Schröder, W., Spiric, Z., Stafilov, T., Steinnes, E., Suchara, I., Tabors, G., Thöni, L., Turcsanyi, G., Yurukova, L., Zechmeister, H.G., 2012. *x* 166, 1-9.

Harmens, H., Norris, D. A., Steinnes, E. Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coskun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Fernandez, J.A., Frolova, M., Frontasyeva, M., Gonzalez-Miqueo, L., Grodzinska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., Kvietskus, K., Le-blond, S., Liiv, S., Magnusson, S. H., Mankovska, B., Pesch, R., Rühling, A., Santamaria, J. M., Schröder, W., Spiric, Z., Suchara, I., Thöni, L., Urumov, V., Yurukova, L., Zechmeister, H. G., 2010. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial and temporal trends in Europe. *Environmental Pollution* 158, 3144-3156.

Hengl T., Heuvelink G.B.M., Stein A. 2004. A generic framework for spatial prediction of soil variables based on regression-kriging. *Geoderma* n° 120 (1-2), p. 75-93.

Holy, M., Schröder, W., Pesch, R., Harmens, H., Ilyin, I., Steinnes, E., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coskun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Frolova, M., Frontasyeva, M., Gonzalez Miqueo, L., Grodzinska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., Kubin, E., Kvietskus, K., Leblond S., Liiv, S., Magnusson, S., Mankovska, B., Piispanen, J., Rühling, Å., Santamaria, J., Spiric, Z., Suchara, I., Thöni, L., Urumov, V., Yurukova, L., Zechmeister, H.G., 2010. First thorough identification of factors associated with Cd, Hg and Pb concentrations in mosses sampled in the European Surveys 1990, 1995, 2000 and 2005. *Journal of Atmospheric Chemistry* 63, 109-124.

ICP-Forests 2010. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP-Forests). Convention on Long-Range Trans-boundary Air Pollution (CLRTAP). UNECE., Hamburg, Prague, numerous p.

LANUV (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW) (2016): Jahreskenngrößen der LUQS-Messstationen des LANUV NRW für die Jahre 2003-2013. URL: <http://www.lanuv.nrw.de>

LANUV (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW) (2016): Jahreskenngrößen der LUQS-Messstationen des LANUV NRW für die Jahre 2003-2013. URL: <http://www.lanuv.nrw.de>

LAWA (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.), Düsseldorf, 2004, S. 33; http://www.lawa.de/documents/GFSBericht-DE_a8c.pdf

LUA – Landesumweltamt Brandenburg (2008): Vollzugshilfe zur Ermittlung erheblicher und irrelevanter Stoffeinträge in Natura 2000-Gebiete. Studien und Tagungsberichte des Landesumweltamtes, Band 58, - Stand November 2008.

Meyer, M., Schröder, W., Hoffmann, A. (2015): Effect of Canopy Drip on Accumulation of Nitrogen and Heavy Metals in Moss, *Pollution atmosphérique*, N°226. URL: <http://odel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=5159>

Meyer, M. (2016): Standortspezifisch differenzierte Erfassung atmosphärischer Stickstoff- und Schwermetalleinträge mittels Moosen unter Berücksichtigung des Trauffeffektes und ergänzende Untersuchungen zur Beziehung von Stickstoffeinträgen und Begleitvegetation. Diss. Univ. Vechta:1-219 + 90 S. Anh.

Nagel, H.-D., Gauger, T., Haenel, H.-D., Rösemann, C., Becker, R., Kraft, P., Schlutow, A., Schütze, G., Weigelt-Kirchner, R., Anshelm, F. 2008. Nationale Umsetzung der EU-NEC-Richtlinie/CAFE-Strategie und UNECE Luftreinhaltekonvention: NFC Deutschland, Critical Loads, Biodiversität, Dynamische Modellierung. In: Nationale Umsetzung der EU-NEC-Richtlinie/CAFE-Strategie und UNECE Luftreinhaltekonvention, Teil 2: Wirkungen und Risikoabschätzungen, Critical Loads, Biodiversität, Dynamische Modellierung, Critical Levels Überschreitungen, Materialkorrosion. Abschlussbericht zum UBA-Projekt FKZ 204 63 252. UBA-Texte39/2008:1-275.

Nagel, H.-D., Schlutow, A., Scheuschner, T., Weigelt-Kirchner, R., Klotz, M., Schällicke, K. 2011. Erfassung, Prognose und Bewertung von Stoffeinträgen und ihren Wirkungen in Deutschland – MAPESI – (Modelling of Air Pollutant and EcoSystem Impact). Teilaufgabe: Berechnung und Kartierung von Critical Loads und deren Überschreitungen im Rahmen der Genfer

UNECE Luftreinhaltekonvention und der EU-Strategie „Clean Air for Europe“. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau:1-45 + Anhang.

NBS (2007): Nationale Strategie zur biologischen Vielfalt. Kabinettsbeschluss vom 7. November 2007. Hrsg: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Berlin, 180 S., URL: http://www.biologisheviefalt.de/fileadmin/NBS/documents/broschuere_biolog_vielfalt_strategie_bf.pdf

Odeh, I.O.A., McBratney A .B. Chittleborough D.J. 1995. Further results on prediction of soil properties from terrain attributes: heterotopic cokriging a regression-kriging. *Geoderma* n° 67 (3-4), p. 215-226.

Pacyna, J. M., Pacyna, E. G., Aas, W. 2009. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmospheric Environment* 43, 117–127.

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. (Textteil); 51 S. + 41 Karten, 34 Tabellen, 46 Diagramme (Anhangsteil) (ID: 189)

Schröder, W., Holy, M., Pesch, R., Harmens, H., Ilyin, I., Steinnes, E., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coskun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Frolova, M., Frontasyeva, M., Gonzalez Miqueo, L., Grodzinska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., Kubin, E., Kvietkus, K., Leblond, S., Liiv, S., Magnusson, S., Mankovska, B., Piispanen, J., Rühling, Å., Santamaria, J., Spiric, Z., Suchara, I., Thöni, L., Urumov, V., Yurukova, L., Zechmeister, H.G., 2010. Are cadmium, lead and mercury concentrations in mosses across Europe primarily determined by atmospheric deposition of these metals? *Journal of Soil and Sediments* 10, 1572-1584.

Schröder, W., Pesch, R., Englert, C., Harmens, H., Suchara, I., Zechmeister, H., Thöni, L., Magkovská, B., Jeran, Z., Grodzinska, K., Alber, R., 2008. Metal accumulation in mosses across national boundaries: uncovering and ranking causes of spatial variation. *Environmental Pollution*, 151:377-388.

Schröder, W.; Holy, M.; Pesch, R.; Zechmeister, G.H.; Harmens, H.; Ilyin, I., 2011. Mapping atmospheric depositions of cadmium and lead in Germany based on EMEP deposition data and the European Moss Survey 2005. *Environmental Sciences Europe* 2011, 23:19 (9 pp.).

Schröder, W., Pesch, R., Harmens, H., Fagerli, H., Ilyin, I., 2012. Does spatial auto-correlation call for a revision of latest heavy metal and nitrogen deposition maps? *Environmental Sciences Europe*, 24:20 (15 pp.).

TA Luft (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit) (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002

Tørseth, K.; Aas, W.; Breivik, K.; Fjaeraa, A. M.; Fiebig, M.; Hjellbrekke, A. G.; Myhre, C. L.; Solberg, S. & Yttri, K. E. 2012. Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 5447-5481.

UBA 2008. Umweltprobenbank des Bundes – Konzeption (Stand: Oktober 2008). http://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Konzeption_Okt_2008_de.pdf

Zeddel, A., Quadflieg, A., Utermann, J. (2016): Grundsätze für die Anwendung der Geringfügigkeitsschwellen an der Schnittstelle Wasserrecht – Abfallrecht – Bodenschutzrecht. *Recht/Strategie/Wirtschaft*. URL: http://vivis.de/phocadownload/2016_mna/2016_MNA_051-64_Zeddel.pdf